



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

JOSEFA LUANA DA SILVA SOUSA

**SÍNTESE MECANOQUÍMICA DE GRAFENO NITROGENADO: impacto
em cultivar modelo na administração de macroelementos**

Recife

2023

JOSEFA LUANA DA SILVA SOUSA

**SÍNTESE MECANOQUÍMICA DE GRAFENO NITROGENADO: impacto
em cultivar modelo na administração de macroelementos**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para obtenção do título de Mestra em Ciências de Materiais.

Área de concentração: Materiais não metálicos.

Orientador: Prof. Petrus d'Amorim Santa Cruz Oliveira

Colaboradora: Tamires da Silva Lima

Recife

2023

Catálogo na fonte
Bibliotecária Mônica Uchôa, CRB4-1010

S725s Sousa, Josefa Luana da Silva
 Síntese mecanoquímica de grafeno nitrogenado: impacto em cultivar modelo na
 administração de macroelementos / Josefa Luana da Silva Sousa. – 2023.
 100 f.: il., fig., tab.

 Orientador: Petrus d'Amorim Santa Cruz Oliveira .
 Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência
 de Materiais, Recife, 2023.
 Inclui referências.

 1. Graphene. 2. Mechanical exfoliation. 3. Mechanochemistry. 4. Nitrogenation. 5.
 Nanotechnology. I. Oliveira, Petrus d'Amorim Santa Cruz (Orientador). II. Título.

620.19 CDD (23. ed.) UFPE - CCEN 2023 – 205

JOSEFA LUANA DA SILVA SOUSA

SÍNTESE MECANOQUÍMICA DE GRAFENO NITROGENADO: impacto em cultivar
modelo na administração de macroelementos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 24/11/2023

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Petrus D'Amorim Santa Cruz Oliveira (Orientador) Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Ricardo Schneider (Examinador Externo) Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Profº. Dr. Etelino José Monteiro Vera Cruz Feijó de Melo (Examinador Externo)
Instituto Federal de Pernambuco

A minha Família, meu porto seguro de todas as horas.

Aos meus amigos e amigas, que sempre me apoiaram nesta caminhada.

Aos meus professores e professoras, verdadeiros mestres, que tanto me inspiraram com seus ensinamentos.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha sincera gratidão a Deus, pois sem Ele, nada seria possível. Quero agradecer especialmente aos meus pais, Luciana Ferreira e José Felipe, por tudo que fizeram e fazem por mim até hoje. Também não posso deixar de mencionar minhas irmãs, Leticia Sousa e Leidiane Sousa, e meus sobrinhos, Ana Clarice, José Felipe e Luiza Fernanda.

Aproveito este momento para expressar minha gratidão ao meu orientador, Petrus Santa Cruz, e à minha coorientadora, Tamires Lima, por todo o apoio, orientação e incentivo ao longo deste trabalho.

Também gostaria de agradecer ao grupo LandFoton por todas as colaborações e contribuições que proporcionaram durante todo o processo. O trabalho em equipe e o ambiente de cooperação foram essenciais para alcançarmos resultados significativos.

Alis volat propriis, do latim, “Voe com suas próprias asas”.

Jesse Quinn Thornton

RESUMO

O Grafite é usado na agricultura mecanizada como lubrificante natural. O pó de grafite é adicionado às sementes com o único objetivo de reduzir o atrito com os mecanismos das semeadoras mecânicas. Neste estudo desenvolveu-se um sistema para fazer a esfoliação direta do pó de grafite Grafsolo[®] (Nacional de Grafite Ltda.) sob alta pressão de nitrogênio para obtenção de grafeno de poucas camadas (FLG) com incorporação de nitrogênio nas bordas, com vistas a agregar valor com a funcionalização do material lubrificante. Dentre N, P, K, o nitrogênio foi escolhido como macroelemento modelo, e um sistema de cultivo indoor completo foi projetado e automatizado para escolha de uma cultivar modelo como um ideótipo de planta para os ensaios. A partir dos parâmetros estabelecidos, o quiabo do tipo *santa cruz* foi escolhido como cultivar modelo, e os primeiros ensaios foram planejados e executados neste projeto de mestrado. Essa abordagem estabeleceu uma prova de conceito para a introdução de nitrogênio via alta pressão, enquanto aderiu a um processo livre de solventes e ambientalmente amigável. Como matéria-prima, a escolha do Grafsolo[®] foi estratégica, pois esse tipo de grafite em pó é amplamente utilizado em diversos cultivos pela agroindústria, sendo comercialmente disponível, o que favorece a viabilidade do escalonamento de produção. Com foco na aplicação agrícola, a pesquisa explorou a utilização do grafeno nitrogenado como revestimento de sementes de quiabo do tipo *santa cruz* 47 (ISLA Sementes Ltda.) durante o plantio, visando disponibilizar mais nitrogênio como macronutriente primário. Para isso, foram realizadas otimizações no sistema de moagem para obtenção do grafeno nitrogenado, assim como no sistema de cultivo indoor, garantindo um ambiente em condições similares ao natural para a germinação das sementes. A caracterização detalhada do material foi conduzida por meio de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-X (DRX), Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA). Com base nos resultados obtidos, através das análises de FTIR foi verificada a eficiência da esfoliação do grafite e presença de nitrogênio, bem como nas imagens de MEV, demonstrando a viabilidade da produção de grafeno nitrogenado por meio do método mecanoquímico de alta pressão.

Palavras-chave: Grafeno; esfoliação mecânica; mecanoquímica; nitrogenação; nanotecnologia.

ABSTRACT

Graphite is used in mechanized agriculture as a natural lubricant. Graphite powder is added to the seeds with the sole aim of reducing friction with the mechanics of mechanical seeders. In this study, a system was developed to perform the direct exfoliation of graphite powder Grafsolo[®] (Nacional de Grafite Ltda.) under high nitrogen pressure to obtain few-layer graphene (FLG) with the incorporation of nitrogen at the edges to add value with the functionalization of the lubricating material. Among N, P, and K, Nitrogen was chosen as a macroelement model, and an entire indoor cultivation system was designed and automated to choose a cultivar model as a plant ideotype for the tests. Based on the established parameters, *santa cruz* okra was chosen as a cultivar model, and the first trials were planned and carried out at this master's project. This approach established a proof of concept (PoC) for introducing high-pressure nitrogen while adhering to a solvent-free and environmentally friendly process. As a raw material, the choice of Grafsolo[®] was strategic, as this type of powdered graphite is widely used in various crops by the agroindustry and is commercially available, which favors the feasibility of scaling production. Focusing on agricultural applications, the research explored nitrogenous graphene as a coating for okra seeds of the *santa cruz 47* type (ISLA Sementes Ltda.) during planting, aiming to provide more nitrogen as a primary macronutrient. For this, optimizations were carried out in the milling system to obtain nitrogenous graphene and the indoor cultivation system, guaranteeing an environment in conditions similar to the natural one for seed germination. The detailed characterization of the material was conducted using infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), and differential thermal analysis (DTA). Based on the results obtained, the efficiency of graphite exfoliation and the presence of nitrogen were verified through FTIR analysis. SEM images demonstrated the viability of producing nitrogenous graphene using the high-pressure mechanochemical method.

Keywords: graphene; mechanical exfoliation; mechanochemistry; nitrogenation; nanotechnology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas dos diferentes alótropos de carbono: (a) diamante; (b); grafite (c) carbono amorfo; (d) fulereno-C ₆₀ , (e) nanotubo de carbono e (f) grafeno.....	21
Figura 2. Representação esquemática da quebra mecanoquímica de camadas de grafite na presença de nitrogênio e subsequente a formação das bordas do grafeno contendo nitrogênio.	25
Figura 3. Frequência do número de publicações obtidas na plataforma SciFinder utilizando o termo “mechanochemistry” como palavra-chave, incluindo o ano em curso (2023).....	27
Figura 4. Esquema dos principais tipos de moinhos de bolas usados na síntese mecanoquímica e os movimentos correspondentes dos jarros de moagem	29
Figura 5. Fases do desenvolvimento pós-seminal de quiabo (<i>Abelmoschus esculentus</i> (L.) Moench – MALVACEAE). Barra de referência: 5 mm.....	35
Figura 6. Mini-Beadbeater (CGB05-106) Biospec Products INC	38
Figura 7. Jarro J1 de aço inoxidável (a) construído para o sistema mecanoquímico, anel tipo o-ring para vedação (b) e esferas de 3 mm (c).....	39
Figura 8. Jarro J1 acoplado com válvula Schrader soldada na superfície da tampa	39
Figura 9. Modelo adaptado do conjunto completo de uma válvula Schrader desmontada	40
Figura 10. Adaptação do agitador vórtex como moinho de bolas, com o jarro J1 em aço inox e válvula Schrader, transfixando um tubo Falcon de 50 mL em polipropileno	40
Figura 11. Jarro J2 com tampa projetada e produzida, equipada com válvula Schrader (esquerda) e UTTD IKA Workstation como moinho vertical de bolas adaptado de 5mm com o jarro J2 acoplado (direita)	42
Figura 12. Jarro produzido em aço inox J3 (a) com tamp a equipada com válvula Schrader (b1), interior com vara de giro em PEEK (b2), costelas (b3) e IKA Workstation com o jarro J3 acoplado (c).....	43
Figura 13. Sistema de cultivo Indoor com automação (a) destaque à esquerda para o sistema de irrigação por bombas, e à direita (b) para a bandeja sementeira com substratos de espuma fenólica nas células fixas, com iluminação acionada pelo horário do nascer do sol e aquecimento acionado por sensor.	47
Figura 14. Sistema de iluminação (a) com duas lâmpadas LED E14 (1) e duas lâmpadas LED Grow 28w-E27 Full Spectrum (2) e Luxímetro digital (b) utilizado para monitoramento da iluminância sobre a bandeja sementeira.....	49

Figura 15. Árvore do sistema de irrigação, com destaque para os diversos bicos aspersores (em cor laranja) sobre as células fixas. Em primeiro plano, os tubetes soltos inicialmente utilizados.....	51
Figura 16. Imagens obtidas a partir do arquivo de estereolitografia (STL) do duplicador de gargalo para suporte duplo de bombas, visto de frente (a) e de baixo (b) e bomba elétrica (c) usada para irrigação (seis bombas em três garrações de 20L).....	52
Figura 17. Sistema de injeção de gás nitrogênio no jarro de moagem (a) e regulador de pressão (b).....	54
Figura 18. Ensaios realizados com a bandeja sementeira com tubetes soltos com solo.	61
Figura 19. Primeiros ensaios de espuma fenólica com quiabo santa cruz 47	62
Figura 20. Ensaios realizados com a bandeja sementeira com tubetes soltos com solo.	63
Figura 21. Fungo observado pelo estereomicroscópio nas amostras de espumas fenólicas (a) e (b); esporos septados do fungo (c) e suas hifas (d).....	64
Figura 22. Amostras de quiabo apresentando tonalidades amareladas nas folhas em decorrência da clorose (as cores das imagens a e c afetadas pela iluminação Led Grow foram corrigidas em b e d)	65
Figura 23. Espectro de emissão das lâmpadas Led Grow (a) utilizadas na estufa (Fig. 14a-1), e Espectro de absorção da clorofila (b), com picos em 450 nm e 640 nm para a clorofila-a	67
Figura 24. Espectro de emissão da lâmpada Led Grow Full Spectrum, mostrada na Figura 14a-2 compondo o conjunto de irradiação montado para utilização dos ensaios na estufa	67
Figura 25. Região do espectro eletromagnético coberta pela fonte Led Grow Full Spectrum	68
Figura 26. Espectro de emissão (a) do conjunto de irradiação (b) montado para utilização dos ensaios na estufa	68
Figura 27. Circuitos individuais de bombas elétricas (a) para sistema de irrigação (b-c)	70
Figura 28. Curvas termogravimétricas das amostras	71
Figura 29. Gráfico de DTG.....	71
Figura 30. Espectro de infravermelho (DRIFT) das amostras de e pó de Grafite (GR) e Grafsolo (GS).....	72
Figura 31. Espectro de infravermelho das amostras GS, GS. E-MB e GS. E-IKA	73
Figura 32. Espectro de infravermelho das amostras GS, GS.E. N-2 bar e GS.E. N-6 bar	74
Figura 33. Imagens de MEV das amostras de GS não processado, com ampliação de 1920 X (a), para cálculo do Gráfico de distribuição das partículas (b), e com ampliação de 5660 X (c) na região em que foi registrado o espectro de EDX (d)	76

Figura 34. Imagens de MEV da amostra esfoliada GS.E. N-2 bar, com ampliação de 3170 X (a), para cálculo do Gráfico de distribuição das partículas (b), e com ampliação de 21600 X (c) na região em que foi registrado o espectro de EDX (d)	77
Figura 35. Imagens de MEV da amostra esfoliada GS.E. N-6 bar, com ampliação de 13600 X (a), para cálculo do Gráfico de distribuição das partículas (b), e com ampliação de 49000 X (c) na região em que foi registrado o espectro de EDX (d)	78
Figura 36. Difratoograma de raios – X das quatro amostras gráficas.....	79
Figura 37. Estudo Computacional da interação do N ₂ com o grafeno: (Gaussian09, DFT/B3LYP com bases 6-311)	81
Figura 38. Resultados da Porcentagem de Germinação dos 12 experimentos.....	83
Figura 39. Amostras sem o material gráfico (a) e amostras com o material gráfico esfoliado (b); amostras com material gráfico esfoliado e nitrogenado a 2 (c) e 6 bar (d)	86
Figura 40. Evolução germinativa da amostra de quiabo: a-aparecimento da raiz primária; b-evidência do hipocótilo; c- surgimento foliar; d-primordial foliar; e- raiz secundária	87

LISTA DE SIGLAS

BPR = Razão Bola/Pó

DFT = Teoria do Funcional da Densidade

DRIFT = Espectroscopia de Reflectância Difusa no Infravermelho

DTA = Análise Térmica Diferencial

DTG = Termogravimetria Derivada

DRX = Difração de Raios-X

FLG = Grafeno de Poucas Camadas

FTIR = Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

GS = GrafSolo

IUPAC = União Internacional da Química Pura e Aplicada

IVG = Índice de Velocidade de Germinação

IoT = Internet das Coisas

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

MST = Movimento dos Trabalhadores Rurais Sem Terra

NTC = Nanotubo de Carbono

NTCPM = Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas

NTCPS = Nanotubo de Carbono de Parede Simples

RPM = Rotação por minuto

TGA = Análise Termogravimétrica

UTTD = Ultra Turrax Tube Drive

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Constituintes do pó de grafite Grafsolo®	36
Tabela 2. Tratamentos utilizados nas sementes para testes dos plantios da cultivar modelo em estufa, variando os parâmetros descritos no texto para os experimentos planejados em octuplicatas	44
Tabela 3. Tempo de Germinação, Parâmetros de Iluminação e Irrigação	59
Tabela 4. Características Variáveis das Amostras	59
Tabela 5. Resultados obtidos após cálculos do IVG.....	84

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.2 OBJETIVO GERAL	19
1.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 NANOTECNOLOGIA E ALOTROPIA DO CARBONO.....	20
2.2 NANOMATERIAL GRAFENO	22
2.3 SÍNTESE MECANOQUÍMICA.....	26
2.3.1 Instrumentação: moinho de bolas	28
2.4 EFEITOS DO GRAFENO NA GERMINAÇÃO DE SEMENTES	32
2.3.2 Cultura do Quiabeiro	32
3 MATERIAIS E METÓDOS.....	36
3.1 MATÉRIA PRIMA – PÓ DE GRAFITE	36
3.2 MOINHO DE BOLAS E JARRO DE MOAGEM.....	37
3.3 SELEÇÃO DA CULTIVAR MODELO E DAS AMOSTRAS	43
3.3.1 Tratamento das Sementes de Quiabo	44
3.4 CULTIVO INDOOR.....	46
3.4.1 Estufa e Substratos de Cultivo.....	46
3.4.2 Sistema de Iluminação.....	48
3.4.3 Parâmetros de cultivo.....	49
3.4.4 Sistema de Irrigação.....	50
3.4.5 Sistema Antifungo e Controle de Fluxo de Ar	53
3.5 SISTEMA DE INJEÇÃO DE GÁS NITROGÊNIO	53
3.6 ESFOLIAÇÃO MECANOQUÍMICA.....	54
3.7 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	56
3.7.1 Análises Termogravimétrica (TGA) e Térmica Diferencial (DTA)	56
3.7.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.....	57
3.7.3 Espectrometria de Reflectância.....	58
3.7.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	58
3.7.5 Caracterização por DRX.....	58
3.7.6 Metodologia computacional.....	59

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1 CULTIVO INDOOR	59
4.1.1 Ensaios secundários com o quiabeiro	61
4.1.2 Avaliação do sistema sob situações adversas.....	62
4.1.3 Avaliação de parâmetros no sistema de iluminação	65
4.2 AVALIAÇÃO DA ESFOLIAÇÃO MECANOQUÍMICA E DO SISTEMA DE INJEÇÃO DE GÁS NITROGÊNIO	70
4.2 CARACTERIZAÇÕES	71
4.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)	71
4.2.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.....	73
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	76
4.2.4 Difração de Raios-X (DRX)	79
4.2.5 Estudo computacional da interação da molécula de nitrogênio com grafeno.....	80
4.3 APLICAÇÃO NA CULTIVAR MODELO	81
5 CONCLUSÕES.....	88
5.1 PERSPECTIVAS.....	89
REFERÊNCIAS.....	90

1 INTRODUÇÃO

O presente projeto se desenvolve no âmbito da ciência de materiais, que é um campo de estudo que concentra seus esforços na investigação das propriedades e estruturas dos materiais, com ênfase no entendimento e na manipulação da matéria (Askeland; Wright, 2023). A pesquisa e a descoberta de novos materiais são fundamentais para enfrentar desafios científicos e avançar no conhecimento, impulsionados por uma busca contínua de informações e sua aplicação prática.

Dentro do campo de materiais, abaixo de 100 nanômetros novas propriedades podem ser exploradas em função da escala das estruturas, surgindo características não observadas em nenhuma outra escala dimensional, dando origem a novas aplicações a partir da manipulação de sistemas em escala “nano”, resultando em nanotecnologias. Essa área de pesquisa também é aplicada na criação de produtos que combinam componentes orgânicos e inorgânicos, abrindo possibilidades para novas funcionalidades e aplicações, ampliando ainda mais seu alcance e versatilidade (Ma, 2020; Denis, 2022).

Neste projeto são desenvolvidos materiais gráfiticos funcionalizados para aplicações tecnológicas, mas desde Lavoisier se enfatiza a relevância do carbono na natureza, caracterizando-o por sua propriedade tetravalente e alotrópica, ou seja, sua capacidade de se organizar em diferentes estruturas. Um exemplo notável é o grafeno, uma forma pura de carbono que consiste em uma única camada de átomos em uma estrutura hexagonal planar (Ribeiro, 2020; Silva Junior, 2022).

O grafeno, aqui explorado, foi objeto de estudo dos investigadores russos Andrei Geim e Konstantin Novoselov, ganhadores do Prêmio Nobel em 2010, e tem despertado grande interesse na comunidade científica. Sua estrutura bidimensional confere propriedades únicas e notáveis, como alta condutividade elétrica, resistência mecânica, flexibilidade e transparência. Essas características fazem deste material uma proposta promissora em diversas áreas, como eletrônica avançada (Sanz, 2022), energia (células solares mais eficientes, baterias de alta capacidade) (Li *et al.*, 2022; Deng *et al.*, 2023), materiais avançados (nanocompósitos, revestimentos) (Gungordu *et al.*, 2023) e medicina (sensores biomédicos, entrega de medicamentos) (Ashrafizadeh *et al.*, 2022; Negahdari *et al.*, 2023).

Ainda no contexto das múltiplas áreas aplicáveis deste material, destacam-se suas contribuições na agroindústria, e estas incluem principalmente o campo alimentício e o meio

ambiente (May *et al.*, 2021), como estimulador de crescimento vegetal (Chakravarty *et al.*, 2015; Guo *et al.*, 2021), sistemas de nanoencapsulação e liberação inteligente (Zhang *et al.*, 2014; Andelkovic *et al.*, 2018), participação na germinação de sementes de plantas (Begum *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2015), transposição de água para as sementes (He *et al.*, 2018), aumento da fotossíntese e sistema de defesa antioxidante (Chen *et al.*, 2021).

Apesar das notáveis propriedades e aplicações do grafeno no campo industrial, ainda existem desafios relacionados aos processos de produção. Técnicas populares como o método Hummers, esfoliação em fase líquida e deposição de vapor químico, apresentam algumas incompatibilidades, como baixa qualidade do produto sintetizado, baixa taxa de rendimento e uso de produtos químicos perigosos (Ibarra-Hernández; Vega-Rios; Osuna, 2018).

Diante dessas questões, estão sendo investigados novos métodos com potencial escalonável, de baixo custo e com perspectiva ecológica para a produção em massa de grafeno, como é o caso da esfoliação do grafite por síntese mecanoquímica (LI *et al.*, 2019).

A síntese mecanoquímica, principal técnica utilizada neste trabalho, baseada no uso de moinhos de bolas, é uma abordagem que utiliza a força mecânica para interromper interações atômicas ou moleculares e ligações de coordenação fracas (Van der Waals, π - π , ligações iônicas e de hidrogênio), resultando na cisão de ligações covalentes e transformação funcional (O'Neill; Boulatov, 2021; Xuan *et al.*, 2022). Essa técnica de síntese oferece uma alternativa sustentável, seguindo os princípios da química verde, principalmente por não utilizar solventes. Recentemente, a União Internacional da Química Pura e Aplicada (IUPAC) reconheceu essa técnica como uma das inovações químicas com maior potencial para tornar nosso planeta mais sustentável (Gomollón-Bel, 2019; Tan; García, 2019).

Nesse contexto, os processos mecânicos desempenham um papel crucial ao gerar uma quantidade significativa de energia, capaz de romper as ligações intermoleculares que existem entre as camadas de grafite, como usado no presente trabalho. Durante o processo de moagem, as esferas de moagem (de aço inoxidável neste trabalho), colidem entre si e contra o grafite, ocasionando a delaminação e esfoliação dessas camadas, levando à formação de grafeno de poucas camadas (FLG), ou mesmo monofolhas de grafeno. Essa abordagem tem sido fundamental para a obtenção eficiente de grafeno, uma vez que oferece vantagens mais promissoras, como escalonamento e uma perspectiva mais sustentável (Li *et al.*, 2019).

O método de moagem de bolas tem sido amplamente favorável não apenas para a obtenção do grafeno, mas também para a dopagem desse material com diferentes heteroátomos, sendo alguns destes considerados os mais adequados, devido às suas semelhanças com os átomos de carbono, como é o caso do Boro (B), Enxofre (S), Fósforo (P)

e Nitrogênio (N) (Kumar *et al.*, 2020). Essa semelhança estrutural possibilita uma dopagem adequada, na qual esses átomos ligantes podem substituir o carbono na estrutura do grafeno sem ocasionar grandes distorções ou danos significativos.

A dopagem do grafeno com o nitrogênio é a mais adotada (Lima, 2021), não apenas devido às suas similaridades estruturais, mas também ao seu papel fundamental em uma ampla gama de aplicações, no presente trabalho, o setor agrícola. A ação de nitrogênio é essencial para o crescimento saudável das plantas, pois desempenha um papel fundamental na síntese de proteínas, no metabolismo dos aminoácidos e no desenvolvimento das folhas. No caso específico do quiabeiro, cultivar modelo selecionado neste trabalho, a dopagem com nitrogênio pode trazer benefícios significativos a esta hortaliça, que requer uma quantidade considerável desse elemento durante todas as fases de crescimento (De Souza Medeiros *et al.*, 2018).

Dessa forma, a dopagem do grafeno com nitrogênio pode trazer diversas vantagens. Na agricultura mecanizada, o revestimento em pó do grafite entre as sementes tem sido usado como lubrificante natural, pelo potencial de reduzir o atrito e o desgaste durante o plantio e a semeadura, além de facilitar a absorção de água (Zhang, 2015), promovendo uma germinação rápida das mudas (Nair *et al.*, 2013).

Propõe-se aqui, a dopagem dos materiais gráfiticos com nitrogênio para aprimorar a absorção desse macronutriente pelas plantas. Quando adicionado de forma controlada, o nitrogênio pode aumentar o rendimento das colheitas, melhorar a qualidade dos produtos agrícolas e estimular o desenvolvimento saudável das plantas de quiabeiro (Coutinho-Miranda *et al.*, 2022; Vidigal; Moreira; Marialva, 2023), escolhido neste projeto como cultivar modelo.

Diante disso, este trabalho adotou o método mecanoquímico para preparar grafeno nitrogenado a partir da esfoliação do grafite sob atmosfera controlada. Esse protocolo permitiu o desenvolvimento de uma prova de conceito para introdução do nitrogênio por alta pressão. Além disso, a síntese é livre de solventes e poluentes, indo de encontro a uma perspectiva ambientalmente amigável.

Como matéria-prima foi utilizado o grafite do tipo GRAFSOLO[®], que se apresenta como vantajosa para esse processo, pois é um material comercialmente utilizado, e a disponibilidade favorece o potencial de escalonamento da produção. Destaca-se a presença de dióxido de silício (sílica) em proporções variadas na composição do Grafsolo[®], que pode potencialmente modificar algumas propriedades do material resultante. Visando sua aplicação no cultivo do quiabo *santa cruz 47*, tipo mais cultivado no mercado brasileiro pela de alta produtividade e grande resistência à podridão bacteriana, a pesquisa buscou preparar e

investigar o uso do grafeno nitrogenado como revestimento das sementes durante o processo de plantio e semeadura, com o objetivo de potencializar a absorção de nitrogênio pela hortalixa.

1.2 OBJETIVO GERAL

Desenvolver instrumentação e otimizar um método de síntese mecanoquímico utilizando moinho de bolas à alta pressão para obtenção de grafeno nitrogenado e investigar seu impacto no cultivo e desenvolvimento de uma cultivar modelo, visando agregar a função de otimizar entrega de nitrogênio ao material utilizado tipicamente como lubrificante na agricultura mecanizada, para melhorar a qualidade de absorção de nitrogênio pela hortalixa, em particular no início da germinação das sementes.

1.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS

- Investigar o processo de síntese mecanoquímica com controle de pressão como uma estratégia viável para obter grafeno nitrogenado;
- Desenvolver um sistema mecanoquímico que inclui o acoplamento de uma válvula Schrader ao jarro de moagem, permitindo a operação sob atmosfera controlada para obtenção de grafeno nitrogenado sob alta pressão;
- Otimizar as condições de síntese mecanoquímica, como os efeitos do tempo de moagem, da razão bola/pó (BPR), carga de grafite e concentração de nitrogênio, visando obter uma alta eficiência na dopagem do grafeno com nitrogênio;
- Avaliar as propriedades e características do grafeno dopado com nitrogênio obtido por síntese mecanoquímica, incluindo sua estrutura, morfologia, composição e propriedades físico-químicas, para garantir a qualidade do material produzido;
- Avaliar o efeito do grafeno dopado com nitrogênio na germinação, crescimento e desenvolvimento de sementes de quiabo *santa cruz* como cultivar modelo, analisando parâmetros como taxa de germinação e desenvolvimento das plantas cultivadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção, dividimos nossa revisão da literatura em quatro subseções. Inicialmente, abordamos a nanotecnologia e alotropia do carbono. Em seguida, discutimos a importância do grafeno como um material de interesse tanto para a pesquisa quanto para a indústria, bem como dopagem deste material com diferentes heteroátomos. Na terceira subseção, adentramos na síntese mecanoquímica, concentrando-nos na abordagem com moinhos de bolas. Por fim, na última subseção, analisamos os impactos do grafeno na fase de germinação de sementes, apresentando também uma revisão com foco na cultivar modelo escolhida, o quiabo.

2.1 NANOTECNOLOGIA E ALOTROPIA DO CARBONO

A nanotecnologia é um campo tecnológico que se dedica a aplicações derivadas da compreensão e ao controle da matéria em uma escala atômica e molecular, abrangendo estruturas até 100 nm (Chee *et al.*, 2022). Dentro dessa faixa de dimensões, fenômenos únicos ocorrem, associados a efeitos quânticos de tamanho ou confinamento quântico, abrindo caminho para novas aplicações tecnológicas. Esse campo científico transcende fronteiras disciplinares, unindo os conhecimentos da química, física, biologia, ciência de materiais e engenharia (Barreiros, 2018), envolvendo uma ampla gama de atividades, incluindo imagens, medições, modelagem e manipulação precisa da matéria em nanoescala.

Essa interdisciplinaridade e habilidade de trabalhar com precisão em níveis atômicos, permitem explorar as propriedades e comportamentos singulares da matéria, abrindo caminho para avanços significativos em diversas áreas, desde eletrônica e energia até medicina e materiais avançados (Bennett-Woods, 2018). Nessa perspectiva, a nanotecnologia desempenha um papel fundamental na criação de materiais mais eficientes, dispositivos ultracompactos e soluções inovadoras para enfrentar desafios tecnológicos e científicos.

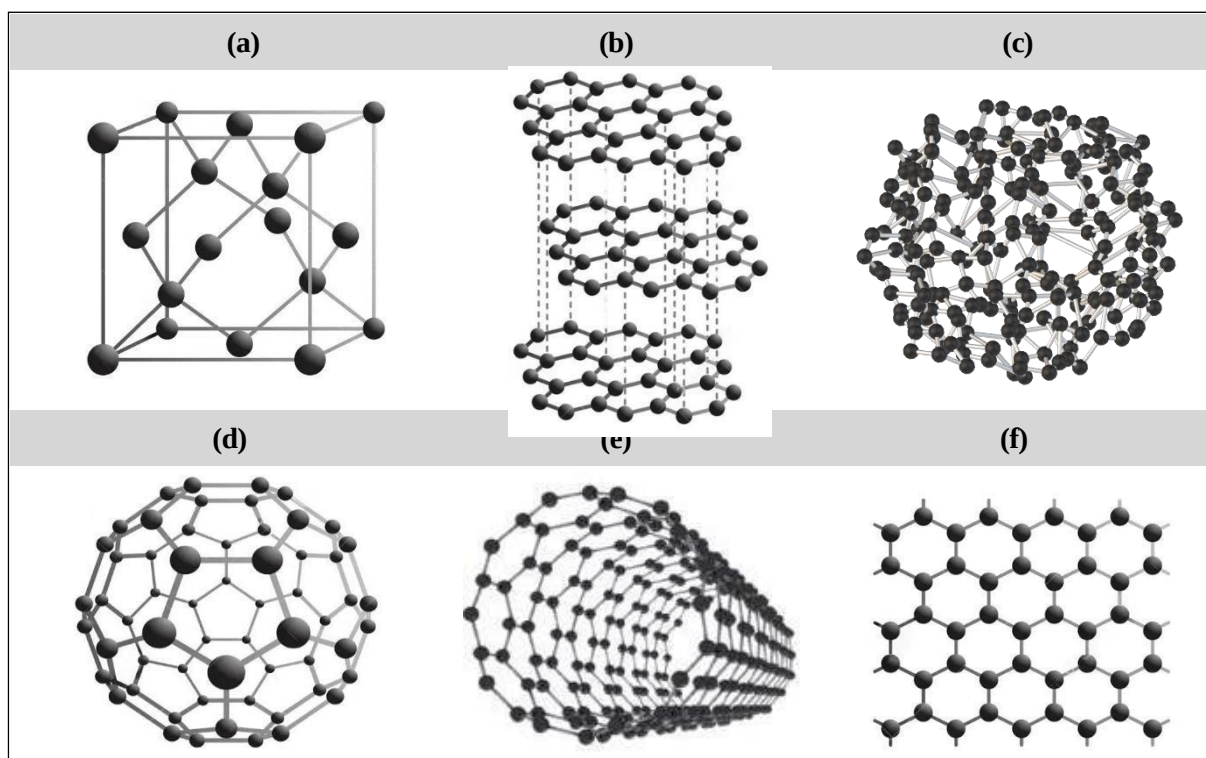
A nanotecnologia também desempenha um papel essencial no estudo e na aplicação dos elementos alotrópicos, permitindo uma exploração aprofundada das suas propriedades únicas e surpreendentes (Szeffler, 2018). Um exemplo notável é o carbono, que apresenta uma ampla variedade de alótropos (Rosa, 2021), tais como o diamante, grafite, carbono amorfo, fulerenos, nanotubos de carbono e grafeno.

A ocorrência do fenômeno de alotropia no carbono pode ser atribuída por alguns fatores, como a sua capacidade de apresentar estados de oxidação variáveis e números de coordenação distintos, juntamente com sua habilidade de formar cadeias mais longas, também conhecida como catenação (Kharisov *et al.*, 2019). Além disso, os alótropos carbônicos, por sua vez, podem ser divididos em duas categorias principais: amorfos, nos quais os átomos de

carbono estão dispostos de forma desordenada (carbono amorfo), e cristalinos, nos quais os átomos de carbono exibem uma organização estruturada (diamante, grafite, fulerenos, nanotubos de carbono e grafeno).

O diamante é um dos alótropos naturais do carbono (Figura 1-a), sua estrutura consiste em átomos de carbono que estão ligados por ligações covalentes a outros quatro átomos de carbono, formando um tetraedro regular. A distância entre os átomos de carbono no diamante é de aproximadamente 1,54 Å (angstroms), e sua hibridização é do tipo sp^3 (Zarbin; Oliveira, 2013; Rosa, 2021).

Figura 1. Estruturas dos diferentes alótropos de carbono: (a) diamante; (b); grafite (c) carbono amorfo; (d) fulereno- C_{60} , (e) nanotubo de carbono e (f) grafeno.



Fonte: adaptado de Rosa (2021).

O grafite é outra forma pura de carbono (Figura 1-b), composto por múltiplas camadas de folhas de grafeno empilhadas uma sobre a outra, numa estrutura lamelar. Em cada uma dessas folhas, os átomos de carbono, dispostos hexagonalmente, estão interligados por ligações covalentes, mantendo uma distância de aproximadamente 1,43 Å entre si. A distância entre os planos das diferentes camadas é de cerca de 3,35 Å, e as interações entre as camadas são do tipo Van der Waals (Dimiev, 2019; Rosa, 2021).

O carbono amorfo (Figura 1-c) é caracterizado por possuir uma estrutura desordenada. Embora possa exibir uma ordem cristalina em distâncias curtas, geralmente possui ligações

incompletas e uma mistura de átomos de carbono com hibridização sp^2 e sp^3 (Li; Shi, 2012; Rosa, 2021).

Dentre os alótropos sintéticos do carbono, encontram-se os fulerenos (Figura 1-d), que são moléculas altamente estáveis compostas por átomos de carbono com hibridização sp^2 . A forma mais estável dos fulerenos é o C_{60} . Eles possuem uma estrutura simétrica, que se assemelha a um icosaedro regular truncado, com átomos de carbono dispostos em pentágonos e hexágonos, formando uma espécie de “bola de futebol” (Kroto, 1985; Rosa, 2021).

Outro alótropo sintético do carbono é o nanotubo de carbono (NTC), que consiste em uma estrutura equivalente a uma folha de grafeno enrolada de forma cilíndrica como parede simples (NTCPS, Figura 1-e) e concêntricas quando do tipo de paredes múltiplas (NTCPM). Ao contrário dos fulerenos, uma forma molecular também encontrada na natureza, o NTC é um alótropo exclusivamente sintético. Possuem diâmetro na escala nanométrica e comprimento que varia de micrômetros a centímetros, apresentando uma estrutura unidimensional (1D) (Iijima, 1991; Rosa, 2021).

O grafeno, por sua vez, é outro alótropo sintético do carbono (Figura 1-f), que consiste em uma folha plana composta por átomos de carbono com hibridização sp^2 , possuindo uma espessura de apenas um átomo e uma estrutura hexagonal bidimensional, semelhante a favos de mel (Jang; Zhamu, 2008; Rosa, 2021).

A interação entre a nanotecnologia e os elementos alotrópicos do carbono resultou no ramo denominado “Nanotecnologia do Carbono”, que vem impulsionando a pesquisa e o desenvolvimento de novos nanomateriais de carbono, levando a tecnologias com impactos significativos na sociedade, promovendo avanços e descobertas que moldam o futuro das inovações através da ciência. Entre esses alótropos, o grafeno tem se destacado como um dos mais promissores e amplamente estudados, devido às suas propriedades excepcionais e potenciais aplicações em diversas áreas. Este trabalho se baseia na funcionalização desta forma alotrópica (grafeno), obtida a partir da esfoliação mecânica de outra, o grafite.

2.2 NANOMATERIAL GRAFENO

O grafeno é um material composto por uma única camada de átomos de carbono organizados em uma estrutura bidimensional (Kumar *et al.*, 2021). Ele é considerado um dos materiais mais finos e resistentes já conhecidos, exibindo um impressionante conjunto de propriedades notáveis (Kaur; Tripathi, 2018). Sua extrema leveza, flexibilidade e transparência são acompanhadas por uma alta condutividade elétrica e térmica. A estrutura cristalina deste material é formada por átomos de carbono dispostos em uma rede hexagonal

regular, conectados por ligações covalentes altamente estáveis. Essa organização única é responsável pelas características extraordinárias do material.

Devido às suas propriedades excepcionais, o grafeno tem o potencial de revolucionar uma gama de aplicações em diversas áreas, como eletrônica, energia, materiais compósitos e agronomia. Na eletrônica, pode ser utilizado na fabricação de transistores ultrarrápidos e dispositivos flexíveis. Na energia, pode ser usado em células solares de alta eficiência (Díez-Pascual *et al.*, 2018) e baterias de longa duração. Em compósitos, pode aprimorar a resistência e as propriedades mecânicas de materiais, como polímeros, permitindo a criação de materiais mais leves e resistentes (Hosseini; Raji, 2023), e como aditivo lubrificante para redução de atrito. Na agronomia, também apresenta potencial para melhorar a germinação e crescimento das plantas e auxiliar no desenvolvimento de técnicas de agricultura sustentável (Yele *et al.*, 2018).

Portanto, não é surpresa que haja muitos pesquisadores interessados em descobertas significativas que podem ser exploradas comercialmente e implementadas na vida cotidiana. Um exemplo notável desse impulso científico e tecnológico é o *Graphene Flagship*, um projeto de pesquisa e desenvolvimento financiado pela União Europeia, com o objetivo de impulsionar a investigação, o desenvolvimento e a aplicação do grafeno e de outros materiais bidimensionais relacionados (Gazzi *et al.*, 2020). O projeto reúne mais de 150 parceiros acadêmicos e industriais de toda a Europa em uma colaboração de longo prazo. Além disso, o projeto também promove relatórios anuais com atualizações sobre o progresso e as conquistas do projeto, destacando as descobertas científicas, as aplicações emergentes e o impacto do grafeno na sociedade (GRAPHENE FLAGSHIP, 2023).

O grafeno foi inicialmente explorado em 1947 pelo físico Philip Wallace, mas na época era considerado apenas uma teoria, uma vez que se acreditava que uma estrutura bidimensional não poderia existir fisicamente isolada, e só em 1962 os químicos alemães Ulrich Hofmann e Hanns-Peter Boehm o observaram pela primeira vez em laboratório, ocasião em que este último juntou o sufixo -eno à palavra grafite. No entanto, o termo “grafeno” passou a ser utilizado para descrever as camadas planas de átomos de carbono em uma estrutura grafítica pela primeira vez em 1987. Essa definição foi posteriormente consolidada pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) em 1994 (Ramos, 2021).

Em 2004, uma equipe de pesquisa liderada pelos professores André K. Geim e Konstantin Novoselov, do Centro de Nanotecnologia da Universidade de Manchester, obteve sucesso no isolamento de pequenos fragmentos de grafeno em forma de monocamadas a partir

de grafite. Essa descoberta revolucionária abriu caminho para uma série de pesquisas e aplicações deste material. Em reconhecimento a essa conquista, esses pesquisadores foram agraciados com o Prêmio Nobel de Física em 2010 (Kudaibergenova *et al.*, 2020).

Os métodos de síntese do grafeno podem ser divididos em duas categorias principais: abordagens de cima para baixo (*top-down*) e de baixo para cima (*bottom-up*) (Kumar *et al.*, 2021). Essas categorias descrevem as diferentes estratégias utilizadas para obtenção do grafeno a partir de materiais de partida.

Na abordagem *top-down* o grafeno é obtido a partir de materiais em escala macroscópica, como o grafite. O grafite é um material composto por camadas de grafeno empilhadas. A estratégia *top-down* envolve a esfoliação ou a remoção seletiva de camadas de grafeno do grafite. Existem várias técnicas utilizadas nesse método, incluindo a esfoliação mecânica por adesão, na qual o grafite é esfoliado camada por camada usando fita adesiva (Novoselov *et al.*, 2004; Kumar *et al.*, 2021) e a litografia, onde padrões são criados e camadas de grafeno são removidas por processos químicos ou físicos (Zheng *et al.*, 2017).

Já a abordagem de *bottom-up* envolve a síntese e o crescimento controlado de camadas de grafeno a partir de moléculas ou átomos individuais. Nesse método, típico da nanotecnologia molecular, o grafeno é construído "de baixo para cima" a partir de reações químicas ou processos de deposição controlada. Alguns exemplos de técnicas *bottom-up* incluem a deposição química de vapor (CVD, na sigla em inglês), em que o grafeno é depositado a partir de uma fase de vapor (Xu *et al.*, 2021), e a síntese epitaxial de grafeno em superfícies de materiais como o silício ou o carbetto de silício (Lozovoy *et al.*, 2022).

Ambas as abordagens têm suas vantagens e limitações e são utilizadas em diferentes aplicações da síntese do grafeno. Contudo, o método escolhido para a síntese deste material depende de vários fatores, incluindo a aplicação e as propriedades específicas desejadas, a escala de produção e as capacidades dos equipamentos disponíveis.

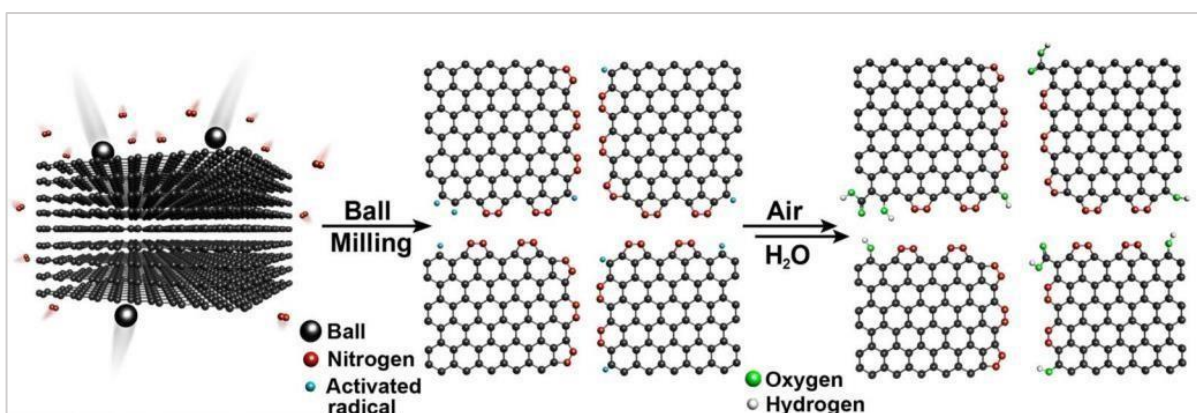
Dentro dos métodos mais abordados temos a síntese mecanoquímica, que consiste em uma abordagem que pode também ser trabalhada em *top-down* e *bottom-up* dependendo do contexto e do processo específico envolvido.

A técnica de moagem ou trituração mecânica do grafite em pó é um processo *top-down*. Nesse método, a síntese começa com partículas macroscópicas de grafite, que são reduzidas para uma escala nanométrica. As abordagens de cima para baixo são consideradas mais simples de implementar em escalonamento e têm custos mais baixos. Por esse motivo, essa técnica é amplamente utilizada na produção da maior parte do grafeno disponível comercialmente (Kumar *et al.*, 2021).

No estudo conduzido por Jeon e colaboradores (2013), eles utilizaram a abordagem mecanoquímica para facilitar a fixação direta de nitrogênio em nanoplaquetas de grafeno (Figura 2) para uso como eletrocatalisadores para conversão de energia. Durante o processo de moagem a seco, ocorreu a quebra mecanoquímica das ligações gráficas C-C, o que resultou na formação de espécies de carbono ativo. Essas espécies reagiram diretamente com as moléculas de nitrogênio, levando à formação de anéis aromáticos de cinco e seis membros nas bordas quebradas das nanoplaquetas de grafeno.

Essa descoberta aponta para um importante avanço, pois revela como a mecanoquímica pode ser empregada para criar estruturas altamente reativas no grafeno, abrindo caminho para aplicações promissoras na fixação de nitrogênio e conversão de energia.

Figura 2. Representação esquemática da quebra mecanoquímica de camadas de grafite na presença de nitrogênio e subsequente a formação das bordas do grafeno contendo nitrogênio.



Fonte: adaptado de Jeon e colaboradores (2013).

A fixação de nitrogênio nas bordas reativas do grafeno tem o potencial de solucionar uma característica importante do material: a ausência de uma banda proibida que separa as bandas de energia de valência e condução. No grafeno, as bandas de condução e valência se sobrepõem, o que significa que não existe um intervalo de energia vazio (“gap” ou “band gap”) entre elas. A incorporação de nitrogênio pode criar essa separação, permitindo um controle mais preciso do fluxo de elétrons, isso significa que o grafeno modificado pode adquirir a capacidade de conduzir eletricidade de forma controlada, o que também é uma propriedade essencial para muitas aplicações tecnológicas.

Neste trabalho, é utilizado um processo *top-down* de esfoliação de pó grafítico industrial, por moinho de bolas de aço sob atmosfera controlada de N₂, com vistas à agregação de função de interesse do agronegócio.

2.3 SÍNTESE MECANOQUÍMICA

A síntese mecanoquímica é um termo que descreve as reações químicas que são desencadeadas pela aplicação direta de energia mecânica, a qual pode ser transmitida ao sistema através de diferentes modos de ação, como impacto, pressões e cisalhamento (Galant *et al.*, 2022). A energia mecânica aplicada resulta na redução do tamanho das partículas e na formação de sítios ativos para reatividade química. Uma característica notável dessas reações é que elas ocorrem predominantemente no estado sólido, dispensando o uso de solventes, o que otimiza o uso de reagentes, reduzindo o consumo de recursos e a emissão de resíduos nas cadeias de suprimentos de produtos (Tan; García, 2019; Caderno de Química Verde, 2020).

A síntese mecanoquímica abrange três subáreas distintas, que são a ativação mecânica de sólidos, as ligas mecânicas e a moagem de sólidos (Carvalho, 2022). A ativação mecânica refere-se à indução de reações químicas por meio da absorção direta de energia mecânica, que pode ser transmitida ao sistema por diferentes modos de ação mecânica, como impacto, compressão, cisalhamento, entre outros. Por sua vez, a liga mecânica envolve o processo de moagem de uma substância no estado sólido, visando obter uma liga na forma de pó (Lesz *et al.*, 2022).

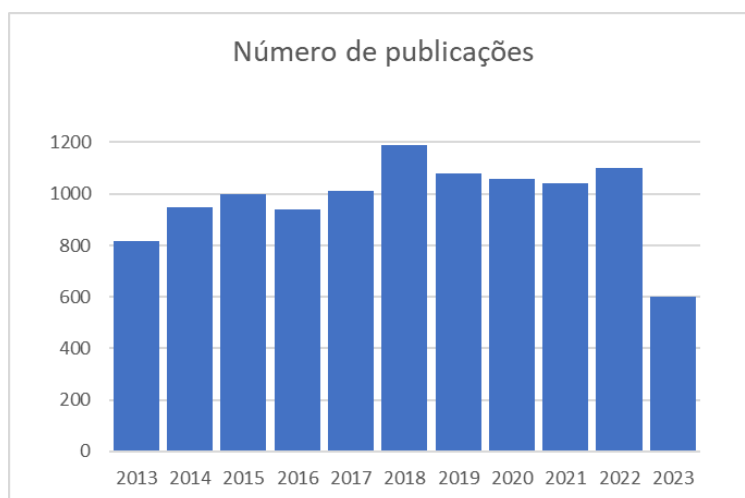
Por fim, a moagem de sólidos ocorre quando a força mecânica é aplicada, por exemplo, por um moinho de bolas, a fim de gerar atrito e calor, induzindo assim uma reação química (Mello Junior, 2011). Essa ação mecânica resulta na redução do tamanho das partículas e na criação de sítios ativos para reatividade química, bem como na geração de novas superfícies ativas para que as partículas entrem em contato, coalesçam e reajam entre si (Tan; García, 2019), sendo esta, a linha utilizada neste trabalho.

Não existem registros históricos ou arquivos que documentem especificamente como ou quando ocorreram as primeiras reações mecanoquímicas. No entanto, sabe-se que a força mecânica foi amplamente utilizada há centenas de anos para processar grãos, minerais e pólvora por meio de métodos manuais, como o uso de um almofariz e pistilo. Em particular, registros dos estudos realizados por Michael Faraday em 1820, conhecidos como “método seco”, levaram alguns autores a considerarem o cientista britânico como um dos precursores dessa abordagem (Tan; García, 2019; Caderno de Química Verde, 2020).

Nos últimos anos, o método mecanoquímico tem despertado consideravelmente a atenção da comunidade científica (Schio, 2020). Esse interesse atual pode ser observado no gráfico apresentado na Figura 3, que representa o número de artigos publicados e disponíveis na plataforma *SciFinder*, uma das principais bases de dados para buscas de informações

científicas e tecnológicas, desenvolvida Chemical Abstracts Service (CAS). O gráfico mostra um número significativo de publicações abordando essa técnica, com uma média de 988 artigos por ano, nos últimos 10 anos.

Figura 3. Frequência do número de publicações obtidas na plataforma *SciFinder* utilizando o termo “*mechanochemistry*” como palavra-chave, incluindo o ano em curso (2023).



Fonte: adaptado da Plataforma *SciFinder* (2023).

Uma das razões para a crescente popularidade do método mecanoquímico é sua ampla aplicabilidade e capacidade de proporcionar rotas mais sustentáveis para transformações químicas, assim como sua capacidade de realizar sínteses à temperatura ambiente e em tempos reacionais mais curtos, quando comparado a métodos convencionais. Essas vantagens tornam essa abordagem altamente atrativa na busca por alternativas sustentáveis e otimizadas (Tan; García, 2019; Caderno de Química Verde, 2020).

À medida que as pesquisas avançam nessa área, a utilização da mecanoquímica na síntese de grafeno tem se destacado de forma considerável nos últimos anos (Krishnamoorthy; Kim, 2015; Li *et al.*, 2019; Huang, 2023). Esse crescente interesse pode ser atribuído à necessidade de rotas mais sustentáveis, aliada à capacidade desse método em oferecer uma abordagem rápida, operacionalmente fácil e com perspectivas escalonáveis para a obtenção desse nanomaterial. Nesse contexto promissor, desperta-se um grande interesse tanto no âmbito comercial quanto no científico, impulsionando novos estudos e aplicações direcionados ao grafeno (Jeon *et al.*, 2013; Ma *et al.*, 2020).

No estudo de Ranjan e Bajpai (2023), foi utilizado um método mecanoquímico para a síntese de grafeno dopado com nitrogênio e investigado seu efeito de fortalecimento em um compósito de matriz metálica de alumínio. O processo mecânico promoveu a dopagem de

nitrogênio no grafeno, resultando em modificações estruturais e funcionais nas propriedades do material. Por meio da combinação de moagem de alta energia e reações químicas, os pesquisadores obtiveram um material altamente disperso e uniformemente distribuído na matriz metálica.

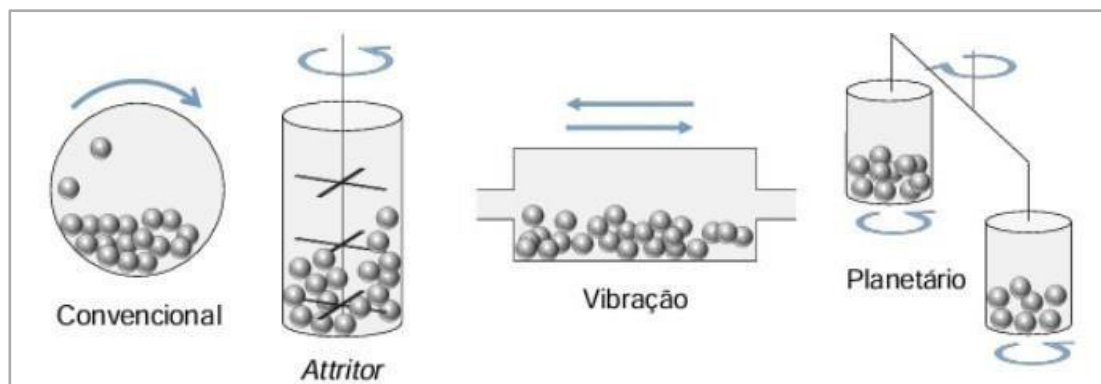
Já no estudo conduzido por Yuasa e colaboradores (2022), o processo mecanoquímico foi empregado para a síntese de grafeno multicamadas dopadas com nitrogênio e enxofre, visando sua aplicação em eletrodos bifuncionais de oxigênio. Por meio do método de moagem por bolas, os pesquisadores realizaram a mistura mecânica de precursores contendo carbono, nitrogênio e enxofre, induzindo reações químicas no processo. A energia mecânica fornecida durante a moagem promoveu a intercalação e a dopagem de nitrogênio e enxofre nas camadas do grafeno, resultando na formação de um material híbrido com propriedades eletroquímicas melhoradas. Essa abordagem representa uma estratégia promissora para conferir propriedades físico-químicas e eletrônicas únicas ao grafeno dopado, oferecendo uma oportunidade significativa de obter um material com características diferenciadas (Yuasa *et al.*, 2022; Ranjan; Bajpai, 2023).

Por outro lado, o processamento mecânico desse método também acomete alguns impasses, como é apontado por Tsuzuki (2021), onde destaca a possibilidade dos produtos estarem sujeitos à contaminação da fase de subproduto, bolas de moagem ou recipientes de moagem. Podem sofrer de baixa cristalinidade, devido aos defeitos residuais e amorfização causados pela entrada de energia mecânica. Em contraste, o pesquisador destaca a importância de uma boa estrutura e logística experimental como parâmetro de eficiência no resultado, isso resulta de diferentes variáveis ou da combinação destas, como exemplo, projeção da escolha do meio de moagem, como o número e o tipo de bolas de moagem.

2.3.1 Instrumentação: moinho de bolas

Atualmente, diversos tipos de moinhos de bolas são comercializados para aplicações e pesquisas em escala laboratorial e industrial. Conforme esquema apresentado na Figura 4, os equipamentos mais utilizados são classificados em moinhos de bolas de tambor, vibratórios, atritores e planetários (Weidenthaler, 2022). Esses equipamentos são denominados de acordo com o modo de movimento das esferas e, em geral, consistem em bolas de moagem contidas na câmara de moagem.

Figura 4. Esquema dos principais tipos de moinhos de bolas usados na síntese mecanoquímica e os movimentos correspondentes dos jarros de moagem.



Fonte: adaptado de Schio (2020).

Um moinho de tambor consiste em um cilindro parcialmente preenchido com esferas, tipicamente de aço, que giram em torno de seu eixo longitudinal. A eficiência desse tipo de instrumento depende principalmente do diâmetro do moinho (Deineka; Naumenko, 2018; Zhumagalieva, 2018). Diâmetros maiores permitem uma maior altura de queda e, conseqüentemente, uma maior quantidade de energia transmitida às esferas.

Nos moinhos vibratórios, o recipiente contendo a amostra e o meio de moagem é agitado para frente e para trás em frequências de vibração elevadas. Nesse caso, fatores importantes incluem a frequência vibracional, a amplitude de vibração e a massa do meio de moagem (Bilke *et al.*, 2019; Lomovski *et al.*, 2020). Esse tipo de moinhos foi o inicialmente utilizado neste trabalho.

Os moinhos de atrito, também conhecidos como atritores ou moinhos verticais de bolas agitadas, diferem dos outros tipos mencionados. Nesses moinhos, as esferas são postas em movimento pela rotação do eixo central, ao qual estão fixados os braços secundários, enquanto o próprio cilindro permanece fixo (Bilke *et al.*, 2019; Lomovski *et al.*, 2020), e também foi utilizado neste trabalho.

Por fim, em um moinho planetário, os vasos são colocados em um disco de suporte giratório e giram em torno de seus próprios eixos (Burmeiste; Kwade, 2013; Broseghini *et al.*, 2016). Essa configuração proporciona um movimento de alta energia e uma distribuição uniforme das esferas de moagem, resultando em uma moagem eficiente e homogênea dos materiais.

De modo geral os modelos de moinhos variam em termos de capacidade, eficiência, rotação e efeito sobre as partículas, no entanto, sua função comum é friccionar partículas sólidas para reduzir seu tamanho e, se necessário, iniciar uma reação química. Em uma

revisão realizada por Gorrasi e Sorrentino (2015), os moinhos de bolas foram classificados em dois grupos, de acordo com seu modo de operação: moagem direta e moagem indireta.

No caso da moagem direta, rolos ou eixos mecânicos atuam diretamente sobre as partículas, transferindo energia cinética a elas. Já na moagem indireta, a energia cinética é primeiramente transferida para o corpo do moinho e, em seguida, para o meio de moagem, como ocorre nos moinhos de bolas de tambor, moinhos vibratórios e moinhos planetários (Gorrasi; Sorrentino, 2015).

Por se tratar de um processo dinâmico, independentemente do tipo de moinho, existem outros parâmetros de reação extremamente importantes que afetam a composição e morfologia do produto, tais como: material do jarro e esferas de moagem, enchimento do jarro, razão de carga, tamanho das esferas de moagem, velocidade de rotação, temperatura e tempo de moagem. Todos esses fatores também acometem o desempenho das reações mecanoquímicas, isto é, na energia cinética, de como essa energia é transferida para os reagentes e a frequência das colisões (Howard; Cao; Browne, 2018).

A seleção adequada dos materiais dos jarros e das esferas de moagem é de extrema importância devido ao risco de contaminação resultante do impacto contínuo durante o processo de moagem, sendo que a escolha deste depende do tipo de material que será processado (Suryanarayana, 2001). Geralmente, as esferas e os jarros de moagem são fabricados em aço inoxidável, carbetos de tungstênio, dióxido de zircônio ou politetrafluoretileno (PTFE), mais vantajosas em termos de custo-benefício, durabilidade e inércia, o que reduz o risco de contaminação da amostra por corrosão pelo meio (Burmeister *et al.*, 2018).

É relevante ressaltar que o uso de esferas de moagem feitas de materiais mais densos proporciona uma maior energia cinética durante o processo de moagem. Além disso, ao escolher os meios de moagem apropriados, é importante considerar a possibilidade de lixiviação do metal e as taxas de desgaste (García, 2017). Quanto ao tamanho das esferas, foi demonstrado que o uso destas em diferentes tamanhos resultam em maior energia de moagem, pois isso randomiza o movimento do sistema, resultando em mais combinações de impactos, otimizando o mecanismo de reação.

No que diz respeito ao preenchimento do jarro de moagem, Suryanarayana (2001) enfatiza a importância de aproveitar adequadamente esse espaço para uma síntese eficiente. Em seu estudo, é recomendado utilizar aproximadamente 50% do volume total do recipiente. Caso o recipiente seja preenchido com uma quantidade insuficiente, pode ocorrer uma baixa taxa de produção. Por outro lado, um enchimento excessivo resultará em um impacto

reduzido, o que comprometerá a eficácia da síntese. Portanto, é crucial encontrar um equilíbrio adequado no preenchimento para obter os melhores resultados na moagem.

A razão de carga (RC) representa a razão entre a massa das esferas de moagem e a massa do reagente ou material precursor. Estudos têm mostrado proporções diferentes variando de 1:1 a 220:1. No entanto, para a síntese mecanoquímica, é recomendado manter a relação de carga abaixo de 100:1. Acredita-se que a frequência dos impactos seja diretamente influenciada pela relação de carga, sendo que uma relação mais alta resulta em uma maior redução do tamanho das partículas no sistema. No entanto, é importante ressaltar que proporções muito altas podem levar à amorfização indesejada do material em alguns casos (Suryanarayana, 2001; Aliofkhazraei, 2015).

Os parâmetros velocidade de rotação, temperatura e tempo de moagem atuam simultaneamente. A alta velocidade de rotação faz com que o número de colisões por unidade de tempo aumente, aumentando assim a temperatura dentro do jarro. Isso é vantajoso quando os tempos de moagem são curtos ou quando é necessária uma liga promovida por difusão; caso contrário, existe o risco de quebrar a amostra. Durante a moagem de longo prazo, além do risco de contaminação, são formadas fases indesejadas (Aliofkhazraei, 2015).

A velocidade de rotação, temperatura e tempo de moagem são parâmetros interdependentes que atuam de forma simultânea. O aumento da velocidade de rotação resulta em um maior número de colisões por unidade de tempo, o que por sua vez eleva a temperatura no interior do jarro. Esse efeito é benéfico quando se deseja tempos de moagem curtos ou quando é necessária uma liga promovida por difusão. No entanto, é importante ter cuidado para evitar a quebra da amostra. Durante moagens de longa duração, além do risco de contaminação, também pode ser formadas fases indesejadas (Aliofkhazraei, 2015).

Conclui-se que o tipo de moinho é um fator importante no processamento, mas outros parâmetros que devem ser considerados e que não são completamente independentes uns dos outros também devem receber total atenção (Todd, 2017).

Assim, considerando as diversas possibilidades de síntese por meio da manipulação de parâmetros de reação na síntese mecanoquímica, a realização de planejamento experimental torna-se uma medida importante para aprimorar processos cujos resultados dependem de diferentes variáveis ou combinações destas, e os resultados aqui obtidos visam a perspectiva de um estudo sistemático e correlacional mais detalhado, com a eficiência da aplicação do produto obtido, na germinação de cultivar modelo.

2.4 EFEITOS DO GRAFENO NA GERMINAÇÃO DE SEMENTES

Em revisões recentes, foi discutido o impacto do grafeno na germinação de diferentes espécies de sementes, incluindo plantas agrícolas (Wang *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2022). Os resultados desses estudos têm sido variados e dependem de vários fatores, como a concentração de grafeno, o tipo de semente e as condições ambientais.

Em um estudo realizado com tomate, as sementes tratadas com grafeno apresentaram uma germinação mais rápida em comparação com as sementes de controle (Zhang *et al.*, 2015), possivelmente devido ao material penetrar nas cascas das sementes e, consequentemente, facilitar a absorção de água. De maneira similar, pesquisadores relataram que o grafeno poderia agir como um transportador de água para promover a germinação de sementes de espinafre no solo (He *et al.*, 2018). Além disso, foi observado anteriormente que a fita de grafeno hidratada poderia melhorar a germinação de sementes envelhecidas em trigo (Hu, Zhou *et al.*, 2014).

Estudos envolvendo diversas espécies, como arroz, coentro, alho, fava e milho, entre outras, demonstraram que o grafeno tem um impacto positivo nas raízes em geral (Liu *et al.*, 2015; Chakravarty; Erande; Late, 2015). Isso inclui a promoção do crescimento das raízes e o aumento do número de raízes laterais. Em muitos casos, isso também resulta em um aumento na produção de ácido giberélico (Zhang *et al.*, 2015) e maior biomassa (Anjum *et al.*, 2013).

Em estudos com arroz, foi observado que as plantas tratadas com grafeno apresentaram um aumento significativo no peso das mudas (Liu *et al.*, 2015). No caso de coentro e alho, o tratamento com grafeno estimulou o crescimento de vários órgãos, resultando em rendimentos mais elevados das plantas (Chakravarty; Erande; Late, 2015). Já no milho, baixas concentrações de grafeno sulfonado foram associadas a um aumento na eliminação de espécies reativas de oxigênio nas raízes, o que levou a uma melhoria na saúde das mudas e causou alterações na morfologia da raiz (Ren; Chang; Teng, 2016).

Outros possíveis benefícios do grafeno no crescimento e desenvolvimento das plantas incluem a ativação da reprodução (Chakravarty; Erande; Late, 2015), redução dos efeitos tóxicos da seca e do estresse salino (Pandey *et al.*, 2019), aumento do potencial de transporte para a liberação lenta de fertilizantes, inibição de patógenos (He *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2019) e melhor eficiência de utilização de nutrientes (Zhang *et al.*, 2014; Kabiri *et al.*, 2017). No entanto, em concentrações mais elevadas, o grafeno pode ter efeitos negativos na germinação das sementes. A presença de altas quantidades de grafeno pode afetar a disponibilidade de oxigênio e luz para as sementes e, consequentemente, inibir seu desenvolvimento inicial (Zhang *et al.*, 2022).

É importante ressaltar que, embora o grafeno já tenha sido estudado em algumas espécies de plantas, ainda não foram realizados estudos específicos sobre o uso de grafeno funcionalizado para entrega de macronutrientes (tríade NPK) para o desenvolvimento das cultivares. Para este trabalho, o Nitrogênio foi escolhido como macronutriente modelo, e após ensaios de cultivo *indoor* com alguns vegetais, sementes de quiabo foram utilizadas para os primeiros ensaios, não havendo conhecimento de pesquisa anterior dedicada à cultura agrícola específica do quiabo. Havendo uma lacuna significativa, em nosso entendimento, para uma cultivar que compõe pratos típicos regionais do Brasil, houve motivação adicional para sua escolha como cultivar modelo, em particular o tipo *santa cruz 47*, variedade das mais utilizadas no país pela alta produtividade e excelente uniformidade, para estudo sistemático dos possíveis efeitos do lubrificante natural funcionalizado, através de estudo sistemático.

2.4.1 Cultura do Quiabeiro

Abelmoschus esculentus (L.) Moench, nome científico de espécie do quiabo, fruto do quiabeiro, é uma hortaliça pertencente à família Malvaceae que desempenha um papel importante na dieta humana por fornecer gorduras, proteínas, carboidratos, minerais e vitaminas. Além disso, sua mucilagem é utilizada em certos tratamentos médicos e aplicações industriais (Bencharesi, 2012).

Nos últimos anos, houve um rápido aumento na produção de sementes dessa planta (Gemede *et al.*, 2018), com destaque especial no Brasil para a variedade *santa cruz*, cultivar que atualmente representa cerca de 90% do mercado de sementes de quiabo.

O cultivo do quiabo no Brasil é amplamente implementado, principalmente devido às condições ideais encontradas no país, especialmente em virtude do clima favorável. Essa hortaliça é popularmente cultivada nas regiões Nordeste e Sudeste (Mota *et al.*, 2008). Além disso, o cultivo do quiabo representa uma alternativa relevante para a agricultura familiar nacional, oferecendo oportunidades significativas (Jesus *et al.*, 2011).

O conhecimento das sementes de quiabo e dos problemas relacionados a elas é de extrema importância, tanto na produção quanto no comércio das mesmas. É frequente a ocorrência de desapontamentos e prejuízos causados por sementes que não germinam devido à dormência ou à perda da capacidade germinativa.

É importante destacar que as sementes de quiabo possuem um tegumento impermeável à água, o que pode resultar em emergência lenta e irregular das plântulas no campo. Esse fenômeno pode levar a uma desuniformidade no crescimento das plantas, aumentando assim os custos de sementes necessárias para o cultivo (Martinelli *et al.*, 2022).

Os tegumentos das sementes de quiabo são de natureza complexa, e as variações nas quantidades dos componentes do tegumento são provavelmente responsáveis pela irregularidade na germinação. Essas variações podem contribuir para a dormência das sementes ou para a dificuldade em sua germinação de forma uniforme (Martinelli *et al.*, 2022).

Para viabilizar o processo germinativo, uma alternativa muito utilizada é a termoterapia, que consiste na exposição das sementes ao calor, combinada com um tempo de tratamento adequado, para modificar a permeabilidade do tegumento e romper sua dureza (Martins; Lopes; Macedo, 2018). Essa técnica tem se mostrado eficiente e é amplamente empregada para melhorar a germinação de sementes de quiabo, permitindo que elas germinem de forma mais uniforme e eficaz, e foi utilizada como uma das estratégias para quebra de dormência das sementes neste trabalho.

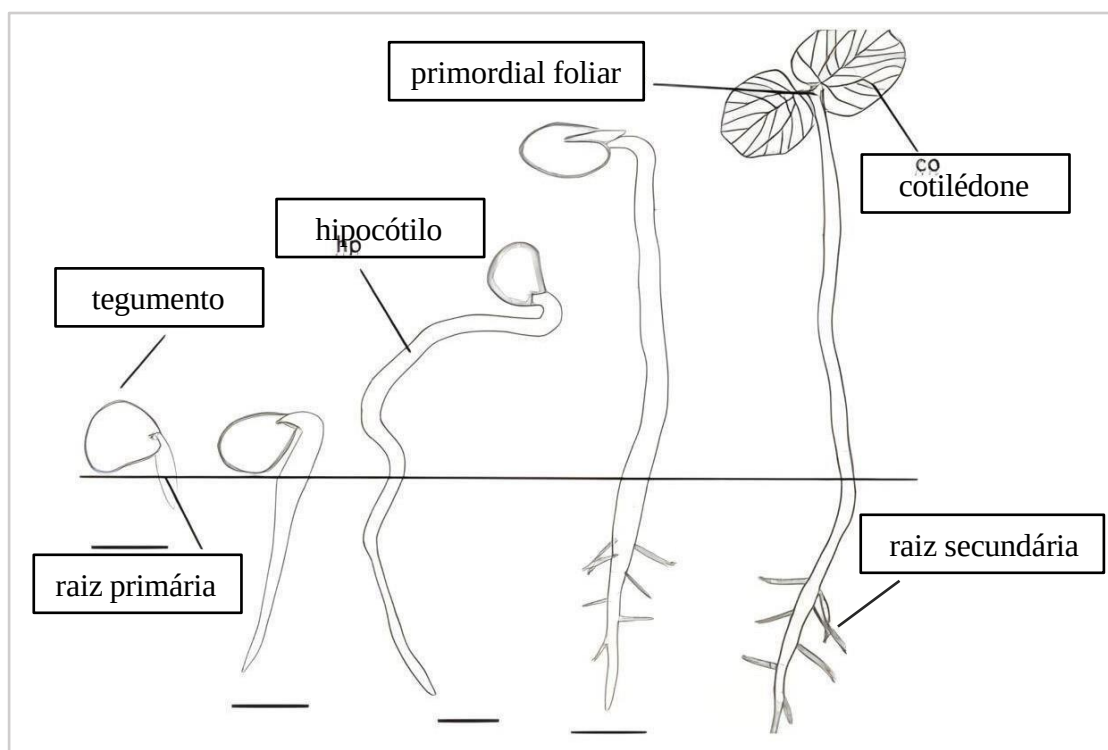
A termoterapia pode ser aplicada de duas maneiras: através de calor úmido, como água quente ou vapor, e de calor seco. O método de calor seco apresenta uma capacidade térmica menor e, portanto, requer um tempo de exposição mais prolongado em comparação com o calor úmido (Martins; Lopes; Macedo, 2018). No entanto, o calor seco é mais simples e acessível, além de causar menos danos às sementes, pois não envolve o rompimento do tegumento nem o extravasamento de substâncias das sementes, o que é comum na embebição em água quente ou vapor. Essas substâncias cerosas são removidas das sementes e a velocidade de entrada de água é aumentada devido à maior agitação das moléculas pelo calor.

As investigações sobre os parâmetros de germinação das sementes de quiabo têm se concentrado principalmente na cultivar *santa cruz*, que é amplamente utilizado em estudos científicos deste tipo, e utilizada como cultivar modelo neste trabalho.

De acordo com o estudo realizado por Martinelli e colaboradores (2022), a germinação das sementes de quiabo da cultivar *santa cruz* foi observada a partir do terceiro dia, marcada pela protrusão da raiz primária. Concomitantemente, houve um notável crescimento do hipocótilo, seguido pelo desenvolvimento dos cotilédones e das primeiras folhas acima do solo. Além disso, durante esse período, pôde-se observar o crescimento e o desenvolvimento das raízes secundárias, caracteristicamente tomadas por pelos absorventes (Figura 5). Segundo Barroso *et al.* (1992), as folhas do quiabo possuem pecíolos grandes e são dotadas de lobos bem definidos, que podem apresentar saliências proeminentes ou formatos quase circulares.

Análises preliminares foram elaboradas para viabilizar um estudo sistemático futuro mais detalhado, dos diversos parâmetros de funcionalização do material gráfitico, com experimentos correlacionais para avaliação do comportamento da cultivar nas diversas etapas de crescimento em cada variação dos experimentos e suas análises estatísticas associadas.

Figura 5. Fases do desenvolvimento pós-seminal de quiabo (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench – MALVACEAE). Barra de referência: 5 mm.



Fonte: adaptado Martinelli e colaboradores (2022).

A ação dos nutrientes desempenha um papel fundamental na germinação e desenvolvimento do quiabeiro, sendo o nitrogênio um dos mais importantes. Assim como outras hortaliças, o quiabeiro requer uma quantidade significativa desse nutriente. Uma adubação nitrogenada adequada é essencial para estimular o crescimento vegetativo e a expansão fotossintética, resultando em um aumento considerável no potencial produtivo das culturas. Sua necessidade é maior devido à sua presença na composição de vários compostos vitais, como ATP, NADH, NADPH, moléculas de clorofila, alcaloides, proteínas, inúmeras enzimas, vitaminas, hormônios e compostos do metabolismo da planta (Taiz; Zeiger, 2013).

A deficiência de nitrogênio pode resultar em uma redução no crescimento da planta, afetando a distribuição adequada dos assimilados entre suas diferentes partes. Isso geralmente leva a um aumento na relação entre a massa seca das raízes e a parte aérea. Neste trabalho, o

nitrogênio foi escolhido como macronutriente modelo para uma prova de conceito da ação da dopagem para funcionalização do lubrificante grafítico utilizado no agronegócio mecanizado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, descreve-se a matéria-prima utilizada na obtenção do grafeno, bem como os processos de esfoliação mecanoquímica e nitrogenação do material esfoliado. Também serão apresentadas as instrumentações desenvolvidas, como jarros de alta pressão e moinho de bolas alternativos para a realização do método. Além disso, são abordadas as etapas de pré-seleção para a aplicação do material no cultivo Indoor do quiabeiro, incluindo os sistemas e parâmetros utilizados na estufa, assim como os tratamentos aplicados nas sementes de quiabo. Por fim, serão descritas as técnicas para a caracterização do material grafítico de partida, do grafeno esfoliado e funcionalizado por controle de atmosfera em moinho de bolas.

3.1 MATÉRIA PRIMA – PÓ DE GRAFITE

A matéria prima escolhida para obtenção de grafeno desse estudo consiste no pó grafítico (Grafsolo[®]) de empresa brasileira, a Nacional de Grafite, fundada em 1939, que concentra suas atividades na mineração e no beneficiamento do grafite natural cristalino de alta qualidade. As especificidades do pó consistem no sólido cinza abrilhantado e inodoro, com propriedades lubrificantes e ponto de fusão a 3.650 °C e densidade variando de 2100 a 2300 kg/cm³ (NACIONAL DE GRAFITE, 2023).

Em particular, o Grafsolo[®] é comercializado para fins agrícolas, de forma a atuar como um lubrificante de sementes, já que essas se tornam ásperas demais devido a tratamentos químicos, resultando num aumento de atrito entre si, dificultando o escoamento nos diversos sistemas de plantio, podendo levar a perda do poder de germinação da semente, causando um plantio irregular, com a presença de falhas (espaços sem sementes) e duplas (mais de uma semente no mesmo espaço). Ao se adicionar o Grafsolo[®] às caixas ou no compartimento de sementes da plantadeira, ele cria uma camada lubrificante na superfície da semente, diminuindo a fricção e facilitando o escoamento durante o plantio (NACIONAL DE GRAFITE, 2023). A composição do material e informações sobre sua concentração, encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Constituintes do pó de grafite Grafsolo®.

COMPOSIÇÃO E INFORMAÇÕES SOBRE OS COMPONENTES		
Componentes	Concentração (%)	Nº CAS
Grafite natural*	70,0 – 100	7782-42-5
Quartzo	0,01 - 25,0	14808-60-7

*Devido à natureza do produto, este ingrediente não oferece perigo, mas possui limite de exposição ocupacional (2,0 mg/m³).

Fonte: adaptada da ficha de informações de segurança de produto químico (NACIONAL DE GRAFITE, 2012).

Esse tipo de grafite comprovadamente não interfere negativamente no poder de germinação da semente, além de ser um produto inerte, não tóxico e não perecível (NACIONAL DE GRAFITE, 2023).

A pureza do grafite em questão, bem como o seu custo-benefício pela quantidade apresentada em sua comercialização (sacos de 5 kg), faz deste produto um atraente precursor para aplicações diversas. Além desta aplicabilidade no trato de sementes, o material também é recomendado mediante a ficha técnica, no uso de energia portátil (pilhas e baterias), metalurgia, refratários, peça e componentes, polímeros e obtenção de grafeno no meio acadêmico (NACIONAL DE GRAFITE, 2023).

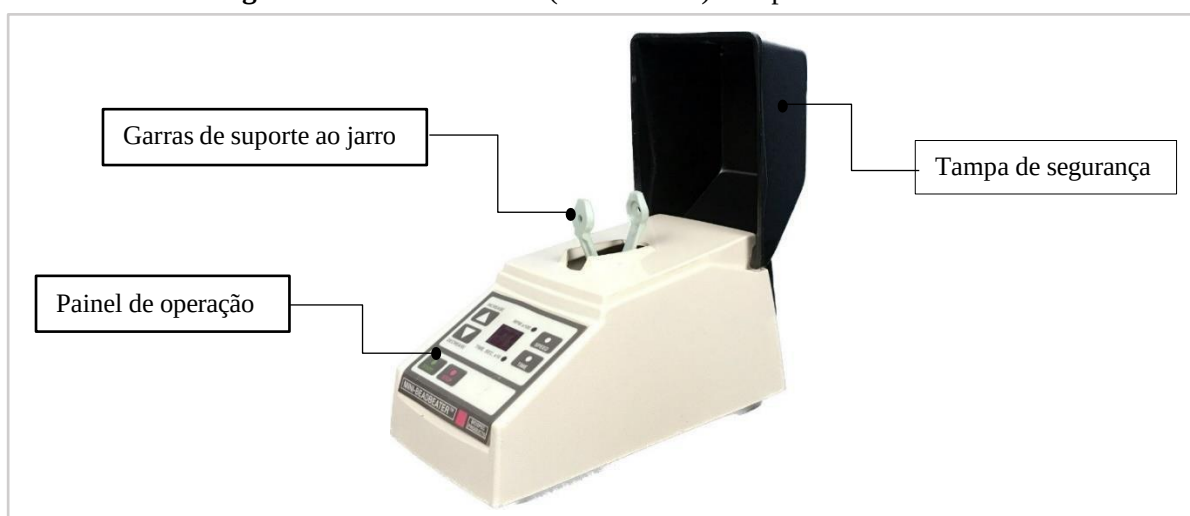
3.2 MOINHO DE BOLAS E JARRO DE MOAGEM

Para realizar a síntese mecanoquímica, foram empregados três sistemas de esfoliação, todos com vasos de aço especialmente projetados e produzidos neste trabalho, para operar como moinhos de bolas com controle de atmosfera e pressão. Um deles foi projetado com mecanismo inovador, utilizando um tubo Falcon transfixado pelo vaso de aço e acoplado a um agitador tipo vórtex, atuando como um moinho de bolas não-convencional.

No primeiro sistema, realizou-se adaptações no equipamento *Mini-Beadbeater* para receber um vaso de aço projetado e produzido com válvula de pressão para operar como um moinho de bolas com controle de atmosfera, com o objetivo de funcionalizar o material grafítico durante a esfoliação das camadas grafíticas para a obtenção do grafeno e grafeno nitrogenado. O equipamento usado foi o modelo CGB05-106, da marca Biospec Products (Figura 6). Esse equipamento normalmente atua como homogeneizador e agitador de esferas para amostras biológicas, sendo capaz de quebrar mecanicamente as células abertas (MPBIO, 2023; NEOSYNBIO, 2023). A faixa de operação do equipamento é ajustável entre 2500 e 6000 rotações por minuto (RPM).

Originalmente o *Mini-Beadbeater* apresenta a seguinte composição principal: uma tampa de segurança, garras de suporte ao jarro (localizadas centralizada ao equipamento) e um painel de operação (AMERICAN LABORATORY TRADING, 2023). As primeiras adaptações realizadas resultaram na abertura do orifício das garras, responsáveis pelo prendimento do jarro, a fim de ampliar o suporte de encaixe da válvula de pressão incorporada ao jarro projetado, em aço totalmente original para controle de atmosfera através de válvula de pressão. O modelo construído J1 (Figura 7a), utilizou esferas de aço inoxidável de 3 mm (Figura 7b), e foi também empregado no segundo sistema de esfoliação, totalmente projetado neste trabalho.

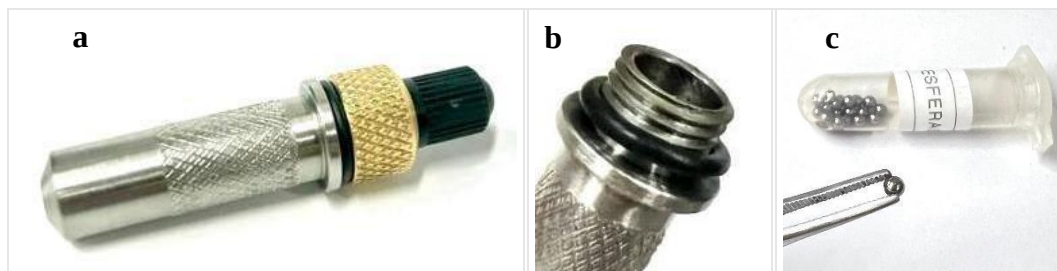
Figura 6. *Mini-Beadbeater* (CGB05-106) Biospec Products INC.



Fonte: adaptado de American Laboratory Trading (2023).

O jarro de moagem J1 é um acessório em aço inoxidável projetado e construído para este trabalho, caracterizado por incorporar uma válvula de pressão. Foi produzido sob encomenda na oficina mecânica do Departamento de Física da UFPE (duas unidades), com dimensões internas semelhantes aos jarros convencionais do equipamento, normalmente feitos de resina de polipropileno, tendo 4 cm de comprimento e um volume de 2 mL. A tampa com rosca foi produzida em latão para permitir a soldagem da válvula, do tipo usada em pneus de veículos. O suporte da tampa também inclui um anel de vedação tipo *o-ring* de borracha nitrílica, para prevenir eventual contaminação ou perda da amostra (Figura 7c).

Figura 7. Jarro J1 de aço inoxidável (a) construído para o sistema mecanoquímico, anel tipo *o-ring* para vedação (b) e esferas de 3 mm (c).



Fonte: própria.

A principal inovação do jarro produzido é a presença da válvula de pressão acoplada na sua tampa. Trata-se de uma válvula Schrader, cujo componente é constituído com um pequeno corpo de forma cilíndrica que é fixado comumente em pneus (motos e carros) ou câmara de ar, com o intuito de liberar ou impedir a saída do ar comprimido. No interior desta peça, há um suporte metálico roscado com haste central (pino), e o obturador cônico mantém a abertura fechada por uma mola em sua base. Normalmente, a entrada da válvula é protegida por uma tampa rosqueada (Figura 8).

Figura 8. Jarro J1 acoplado com válvula Schrader soldada na superfície da tampa.



Fonte: própria.

Na posição normal, a válvula Schrader é fechada devido à força da mola, que pressiona o obturador contra a saliência interna, evitando que o ar escape. Quando o ar é injetado sob pressão, a força exercida por seu fluxo supera a força de retenção da mola, abrindo o obturador e permitindo sua entrada, para liberar o ar do interior da câmara é necessário pressionar manualmente a haste da válvula (Figura 9).

Figura 9. Modelo adaptado do conjunto completo de uma válvula Schrader desmontada.

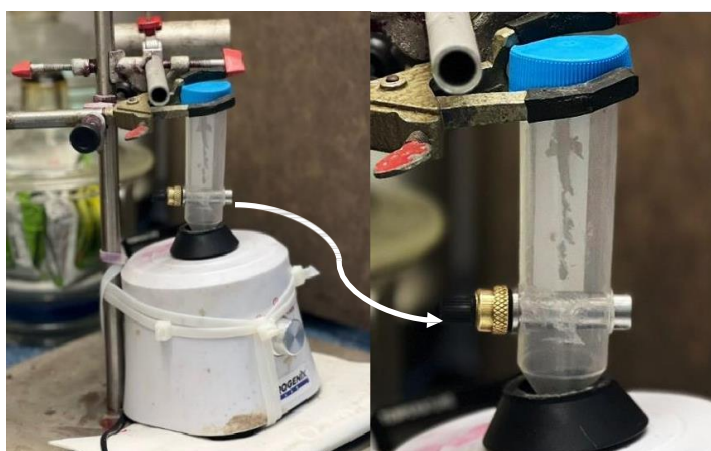


Fonte: adaptada Grabcad Community (2014).

A incorporação desse sistema de válvula ao vaso permite realizar a esfoliação do material grafítico de partida em atmosfera de nitrogênio como fonte deste macronutriente modelo em pressão controlada, permitindo a nitrogenação do grafeno durante a esfoliação, no lugar de sua oxidação. Além disso, o revestimento do jarro oferece suporte para altas pressões e temperaturas, prevenindo a deformação do recipiente causada normalmente em vasos poliméricos pelo aquecimento provocado pelo atrito das esferas em agitação, uma desvantagem comum em jarros convencionais. O jarro J1 também facilita ciclos mais rápidos e permite intervalos de resfriamento mais curtos em um banho de gelo/água, seguido de um protocolo de resfriamento periódico durante a interrupção da síntese.

Um segundo sistema de esfoliação foi produzido com o uso de um agitador vórtex Progenix Lab. Nesse sistema, utilizou-se um tubo Falcon imobilizado na posição vertical convencional, no entanto, sua função no processo foi de suporte para encaixe do jarro de moagem J1, transfixando-o na horizontal, através de dois orifícios produzidos em suas paredes (Figura 10 a). O jarro J1 foi colocado horizontalmente, atravessando o tubo Falcon, com suas extremidades para fora do tubo (Figura 10 b).

Figura 10. Adaptação do agitador vórtex como moinho de bolas, com o jarro J1 em aço inox e válvula Schrader, transfixando um tubo Falcon de 50 mL em polipropileno.



Fonte: própria.

Para monitorar a frequência de agitação do jarro, implementamos uma solução inovadora, utilizando um vibrômetro IoT em plataforma Blynk, desenvolvida para prototipação, implantação e gerenciamento remoto de dispositivos eletrônicos em Internet. Nesse processo, o sensor foi acoplado ao jarro J1, permitindo que ele capte as vibrações geradas durante a operação do vórtex. Os deslocamentos registrados pelo sensor são então transmitidos por meio de uma conexão Wi-Fi para o programa correspondente.

A velocidade de deslocamentos do jarro é traduzida em medições expressas em milímetros por segundo, e para converter esses valores em ciclos por segundo (Hz), uma ponta de caneta foi também fixada ao jarro, e o traçado do percurso do jarro foi registrado em papel, descrevendo um círculo. O perímetro do círculo traçado foi de 10,7 mm, valor de um ciclo completo de agitação do jarro. Dividindo-se o deslocamento do jarro registrado pelo vibrômetro, de 514 mm/s (de uma média de 245 deslocamentos), por este perímetro de 10,7 mm, de um ciclo do jarro, obteve-se a frequência de 48 Hz. Convertendo-se em rotações por minuto, o valor de 2.880 RPM é encontrado, próximo do valor utilizado no *Mini-Beadbeater*, de 2.500 RPM.

Um suporte de fixação do tubo Falcon ao vórtex permitiu um processo de moagem em execução contínua por 9 horas, sem as pausas obrigatórias de 5 minutos no *Mini-Beadbeater*, impostas pelo sistema para evitar superaquecimento do motor, e o uso desse segundo sistema foi crucial para a realização da esfoliação do grafite em atmosfera de nitrogênio para funcionalização por dopagem.

Para aumento do volume do jarro, de 2 mL (J1) para 20 mL, utilizou-se como terceiro sistema de esfoliação a plataforma Ultra-Turrax Tube Drive (UTTD Workstation), da empresa alemã IKA (Figura 11),¹ um equipamento versátil com três funções: misturador por agitação, homogeneizador dispersor Ultra-Turrax® e moinho de bolas (7LAB, 2023). Utilizado aqui como moinho de bolas, os jarros de mistura (ST-20) são transformados em moinhos verticais de bolas agitadas simplesmente adicionando-se as esferas de aço que já acompanham o equipamento (5 mm), ou podem ser adquiridos com volumes de 20 ou 50 mL já com as bolas (IKA BMT-20 e BMT-50 respectivamente, com bolas de aço (S) ou vidro (G)). A plataforma IKA permite ajuste de tempo e frequência de rotação, variável entre 300 e 6000 rpm para um tempo ajustável de 1 a 59 segundos, e entre 300 e 4000 rpm para um tempo de 1 a 29 minutos.

¹ <https://www.ika.com/pt/Produtos-LabEq/Dispersadores-pg177/ULTRA-TURRAX-Tube-Drive-3646000/> Acessado em: 10 ago. 2023.

Para viabilizar a moagem à alta pressão necessária a este trabalho, foi produzida uma tampa de latão com válvula Schrader acoplada, semelhante à do jarro J1, e acoplada ao jarro original da workstation IKA, resultando no jarro de moagem J2 (Figura 11).

Figura 11. Jarro J2 com tampa projetada e produzida, equipada com válvula Schrader (esquerda) e UTTD IKA Workstation como moinho vertical de bolas adaptado de 5mm com o jarro J2 acoplado (direita).



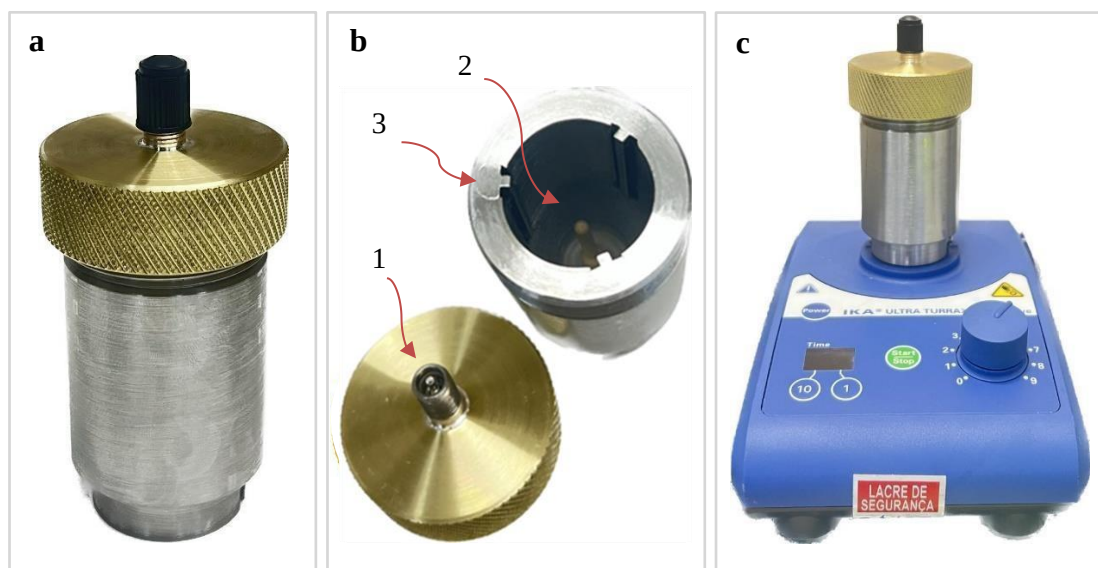
Fonte: própria.

O jarro original desse sistema é de polipropileno (PP), acoplado com vara de giro feita do polímero de alta performance poli(éter-éter-cetona) (PEEK), termoplástico de engenharia sintetizado pela primeira vez em 1977 pela ICI, que foi uma empresa química britânica (Imperial Chemical Industries) e atualmente utilizado pela empresa belga Solvay S/A para fabricar inclusive implantes para a coluna cervical. Para substituir o jarro original completo da workstation IKA por uma solução em aço inox para moagem em alta pressão de nitrogênio necessária a este trabalho, um terceiro jarro (J3) foi produzido sob encomenda na oficina mecânica do Departamento de Física da UFPE (uma unidade) com dimensões idênticas a dos jarros convencionais do equipamento: 6 cm de comprimento, diâmetro do tubo de 29 mm e volume de 20 mL (Fig. 12-a) aproveitando-se do sistema original a vara de giro feita de PEEK, fixadas com disco de PEEK+PTFE (teflon) (Fig. 12-b2).

Nas moagens, o jarro foi preenchido com esferas (19) de aço inoxidável de 5 mm. Esse novo jarro J3, também feito de aço inoxidável, possui uma válvula Schrader acoplada à tampa de latão (Fig. 12-b1), seguindo o mesmo princípio de funcionamento do J2, e no seu interior há “costelas” semelhantes às do jarro e em PP original, que fazem parte do sistema de rolamento das esferas (Fig. 12-b3). Essas “costelas” desempenham um papel importante

dentro do jarro durante o processo, e essas modificações e adaptações nos jarros viabilizam a esfoliação à alta pressão de N₂ na workstation IKA (Fig. 12-c).

Figura 12. Jarro produzido em aço inox J3 (a) com tamp a equipada com válvula Schrader (b1), interior com vara de giro em PEEK (b2), costelas (b3) e IKA Workstation com o jarro J3 acoplado (c).



Fonte: própria.

3.3 SELEÇÃO DA CULTIVAR MODELO E DAS AMOSTRAS

Os primeiros ensaios para seleção da cultivar modelo foram conduzidos utilizando sementes da marca Feltrin®.² Foram plantadas sementes de quatro diferentes espécies: morango (01), alface (02), orégano (03) e quiabo (04). O objetivo principal desses ensaios foi analisar e selecionar as amostras com base em critérios, como tempo de germinação, parâmetros de irrigação, iluminação e características variáveis, como altura da plântula e comprimento da radícula, para definição da cultivar modelo para as provas de conceito da aplicação do material gráfitico funcionalizado para entrega de nitrogênio como macronutriente modelo. Através dessa análise, procurou-se identificar a amostra de maior vitalidade e com maior potencial de desenvolvimento para o cultivo em estufa, a ser definida como cultivar modelo neste trabalho.

Após a análise dos primeiros experimentos com as amostras das espécies citadas, foi identificado que as sementes de quiabo apresentaram melhor desempenho, pela melhor adaptação ao ambiente de cultivo em laboratório, considerando os critérios de: aparecimento

² <https://www.sementesfeltrin.com.br/> Acessado em: 10 ago. 2023.

da raiz primária; evidência do hipocótilo; primordial foliar; raiz secundária, adaptação a condições térmicas e de irrigação da estufa, coloração das foliar, adaptação ao substrato utilizado, tempo de germinação e quantidade de sementes plantadas e que efetivamente germinaram.

Com o objetivo de garantir uma melhor reprodutividade dos experimentos nas estufas preparadas com automação de parâmetros como luminosidade, temperatura e irrigação, foram avaliados as diferentes cultivares de quiabo disponíveis. Dentre eles, a cultivar *santa cruz 47* foi a selecionada como modelo para este trabalho, também por ser a mais utilizada no Brasil, devido à sua ampla capacidade de adaptação e elevada produtividade (Souza, 2012; Santos, 2019).

3.3.1 Tratamento das Sementes de Quiabo

Foram utilizadas 96 sementes da cultivar modelo, a variedade *santa cruz 47*, em 12 experimentos feitos em octuplicadas, variando para cada experimento os padrões mostrados na Tabela 2. Antes dos ensaios as sementes passaram por um tratamento de desinfecção (BRASIL, 2009), que consistiu na imersão em solução de álcool 70% durante 30 segundos, seguindo da imersão em hipoclorito de sódio a 1% por 1 minuto, e dupla lavagem em água destilada (SILVA, 2019). Ao final do processo, as sementes secaram à temperatura ambiente (25 ± 2 °C).

Para promover a quebra de dormência das sementes, foi empregado o tratamento pré-germinativo adotando a técnica de termoterapia. Nesse método, as sementes foram acondicionadas em sacos de tecido vazado (filós), e imersas em água destilada a uma temperatura de 60 °C por 5 minutos (SILVA, 2019). Em seguida, as sementes foram cuidadosamente secas antes de serem submetidas ao processo de incubação. Essa abordagem permite estimular a germinação das sementes, superando a dormência e proporcionando condições favoráveis para o desenvolvimento inicial das plântulas (MARTINS, LOPES, MACEDO, 2011), garantindo condições mais favoráveis aos diversos experimentos planejados, conforme Tabela 2 a seguir.

Tabela 2. Tratamentos utilizados nas sementes para testes dos plantios da cultivar modelo em estufa, variando os parâmetros descritos no texto para os experimentos planejados em octuplicatas.

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12
GS - S/E	×	✓	×	×	×	×	×	✓	×	×	×	×
GS - C/E -MB	×	×	✓	×	×	×	×	×	✓	×	×	×
GS - C/E -IKA	×	×	×	✓	✓	✓	×	×	×	✓	✓	✓
S/QD	✓	✓	✓	✓	✓	✓	×	×	×	×	×	×
C/QD	×	×	×	×	×	×	✓	✓	✓	✓	✓	✓
N - 2 bar	×	×	×	×	✓	×	×	×	×	×	✓	×
N - 6 bar	×	×	×	×	×	✓	×	×	×	×	×	✓

Fonte: própria.

Todos os ensaios foram feitos em octuplicatas dispostas em colunas na bandeja sementeira com células contendo substratos individuais de espuma fenólica. Os ensaios de plantio T1 a T6 (destacados tons de azul na Tabela 2) utilizaram sementes que não passaram pela quebra de dormência (S/QD), enquanto que as amostras T7 a T12 (destacados tons de verde na Tabela 2) passaram pela técnica de termoterapia (60 °C por 5 min), resultando na quebra da dormência (C/QD), sendo que as amostras T1 e T7 contam apenas com a semente (bruta), e nas demais amostras T2 a T6 e T8 a T12 as sementes são submetidas a material gráfitico derivado do Grafsolo (G.S) com diferentes tratamentos, incluindo sem esfoliação (GS-S/E), com esfoliação (GS-C/E) e com esfoliação sob atmosfera nitrogenada que pode ter a variação de 2 e 6 bar de pressão do gás. Em relação ao tipo de moinho, as esfoliações com terminal MB indicam que foram processadas no *Mini-Beadbeater* e com terminal IKA indicam o processamento em moinho vertical UTTD.

Para cada conjunto de sementes submetidas ao material gráfitico, adotamos um procedimento sistemático. Inicialmente, as sementes foram pesadas e agrupadas em conjuntos de oito, cada conjunto totalizando um peso médio de 0,46 g. Com base nesse peso inicial, procedemos à determinação da quantidade adequada de material gráfitico a ser adicionado, seguindo os parâmetros estabelecidos para o uso do Grafsolo em sementes.

De acordo com as diretrizes do Sistema de Distribuição Manual, recomendado para sementes de formato redondo e pequeno (NACIONAL DE GRAFITE, 2012), a proporção ideal é de 1 g de material gráfitico para cada 1000 g (1 kg) de sementes. Portanto, com base nesse critério, realizamos o cálculo para determinar a quantidade necessária de material gráfitico para revestir 0,46 g de sementes, o que resultou em 0,00046 g (ou 0,46 mg).

Em seguida, tanto o material gráfico quanto as sementes foram cuidadosamente introduzidos em um tubo Falcon, e procedemos à incorporação manual, movendo o tubo de maneira precisa para garantir a incorporação do pó nas sementes.

Para verificação do efeito dos tratamentos, foram realizados ensaios de germinação, considerando o número de plântulas normais aos 4 dias (primeira contagem de germinação) e 21 dias após o teste, conforme as diretrizes condicionais pelas Normas de Análise de Sementes (BRASIL, 2009). Além disso, como parte da análise quimiométrica, foi calculado o Índice de Velocidade de Germinação (IVG), conforme a fórmula proposta por Maguire (1962). Os cálculos foram realizados simultaneamente ao teste de germinação, em que durante o experimento, as sementes eram observadas diariamente para verificar a protrusão da raiz primária com 2 mm de comprimento.

3.4 CULTIVO INDOOR

O cultivo Indoor do quiabo vem recebendo cada vez mais notoriedade devido à busca por um controle mais preciso das condições de crescimento. Em espaços fechados, fatores como luz, temperatura, umidade e nutrição podem ser otimizados para criar um ambiente ideal para o crescimento saudável das mudas. Para isso, foi montado um ambiente com a instalação de aparelhos automatizados, bem como, substratos específicos que viabilizem o cultivo.

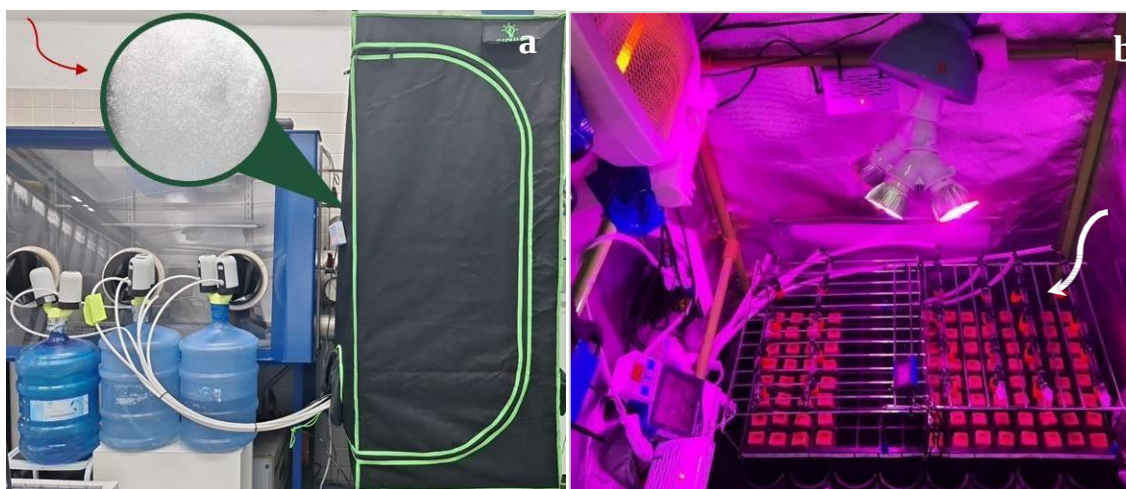
3.4.1 Estufa e Substratos de Cultivo

O sistema de plantio contou com a utilização de Estufa para Cultivo Indoor modelo Grow Up, com dimensões de 60x60x140 cm (Figura 13-a), instalada no Laboratório LandFoton François Auzel do DQF/CCEN-UFPE. Essa estufa possui uma estrutura metálica que garante estabilidade e durabilidade ao sistema. Seu tecido é feito de poliéster 600D com revestimento em Mylar, proporcionando uma excelente reflexão interna de luz para maximizar a absorção de energia pelas plantas. Além disso, a estufa possui um revestimento externo resistente em poliéster preto, para absorção de calor e protegendo-a de danos externos.

Para o cultivo das mudas, foram utilizados três tipos diferentes de substratos. O primeiro consistiu em uma bandeja sementeira com tubetes soltos com terra orgânica adquirida em feira de orgânicos do MST, utilizado inicialmente para seleção da cultivar modelo. O segundo, utilizou-se uma bandeja sementeira com células fixas. Por fim, empregou-se o uso de espumas fenólicas nas células da bandeja (Figura 13-b). A variedade de

substratos foi empregada para testar diferentes abordagens e avaliar qual seria mais adequada para o desenvolvimento saudável das mudas nos diversos experimentos aqui planejados.

Figura 13. Sistema de cultivo Indoor com automação (a) destaque à esquerda para o sistema de irrigação por bombas, e à direita (b) para a bandeja sementeira com substratos de espuma fenólica nas células fixas, com iluminação acionada pelo horário do nascer do sol e aquecimento acionado por sensor.



Fonte: própria.

A bandeja sementeira com tubetes soltos utilizada no processo de cultivo das mudas apresenta um comprimento de 58 cm, largura de 41 cm e profundidade de 16 cm, com capacidade para acomodar até 54 tubetes cônicos com boca de 6,5 cm de abertura, fundo de 1,8 cm e altura de 16 cm, com volume de 290 cm³. Essas características dimensionais são especialmente projetadas para fornecer o espaço necessário para o crescimento adequado das mudas, permitindo que suas raízes se desenvolvam livremente dentro dos tubetes soltos. Esse substrato foi utilizado para os primeiros ensaios de cultivo, em particular para a seleção da cultivar modelo.

A bandeja sementeira com 128 células fixas foi a segunda opção utilizada no cultivo das mudas, para experimentos depois da seleção do quiabeiro como cultivar modelo, e apresenta células com um formato trapezoidal com guia radicular. Cada célula possui uma altura de 43,5 mm, uma boca de 31 x 31 mm, um fundo com 7 mm e um volume de 18 cm³. Essa configuração trapezoidal das células na bandeja oferece vantagens adicionais, como um melhor fluxo de ar e uma distribuição mais uniforme de água e nutrientes entre as mudas.

Preenchendo as células fixas, utilizou-se espuma fenólica como substrato no cultivo do quiabeiro. Adquiridas em placas de 345 células destacáveis, possui dimensões individuais de 20x20x30 mm, com furo compatível com a acomodação da semente do quiabeiro. Essa espuma é feita à base de resina fenólica, sendo um substrato agrícola poroso e inerte para

germinação de mudas, não interferindo na nutrição da planta (Neto *et al.*, 2010). A furação específica é empregada como uma célula, servindo como um compartimento individual para o plantio de uma muda.

A espuma também proporciona boa sustentação para as mudas, além de ter alta capacidade de retenção de água e boa aeração, evitando problemas de degradação radicular. Ela apresenta também a isenção de patógenos e pragas, facilidade de manuseio e aderência das raízes em caso de posterior transplante. Contudo, para a utilização desse material é recomendado que seja realizada uma lavagem prévia das placas visando eliminar os resíduos ácidos decorrente do processo de fabricação, caso contrário, esses resíduos podem prejudicar a germinação, emergência e crescimento das mudas (Paulus *et al.*, 2005; Neto *et al.*, 2010).

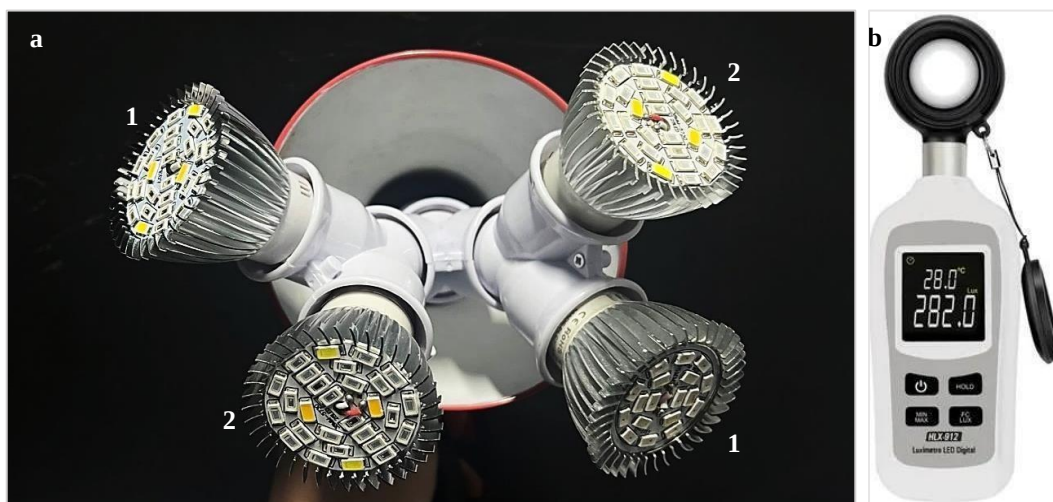
3.4.2 Sistema de Iluminação

No cultivo Indoor, também conhecido como *Home Growing* (cultivo doméstico), é empregado o uso de luzes e temperaturas reguladas para criar um ambiente ideal que favoreça o desenvolvimento adequado das culturas. Para isso foram empregadas duas lâmpadas de LED E14 com espectro de emissão com bandas espectrais centradas no vermelho e azul, regiões de absorção da clorofila-A (Fig. 14a-1), sendo especialmente projetadas para atender às necessidades das plantas durante o processo de fotossíntese após surgimento dos primeiros cloroplastos.

Ainda nesse sistema de iluminação projetado e instalado na estufa, duas lâmpadas LED Grow 28w-E27 *Full Spectrum* também foram incluídas (Fig. 14a-2). Estas últimas, além de possuírem espectros de emissão nas regiões de absorção da clorofila-A, nas regiões do vermelho e azul, também apresentam LEDs com emissão na região do ultravioleta, para evitar proliferação de bactérias e fungos, LEDs no infravermelho e LEDs RGB simulando a luz branca, para compensação espectral em relação ao espectro solar. Um luxímetro LED HLX-912 21N223 Hikari (Fig. 14b). foi utilizado para ajuste da distância entre o sistema de iluminação e a bandeja sementeira, monitorando-se em Lux (lx) a iluminância, ou seja, a densidade de intensidade luminosa sobre a bandeja sementeira.

O sistema de iluminação para o Cultivo Indoor conta com uma programação dessas quatro lâmpadas LEDs, simulando o ciclo natural de iluminação do dia. Diante disso, neste período a luz artificial é programada para acender às 5h30 da manhã e apagar às 17h30 da tarde. Essa configuração permite que as mudas recebam a quantidade de luz suficiente durante o cultivo, respeitando o ciclo circadiano da cultivar.

Figura 14. Sistema de iluminação (a) com duas lâmpadas LED E14 (1) e duas lâmpadas LED Grow 28w-E27 Full Spectrum (2) e Luxímetro digital (b) utilizado para monitoramento da iluminância sobre a bandeja sementeira.



Fonte: própria.

A iluminância sobre a bandeja sementeira foi monitorada pelo luxímetro digital mostrado na Figura 14b, regulando-se o fluxo luminoso por unidade de área da superfície da bandeja sementeira em lux (lx), ou seja, quantos lúmens (lm) incidem por metro quadrado de área iluminada ($lx=lm/m^2$). Assim, os parâmetros de iluminação para o cultivo de quiabo na estufa foram verificados e adequados através de regulação de distância entre a fonte luminosa e a bandeja sementeira, estabelecendo-se uma faixa ótima para esta cultivar entre 8000 e 12000 lux, conforme recomendação da literatura para o período de germinação dessas sementes.

3.4.3 Parâmetros de cultivo

Para avaliação dos parâmetros de cultivo indoor da cultivar modelo, foi providenciada a automação do sistema indoor da estufa instalada no laboratório LandFoton François Auzel, onde os trabalhos foram desenvolvidos.

Os ensaios planejados com o quiabeiro como cultivar modelo foram estabelecidas condições adequadas a cada etapa, e antes do uso de substrato fenólico em bandeja sementeira com células fixas, utilizou-se bandejas com tubetes soltos, em que o solo fértil, drenado e rico em matéria orgânica, foi obtido em feira de orgânicos do MST, instalada no Campus da UFPE. No caso dos tubetes soltos, o plantio foi realizado com as sementes sendo inseridas manualmente, diretamente no solo. Para cada amostra, foram feitas aberturas com aproximadamente 2 a 3 cm de diâmetro e profundidade respectivamente, permitindo a semeadura de 4 sementes por cova.

Para o controle de variáveis do cultivo do quiabeiro com base nas condições desejadas, foi empregado o uso do medidor analógico multifuncional da marca LUMEM, com três sensores distintos, para monitoramento em tempo real de luminosidade, pH e umidade do solo através de duas sondas na forma de hastes metálicas, que são inseridas no solo como eletrodos, para a medição da concentração de íons H^+ , fornecendo assim uma indicação em tempo real acidez ou alcalinidade. Para obter condições ideais para o crescimento do quiabeiro, é recomendado um pH do solo entre 6,5 e 7,0 (MORAES et al., 2018).

Conforme as sondas são implantadas no solo, o sensor de umidade também é ativado, permitindo a medição da quantidade de água presente na profundidade em que foi inserido. A partir deste, é possível monitorar a irrigação, evitando tanto o excesso quanto o estresse hídrico. O sensor analógico de luminosidade integrado fornece informações relevantes para o posicionamento adequado das plantas. No entanto, devido ao uso de um luxímetro digital independente, o sensor de luminosidade é utilizado de forma secundária e complementar.

Para monitoramento de temperatura, foi utilizado um sensor duplo, com termopar e higrômetro digital, e as informações sobre as condições internas da estufa são fornecidas em tempo real, essencial para a análise dos parâmetros ideais para o manejo adequado das mudas. A faixa de temperatura ideal para o cultivo do quiabeiro varia geralmente entre 22 e 25 °C.

Para manter o controle dos parâmetros térmicos dentro da estufa, foram testados dois sistemas distintos. Um deles utilizou uma lâmpada Infravermelho Philips de 150 W comumente empregada em fisioterapias, mas acoplada a um sensor de temperatura e um relé para seu chaveamento automático, com faixas de temperatura digitalmente estabelecidas para a mesma ligar de desligar em intervalo de temperatura ideal para a cultivar modelo. O outro sistema testado consistia em um aquecedor de quartzo (AQ-01|AQ-02). Ambos foram programados para ligar quando a temperatura atingisse 23 °C e desligar quando alcançasse 26 °C. Após avaliação, constatou-se que o aquecedor de quartzo apresentou maior eficiência no controle de temperatura, sendo, portanto, a opção escolhida para os experimentos envolvendo cultivo na estufa.

Por fim, para monitorar os aparelhos e o cultivo das amostras dentro da estufa, foi instalada uma lâmpada acionada remotamente com câmera 180° e conexão Wi-Fi, com aplicativo próprio para inspeção remota dos cultivos por meio de smartphone.

3.4.4 Sistema de Irrigação

Nos ensaios realizados, foram adotadas tanto uma abordagem manual quanto automática para o sistema de irrigação. Na abordagem manual, foi utilizada uma seringa para

administrar diariamente um volume de 10 a 12 mL de água mineral em cada muda. Por outro lado, para a irrigação automática (Figura 15), foram empregados dois sistemas diferentes. O primeiro sistema adotado consistiu no controle de irrigação *Rainpoint* Wi-Fi, que possui um conjunto de irrigação remota por gotejamento ou aspersão com controle via aplicativo. Nesse caso, foi programado o modo de tempo ajustável para uma duração que rega de 6 segundos, com frequência a cada 24 horas. Neste modo automático, também resultava num volume de irrigação de 10 a 12 mL diários.

Quanto aos métodos de irrigação, foram utilizados conforme apropriado para cada substrato. O método por gotejamento, como o próprio nome sugere, utiliza um sistema de gotejadores para depositar a água de forma constante, lenta e com baixa pressão no solo onde as plantas são cultivadas. Esse método foi utilizado nas células que continham areia. Por sua vez, o sistema de microaspersão apresenta uma vazão maior do que o de gotejamento, simulando uma espécie de chuva artificial, de forma mais localizada e por zonas, sendo utilizado nos experimentos programados com as células que continham espuma fenólica como substrato (Figura 15).

Figura 15. Árvore do sistema de irrigação, com destaque para os diversos bicos aspersores (em cor laranja) sobre as células fixas. Em primeiro plano, os tubetes soltos inicialmente utilizados.



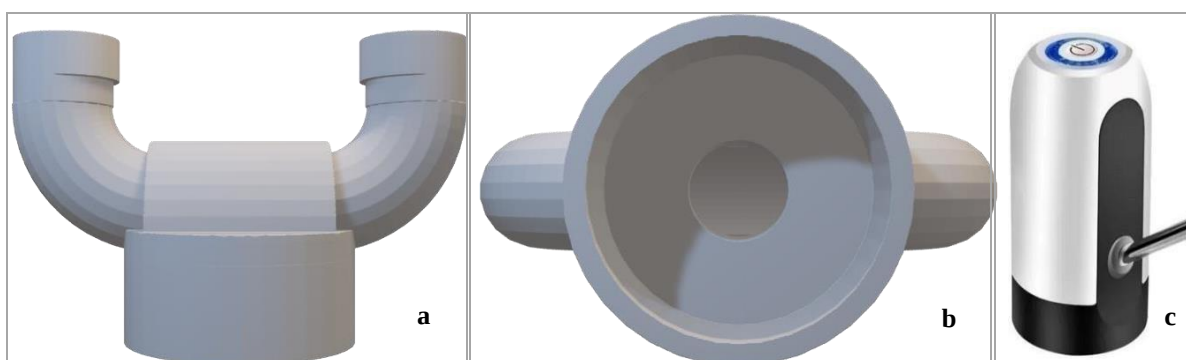
Fonte: própria.

O segundo sistema adotado partiu de uma aprimoração do primeiro, pelo fato que a bomba de água do *Rainpoint* não possuía potência suficiente para bombear água para todos os bicos aspersores conectados aos circuitos necessários para os diversos experimentos programados na tabela 2. Como solução, foram acopladas bombas elétricas de galão de 20 L de água mineral, cada uma delas destinada a um circuito contendo 4 aspersores. Considerando

que o sistema criado conta com 6 circuitos de irrigação, foram necessárias 6 bombas de água. Para otimizar armazenamento de água em 3 galões de 20 L, foram projetados duplicadores de gargalo e produzidos (3) em impressora 3D. Essas melhorias garantiram um fornecimento adequado de água para cada circuito e permitiram um melhor controle e distribuição da irrigação, a partir de seis bombas acopladas a três galões de 20L, cada bomba acionando 4 aspersores, para simulação controlada de chuva.

Os suportes duplicadores de gargalo foram criados usando o software de modelagem 3D *Autodesk Meshmixer*, com um diâmetro de base compatível com os gargalos de galões de água de 20 L, e diâmetros de saída compatíveis com o encaixe das bombas elétricas. Para a impressão, o arquivo de estereolitografia criado foi fatiado para impressão camada por camada em uma impressora 3D Photon S, utilizando-se uma resina fotopolimerizável. Após a conclusão da impressão, os suportes passaram por um processo de pós-impressão (*Anycubic wash and cure*), que consiste na lavagem das peças utilizando álcool isopropílico para remoção de resíduos de resina não polimerizada, seguido de processo de cura final por LEDS de 405 nm e 365 nm. Esses passos garantiram a eliminação de emissão posterior de compostos orgânicos voláteis, a qualidade e a resistência necessárias aos suportes, preparando-os para serem utilizados como suporte de duas bombas por container de água no sistema de irrigação.

Figura 16. Imagens obtidas a partir do arquivo de estereolitografia (STL) do duplicador de gargalo para suporte duplo de bombas, visto de frente (a) e de baixo (b) e bomba elétrica (c) usada para irrigação (seis bombas em três garrações de 20L).



Fonte: própria.

Nos experimentos a automação para a irrigação foi mantida no segundo sistema, com o modo de tempo estabelecido em uma duração de rega de 6 segundos, ocorrendo a cada 24 horas. O volume de irrigação variou entre 12 e 15 mL. Para verificação da qualidade da água utilizada na irrigação, um medidor de teste combinado de multiparâmetros (*water quality*

tester - JQ006) permite verificar diversos aspectos fundamentais, tais como o pH da água, salinidade, temperatura, valor do TDS (total de sais dissolvidos), dentre outros.

3.4.5 Sistema Antifungo e Controle de Fluxo de Ar

Com o objetivo de prevenir o desenvolvimento de fungos indesejados na estufa e garantir a proteção da cultura do quiabo contra contaminações, foi implementado um sistema antimoho. Para essa finalidade, foram utilizados quatro dispositivos da marca Bye Mofo. Esses dispositivos possuem a capacidade de eliminar ácaros e prevenir a formação de mofo, bolor e outros fungos com esporos eventualmente presentes na estufa, através da circulação de ar por convecção entre cerâmicas aquecidas eletricamente, com eficácia verificada no laboratório.

Para garantir um controle eficiente do fluxo de ar na estufa e otimizar o desempenho do sistema antimoho, foi instalado um Exaustor para Cultivo indoor Profan TT Extractor da marca Garden High PRO de 33 W. Esse exaustor de usa filtro de carvão ativado DNA420 com vazão de 215 m³/h, e desempenha um papel fundamental na circulação do ar, ajudando a regular a temperatura e a umidade dentro da estufa. Além disso, ele também é responsável por forçar a passagem do ar pelos filtros do sistema antimoho, maximizando a eficácia na eliminação de mofo, bolor, ácaros e outros fungos prejudiciais à cultura do quiabo.

A combinação do exaustor com o sistema antimoho fortalece as medidas de controle preventivo, assegurando um ambiente propício para o cultivo e minimizando a ocorrência de infestações fúngicas que pudessem interferir nos experimentos.

3.5 SISTEMA DE INJEÇÃO DE GÁS NITROGÊNIO

O medidor digital com pistola de enchimento é uma ferramenta utilizada para medir a pressão dos pneus, bem como inflar ou esvaziar os pneus de veículos. Ele foi adaptado para funcionar como um sistema de injeção de gás nitrogênio nos jarros dos moinhos de bolas (Fig. 17-a), com pressão controlada por regulador (Fig. 17-b). Para isso, uma mangueira de entrada foi conectada à saída do regulador de pressão acoplado a um cilindro de Nitrogênio 4.5 na casa de Gases do dQF, e uma mangueira de saída foi conectada à válvula Schrader do jarro de moagem projetado. Essa modificação permitiu a injeção precisa do gás nitrogênio no jarro de moagem, com vistas à nitrogenação do material durante o processo de esfoliação do grafite.

Figura 17. Sistema de injeção de gás nitrogênio no jarro de moagem (a) e regulador de pressão (b).



Fonte: própria.

Adaptou-se ao medidor digital um sistema de engate rápido, o que garante a prevenção de perda de gás e vazamentos durante o processo de injeção. Além disso, possui uma ampla faixa de medição, de 0-220 psi ou 0-16 bar, permitindo uma avaliação precisa da pressão. Com o botão de sangramento integrado, é possível ajustar a pressão do ar injetado no jarro. Adaptado a um tripé para ajuste de altura em relação aos jarros de moagem, possui design do tipo gatilho com aderência de pistola, que proporciona uma manipulação fácil, tornando a ferramenta simples de manusear.

3.6 ESFOLIAÇÃO MECANOQUÍMICA

O processo de esfoliação mecanoquímica, bem como todos os procedimentos descritos neste trabalho, ocorreram no laboratório LandFoton François Auzel, do Departamento de Química da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

Para determinar a quantidade de massa a ser adicionada, bem como o número de esferas, seguimos uma proporção com base no tamanho do recipiente mencionado no artigo de referência de Jean e colaboradores (2014). No referido estudo, foi utilizado um jarro de 500 ml, com esferas de 500 g e 5 g de grafite. Em nosso experimento, optamos por jarros de 2 ml e 10 ml, esferas com pesos de 2 g e 3 g, e utilizamos quantidades de material grafítico entre 80 mg e 200 mg, conforme apropriado.

A alteração desses parâmetros representou um ponto distintivo em relação ao artigo de referência, visando reduzir o tempo de moagem através do aumento da frequência em rotações por minuto (rpm).

A vista disso, para os experimentos foram preparadas quatro conjuntos de amostras do material Grafsolo, utilizando três métodos de processamento. No primeiro conjunto, empregou-se o jarro J1 para esfoliação no *Mini-Beadbeater*, usando 80 mg de grafite, com esferas de 3mm de aço inoxidável. No segundo experimento foi utilizado o jarro J1 para a esfoliação e nitrogenação por agitação vórtex, também com 80 mg de grafite e esferas de 3mm. Nos outros dois conjuntos de amostras, empregou-se o jarro J2 e o moinho Ultra Turrax Tube Drive, utilizando 200 mg de grafite em cada caso, com esferas de 5 mm.

No primeiro ensaio realizado no *Mini-Beadbeater*, o Grafsolo foi processado individualmente, com uma duração de moagem de 5 minutos por ciclo. Foram realizados 116 ciclos, totalizando um tempo de moagem de 9 horas e 36 minutos. A rotação utilizada foi de 2500 rpm. Esses parâmetros foram extrapolados a partir dos parâmetros utilizados em moinhos de menor rotação em artigo que faz a fixação direta de nitrogênio nas bordas de nanoplaquetas de grafeno para uso como eletrocatalisadores para conversão de energia (Jeon *et al.*, 2013).

No primeiro ensaio conduzido no Ultra Turrax Tube Drive, novamente o Grafsolo foi processado isoladamente, com um tempo de moagem de 29 minutos por ciclo. Foram realizados 20 ciclos, totalizando um tempo de moagem de 9 horas e 16 minutos. A velocidade rotacional utilizada foi de 2600 rpm.

No terceiro ensaio, iniciou-se o processo com controle de pressão de nitrogênio para funcionalização do grafeno durante o processo de exfoliação do material gráfitico. Manteve-se o uso do moinho UTTD IKA, com os parâmetros de tempo e velocidade rotacional do segundo ensaio, mas o processamento da amostra de Grafsolo ocorreu no vaso J2 sob uma atmosfera de nitrogênio, nesta fase sob uma pressão de 2 bar. Para isso, o gás nitrogênio foi introduzido e o jarro selado nesta pressão, utilizando-se o sistema da válvula Schrader, conectado à tampa, conforme mostrado na Figura 17.

No quarto ensaio, agora em alta pressão de N₂, o jarro J1 foi acoplado ao dispositivo adaptado a partir de um agitador tipo vórtex. Nesse caso, foram realizados 5 ciclos de esfoliação, com cada ciclo durando 8 minutos e 36 segundos, a uma rotação de 2880 rpm. Novamente, a preparação da amostra de Grafsolo ocorreu sob uma atmosfera de nitrogênio, mas agora com uma pressão de 6 bar. O gás nitrogênio foi introduzido e selado na amostra utilizando o sistema da válvula Schrader conectada à tampa projetada.

Para minimizar possíveis contaminações metálicas causadas pelo atrito das esferas, estas foram preparadas através de processo em que foram revestidas com Grafsolo. Nesse processo, as esferas junto do grafite foram submetidas à agitação em cada equipamento da

respectiva esfoliação prévia por 5 minutos, separando-se em seguida as esferas revestidas para uso.

Outros efeitos exclusivos de uma abordagem mecanoquímica também devem ser levados em consideração. Por exemplo, a temperatura dentro do jarro pode aumentar durante a moagem. Por essa razão, a temperatura do jarro de moagem foi monitorada, sendo verificada a cada finalização de ciclo. Além disso, a moagem pode levar à deformação e perda de lapidação de cristalitos, bem como à agregação de partículas. Portanto, é essencial realizar caracterizações para verificar a qualidade do material obtido.

3.7 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.7.1 Análises Termogravimétrica (TGA) e Térmica Diferencial (DTA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma das técnicas analíticas mais importantes usadas para determinar a quantidade de grupos funcionais ligados à superfície do grafeno (Farivar *et al.*, 2021a; Farivar *et al.*, 2021b). A principal função do TGA é monitorar a estabilidade térmica de um material registrando a mudança de massa da amostra em função do aumento da temperatura.

Experimentos de TGA podem ser realizados em vários ambientes. Uma atmosfera inerte (nitrogênio ou argônio) é escolhida para medir a quantidade de porções orgânicas ligadas à superfície do grafeno. O grafeno é termicamente estável quando aquecido a 900 °C em uma atmosfera inerte, e qualquer perda de peso antes dessa temperatura corresponde, portanto, à funcionalização orgânica ligada ao material (Lippert *et al.*, 2013; Farivar *et al.*, 2021a).

Para a análise térmica diferencial (DTA) as mudanças físicas ou químicas de uma determinada substância são medidas em função de uma variação controlada de temperatura, a partir da variação da diferença de temperatura (ΔT) em relação a um padrão termicamente inerte.

Para a análise de TGA foi utilizada uma massa de aproximadamente 10 mg de amostra, na faixa de temperatura de 25-900°C com taxa de aquecimento de 20 °C/min, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50mL/min. Além das amostras derivadas do GS, seu principal componente, o grafite em pó (20 μ m), também foi caracterizado, como referência de material grafitico puro, não funcionalizado.

Os gráficos de TGA e sua derivada (DTG) têm sido utilizados para analisar impurezas presentes no grafeno e seus derivados. Neste estudo, utilizaremos o parâmetro térmico

chamado de “temperatura da taxa máxima de mudança de massa” ($T_{\max}$), usado por Farivar e colaboradores (2021a), que é obtido a partir de ajuste das curvas de TGA-DTG. O $T_{\max}$ da etapa final de perda de massa, relacionado à combustão do carbono, é determinado ao identificarmos a posição do pico máximo na região negativa da curva DTG.

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas no laboratório do Grupo (LandFoton François Auzel/DQF-UFPE), utilizando-se um equipamento TGA-50H da Shimadzu.

3.7.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

A espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, acoplado com acessório de reflectância total atenuada (FTIR-ATR) é uma técnica usada para investigar os grupos funcionais presentes nas amostras. Quando combinado com o DRIFT (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform*) e com uma matriz de brometo de potássio (KBr), é possível realizar caracterizações de amostras mais escuras, como é o caso do grafite e do grafeno (Yu *et al.*, 2022).

O KBr devidamente seco é escolhido como matriz por ser transparente na região do infravermelho, não possuindo, portanto, absorção significativa de radiação nesta região espectral, ou seja, permite que a radiação infravermelha seja transmitida eficientemente através da matriz contendo a amostra dispersa em concentração adequada (Leite, 2008). Isso resulta em espectros de infravermelho mais limpos e nítidos, permitindo uma análise mais precisa e confiável das ligações químicas e grupos funcionais presentes no material analisado.

Em amostras de grafite puro, geralmente não são observados picos significativos que correspondam a algum grupo funcional específico, exceto por algumas bandas fracas que podem surgir devido à adsorção de moléculas de água (Jehad; Kocabas; Yurddaskal, 2020). No entanto, quando se trata de grafite esfoliado e folhas de grafeno sintetizadas, é possível que outros picos apareçam devido à intercalação de outras moléculas presentes. Essas variações podem fornecer informações cruciais sobre a estrutura química e a natureza das amostras.

As amostras de carbono (grafite e grafeno) passaram por análise utilizando um espectrômetro FTIR modelo Alfa II da BRUKER, em modo de reflectância difusa (DRIFT). Os espectros foram registrados na faixa de 500 a 4000 cm^{-1} no modo de transmitância com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. Para a preparação das amostras, procedeu-se com uma diluição de 2,0 mg das amostras com 150 mg de KBr.

3.7.3 Espectrometria de Reflectância

Para caracterização espectral das lâmpadas LED utilizadas no cultivo indoor do quiabeiro, foi utilizado o espectrômetro Ocean Optics USB4000 com fibra óptica QP600-2-UV/VIS. A disposição das lâmpadas LED foi configurada para garantir que a distância entre as lâmpadas e a bandeja de sementeira fosse a mesma. Desta forma, o espectrômetro coleta dados espectrais da luz emitida pelas lâmpadas LED e analisa a intensidade da luz em diferentes comprimentos de onda. Essas informações são essenciais para a caracterização da composição espectral da luz emitida pelas lâmpadas.

3.7.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitem analisar a granulometria e topografia das amostras. O tamanho lateral e a morfologia das amostras (grafite e grafeno) foram determinados usando MEV a uma tensão operacional de 10–30 kV. Para imagens de MEV, as amostras foram dispersas água por sonicação e gotejadas sobre em uma fita de carbono, seguidas por metalização, que consistiu no revestimento da amostra com 10 nm de Au. As análises foram realizadas pelo microscópio Mira3 LMH Tescan, do Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais (PGMtr) da UFPE.

3.7.5 Caracterização por DRX

A Difração de Raios-X (DRX) é uma técnica poderosa de análise de materiais que se baseia na interação dos raios-X com a estrutura cristalina de sólidos. Quando os raios-X incidem em um material, eles são difratados pelos átomos na estrutura cristalina, resultando em um padrão de difração característico de picos que pode ser capturado e analisado. A distância entre os picos e sua intensidade fornecem informações valiosas sobre a organização atômica, espaçamento interplanar e orientação dos cristais no material.

Quando se trata de grafeno, a DRX desempenha um papel crucial na caracterização desse material bidimensional. A técnica permite determinar a estrutura hexagonal do grafeno, incluindo o espaçamento interplanar entre os átomos de carbono, que é tipicamente em torno de 0,142 nanômetros. Além disso, a DRX ajuda a identificar a orientação atômica do grafeno e a revelar qualquer defeito ou desordem na estrutura.

Foram preparadas quatro amostras distintas para análise, a saber: Grafsolo (1 mg), Grafsolo esfoliado pelo moinho IKA, Grafsolo esfoliado e sob atmosfera de nitrogênio a 2 bar (1 mg) e a 6 bar (1 mg).

Cada uma das amostras foi submetida a um processo de banho ultrassônico para a preparação. Esta etapa teve como objetivo garantir uma dispersão adequada das partículas, assegurando que as amostras estivessem devidamente homogeneizadas e prontas para as análises posteriores.

3.7.6 Metodologia computacional

Na metodologia deste estudo, em colaboração com o grupo de pesquisa do Professor Antônio Carlos Pavão Pavão (DQF/UFPE), a análise da reação envolvendo o cluster de grafeno e nitrogênio molecular foi realizada por meio de cálculos computacionais das energias termodinâmicas. Além disso, as simulações moleculares foram conduzidas para estudar a interação do N₂ com o grafeno.

Essas simulações moleculares envolveram o Estudo Computacional da interação do N₂ com o grafeno, utilizando o software Gaussian09 e o método DFT/B3LYP com bases 6-311. O objetivo principal dessas simulações era avaliar como o nitrogênio molecular interage com o grafeno em termos de energias termodinâmicas, e como isso se relaciona à natureza exotérmica ou endotérmica da reação.

As entalpias e entropias dos produtos e reagentes foram analisadas no contexto dessas simulações, contribuindo para a compreensão do comportamento termodinâmico da reação. As informações obtidas a partir desses cálculos e simulações são essenciais para a interpretação e análise dos resultados, bem como para orientar as decisões subsequentes no processo de pesquisa.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CULTIVO INDOOR

O ponto de partida para o cultivo indoor envolveu a seleção cuidadosa das amostras. Para escolher o modelo amostral ideal, aplicamos critérios que abarcaram o tempo de germinação, parâmetros de iluminação, irrigação e características variáveis, conforme evidenciado nas Tabelas 3 e 4. Importante salientar que os parâmetros de iluminação e irrigação permaneceram consistentes em todas as quatro amostras.

No que tange ao tempo de germinação, procedemos à comparação das condições de germinação em ambiente natural e no interior da estufa para o cultivo indoor. Notavelmente, a

amostra 01, representando os morangos, não teve êxito em seu desenvolvimento, com as 10 sementes plantadas não apresentando sinais de crescimento, configurando-se como uma exceção em relação às demais amostras.

No contexto das amostras de alface (02), compostas também por 10 sementes, notamos que, embora tenham germinado no prazo previsto, seu crescimento foi mais lento quando comparado às amostras de orégano e quiabo. Neste grupo, 8 das 10 sementes germinaram com sucesso.

As amostras de orégano (03), por sua vez, destacaram-se com um tempo de germinação um dia mais curto em relação às de alface, além de alcançarem uma notável taxa de germinação, com 9 das 10 sementes germinando conforme o planejado.

Já os ensaios com o quiabo (04) surpreenderam com um tempo de germinação reduzido de apenas 8 dias, o menor entre todas as amostras testadas. Adicionalmente, apresentou uma eficiência notável, com todas as 10 sementes germinadas.

Em relação às condições de irrigação e iluminação, é importante observar que as três amostras, com exceção do morango, demonstraram sinais de adaptação satisfatórios ao ambiente da estufa. Isso sugere que, nestes parâmetros prévios, as condições fornecidas foram adequadas para o desenvolvimento das amostras de alface, orégano e quiabo.

Tabela 3. Tempo de Germinação, Parâmetros de Iluminação e Irrigação.

	Tempo de germinação		Irrigação	Iluminação
	Condições normais	Cultivo Indoor		
Morango	7 – 14 dias	Não germinou	12 mL	8000 e 12000 lux
Alface	5 – 10 dias	10 dias	12 mL	8000 e 12000 lux
Orégano	7 – 14 dias	9 dias	12 mL	8000 e 12000 lux
Quiabo	7 – 14 dias	8 dias	12 mL	8000 e 12000 lux

Fonte: própria.

Tabela 4. Características Variáveis das Amostra.

Características variáveis				
	Raiz primária	Hipocótilo	Primordial foliar	Raiz secundária
Morango	Não germinou	Não germinou	Não germinou	Não germinou
Alface	7º dia	10º dia	14º dia	15º dia
Orégano	6º dia	9º dia	14º dia	17º dia
Quiabo	8º dia	8º dia	9º dia	10º dia

Fonte: própria.

Ainda na etapa de germinação, continuamos a analisar as características variáveis, e nesse contexto, observamos que as sementes de quiabo se destacaram por seu desempenho superior e adaptação mais eficaz ao ambiente de cultivo em laboratório. Considerando critérios como o aparecimento da raiz primária, evidência do hipocótilo, surgimento da folha primordial e raiz secundária, o quiabeiro demonstrou uma resposta notavelmente melhor em relação ao tempo de desenvolvimento dessas fases.

Além disso, é relevante ressaltar que a altura da plântula (9 – 15 cm) e o comprimento da radícula (3- 6 cm) apresentados pelo quiabeiro durante seu desenvolvimento, demonstraram ser mais apropriados para as aplicações pretendidas para esta pesquisa.

4.1.1 Ensaios secundários com o quiabeiro

Nos primeiros ensaios realizados para o cultivo do quiabo *santa cruz 47*, buscando as condições ideais, foi escolhida a bandeja sementeira com tubetes soltos como método inicial de plantio (Figura 18). No entanto, essa abordagem foi rapidamente descartada devido às condições adversas observadas durante os ensaios. Problemas como a necessidade frequente de reposição do grande volume de solo usado como substrato das amostras impactou negativamente o desenvolvimento do número necessário de experimentos com plantio das mudas em função de muitos parâmetros, já que o substrato precisa ser substituído a cada ensaio.

Figura 18. Ensaios realizados com a bandeja sementeira com tubetes soltos com solo.



Fonte: própria.

Diante dessas adversidades, uma nova abordagem foi adotada nos ensaios subsequentes. Optou-se pelo uso de bandejas sementeiras com células fixas e em formato

trapezoidal de menor volume, passando de tubetes soltos de 290 cm³ para células fixas 18 cm³, com um substrato diferente: espumas fenólicas, em cubos independentes. Essa combinação tornaram os experimentos mais versáteis, e com resultados mais favoráveis ao cultivo do quiabo *santa cruz*.

Destacando a eficácia da espuma fenólica como substrato, observou-se que ela proporcionou um ambiente propício ao crescimento das mudas. Sua capacidade de retenção de água foi um fator essencial para a manutenção da umidade necessária, enquanto a boa aeração evitou problemas relacionados à degradação radicular. Além disso, a espuma fenólica demonstrou fornecer um excelente suporte estrutural para as mudas, contribuindo para um desenvolvimento saudável das plantas ao longo dos ensaios (Figura 19).

Figura 19. Primeiros ensaios de espuma fenólica com quiabo santa cruz 47.



Fonte: própria.

4.1.2 Avaliação do sistema sob situações adversas

No decorrer de um dos ensaios realizados para o cultivo do quiabeiro, foram observadas evidências de contaminação nas amostras analisadas (Figura 20). É reconhecido que essa cultura de hortaliça é suscetível a ataques de pragas e doenças, especialmente quando cultivada em ambientes com alta umidade (Fischer *et al.*, 2014). Entre as enfermidades mais comumente encontradas, destacam-se aquelas causadas por fungos.

Uma análise macroscópica realizada por uma especialista parceira do grupo de pesquisas do laboratório Landfoton, revelou que as amostras foram afetadas pelo fungo *Sclerotinia sclerotiorum* (Lib.) de Bary, conhecido como Mofo Branco. Esse patógeno possui uma ampla gama de hospedeiros, incluindo o quiabeiro (Boland; HAL, 1994), podendo afetar toda a planta, resultando em lesões necróticas e apodrecimento do tecido vegetal.

Figura 20. Ensaios realizados com a bandeja sementeira com tubetes soltos com solo.



Fonte: própria.

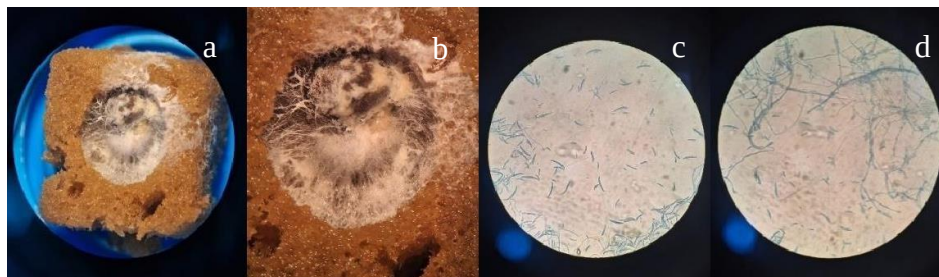
A ocorrência do mofo branco no cultivo de quiabeiro foi favorecida por condições climáticas mais baixas, com temperaturas em torno de 20 °C, e alta umidade devido à temporada chuvosa. Durante o período desse ensaio, ainda não havia sido instalado o sistema de regulação de temperatura com lâmpada infravermelha nem os dispositivos antifungo, para controle desses parâmetros internos da estufa, providenciados após este evento.

Os primeiros indícios do fungo foram observados a partir do segundo dia deste ensaio, manifestando-se por meio de sintomas como descoloração do colo das plantas e início de tombamento. Foi constatado que, dentre as plantas afetadas pelos sintomas (que acabaram morrendo), cerca de 20% apresentaram-se nessa condição já no terceiro dia, demonstrando o alto grau de proliferação e agressividade do patógeno.

Além de afetar as plantas já em crescimento, o mofo branco também pode exercer influência negativa no processo de germinação das sementes de quiabeiro. A presença desse patógeno pode comprometer a viabilidade das sementes, levando a uma taxa reduzida de germinação. O fungo *Sclerotinia sclerotiorum* pode infectar as sementes, causando danos às estruturas internas e dificultando ou impedindo a emergência das plântulas. Dessa forma, a contaminação por mofo branco não apenas compromete o desenvolvimento das plantas já estabelecidas, mas também interfere no estágio inicial do ciclo de vida do quiabeiro.

Além disso, identificamos a presença de outro tipo de fungo nas amostras de espuma fenólica. Especificamente, trata-se de um fungo filamentososo do gênero *Fusarium*, conforme confirmado por meio de uma análise macroscópica realizada por nossa especialista usando um estereomicroscópio. Adicionalmente, realizamos uma caracterização detalhada desse fungo com um microscópio óptico. Na Figura 21 (c) e (d), pode ser observado os esporos septados do fungo, suas hifas e outros elementos microscópicos associados a ele.

Figura 21. Fungo observado pelo estereomicroscópio nas amostras de espumas fenólicas (a) e (b); esporos septados do fungo (c) e suas hifas (d).



Fonte: própria.

O fungo do gênero *Fusarium* pode representar uma ameaça significativa para as plantações de quiabo. *Fusarium* é conhecido por causar uma variedade de doenças em plantas, incluindo a murcha de plantas. Quando infecta quiabeiros, o *Fusarium* pode invadir o sistema vascular da planta, prejudicando a capacidade de transporte de água e nutrientes (De Melo *et al.*, 2021) Isso pode levar a sintomas de murcha, amarelamento das folhas, e, em última instância, redução do rendimento da cultura.

Diante desse cenário, foram adotadas medidas de controle efetivas para minimizar os impactos causados pelo patógeno no cultivo do quiabeiro. A instalação a fonte de radiação infravermelha, juntamente com um exaustor para controle eficiente do fluxo de ar, e quatro aparelhos antimoho na estufa, resultaram em melhorias significativas dos ensaios.

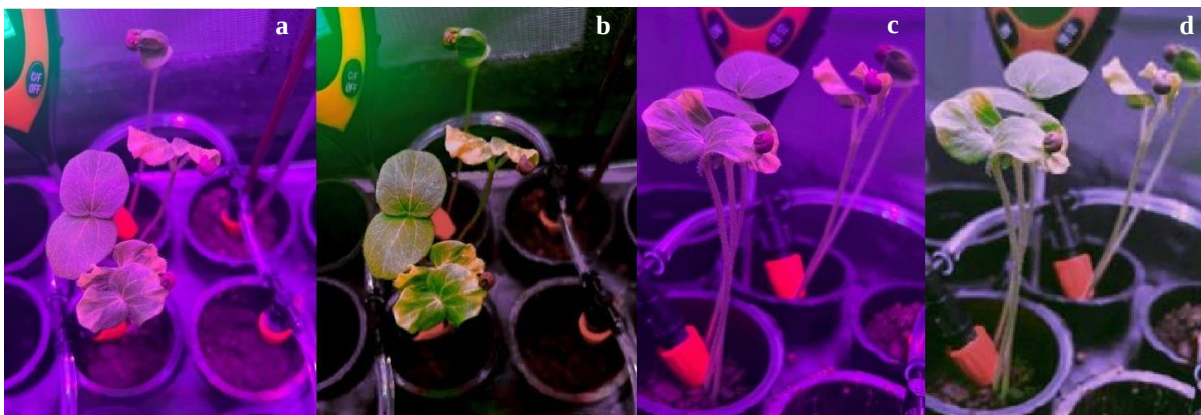
A fonte de radiação infravermelha desempenhou um papel crucial no controle da temperatura e umidade, criando um ambiente menos favorável ao desenvolvimento do fungo. Além disso, o exaustor possibilitou a renovação do ar dentro da estufa, reduzindo a umidade e proporcionando condições menos propícias para a propagação do mofo branco.

Os aparelhos antimoho também desempenharam um papel importante, ajudando a reduzir a umidade excessiva e promovendo a circulação adequada do ar. Essas medidas combinadas resultaram em uma melhora significativa dos parâmetros que resultam na incidência da doença, preservando a saúde e produtividade das plantas de quiabeiro.

Por meio do monitoramento regular, ajustes nas condições ambientais e adoção de práticas de manejo adequadas, foi possível controlar efetivamente o fungo no cultivo do quiabeiro, garantindo um ambiente saudável e favorável para a cultura.

Nos primeiros ensaios realizados no cultivo do quiabeiro, além da contaminação por fungo, também foi observada clorose (Figura 22). A clorose, distúrbio em que as folhas de uma planta não produzem suficiente clorofila, é caracterizada pela descoloração das folhas, resultando em tonalidades amareladas ou esbranquiçadas. Esse problema pode ser devido à falta de nutrientes ou de baixa exposição à luz.

Figura 22. Amostras de quiabo apresentando tonalidades amareladas nas folhas em decorrência da clorose (as cores das imagens **a** e **c** afetadas pela iluminação Led Grow foram corrigidas em **b** e **d**).



Fonte: própria

A ocorrência da clorose nos primeiros ensaios de cultivo do quiabeiro foi atribuída à insuficiência de luz na estufa. Isso se deve ao fato de que o sistema de iluminação contava apenas com duas lâmpadas LED Grow, que, em conjunto, não estavam proporcionando uma exposição adequada às plantas. Como resultado, as mudas não estavam recebendo a quantidade necessária de luz para realizar a fotossíntese de forma eficiente, o que afetou na produção de clorofila A, levando à tonalidade amarelada nas folhas.

Essa deficiência de iluminação destacada foi solucionada por meio da implantação de mais duas lâmpadas LED Grow, sendo que agora foram utilizadas lâmpadas *Full Spectrum*. Essas novas lâmpadas apresentam um espectro de luz mais abrangente, incluindo comprimentos de onda no vermelho e no azul, semelhante às duas anteriores, mas também possuem LEDs adicionais RGB para simulação de luz branca, e radiações ultravioleta e infravermelha. Essa melhoria na iluminação do cultivo associada à regulação da distância entre a fonte luminosa e a bandeja de cultivo monitorada por luxímetro garantiu que as plantas recebessem a energia luminosa adequada para seu crescimento e desenvolvimento, possibilitando uma maior eficiência fotossintética e maximizando o potencial produtivo do quiabeiro, eliminando a ocorrência de clorose.

4.1.3 Avaliação de parâmetros no sistema de iluminação

A adição das lâmpadas teve como base o princípio de corresponder ao espectro de absorção da clorofila A, um pigmento fundamental na captura de luz e na conversão dessa energia em processos químicos que impulsionam a eficiência fotossintética (Bastos, 2023). A clorofila A tem uma afinidade notável pela luz nas faixas vermelha (640 – 680 nm) e azul

(430 - 450 nm), refletindo, em contrapartida, a luz na faixa verde (500 – 550 nm). Isso explica por que muitas plantas têm folhas verdes, devido ao reflexo da luz não absorvida nessa faixa espectral.

No contexto da iluminação, a luz vermelha tende a estimular o ganho de massa seca e a expansão da área foliar das plantas, enquanto a luz azul desempenha um papel crucial no desenvolvimento do caule e das folhas (Izzo et al., 2021). Ambos os LEDs estão presente no primeiro par de lâmpadas (*Led Grow*).

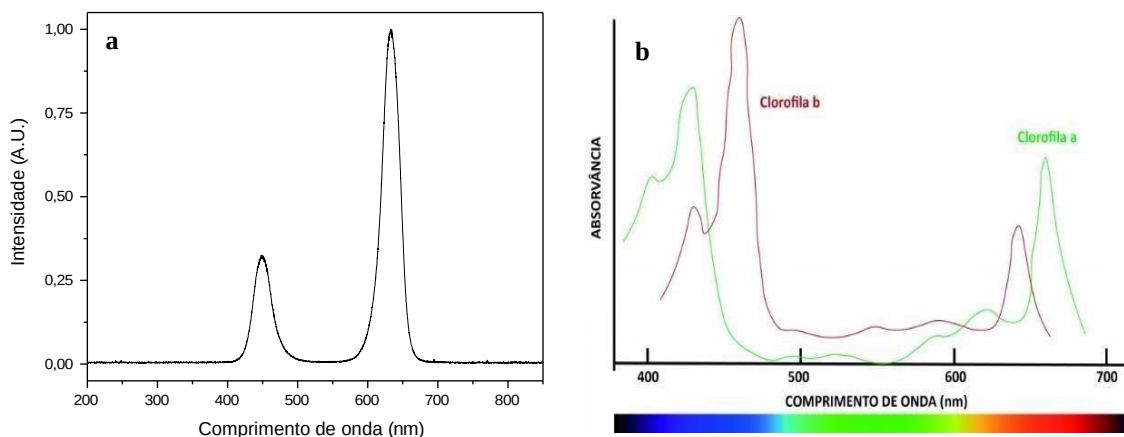
Já o LED RGB que sintetiza a luz branca, presente no segundo par de lâmpadas (*Full Spectrum*), tem a função de acrescentar as demais faixas do espectro visível, mas em menor escala, além de fornecer um visual menos magenta na cor do ambiente, resultado da síntese aditiva das cores azul e vermelha. Ainda nesse par de lâmpadas, o LED infravermelho, desempenha um papel importante no florescimento das plantas e contribui para o crescimento mais acelerado. Por fim, o LED ultravioleta também presente, é responsável por fornecer proteção contra pragas e aumentar a síntese de resinas.

Com a adição de lâmpadas *Full Spectrum*, foi possível oferecer às plantas uma fonte de luz mais completa e balanceada, que abrange uma ampla faixa de comprimentos de onda necessários para a fotossíntese e o crescimento saudável das plantas. O espectro expandido da fonte de radiação, incluindo o ultravioleta e o infravermelho, proporciona benefícios adicionais, como estimulação do metabolismo da planta, promoção da germinação e melhor desenvolvimento das estruturas vegetativas.

A correta intensidade luminosa é importante para proporcionar as condições ideais para o desenvolvimento saudável das mudas, permitindo a absorção adequada de luz para a realização da fotossíntese e o crescimento vigoroso das plantas. Utilizou-se um luxímetro (LED21N223 Hikari) como instrumento de inspeção da densidade de intensidade luminosa sobre a bandeja sementeira, para que as mudas de quiabo recebam a quantidade adequada de luz para seu crescimento saudável.

Para avaliação do espectro resultante da associação das duas fontes *Led Grow Full Spectrum* ao conjunto LEDs, foi utilizado o espectrômetro de fibra óptica USB4000 da Ocean Optics. A Figura 23-a mostra o espectro de emissão das duas primeiras fontes *Led Grow* utilizadas na estufa (Fig. 14a-1), em que as bandas de emissão no vermelho e no azul resultam na síntese aditiva da cor não-espectral magenta observada nas imagens (figuras 22-a e 22-c), complementar do verde das folhas. Essas duas bandas correspondem às faixas absorvidas pela clorofila-a, que apresenta picos de absorção centrados em 450 nm e 640 nm (Figura 23-b).

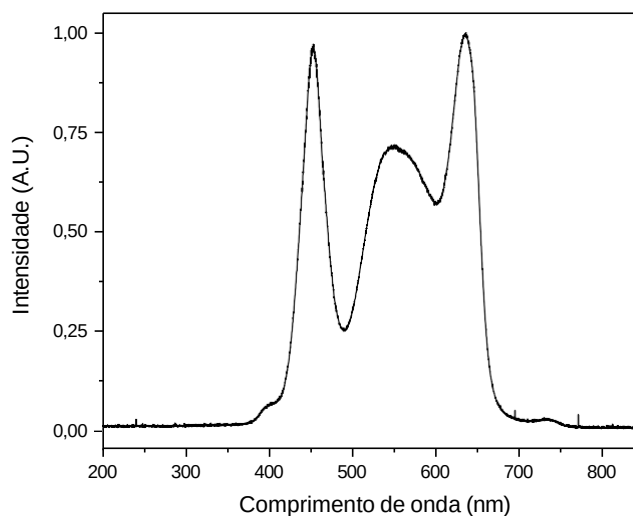
Figura 23. Espectro de emissão das lâmpadas Led Grow (a) utilizadas na estufa (Fig. 14a-1), e Espectro de absorção da clorofila (b), com picos em 450 nm e 640 nm para a clorofila-A.



Fonte: (a) própria e (b) Fernandes (2016).

O espectro de emissão da lâmpada *Led Grow Full Spectrum* é apresentado na Figura 24, com um conjunto de bandas que se sobrepõem de 350 a 750 nm, referentes à soma das emissões dos diversos tipos de Leds que a compõem, como mostrado na Figura 14a-2.

Figura 24. Espectro de emissão da lâmpada *Led Grow Full Spectrum*, mostrada na Figura 14a-2 compondo o conjunto de irradiação montado para utilização dos ensaios na estufa.



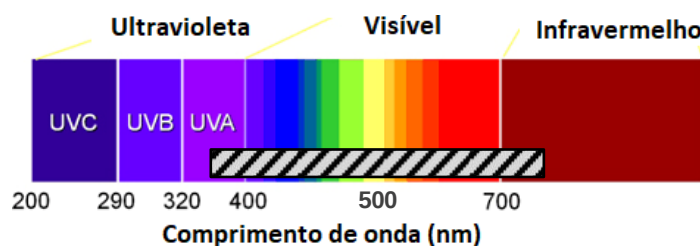
Fonte: própria.

Além dos picos principais, centrados nos comprimentos de onda de 453 nm (faixa da cor azul do espectro) e 635 nm (faixa da cor vermelha do espectro), referentes aos fótons a serem absorvidos pela clorofila A, também foram observadas emissões referentes aos outros LEDs (ultravioleta, RGB e infravermelho) que compõem a *Led Grow Full Spectrum*. Observa-se no espectro uma pequena banda de emissão em torno de 397 nm, correspondente à radiação ultravioleta, bem como em 735 nm, correspondendo à radiação infravermelha, além

de uma banda mais acentuada em 550 nm, correspondente à cor verde dos LEDS RGB, em que as emissões no vermelho e azul se somam a dos leds principais.

A Figura 25 mostra as regiões do espectro eletromagnético com destaque para a faixa coberta pela fonte *Led Grow Full Spectrum*.

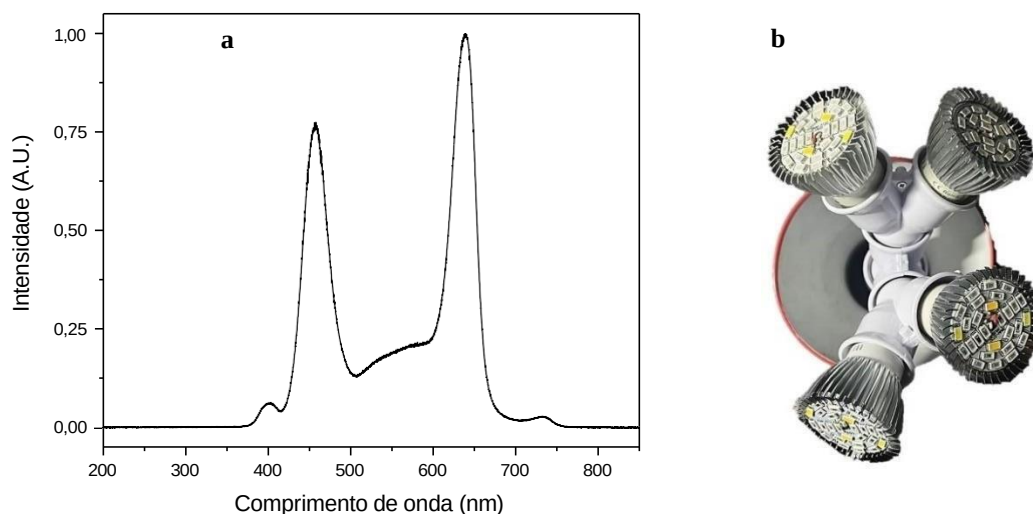
Figura 25. Região do espectro eletromagnético coberta pela fonte *Led Grow Full Spectrum* (barra hachurada).



Fonte: Adaptado de Braga (2020).

Por fim, a Figura 26-a apresenta o espectro de emissão do sistema de iluminação completo (Figura 26-b) composto de duas lâmpadas *Led Grow* e duas lâmpadas *Led Grow Full Spectrum*. A emissão do conjunto de iluminação foi registrada com a fibra ótica do espectrômetro disposta da mesma forma e distância que a da bandeja sementeira dos experimentos na estufa.

Figura 26. Espectro de emissão (a) do conjunto de irradiação (b) montado para utilização dos ensaios na estufa.



Fonte: própria.

Com duas unidades de cada tipo de fonte (*Led Grow* e *Led Grow Full Spectrum*), as bandas no ultravioleta e infravermelho ficaram mais evidenciadas neste espectro, em torno de 397 nm e 735 nm respectivamente. Os picos principais, centrados no azul e vermelho (453 nm e 635 nm respectivamente) destacam-se mais, por serem emitidos pelos dois tipos de fonte

(faixa da cor vermelha do espectro). A banda no verde centrada em 550 nm, gerada pelo LED RGB, aparece com menor intensidade relativa, já que a maioria dos Leds que compõem o conjunto emitem no azul e vermelho, faixas também emitidas pelos LEDS RGB.

O espectro do conjunto mostra que as quatro lâmpadas Led utilizadas no cultivo do quiabeiro emitem radiação em faixas espectrais relevantes para o desenvolvimento da cultivar.

Quando as quatro lâmpadas atuam simultaneamente, além de garantir a absorção adequada pela clorofila A, também promovem uma distribuição equilibrada de radiação em diferentes faixas espectrais. Isso é importante, pois diferentes comprimentos de onda têm funções específicas no crescimento e desenvolvimento das plantas, e em particular da que foi escolhida como cultivar modelo.

As emissões nas faixas do azul, vermelho, verde, ultravioleta e infravermelho indicam que as lâmpadas LED estão emitindo luz em áreas do espectro que são essenciais para a fotossíntese, equilíbrio hormonal, produção de compostos de defesa e o desenvolvimento das estruturas vegetativas, portanto, a atuação simultânea das quatro lâmpadas LED reforça a capacidade desse conjunto fornecer um espectro eletromagnético adequado e otimizado para o cultivo do quiabeiro, cujo desempenho será avaliado nos experimentos em função de diversos parâmetros associados ao material gráfitico funcionalizado neste trabalho, minimizando fatores extrínsecos aos experimentos.

4.1.4 Avaliação do sistema de irrigação

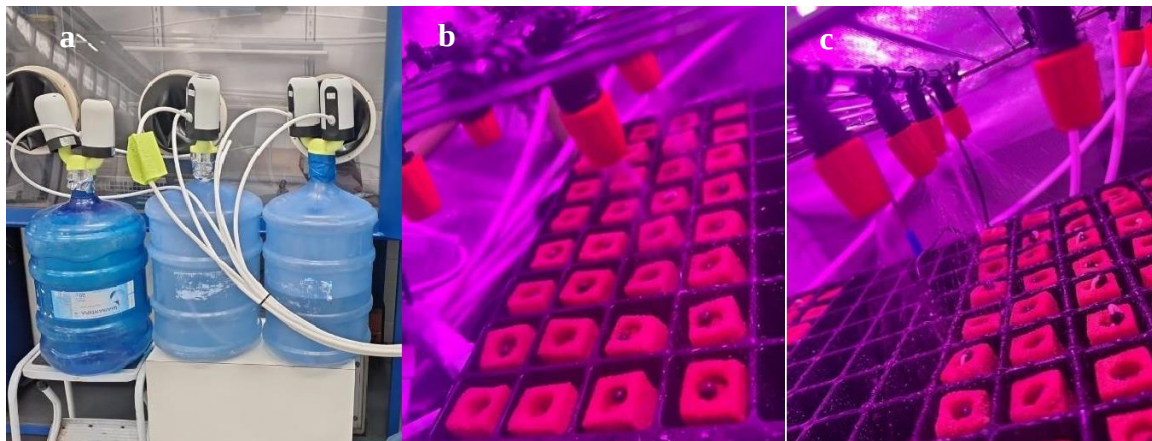
O sistema de irrigação desempenha um papel crucial no cultivo das mudas de quiabo, uma vez que parâmetros bem ajustados criam um ambiente propício para o crescimento saudável das plantas, necessário para que os experimentos não sejam afetados por parâmetros extrínsecos aos variáveis nos materiais gráfiticos preparados neste projeto. Durante o experimento, determinou-se uma faixa diária de fornecimento de água às mudas, entre 10 e 15 mL, como ideal. Essa faixa de irrigação provou sua eficácia ao manter a umidade do solo em níveis ótimos para o desenvolvimento das raízes e do sistema radicular.

A avaliação periódica da umidade do solo, realizada por meio de sensores eletrônicos precisos, foi uma prática utilizada ao longo do estudo. Essa abordagem demonstrou vantagens significativas, assegurando o fornecimento adequado de água às plantas e evitando tanto o estresse hídrico quanto o excesso de umidade, ambos prejudiciais à saúde das mudas.

A introdução de seis bombas elétricas de bebedouro (Fig. 27-a), cada uma acoplada a uma das seis árvores de irrigação contendo quatro bicos aspersores (em laranja nas Figs. 27-b

e 27-c), exerceu um papel de destaque na operacionalização da técnica de microaspersão. Essa abordagem viabilizou efeito notável de simulação de uma chuva artificial controlada, e essa subdivisão permitiu uma aplicação uniforme de água sobre toda a área de cultivo, prevenindo áreas secas ou excessivamente irrigadas.

Figura 27. Circuitos individuais de bombas elétricas (a) para sistema de irrigação (b -c).



Fonte: própria.

4.2 AVALIAÇÃO DA ESFOLIAÇÃO MECANOQUÍMICA E DO SISTEMA DE INJEÇÃO DE GÁS NITROGÊNIO

Para otimizar e aperfeiçoar o processo de esfoliação das quatro séries de amostras, que foram preparadas utilizando métodos variados, enfrentamos alguns desafios iniciais, tais como falhas mecânicas no equipamento *Mini-Beadbeater* provocadas pela exposição a períodos atípicos de moagem, ultrapassando 9 horas contínuas nos protocolos utilizados nos experimentos, com jarros muito mais pesados (aço) do que os originais (polietileno), bem como a ocorrência de vazamentos de gás, devido à pressão utilizada, chegando a ensaios a 8 bar, quando a linha de gás do laboratório operava tipicamente em torno de 2 bar. No entanto, após um período de ajustes e experimentação, conseguimos estabelecer parâmetros ideais para o enfrentamento desses problemas.

Foi dada uma atenção especial à construção dos recipientes utilizados no processo, visando prevenir vazamentos e a perda de amostras. Essa precaução foi essencial para assegurar a integridade das amostras ao longo de todo o procedimento de esfoliação. A partir das adaptações realizadas e da atenção aos detalhes na montagem dos vasos, foi possível minimizar a possibilidade de vazamentos que colocassem em risco os parâmetros impostos pelos protocolos utilizados nos experimentos.

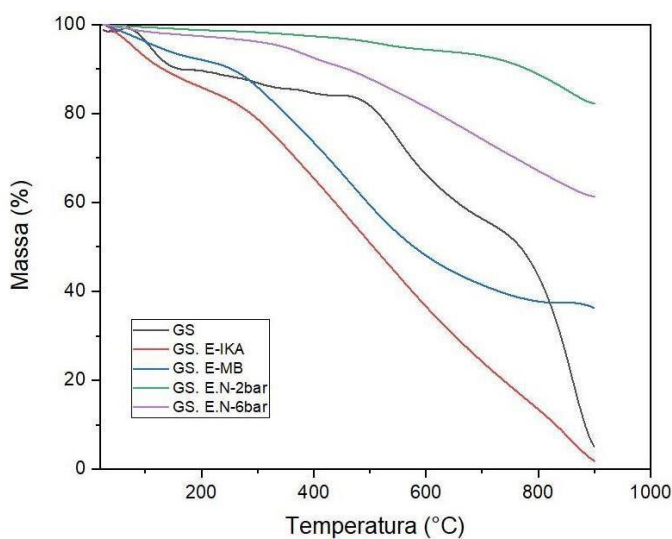
4.3 CARACTERIZAÇÕES

4.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)

As amostras preparadas com variações distintas de material grafítico em pó incluíram Grafsolo (GS), GS esfoliado usando o equipamento Ultra Turrax Tube Drive da IKA (GS. E-IKA), GS esfoliado com o *Mini-Beadbeater* (GS. E-MB), GS esfoliado com nitrogênio a 2 bar (GS.E. N-2 bar) e GS esfoliado com nitrogênio a 6 bar (GS.E. N-6 bar).

A Figura 28 exibe a TGA com as curvas termogravimétricas dessas amostras. Fica evidente que, à medida que a temperatura aumenta gradualmente, as amostras passam por uma transição. Durante a fase final de decomposição das amostras, uma faixa de temperaturas é identificada, com valores próximos entre si. No entanto, é notável que as amostras GS. E-MB e as nitrogenadas se destacam ao demonstrar valores de decomposição mais elevados, em comparação com a amostra pura de GS e a GS. E-IKA. Isso sugere que as amostras esfoliadas com nitrogênio e com o *Mini-Beadbeater* apresentam uma maior estabilidade quando comparadas às amostras de GS pura e as esfoliadas com o equipamento o moinho IKA.

Figura 28. Curvas termogravimétricas das amostras.



Fonte: própria.

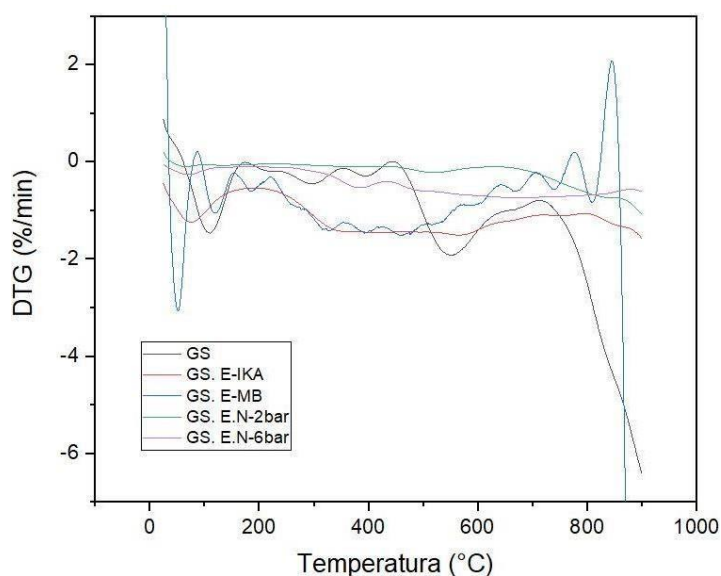
É importante ressaltar que a composição do Grafsolo pode conter uma fração de sílica, variando entre 0,01 e 25,0 %, segundo o fabricante (NACIONAL DE GRAFITE, 2023). Esse componente afeta o processo de decomposição das amostras, uma vez que, normalmente, o grafite com um elevado grau de cristalinidade não manifesta qualquer perda de peso até

aproximadamente 800 °C, o que contrasta com a observação na amostra GS pura. Além disso, é possível identificar trechos com aumento de massa, especialmente na amostra GS.

Esse fenômeno pode ser atribuído ao maior poder de adsorção da sílica ($\mu\text{M}/\text{m}^2$) (Tabrizy; Denoyel.; Hamouda, 2011). Consequentemente, no gráfico, é visível um incremento na massa, situado na faixa de 400 °C. Entretanto, em seguida, emerge uma perda de massa por volta de 497 °C na amostra de GS, o que suscita a hipótese de que essa diminuição de massa é diretamente relacionada à presença da sílica.

Considerações sobre a evolução das funcionalidades do nitrogênio na estrutura do grafeno é essencial. O perfil do gráfico de TGA para o grafeno nitrogenado, como abordado por Barrejón e colaboradores (2015), apresenta semelhanças com os gráficos das amostras GS.E. N-2 bar e GS.E. N-6 bar. Ao examinar as derivadas das amostras, podemos inferir que ocorreram decomposições em três etapas distintas, de acordo com o estudo de Senel e colegas (2016). A primeira decomposição ocorreu na faixa de 100 a 350 °C, provavelmente devido à remoção de hidroxilas, grupos carboxílicos, amidas e solventes/água. A segunda etapa de decomposição aconteceu entre 355 e 600 °C, sugerindo a eliminação de grupos fenil, resultando em uma perda de peso total de 41,10%. Por fim, a terceira e última etapa ocorreu na faixa de 600 a 635 °C, provavelmente relacionada à eliminação dos grupos piridina e pirrolida. Os pontos de inflexão em que ocorre variações nas taxas de perda de massa são melhor identificados através da curva de Termogravimetria Derivada (DTG). A Figura 29 mostra as DTGs obtidas a partir das curvas termogravimétricas da Figura 28 para todas as amostras.

Figura 29. Gráfico de DTG.



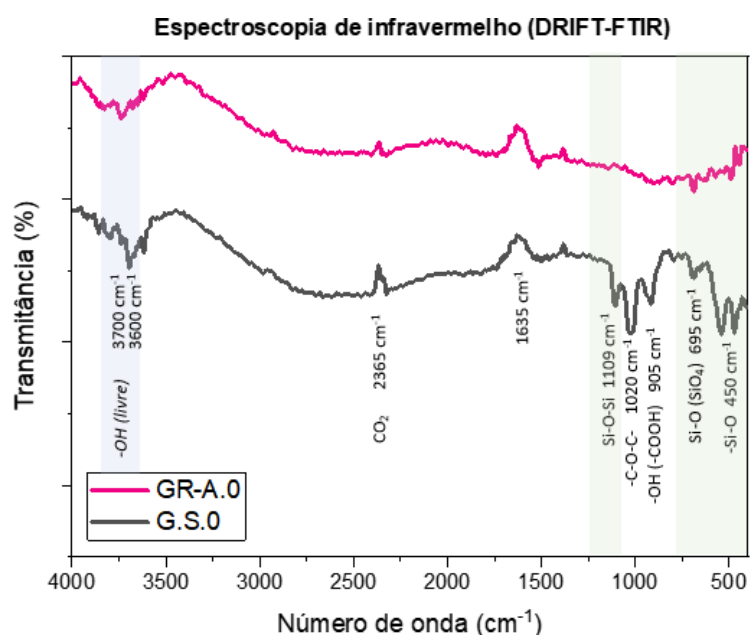
Fonte: própria.

4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Através da espectroscopia FTIR no modo de Reflectância Difusa (DRIFT), foi possível analisar seis diferentes amostras para identificação dos grupos funcionais presentes.

Foram registrados na Figura 30 os espectros FTIR de duas amostras gráficas de referência: o pó de grafite puro (GR) e o Grafsolo (GS). Já na Figura 31, são apresentados os espectros FTIR de três amostras Grafsolo: não processado (GS) e esfoliados no *Mini-Beadbeater* (GS. E-MB) e no moinho IKA (GS. E-IKA). Na Figura 32 os espectros das amostras que passaram pelo processo de nitrogenação durante a moagem são apresentados para duas concentrações de nitrogênio: 2 bar (GS.E. N-2 bar) e 6 bar (GS.E. N-6 bar), acompanhados também pelo espectro da amostra de Grafsolo não processado (GS).

Figura 30. Espectro de infravermelho (DRIFT) das amostras de e pó de Grafite (GR) e Grafsolo (GS).



Fonte: própria.

Amostra de Grafsolo não processado (GS), representada no espectro em linha preta na Fig. 30, exibe um pico amplo e intenso em torno de 3700 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} , que é associado à vibração de alongamento OH (hidroxila livre) (Chang *et al.*, 2013; Shengtaoa *et al.*, 2011). Adicionalmente, a vibração de estiramento das partes contendo ligações C=O (carbonila) é identificada em 2365 cm^{-1} , enquanto a vibração de estiramento das porções de domínios gráficas remanescentes (C=C) é notada em 1635 cm^{-1} .

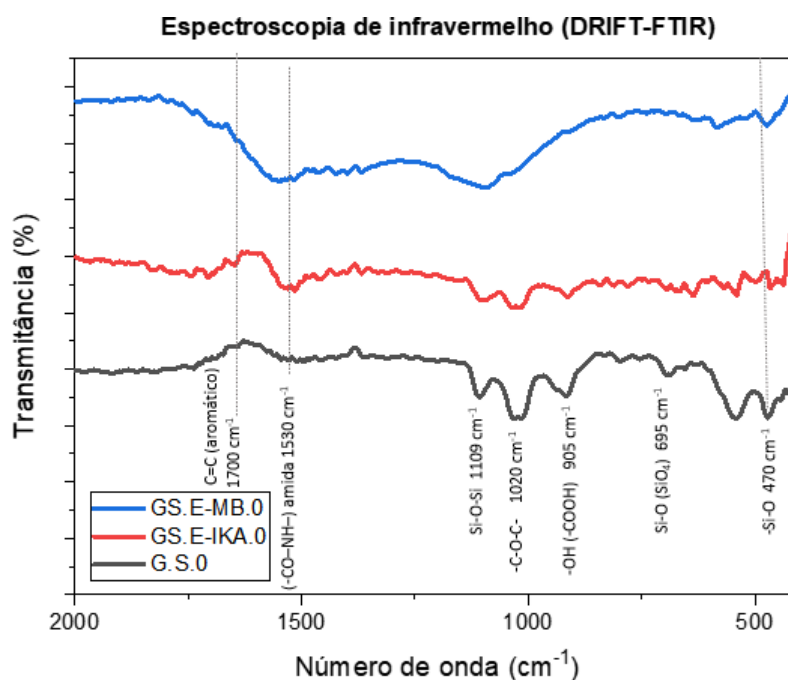
No espectro, também é evidenciada a vibração em 1109 cm^{-1} , que corresponde ao grupo Si-O-Si, confirmando a presença de silício na amostra conforme já previsto. Outros dois picos em 1020 cm^{-1} e 905 cm^{-1} são representativos da vibração de estiramento C-OH

(hidroxila), indicando a presença de domínios com hidróxidos, e da vibração de estiramento dos grupos COC (éter), respectivamente.

A amostra de grafite puro (GR), representado pela linha rosa na mesma figura, é um pó de grafite de referência de alta cristalinidade, e apresenta um espectro semelhante ao espectro do GS. A banda associada à vibração de alongamento OH também aparece em torno de 3700 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} , larga e de intensidade relativamente menor, e um pico mais proeminente em 1365 cm^{-1} , em comparação com a amostra de GS, é atribuído à vibração de estiramento C=O, evidenciando diferenças nas características espectrais entre a amostra de grafite puro com alta cristalinidade (GR) e a amostra Grafsolo (GS) que contém sílica.

Na Figura 31, os espectros provenientes das amostras esfoliadas, GS. E-MB e GS. E-IKA, revelam características associadas ao óxido de grafeno. Destaca-se a presença de uma banda em torno de 1700 cm^{-1} , correspondente à vibração de ligação C=C (aromática) (Chhabra et al., 2012), que se faz presente em ambas as amostras, contudo, o sinal registrado na GS. E-IKA apresenta uma intensidade mais acentuada, denotando uma diferença na concentração ou disposição das ligações. A banda localizada na faixa de 1530 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de estiramento -C-NH- (amida) e se manifesta em ambas as amostras (Gao, 2012; Bykkam et al., 2013; Obreja et al., 2013). Além disso, a presença do grupo Si-O-Si é confirmada pelo pico observado em 1109 cm^{-1} , corroborando as previsões anteriores, já que há presença de sílica no Grafsolo.

Figura 31. Espectro de infravermelho das amostras GS, GS. E-MB e GS. E-IKA.

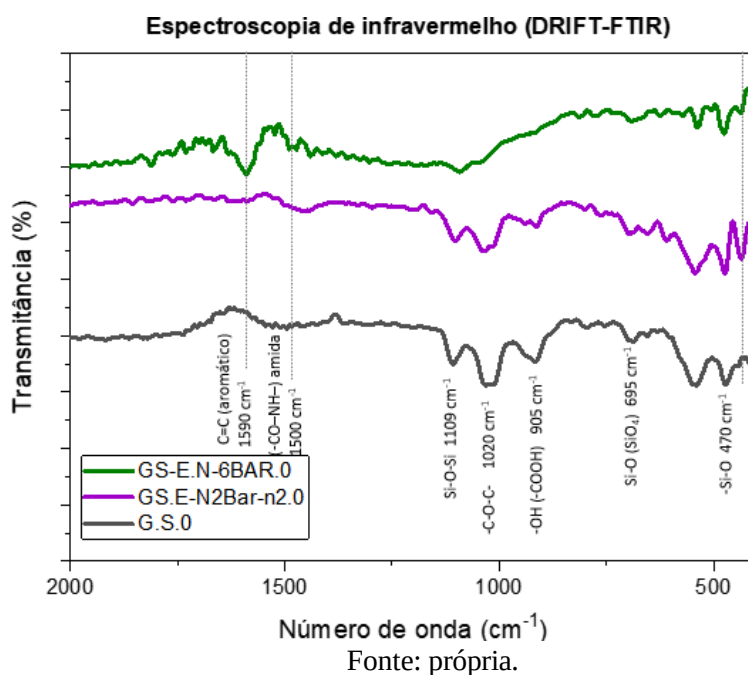


Fonte: própria.

No entanto, nos picos em 1020 cm^{-1} e 905 cm^{-1} , que indicam a vibração de estiramento C-OH e a vibração de estiramento dos grupos COC, respectivamente, há uma notável disparidade entre as amostras GS. E-IKA e GS. E-MB. Na amostra GS. E-IKA, esses picos se destacam de maneira mais proeminente, enquanto na GS. E-MB a intensidade é consideravelmente mais baixa. Além disso, podem ser observados outros picos associados a grupos de silício no espectro, especificamente em 695 cm^{-1} e 470 cm^{-1} , correspondentes aos grupos Si-O (SiO_4) e -Si-O, respectivamente. Outras bandas presentes em 540 cm^{-1} e 530 cm^{-1} também são identificadas, ainda sem atribuição exata.

Na Figura 32 encontram-se os espectros relativos às amostras de Grafsolo esfoliadas sob atmosfera de nitrogênio para incorporação deste macronutriente ao produto agrícola. As amostras GS.E. N-2 bar e GS.E. N-6 bar referem-se a moagens em jarros sob a pressão de 2 bar e 6 bar de nitrogênio, respectivamente, evidenciando a presença mais proeminente de grupos nitrogenados no grafeno. Um destaque importante é a presença de picos em 1590 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} , correspondendo às vibrações de estiramento da ligação dupla C=C e da ligação dupla C=N, respectivamente, como previamente reportado por Fedoseeva et al. (2017), Sudhakar et al. (2017) e Tian et al. (2017). Vale mencionar que as vibrações de estiramento N-H em 1500 cm^{-1} podem coincidir com outras bandas (FEDOSEEVA et al., 2017), sendo neste caso sobrepostas pela banda de C-O. Os picos associados à presença de silício, carbonilas e hidroxilas, previamente identificados nos demais espectros, também permanecem presentes nestes espectros.

Figura 32. Espectro de infravermelho das amostras GS, GS.E. N-2 bar e GS.E. N-6 bar.

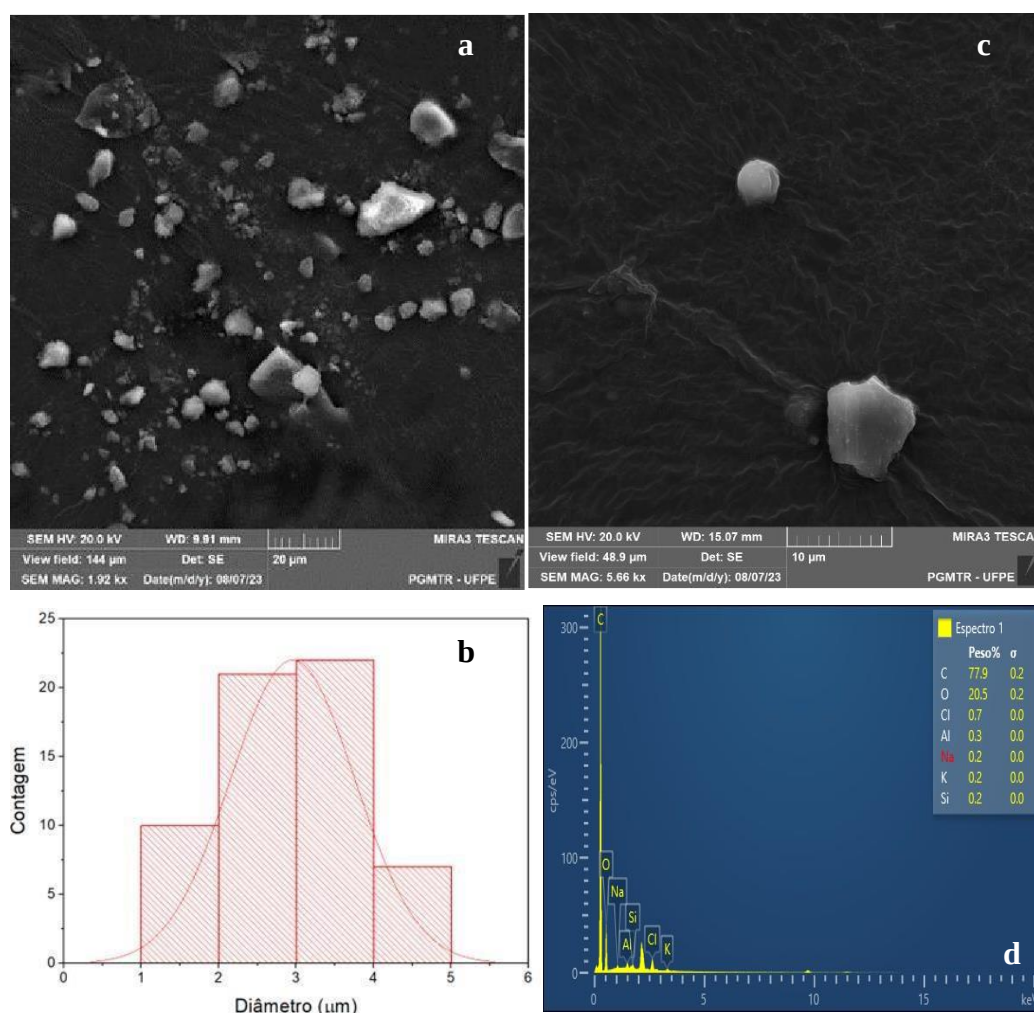


4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra de Grafsolo não processada (GF) mostrou uma morfologia e distribuição de tamanhos de partículas típica do material comercial produzido em larga escala, conforme se observa na Figura 33-a (1920 X), e calculou-se uma distribuição média de tamanhos em torno de 3 μm (Figura 32-b).

A espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDX) da região mostrada na Figura 32-c (5660 X) evidenciou, além do carbono como principal componente da amostra (77,8 %) a presença de pequena fração de silício na amostra (0,2 %), indicando que a proporção de sílica no pó de grafite do GS encontra-se no limite inferior da especificação do fabricante, informação importante para o presente trabalho (Figura 33-d).

Figura 33. Imagens de MEV das amostras de GS não processado, com ampliação de 1920 X (a), para cálculo do Gráfico de distribuição das partículas (b), e com ampliação de 5660 X (c) na região em que foi registrado o espectro de EDX (d).

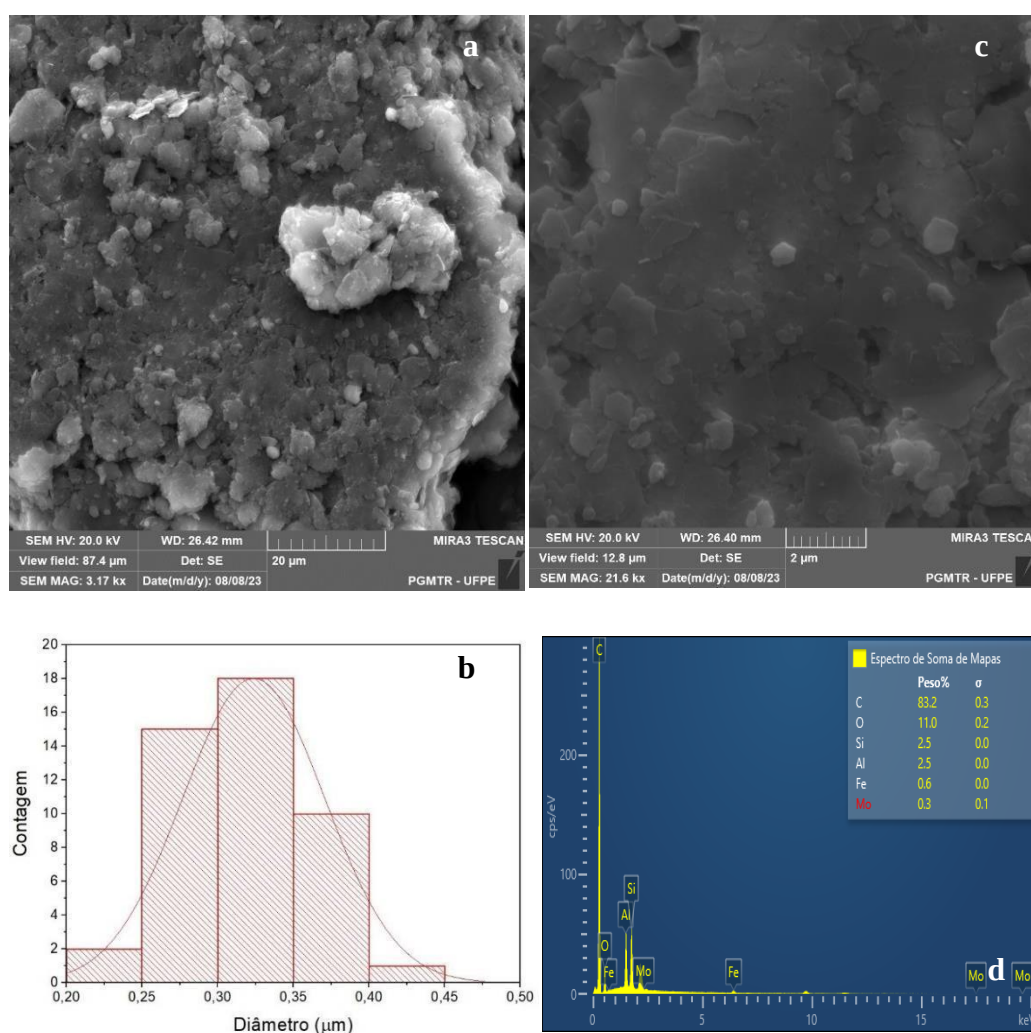


Fonte: própria.

Após o processo de esfoliação do GF em moinho IKA com esferas de aço inox de 5 mm e jarro J2 a uma pressão de 2 bar de N₂, as análises de MEV da amostra GS.E. N-2 bar evidenciaram uma notável redução no tamanho das partículas, com distribuição de tamanhos com valor médio de 0,32 µm, e o espectro de EDX passou a identificar a presença de pequena fração de ferro (0,6 %), conforme esperado devido ao atrito com o aço das esferas (Figura 34).

Para reduzir esta contaminação das amostras com ferro, as esferas utilizadas nas moagens passaram a ser submetidas a um processo de recobrimento com o material gráfito, através de pré-moagem de 5 minutos e descarte do material gráfito utilizado nesta etapa de recobrimento.

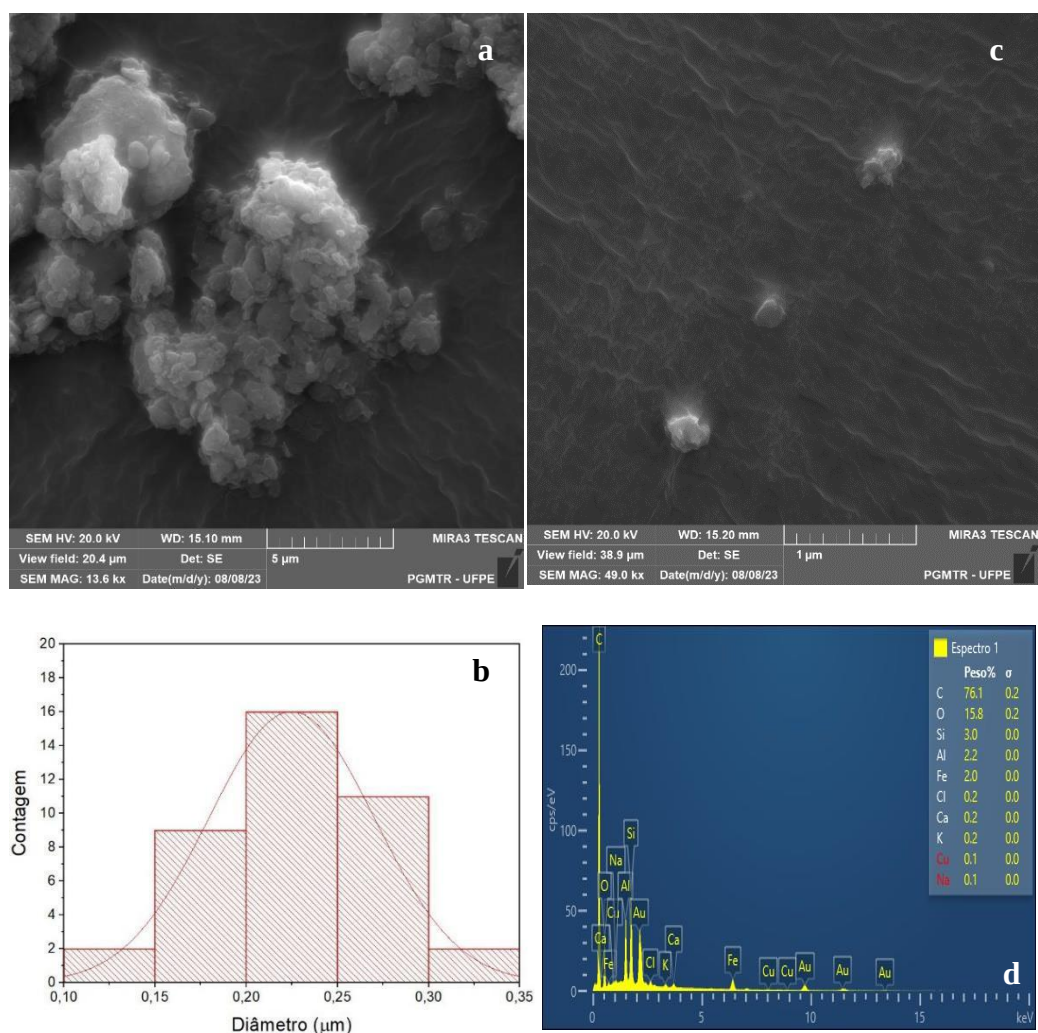
Figura 34. Imagens de MEV da amostra esfoliada GS.E. N-2 bar, com ampliação de 3170 X (a), para cálculo do Gráfico de distribuição das partículas (b), e com ampliação de 21600 X (c) na região em que foi registrado o espectro de EDX (d).



Fonte: própria.

Para as amostras GS.E. N-6 bar, do GS esfoliado em moinho de vórtex com jarro J1 com esferas de aço inox de 3 mm, as análises de MEV apontaram uma redução ainda maior no tamanho das partículas, com distribuição de tamanhos com média de 0,22 μm . O espectro de EDX passou a identificar uma proporção maior de ferro (2 %) (Figura 35), provavelmente associado ao aumento na proporção da superfície das esferas em relação à massa total, já que neste caso as esferas passaram de 5 mm para 3 mm de diâmetro, guardando-se a mesma proporção entre massa de esferas e de GS, também proporcional ao volume do vaso.

Figura 35. Imagens de MEV da amostra esfoliada GS.E. N-6 bar, com ampliação de 13600 X (a), para cálculo do Gráfico de distribuição das partículas (b), e com ampliação de 49000 X (c) na região em que foi registrado o espectro de EDX (d).

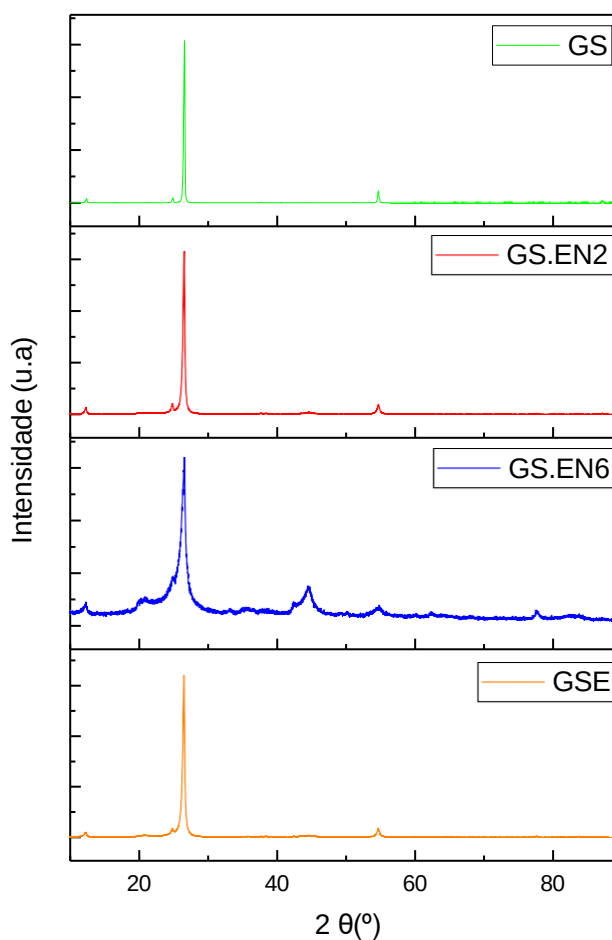


Fonte: própria.

4.3.4 Difração de Raios-X (DRX)

Na análise de DRX, foram comparadas quatro amostras de grafíticas. Na Figura 36, apresentam-se os difratogramas correspondentes a cada uma dessas amostras: o Grafsolo não processado (GS), o Grafsolo esfoliado no Mini-Beadbeater (GS. E), o Grafsolo esfoliado e submetido a um tratamento de nitrogênio a 2 bar (GS. EN2) e o Grafsolo esfoliado e nitrogenado a 6 bar (GS. EN6).

Figura 36. Difratograma de raios – X das quatro amostras grafíticas.



Fonte: própria.

No difratograma do grafite precursor (GS), são evidenciados picos a 2θ $26,5^\circ$ e $54,6^\circ$, que correspondem aos planos de difração (002) e (004), representando os planos basais do grafeno (planos perpendiculares ao eixo c). Além disso, é possível identificar a presença do plano (101) a 2θ $44,5^\circ$. Estes picos são característicos do grafite cristalino tridimensional, conforme observado em estudo anterior de Yu e colaboradores (2016).

Por outro lado, nas amostras que passaram pelo processo de esfoliação e também naquelas que foram submetidas à nitrogenação, é evidente a presença dos picos característicos relacionados aos planos basais do grafeno, especificamente os planos de difração (002) e (004). No entanto, na amostra GS. EN6, é notável a aparição de picos adicionais. Esses picos ocorrem no plano (100) a um ângulo de 2θ de aproximadamente $43,5^\circ$ (associado ao plano de difração do grafeno, que é paralelo à superfície do material) e no plano (110) a um ângulo de 2θ de cerca de $78,5^\circ$ (também paralelo à superfície).

Esses picos adicionais podem ser atribuídos à introdução de grupos nitrogenados na estrutura do grafeno (Ouyang *et al.*, 2014). A dopagem com nitrogênio pode induzir alterações na estrutura cristalina do grafeno, resultando na observação de picos de difração adicionais ou modificados nos difratogramas de raios-X. Essencialmente, os grupos nitrogenados têm a capacidade de perturbar a ordenação dos átomos de carbono na rede do grafeno, resultando em modificações na disposição desses átomos em relação aos átomos de nitrogênio.

Em decorrência dessas alterações na estrutura, podem surgir picos de difração que diferem dos encontrados no grafeno não dopado. A detecção desses novos picos sugere que a estrutura do grafeno foi afetada pela nitrogenação, fornecendo indícios da incorporação de átomos de nitrogênio na matriz do grafeno.

4.3.5 Estudo computacional da interação da molécula de nitrogênio com grafeno

Realizou-se cálculo computacional das energias termodinâmicas do cluster de grafeno e nitrogênio molecular (Figura 37) envolvidas na reação 1, pelo método DFT B3LYP (Teoria do Funcional da Densidade) com o conjunto de bases 6-311G, com o intuito de se avaliar se a reação é exotérmica ou endotérmica a partir do valor da energia livre do sistema:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G_{\text{sistema}} = \Delta H_{\text{sistema}} - T\Delta S_{\text{sistema}} = (\sum HP - \sum HR) - T(\sum SP - \sum SR), \quad (1)$$

onde T é a temperatura do sistema reacional em Kelvin (para a temperatura ambiente, assumimos $T = 300\text{K}$), $\Delta G_{\text{sistema}}$ é a variação de energia livre do sistema, HP é a entalpia dos produtos, HR é a entalpia dos reagentes, SP é a entropia dos produtos, SR é a entropia dos reagentes.

Considerando $\sum SR = SG + SN_2$, $\sum HR = HG + HN_2$, $\sum SP = SG - N_2$, e $\sum HP = HG - N_2$, teremos:

$$\Delta G(\text{total}) = \{(HG - N_2) - (HG + HN_2)\} - T\{(SG - N_2) - (SG + SN_2)\}. \quad (2)$$

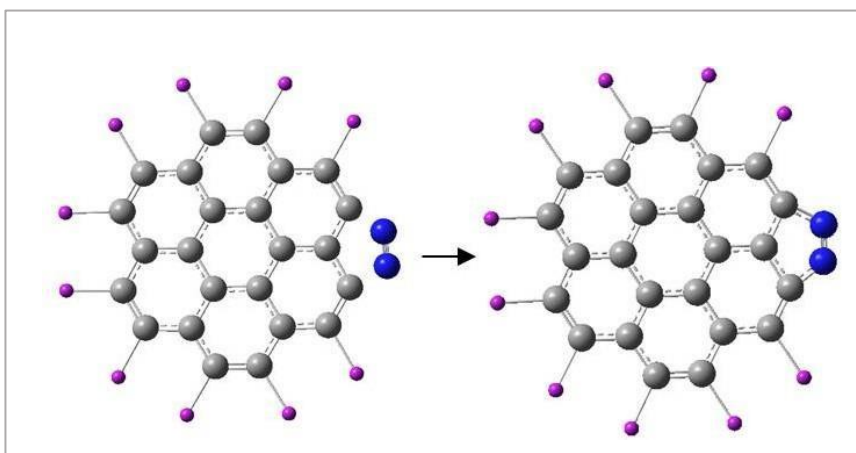
Inserindo os resultados obtidos a partir do pacote Gaussian, que permite acelerar cálculos de estrutura eletrônica molecular, encontramos:

$$\Delta G(\text{total}) = \{-1434\} - (300) \{-46,67\} = 12476 \text{ cal/mol}, \quad (3)$$

concluindo-se que a reação é não espontânea.

Podemos observar, pelo valor de ΔH (-1434 cal/mol), que a reação é exotérmica. Portanto, para se ter um rendimento melhor, o sistema deverá ser resfriado. Diante disto, propôs-se um sistema de resfriamento para o segundo moinho projetado, que usa um agitador vórtex com um tubo Falcon transfixado pelo jarro J1. A refrigeração do jarro se dará através do tubo Falcon onde ele se insere.

Figura 37. Estudo Computacional da interação do N_2 com o grafeno: (Gaussian09, DFT/B3LYP com bases 6-311).



Fonte: própria.

4.4 APLICAÇÃO NA CULTIVAR MODELO

Foram realizados 12 testes de germinação de sementes de quiabo, sendo que cada teste foi conduzido com oito repetições (octuplicado) de acordo com as Normas de Análise de Sementes (BRASIL, 2009). Os testes variaram em termos de quebra de dormência, adição de material grafítico e condições de esfoliação, além da aplicação de nitrogênio. As contagens foram realizadas em duas etapas: a primeira contagem de germinação após 4 dias do início do teste e uma contagem final após 21 dias.

Para fins deste estudo, consideramos a plântula normal como a fase de desenvolvimento da planta que vai desde a germinação até a manifestação do primórdio foliar do quiabeiro.

Primeira Contagem de Germinação (4 dias após o teste):

- Teste 01 - Sem quebra de dormência e sem adição de material gráfitico: Nenhuma das 8 sementes germinou em 4 dias.
- Teste 02 - Com quebra de dormência e sem adição do material gráfitico: Quatro sementes germinaram em 4 dias.
- Teste 03 - Sem quebra de dormência e com adição de material gráfitico não esfoliado (G.S – C/E): Nenhuma das sementes germinou em 4 dias.
- Teste 04 - Com quebra de dormência e com adição do material gráfitico não esfoliado (G.S – C/E): Cinco sementes germinaram em 4 dias.
- Teste 05 - Sem quebra de dormência e com adição de material gráfitico esfoliado pelo Mini-Beadbeater (G.S – C/E – MB): Nenhuma das sementes germinou em 4 dias.
- Teste 06 - Com quebra de dormência e com adição do material gráfitico esfoliado pelo Mini-Beadbeater (G.S – C/E – MB): Seis sementes germinaram em 4 dias.
- Teste 07 - Sem quebra de dormência e com adição de material gráfitico esfoliado pelo Ultra-Turrax (G.S – C/E – IKA): Apenas uma das sementes germinou em 4 dias.
- Teste 08 - Com quebra de dormência e com adição do material gráfitico esfoliado pelo Ultra-Turrax (G.S – C/E – IKA): Seis sementes germinaram em 4 dias.
- Teste 09 - Sem quebra de dormência e com adição de material gráfitico esfoliado e nitrogenado a 2 bar pelo Ultra-Turrax (G.S – C/E – IKA – 2BAR): Seis sementes germinaram em 4 dias.
- Teste 10 - Com quebra de dormência e com adição do material gráfitico esfoliado e nitrogenado a 2 bar pelo Ultra-Turrax (G.S – C/E – IKA – 2BAR): Oito sementes germinaram em menos de 4 dias.
- Teste 11 - Sem quebra de dormência e com adição de material gráfitico esfoliado e nitrogenado a 6 bar pelo Ultra-Turrax (G.S – C/E – IKA – 6BAR): Três sementes germinaram em 4 dias.
- Teste 12 - Com quebra de dormência e com adição do material gráfitico esfoliado e nitrogenado a 6 bar pelo Ultra-Turrax (G.S – C/E – IKA – 6BAR): Sete sementes germinaram em menos de 4 dias.

Contagem Final (21 dias após o teste):

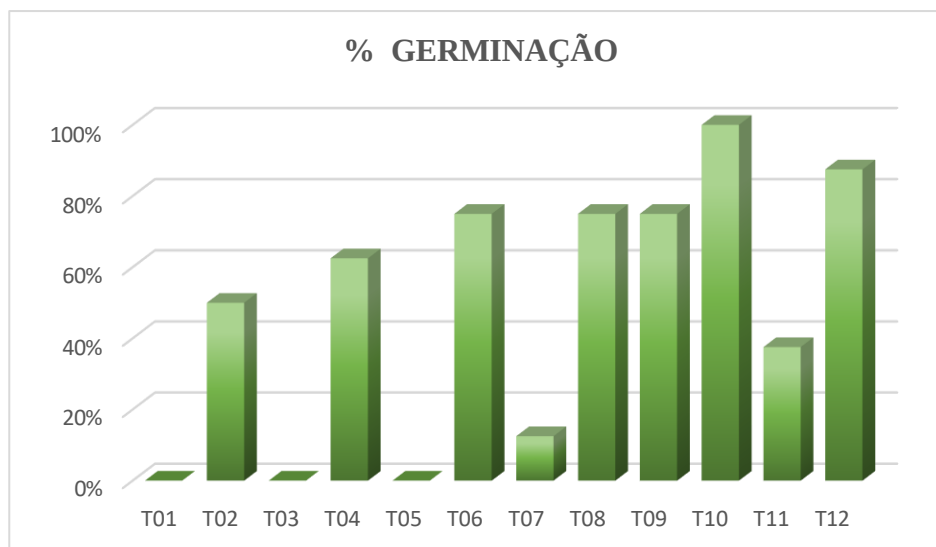
Todos os testes, independentemente das variações de tratamento, apresentaram 100% de germinação até 21 dias, com todas as 8 sementes germinando. Entretanto, os resultados da primeira contagem de germinação (4 dias) refletem as condições iniciais de germinação e mostram variações significativas entre os tratamentos.

Assim, procedemos ao cálculo da Porcentagem de Germinação com base nas contagens de plântulas normais após 4 dias e 21 dias, a fim de determinar a porcentagem de germinação para cada tratamento. Esse cálculo foi realizado com base na fórmula a seguir:

$$\text{Porcentagem de Germinação} = \frac{\text{Número de Plântulas Normais}}{\text{Número Total de Sementes Testadas}} \times 100\% \quad (4)$$

Utilizando a fórmula de Porcentagem de Germinação, os resultados foram representados na Figura 38.

Figura 38. Resultados da Porcentagem de Germinação dos 12 experimentos.



Fonte: própria.

Os resultados da primeira contagem de germinação (4 dias) refletem as condições iniciais de germinação e mostram variações significativas entre os tratamentos. Notavelmente, as amostras que foram submetidas à quebra de dormência e receberam adição de material grafítico esfoliado e nitrogênio apresentaram uma maior rapidez no processo de germinação. Em contraste, as amostras sem quebra de dormência também germinaram em um tempo menor, semelhante às amostras com quebra de dormência. Portanto, a presença do nitrogênio

influenciou significativamente no processo do surgimento das plântulas, acelerando a germinação em relação às amostras sem essa adição.

Essa análise ressalta a importância da escolha dos tratamentos e a influência positiva do nitrogênio no estímulo da germinação das sementes de quiabo, o que pode ser valioso em contextos de produção de mudas com demanda por rapidez no desenvolvimento inicial das plantas.

Continuando com a análise dos dados obtidos, calculamos o Índice de Velocidade de Germinação (IVG), uma métrica que avalia a velocidade com que as sementes germinam. Esse índice é calculado com base nas contagens de germinação realizadas ao longo do tempo e segue a fórmula proposta por Maguire (1962), que é apresentada a seguir:

$$IGV = \frac{N_1}{D_1} + \frac{N_2}{D_2} + \frac{N_3}{D_3} + \dots \frac{N_k}{D_k}$$

onde:

- IVG é o índice de Velocidade de Germinação;
- $N_1, N_2, N_3, \dots, N_k$ são o número de plântulas normais que germinaram em cada Contagem;
- $D_1, D_2, D_3, \dots, D_k$ são os dias em que as contagens foram realizadas.

Utilizando a fórmula do IVG, os resultados foram representados na Figura 38.

Tabela 5. Resultados obtidos após cálculos do IVG.

AMOSTRAS	IVG
T 01	0
T 02	1
T 03	0
T 04	1,25
T 05	0
T 06	1,5
T 07	0,25
T 08	1,5
T 09	1,5
T 10	2
T 11	0,75
T 12	1,75
IVG TOTAL = 10,25	

Fonte: própria.

Conforme apresentado no gráfico da Figura 38, podemos destacar que os testes que receberam quebra de dormência e adição de material grafítico, especialmente quando combinados com nitrogênio (Testes 08, 09, 10, e 12), apresentaram os valores mais altos de IVG, indicando uma germinação mais rápida. Já os testes sem quebra de dormência e sem adição de material grafítico (Testes 01, 03, 05) tiveram IVG igual a zero, indicando que a germinação não ocorreu em 4 dias.

O Teste 10 se destacou com o maior IVG (2), indicando uma germinação extremamente rápida, independentemente das outras condições.

Por meio desse resultado é válido discutir a diferença na eficiência de germinação entre as amostras submetidas a material grafítico a 2 bar e a 6 bar, e que fatores poderiam influenciar esses resultados, mais favoráveis à pressão mais baixa, apesar do grafeno nitrogenado a 6 bar tenha apresentado uma eficiência ligeiramente superior quando comparado ao material grafítico esfoliado e ao material grafítico puro. Em primeira análise, conclui-se de um modo mais amplo que a adição de nitrogênio pode ter enriquecido o ambiente das sementes, fornecendo nutrientes para o crescimento das plântulas.

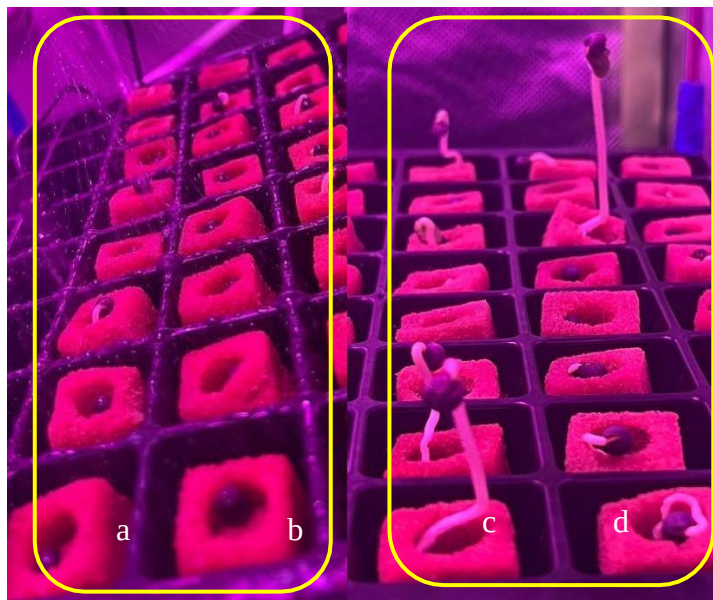
Também é observado, em relação às amostras sujeitas ao grafeno esfoliado a 2 e 6 bar, que tanto aquelas que não passaram pelo processo de quebra de dormência quanto as passaram, demonstraram desempenho de germinação semelhante. Isso sugere que o nitrogênio desempenha um papel importante na quebra da dormência das sementes, facilitando a transição do estado de dormência para o processo ativo de germinação.

Na Figura 39, podemos examinar quatro amostras organizadas em dois conjuntos distintos durante a contagem inicial. Essa representação ilustra o processo de germinação no segundo dia para as amostras que passaram pelo processo de quebra de dormência.

As amostras da Figura 39-a e 39-b correspondem às amostras sem o material grafítico e às amostras com o material grafítico esfoliado, respectivamente, ambas em octoplicata. Por outro lado, as amostras 39-c e 39-d são as amostras nas quais o material grafítico foi esfoliado e nitrogenado a 2 e 6 bar, respectivamente.

No decorrer do segundo dia de observações, percebeu-se um avanço no desenvolvimento das amostras tratadas com grafeno nitrogenado, que também pode ser associando ao nitrogênio, como macronutriente importante no processo de germinação e crescimento do quiabeiro.

Figura 39. Amostras sem o material grafítico (a) e amostras com o material grafítico esfoliado (b); amostras com material grafítico esfoliado e nitrogenado a 2 (c) e 6 bar (d).



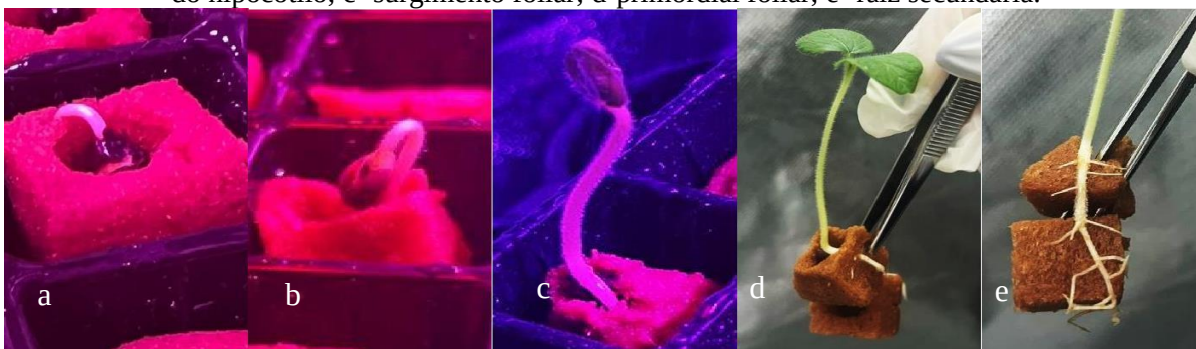
Fonte: própria.

No que diz respeito à fase de desenvolvimento das amostras de quiabeiro, observou-se que apenas nas amostras recobertas com o material grafítico esfoliado, sem a adição de nitrogênio, houve um afinamento no caule que resultou na perda de 2 das 8 mudas. Essa intercorrência está alinhada com as observações de Zhang e colaboradores (2022), que discutem que o grafeno oxidado pode perturbar a estrutura das membranas celulares nas raízes das plantas.

Assim, ao contrário do grafeno nitrogenado, o grafeno oxidado pode ter desencadeado prejuízos nas mudas de quiabo devido à potencial interferência nos processos metabólicos das plantas, apesar de outros estudos, envolvendo diversas espécies, como arroz, coentro, alho, fava e milho, entre outras, revelaram um impacto positivo do grafeno nas raízes em geral, conforme evidenciado por Liu et al. (2015) e Chakravarty, Erande e Late (2015). Isso inclui a promoção do crescimento das raízes e o aumento do número de raízes laterais.

Na Figura 40 podemos observar a diferença nos estágios iniciais de crescimento do quiabeiro, o que impactou o desenvolvimento das folhas e o sistema de raízes nas amostras que foram recobertas com grafeno nitrogenado a 2 bar.

Figura 40. Evolução germinativa da amostra de quiabo: a- aparecimento da raiz primária; b- evidência do hipocótilo; c- surgimento foliar; d-primordial foliar; e- raiz secundária.



Fonte: própria.

Portanto, ao longo dos 12 testes realizados, o tratamento com grafeno esfoliado e nitrogenado a 2 bar emergiu como o mais eficaz em termos de resposta. Este resultado destaca a significativa influência desse método específico de aplicação do grafeno nas amostras e sua capacidade de promover resultados superiores em comparação com as outras abordagens testadas.

Esses resultados ressaltam as potencialidades do uso do grafeno nitrogenado, especialmente em níveis específicos de pressão, como um agente para otimizar o processo de germinação e o crescimento inicial das plantas da cultivar modelo. A interação entre as características do material e as respostas biológicas das sementes demonstra promissoras implicações para a agricultura, também agregando valor ao material gráfitico normalmente utilizado para lubrificação de sementes em agricultura mecanizada.

5 CONCLUSÕES

Em conclusão, esta pesquisa permitiu o estudo da correlação dos diversos parâmetros da esfoliação de material grafítico sob pressão para obtenção de grafeno nitrogenado, com os benefícios monitorados em experimentos de germinação indoor, incluindo análise multivariada de componentes principais.

Este projeto parte da prova de conceito que constatou a viabilidade da produção de grafeno nitrogenado por meio do método mecanoquímico, empregando a esfoliação do grafite em condições controladas. A instrumentação desenvolvida para viabilizar a abordagem adotada no projeto não apenas permitiu a introdução de nitrogênio por alta pressão, mas também destacou a criação e adaptações para um sistema para esfoliação por moagem de bolas eficaz.

A seleção estratégica do Grafsolo como matéria-prima demonstrou a possibilidade de agregar valor a um produto já utilizado no agronegócio, com vistas a escalar industrialmente a produção do novo material grafítico produzido, agregando uma nova funcionalidade à original, que se resumia ao recobrimento de sementes como lubrificante para redução de atrito em sistemas de plantio mecanizados. Além disso, constatou-se que a presença de sílica de quartzo na composição do material grafítico comercial introduz características particulares ao produto sem, no entanto, comprometer o resultado do processo de preparação do grafeno nitrogenado por esfoliação em moinhos de bolas de aço inoxidável sob atmosfera controlada.

As análises dos produtos obtidos nesta etapa, realizadas por meio de técnicas de caracterização, sobretudo por FTIR, MEV e DRX, mostraram o sucesso da prova de conceito metodológica da esfoliação e nitrogenação simultâneas, visualizadas nas amostras.

Conforme os testes realizados seguindo as Normas de Análise de Sementes (Ministério da Agricultura e Pecuária) e cálculos do Índice de Velocidade de Germinação, as amostras que foram submetidas à quebra de dormência e receberam adição de material grafítico esfoliado e nitrogenado apresentaram aceleração no processo de germinação, acelerando o surgimento das plântulas em comparação com as amostras que não receberam essa adição. As amostras que foram tratadas com grafeno nitrogenado a uma pressão de dois bares apresentaram os melhores resultados. Essa análise reforça a relevância do material onde a rapidez do desenvolvimento inicial das plantas é essencial.

A pesquisa utilizou o quiabo Santa Cruz 47 como uma cultivar modelo, revelando que a funcionalização bem-sucedida do material de grafeno aplicado como revestimento nas sementes teve um efeito positivo e eficaz. Esse avanço promissor sinaliza novas possibilidades para agregação de valor em insumos, em particular destinados à agricultura mecanizada.

5.1 PERSPECTIVAS

Com base nos resultados obtidos neste projeto, que inicialmente demonstrou a viabilidade da produção de grafeno nitrogenado através do método mecanoquímico, planeja-se uma análise multivariada para determinação dos componentes principais no estudo mais detalhado da correlação entre os diferentes parâmetros do processo de esfoliação sob pressão e os benefícios para a germinação de sementes, com foco na absorção de nitrogênio. Serão realizadas análises mais elaboradas, considerando fatores como a razão de carga, volume de vaso de moagem, material das esferas, frequência, duração e temperatura de moagem.

Propõe-se também usar nanorastreadores fônicos grafíticos, patenteados pelo grupo, para monitorar a migração do material produzido durante o crescimento das culturas em laboratório.

A exploração de biomassas como fonte de carbono para o processo de esfoliação sob alta pressão de nitrogênio é uma perspectiva atrativa. A carbonização hidrotérmica de resíduos agrícolas, como palha de arroz e borra de café, pode oferecer uma fonte sustentável de carbono e, possivelmente, quando funcionalizada, a entrega de nitrogênio.

Há ainda o potencial de incorporar outros macronutrientes essenciais da tríade NPK, como fósforo e potássio, por meio do processo mecanoquímico com precursores grafíticos. Isso pode abrir novas possibilidades para o desenvolvimento de fertilizantes de próxima geração.

REFERÊNCIAS

AMERICAN LABORATORY TRADING. Mini Bead Beater 16133. Disponível em: <https://americanlaboratorytrading.com/lab-equipment-products/biospec-products-mini-bead-beater-16133>. Acesso em: 8 ago. 2023.

ALIOFKHAZRAEI, Mahmood; ROUHAGHDAM, Alireza Sabour. **Fabrication of nanostructures by plasma electrolysis**. John Wiley & Sons, 2010. DOI:

ASHRAFIZADEH, Milad et al. Doxorubicin-loaded graphene oxide nanocomposites in cancer medicine: Stimuli-responsive carriers, co-delivery and suppressing resistance. **Expert opinion on drug delivery**, v. 19, n. 4, p. 355-382, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1080/17425247.2022.2041598>

ANJUM, Naser A. et al. Single-bilayer graphene oxide sheet tolerance and glutathione redox system significance assessment in faba bean (*Vicia faba* L.). **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, p. 1-12, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1770-7>

ANDELKOVIC, Ivan B. et al. Graphene oxide-Fe (III) composite containing phosphate—A novel slow release fertilizer for improved agriculture management. **Journal of cleaner production**, v. 185, p. 97-104, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.050>

ASKELAND, Donald R.; WRIGHT, Wendelin J. **Ciência e engenharia dos materiais**. Cengage Learning, 2023. E-book. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=bOG1EAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PT18&dq=ASKELAND,+Donald+R.%3B+WRIGHT,+Wendelin+J.+Ci%C3%A4ncia+e+engenharia+dos+materiais.+Cengage+Learning,+2023.&ots=mDSMzsoETK&sig=KasYKRflibdyKTHWSF63m0bJJyc#v=onepage&q&f=false>

BARREIROS, Yuri. Educação em Nanociência e Nanotecnologia: Uma abordagem contextualizada no ensino de química. **Química Licenciatura-Tubarão**, 2018.

BARREJÓN, Myriam et al. Covalent functionalization of N-doped graphene by N-alkylation. **Chemical Communications**, v. 51, n. 95, p. 16916-16919, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5CC06285C>

BARROSO, G. M., MORIM, M. P., PEIXOTO, A. L., & ICHASO, C. L. F. (1999) **Frutos e Sementes: Morfologia aplicada à sistemática de dicotiledôneas**. Editora UFV. 443.

BEGUM, Parvin; IKHTIARI, Refi; FUGETSU, Bunshi. Graphene phytotoxicity in the seedling stage of cabbage, tomato, red spinach, and lettuce. **Carbon**, v. 49, n. 12, p. 3907-3919, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.05.029>

BENCHASRI, Sorapong. Okra (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench) as a Valuable Vegetable of the World. **Ratar. Povrt.**, v. 49, n. 1, p. 105-112, 2012. DOI: <https://doi.org/10.5937/ratpov49-1172>

BENNETT-WOODS, Deb. **Nanotechnology: Ethics and society**. CRC press, 2018. E-book. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=fjoEDDIWqQMC&oi=fnd&pg=PP1&dq=Bennett->

[Woods,+2018&ots=BxBy6up5hC&sig=pur6B_IrN35pvpWJrC7FB7pW9q8#v=onepage&q=Bennett-Woods%2C%202018&f=false](#)

BILKE, Marius et al. Methane to chloromethane by mechanochemical activation: a selective radical pathway. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, n. 28, p. 11212-11218, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.9b04413>

BOLAND, G. J.; HALL, R. Index of plant hosts of *Sclerotinia sclerotiorum*. **Canadian Journal of Plant Pathology**, v. 16, n. 2, p. 93-108, 1994.

BRASIL. **Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Regras para análise de sementes**. Brasília: SNDA/DNDV/CLAV, 2009. 398 p.

BROSEGHINI, Marica et al. Efeito do formato do jarro na eficiência do moinho de esferas planetário de alta energia: Simulações e experimentos. **Materiais e Design**, v. 110, p. 365-374, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.06.118>

BURMEISTER, Christine Friederike; KWADE, Arno. Process engineering with planetary ball mills. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 18, p. 7660-7667, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3CS35455E>

BURMEISTER, Christine et al. Dry grinding in planetary ball mills: Evaluation of a stressing model. **Advanced Powder Technology**, v. 29, n. 1, p. 191-201, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.appt.2017.11.001>

CARVALHO, Ana Carina Sobral. Desenvolvimento de novas formas sólidas multicomponentes do fármaco lornoxicam. 2022. Tese de química. Instituto de Química. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/235250>

CADERNO DE QUÍMICA VERDE. Processos Mecanoquímicos para a Obtenção de Novos Materiais. **Escola Brasileira de Química Verde**, v.5, n. 16, p.14–8, 2020.

CHANG, Dong Wook et al. Nitrogen-doped graphene nanoplatelets from simple solution edge-functionalization for n-type field-effect transistors. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 24, p. 8981-8988, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja402555>

CHAKRAVARTY, Disha; ERANDE, Manisha B.; LATE, Dattatray J. Graphene quantum dots as enhanced plant growth regulators: effects on coriander and garlic plants. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, n. 13, p. 2772-2778, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1002/jsfa.7106>

CHEN, Zhiwen et al. Influence of graphene on the multiple metabolic pathways of Zea mays roots based on transcriptome analysis. **Plos one**, v. 16, n. 1, p. e0244856, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0244856>

CHEE, P. L. et al. **Sustainable Nanotechnology**, ed. Z. Li, J. Zheng, and E. Ye, The Royal Society of Chemistry, 2022, ch. 1, pp. 1-32. DOI: <https://doi.org/10.1039/9781839165771-00001>

COUTINHO-MIRANDA, Valdilene et al. Increase in okra production with the addition of nitrogen. **Trends in Horticulture**, v. 5, n. 1, p. 23-30, 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.24294/th.v5i1.1813>

DA SILVA MARTINS, Camila Aparecida; LOPES, José Carlos; DE MACEDO, Célia Maria Peixoto. Tratamentos pré-germinativos em sementes de quiabo em diferentes estádios de maturação do fruto. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 32, n. 4Sup1, p. 1759-1770, 2011. DOI: <https://doi.org/10.5433/1679-0359.2011v32n4Sup1p1759>

DAMMANN, Edgar Djalma Campos Carneiro. **Influência da moagem de alta energia na lixiviação ácida de sucata eletrônica**. 2017. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

DENG, Jie et al. Multiple roles of graphene in electrocatalysts for metal-air batteries. **Catalysis Today**, v. 409, p. 2-22, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.01.003>

DE MELO, Thiago Anchieta et al. Efeito do extrato hidroalcoólico e do óleo de nim (*Azadirachta indica*) sobre o fungo *Fusarium oxysporum* f. sp. *vasinfectum* e na resistência induzida de quiabeiros à fusariose. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 2, p. e7110212357-e7110212357, 2021. DOI: <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i2.12357>

DENIS, Pablo A. Heteroatom Codoped Graphene: The Importance of Nitrogen. **ACS omega**, v. 7, n. 50, p. 45935-45961, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06010>

DE SOUZA MEDEIROS, Aldair et al. Crescimento e alocação de fitomassa do quiabeiro submetido à doses de nitrogênio e irrigação com água residuária. **Revista Brasileira de Agricultura Irrigada**, v. 12, n. 3, p. 2621-2631, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.7127/rbai.v12n300775>

DEINEKA, K. Yu; NAUMENKO, Yu V. THE TUMBLING MILL ROTATION STABILITY. **Scientific Bulletin of National Mining University**, n. 1, 2018.

DE MELO RAMOS, Rayff. Produção do grafeno a partir da grafita natural. **Holos**, v. 2, p. 1-12, 2021. DOI: <https://doi.org/10.15628/holos.2020.8861>

DÍEZ-PASCUAL, Ana María. Antibacterial activity of nanomaterials. **Nanomaterials**, v. 8, n. 6, p. 359, 2018. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym10020217>

DIMIEV, Ayrat M. et al. Stage transitions in graphite intercalation compounds: role of the graphite structure. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 31, p. 19246-19253, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06726>

FARIVAR, Farzaneh et al. Thermogravimetric analysis (TGA) of graphene materials: Effect of particle size of graphene, graphene oxide and graphite on thermal parameters. **C**, v. 7, n. 2, p. 41, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/c7020041>

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

FERNANDES, A. **Espetro de absorção**. Knoow, 2016. Disponível em: <https://knoow.net/ciencterravida/biologia/esperto-de-absorcao> . Acesso em: 10 ago. 2023.

FIORAVANTI, C. Biocarvão pode trazer ganhos à agricultura. *Revista Pesquisa Fapesp*, Edição n. 330, p. 74-77, ago. 2023.

FISCHER, Ivan Herman et al. Efeito da temperatura e reação de genótipos de quiabeiro ao mofo branco. **Summa phytopathologica**, v. 40, p. 49-53, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-54052014000100007>

GALANT, Or et al. Mechanochemistry can reduce life cycle environmental impacts of manufacturing active pharmaceutical ingredients. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 10, n. 4, p. 1430-1439, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c06434>

GAZZI, Arianna et al. Graphene, other carbon nanomaterials and the immune system: toward nanoimmunity-by-design. **Journal of Physics: Materials**, v. 3, n. 3, p. 034009, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1088/2515-7639/ab9317>

GEMEDE, Habtamu Fekadu et al. Nutritional quality and health benefits of okra (*Abelmoschus esculentus*): A review. **J Food Process Technol**, v. 6, n. 458, p. 2, 2015.

GORRASI, Giuliana; SORRENTINO, Andrea. Mechanical milling as a technology to produce structural and functional bio-nanocomposites. **Green Chemistry**, v. 17, n. 5, p. 2610-2625, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5GC00029G>

GOMOLLÓN-BEL, Fernando. Ten Chemical Innovations That Will Change Our World: IUPAC identifies emerging technologies in Chemistry with potential to make our planet more sustainable. **Chemistry International**, v. 41, n. 2, p. 12-17, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1515/ci-2019-0203>

GRABCAD COMMUNITY. Bicycle Air Valve (Schrader). Disponível em: <https://grabcad.com/library/bicycle-air-valve-schrader-1>. Acesso em: 8 ago. 2023.

Graphene Flagship. Home. Disponível em: <https://graphene-flagship.eu/>. Acesso em: 8 ago. 2023.

GUO, Xuhu et al. Effects of graphene oxide on tomato growth in different stages. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 162, p. 447-455, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2021.03.013>

GUNGORDU ER, Seda; EDIRISINGHE, Mohan; TABISH, Tanveer A. Graphene-Based Nanocomposites as Antibacterial, Antiviral and Antifungal Agents. **Advanced Healthcare Materials**, v. 12, n. 6, p. 2201523, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1002/adhm.202201523>

HE, Yijia et al. Graphene oxide as a water transporter promoting germination of plants in soil. **Nano Research**, v. 11, p. 1928-1937, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1810-1>

HE, Yijia et al. Graphene oxide as a water transporter promoting germination of plants in soil. **Nano Research**, v. 11, p. 1928-1937, 2018. DOI: <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00292>

HOWARD, Joseph L.; CAO, Qun; BROWNE, Duncan L. Mechanochemistry as an emerging tool for molecular synthesis: what can it offer?. **Chemical science**, v. 9, n. 12, p. 3080-3094, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7SC05371A>

HOSSEINI, Ahmad; RAJI, Asokan. Improved double impact and flexural performance of hybridized glass basalt fiber reinforced composite with graphene nanofiller for lighter aerostructures. **Polymer Testing**, p. 108107, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.108107>

HUANG, Wenhao et al. Electronic Poiseuille flow in hexagonal boron nitride encapsulated graphene field effect transistors. **Physical Review Research**, v. 5, n. 2, p. 023075, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.5.023075>

HU, Xiangang et al. Graphene oxide amplifies the phytotoxicity of arsenic in wheat. **Scientific reports**, v. 4, n. 1, p. 6122, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep06122>

IBARRA-HERNÁNDEZ, Adriana; VEGA-RIOS, Alejandro; OSUNA, Velia. Synthesis of graphite oxide with different surface oxygen contents assisted microwave radiation. **Nanomaterials**, v. 8, n. 2, p. 106, 2018. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano8020106>

IJJIMA, Sumio. Helical microtubules of graphitic carbon. **nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991. DOI: <https://doi.org/10.1038/354056a0>

IZZO, Luigi Gennaro et al. Spectral effects of blue and red light on growth, anatomy, and physiology of lettuce. **Physiologia Plantarum**, v. 172, n. 4, p. 2191-2202, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1111/ppl.13395>

JANG, Bor Z.; ZHAMU, A. Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review. **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 5092-5101, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2755-2>

JESUS, Poliana Pereira de et al. **Transição agroecológica na agricultura familiar: relato de experiência em Goiás e Distrito Federal**. 2011.

JEHAD, Ala K.; KOCABAS, Kemal; YURDDASKAL, Metin. A comparative study for producing few-layer graphene sheets via electrochemical and microwave-assisted exfoliation from graphite powder. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, p. 7022-7034, 2020.

JEON, In-Yup et al. Direct nitrogen fixation at the edges of graphene nanoplatelets as efficient electrocatalysts for energy conversion. **Scientific reports**, v. 3, n. 1, p. 2260, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep02260>

KABIRI, Shervin et al. Graphene oxide: A new carrier for slow release of plant micronutrients. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 49, p. 43325-43335, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b07890>

KAUR, Manpreet; TRIPATHI, P. K. The basic properties of graphene and its applications. **International Journal of Research and Analytical Reviews**, p. 937-944, 2018.

KHARISOV, Boris Ildusovich; KHARISSOVA, Oxana Vasilievna. **Carbon allotropes: metal-complex chemistry, properties and applications**. Springer, 2019. E-book. Disponível em:

https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=O0OCDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR6&dq=Kharisov+et+al.,+2019&ots=WesNidW0mC&sig=aM7MjE1PUjpzHM0ahhq4pfXKQJs&redir_esc=y#v=onepage&q=Kharisov%20et%20al.%2C%202019&f=false

KRISHNAMOORTHY, Karthikeyan; KIM, Sang Jae. Mechanochemical preparation of graphene nanosheets and their supercapacitor applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 32, p. 39-43, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.09.012>

KROTO, Harold W. et al. C60: Buckminsterfullerene. **nature**, v. 318, n. 6042, p. 162-163, 1985. DOI: <https://doi.org/10.1038/318162a0>

KUMAR, Rajesh et al. Heteroatom doped graphene engineering for energy storage and conversion. **Materials Today**, v. 39, p. 47-65, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.04.010>

KUMAR, Vineet et al. Estimation of number of graphene layers using different methods: a focused review. **Materials**, v. 14, n. 16, p. 4590, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14164590>

KUDAIBERGENOVA, R. M. et al. Unique properties of graphene. 2020. **News of the Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan**. v. 4, n. 442, p. 2224-5286 2020. DOI: <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.68>

LAB. Ultra Turrax Tube Drive UTTD IKA Workstation 3 em 1 (Misturador Turrax e Moinho de Bolas). Disponível em: https://www.7lab.com.br/equipamentos/dispersor-ultra-turrax/ultra-turrax-tube-drive-uttd-ika-workstation-3-em-1-misturador-turrax-e-moinho-de-bolas?parceiro=5060&variant_id=115&campaignid=17392559260&adgroupid=&keyword=&network=x&utm_medium=cpc&gclid=EAIaIQobChMIkdm3zP3PgAMVNTHUAR0q9QJQEAYYAyABEgIcgPD_BwE. Acesso em: 8 ago. 2023.

LEITE, Joana Gonçalves et al. **Aplicação das técnicas de espectroscopia FTIR e de Micro Espectroscopia Confocal Raman à preservação do património**. 2008.

LESZ, Sabina et al. Influence of Milling Time on Phase Composition and Product Structure of Mg-Zn-Ca-Ag Alloys Obtained by Mechanical Synthesis. **Materials**, v. 15, n. 20, p. 7333, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15207333>

LIPPERT, Gunther et al. Molecular beam growth of micrometer-size graphene on mica. **Carbon**, v. 52, p. 40-48, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.09.001>

LI, Xiaoyu et al. Ball-Mill-Exfoliated graphene: tunable electrochemistry and phenol sensing. **Small**, v. 15, n. 48, p. 1805567, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1002/smll.201805567>

LIU, Shangjie et al. Effects of graphene on germination and seedling morphology in rice. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 15, n. 4, p. 2695-2701, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9254>

LI, Chun; SHI, Gaoquan. Three-dimensional graphene architectures. **Nanoscale**, v. 4, n. 18, p. 5549-5563, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2NR31467C>

LI, Xiangyang et al. Graphene materials for miniaturized energy harvest and storage devices. **Small Structures**, v. 3, n. 1, p. 2100124, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1002/ssstr.202100124>

LIMA, Raquel Alves Corrêa. **Eletrocatalisadores de grafeno dopado com nitrogênio por tratamento térmico aplicados à reação de redução de oxigênio: uma investigação eletroquímica e quimiométrica**. 2021. 118 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2021. Disponível em: <https://tede.ufam.edu.br/handle/tede/8521>

LOZOVVOY, Kirill A. et al. Single-element 2D materials beyond graphene: Methods of epitaxial synthesis. **Nanomaterials**, v. 12, n. 13, p. 2221, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano12132221>

LOMOVSKIY, Igor et al. Mechanochemical and size reduction machines for biorefining. **Molecules**, v. 25, n. 22, p. 5345, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules25225345>

MAGUIRE, Marjorie P. Variability in length and arm ratio of the pachytene chromosomes of corn. **Cytologia**, v. 27, n. 3, p. 248-257, 1962. DOI: <https://doi.org/10.1508/cytologia.27.248>

MARTINELLI, Laís Helena et al. Morfo-anatomia do fruto, da semente e do desenvolvimento pós-seminal de abelmoschus esculentus (L.) Moench-malvaceae. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 12, p. e156111234293-e156111234293, 2022.

MA, Xue-Qin et al. Mechanochemical preparation of N, S-doped graphene oxide using (NH₄)₂SO₄ for supercapacitor applications. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 51, p. 18810-18815, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c05918>

MAY, André et al. Graphene: A new technology for agriculture. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 2, p. e56610212827-e56610212827, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i2.12827>

MELLO JUNIOR, Murillo Menna Barreto de. **Estudo sobre o efeito dos parâmetros de processamento dos pós e sinterização do aço inox 316L reforçado com NbC**. 2011. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/12722>

MORAES, Emmerson Rodrigues et al. Nutrientes no solo e produção de quiabo conforme doses de silicato de cálcio e magnésio. **Revista de Agricultura Neotropical**, v. 5, n. 1, p. 60-65, 2018. DOI: <https://doi.org/10.32404/rean.v5i1.2097>

MOTA, Wagner Ferreira da et al. Composição mineral de frutos de quatro cultivares de quiabeiro. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 32, p. 762-767, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1413-70542008000300009>

MPBIO. Mini BeadBeater. Disponível em: <https://www.thelabworldgroup.com/product/biospec-products-mini-beadbeater/>. Acesso em: 8 ago. 2023.

NACIONAL DE GRAFITE. Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - Grafite Natural Cristalino - Grafine Grafsolo 004. Disponível em: chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/<http://emavi.com.br/archives/FISPQ-GRAFITE-NATURAL-CRISTALINO-Grafine-Grafsolo-004-12042018.pdf>. Acesso em: 8 ago. 2023.

NAIR, Remya et al. Effect of carbon nanomaterials on the germination and growth of rice plants. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 12, n. 3, p. 2212-2220, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.5775>

NEOSYNBIO. Bead Beater. Disponível em: <https://www.neosynbio.com/bead-beater>. Acesso em: 8 ago. 2023.

NETO, Egídio Bezerra et al. Tratamento de espuma fenólica para produção de mudas de alface. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 5, n. 3, p. 418-422, 2010. DOI: <https://doi.org/10.5039/agraria.v5i3a728>

NEGAHDARI, Roozbeh et al. A sensitive opto-fluidic biosensor based on plasmonic-graphene/black phosphorous configuration for detection of hemoglobin concentrations. **Optical Review**, p. 1-9, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10043-023-00815-x>

NOVOSELOV, Kostya S. et al. Room-temperature electric field effect and carrier-type inversion in graphene films. **arXiv preprint cond-mat/0410631**, 2004. DOI: <https://doi.org/10.48550/arXiv.cond-mat/0410631>

OUYANG, Wenpeng et al. Exploring the active sites of nitrogen-doped graphene as catalysts for the oxygen reduction reaction. **International journal of hydrogen energy**, v. 39, n. 28, p. 15996-16005, 2014.

O'NEILL, Robert T.; BOULATOV, Roman. The many flavours of mechanochemistry and its plausible conceptual underpinnings. **Nature Reviews Chemistry**, v. 5, n. 3, p. 148-167, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41570-020-00249-y>

PANDEY, Kamal et al. Improvement of commercially valuable traits of industrial crops by application of carbon-based nanomaterials. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 19358, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55903-3>

PAULUS, Dalva et al. Substratos na produção hidropônica de mudas de hortelã. **Horticultura Brasileira**, v. 23, p. 48-50, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0102-05362005000100010>

PUGA, A. P.; GRUTZMACHER, P.; CERRI, C. E. P.; RIBEIRINHO, V. S.; ANDRADE, C. A. Biochar-based nitrogen fertilizers: Greenhouse gas emissions, use efficiency, and maize yield in tropical soils. *Science of the Total Environment*, v. 704, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135375>

RANJAN, Rachit; BAJPAI, Vivek. Synthesis of nitrogen-doped graphene and its strengthening effect on aluminium metal matrix composite. **Advanced Powder Technology**, v. 34, n. 6, p. 104021, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.appt.2023.104021>

REN, Wenjie; CHANG, Haiwei; TENG, Ying. Sulfonated graphene-induced hormesis is mediated through oxidative stress in the roots of maize seedlings. **Science of the Total Environment**, v. 572, p. 926-934, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.214>

RIBEIRO, Tharles Antônio. **Efeitos de desordem no gap de energia de nanofitas de grafeno com bordas armchair**. 2020. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas. DOI: <https://doi.org/10.47749/T/UNICAMP.2020.1129380>

ROSA, Paulo Castro Cardoso da. **Macroestruturas porosas de óxido de grafeno reduzido decoradas com partículas de prata: um estudo teórico-experimental**. 118p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Pampa, Campus Alegrete, Alegrete, 2021. Disponível em: <http://dspace.unipampa.edu.br:8080/jspui/handle/rii/5927>

SANTOS, Evaldo Alves dos et al. **Crescimento, produtividade, análise de sementes e custo de produção de quiabo sob lâminas de irrigação por gotejamento**. 2019. SciFinder. Disponível em: <https://scifinder.cas.org>. Acesso em: 8 ago. 2023.

SANTA-CRUZ, P. A.; VAZ, E. C. R. Dispositivo Nanoestruturado Conversor de Luz com Antena Nanoestruturada e Respectivo Processo de Obtenção. Depositante: Universidade Federal de Pernambuco. BR n. 1020160184363-A2. Depósito: 10 ago. 2016.

SANZ WUHL, Sofia. **Pi-magnetismo e transporte quântico em nanoestruturas baseadas em grafeno**. 2022. Tese de doutorado. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10810/58542>

SCHIO, Aline Lucchesi. **Síntese mecanoquímica nanopartículas de óxido de cobre (II) para a redução catalítica de nitroarenos em meio aquoso**. Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade de Caxias do Sul. 2020. Disponível em: <https://repositorio.ucs.br/xmlui/handle/11338/6724>

SILVA JUNIOR, Emerson Souza da. **Propriedades eletrônicas de sistemas tipo-grafeno na presença de cadeias de celulose**. 2022. 59 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus (AM), 2022. Disponível em: <https://tede.ufam.edu.br/handle/tede/9187>

SILVA, Rafael Tavares da. **Qualidade de sementes de quiabeiro (Abelmoschus esculentus (L.) Moench.) submetidas à termoterapia**. 2019.

SOUZA, Lorena. **Germinação de acessos de quiabo-de-metro (Trichosanthes cucumerina L.) em diferentes temperaturas**. 2012.

SURYANARAYANA, Cury. Mechanical alloying and milling. **Progress in materials science**, v. 46, n. 1-2, p. 1-184, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)

SZEFLER, Beata. Nanotechnology, from quantum mechanical calculations up to drug delivery. **International Journal of Nanomedicine**, p. 6143-6176, 2018. DOI: <https://doi.org/10.2147%2FIJN.S172907>

TAN, Davin; GARCÍA, Felipe. Main group mechanochemistry: from curiosity to established protocols. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 8, p. 2274-2292, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7CS00813A>

TABRIZY, V. Alipour; DENOYEL, R.; HAMOUDA, A. A. Characterization of wettability alteration of calcite, quartz and kaolinite: Surface energy analysis. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 384, n. 1-3, p. 98-108, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.03.021>

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia Vegetal**. [tradução: Arnaldo Molina Diavan Junior ... et al.] revisão técnica: Paulo Luiz de Oliveira. – 5. Ed. – Porto Alegre: Artmed, 2013. 954p.

TODD, Jacob. **Mechanochemical Synthesis of Fuels from Sustainable Sources Utilizing Solid Catalysts**. 2017. Doctoral Dissertation. Disponível em: <http://purl.fcla.edu/fcla/etd/CFE0006809>

TSUZUKI, Takuya. Mechanochemical synthesis of metal oxide nanoparticles. **Communications Chemistry**, v. 4, n. 1, p. 143, 2021. DOI : <https://doi.org/10.1038/s42004-021-00582-3>

VIDIGAL, Sanzio M.; MOREIRA, Marialva A. Partição de fotoassimilados em plantas de quiabo submetidas a doses de nitrogênio. **Horticultura Brasileira**, v. 41, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1590/s0102-0536-2023-e2469>

WANG, Qinghai et al. Phytotoxicity of graphene family nanomaterials and its mechanisms: A review. **Frontiers in chemistry**, v. 7, p. 292, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00292>

WEIDENTHALER, Claudia. In Situ Analytical Methods for the Characterization of Mechanochemical Reactions. **Crystals**, v. 12, n. 3, p. 345, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst12030345>

XUAN, Mingjun et al. The Mechanochemical Synthesis and Activation of Carbon-Rich π -Conjugated Materials. **Advanced Science**, v. 9, n. 19, p. 2105497, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1002/advs.202105497>

XU, Shuaishuai et al. Chemical vapor deposition of graphene on thin-metal films. **Cell Reports Physical Science**, v. 2, n. 3, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100372>

YANG, Gao et al. Structure of graphene and its disorders: a review. **Science and technology of advanced materials**, v. 19, n. 1, p. 613-648, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1494493>

YU, C. et al. Facile Access to Graphene Oxide from Ferro-Induced Oxidation. **Scientific Reports** 6, n. 17071, 2016.

YUASA, Masayoshi et al. Mechanochemical Synthesis of Nitrogen-Doped and Sulfur-Doped Multilayer Graphene for Use in Bifunctional Oxygen Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 169, n. 6, p. 064515, 2022. DOI: 10.1149/1945-7111/ac7829

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

ZHENG, Peng; WU, Nianqiang. Fluorescence and sensing applications of graphene oxide and graphene quantum dots: a review. **Chemistry–An Asian Journal**, v. 12, n. 18, p. 2343-2353, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1002/asia.201700814>

ZHUMAGALIEVA, Gaukhar et al. Using a rod drum mill for graphene masterbatch production. In: **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5079341>

ZHANG, Ming et al. Effects of graphene on seed germination and seedling growth. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 17, p. 1-8, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-015-2885-9>

ZHANG, Xiao et al. The effects of graphene-family nanomaterials on plant growth: A review. **Nanomaterials**, v. 12, n. 6, p. 936, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano12060936>