



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

ÁUREA VITÓRIA PEREIRA DE AGUIAR SILVA

**COMPÓSITOS HÍBRIDOS IMPRIMÍVEIS PARA NOVO PROCESSO DE  
RASTREABILIDADE ESPECTROSCÓPICA DE MATERIAL GRAFÍTICO EM  
CULTIVAR MODELO PARA SEGURANÇA ALIMENTAR**

Recife  
2025

ÁUREA VITÓRIA PEREIRA DE AGUIAR SILVA

**COMPÓSITOS HÍBRIDOS IMPRIMÍVEIS PARA NOVO PROCESSO DE  
RASTREABILIDADE ESPECTROSCÓPICA DE MATERIAL GRAFÍTICO EM  
CULTIVAR MODELO PARA SEGURANÇA ALIMENTAR**

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

Área de concentração: Materiais não metálicos.

Orientador: Prof. Dr. Petrus d' Amorim Santa Cruz Oliveira

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elaine Cavalcanti Rodrigues Vaz

Recife

2025

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Silva, Áurea Vitória Pereira de Aguiar.

Compósitos híbridos imprimíveis para novo processo de rastreabilidade espectroscópica de material grafítico em cultivar modelo para segurança alimentar / Áurea Vitória Pereira de Aguiar Silva. - Recife, 2025.

183f.: il.

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

Orientação: Petrus d' Amorim Santa Cruz Oliveira.

Coorientação: Elaine Cavalcanti Rodrigues Vaz.

Inclui referências.

1. Grafeno nitrogenado; 2. Esfoliação mecanoquímica; 3. Grafite na agricultura; 4. Espectroscopia de deflexão fototérmica; 5. Rastreamento de cultivares. I. Oliveira, Petrus d' Amorim Santa Cruz. II. Vaz, Elaine Cavalcanti Rodrigues. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

ÁUREA VITÓRIA PEREIRA DE AGUIAR SILVA

**COMPÓSITOS HÍBRIDOS IMPRIMÍVEIS PARA NOVO PROCESSO DE  
RASTREABILIDADE ESPECTROSCÓPICA DE MATERIAL GRAFÍTICO EM  
CULTIVAR MODELO PARA SEGURANÇA ALIMENTAR**

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

Área de concentração: Materiais não metálicos

Aprovado em:

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Petrus d' Amorim Santa Cruz Oliveira (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

---

Prof. Dr. Severino Alves Junior (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

---

Prof. Dr. Anderson Gomes Vieira (Examinador Externo)  
Universidade Federal do Norte do Tocantins - UFNT

À minha mãe, Virgínia Maria, que me deu a vida e tem sido, desde sempre, meu alicerce, meu refúgio e o maior exemplo de força, fé e amor. À minha irmã, Bruna Ludimila, pela amizade, companheirismo e presença constante. Às minhas sobrinhas, Maria Alice e Maria Vitória, com o desejo de que, no futuro, se deixem encantar pelo universo do conhecimento e encontrem alegria na vida acadêmica. Cada uma de vocês está em cada conquista minha.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar sempre comigo, ajudando-me e concedendo sabedoria, força, paciência e coragem. Sou imensamente grata por todas as bênçãos recebidas, especialmente pela oportunidade de conquistar mais esta vitória. “Não temas, porque eu sou contigo; não te assombres, porque eu sou o teu Deus; eu te fortaleço, e te ajudo, e te sustento com a destra da minha justiça.” (Isaías 41:10).

Agradeço à minha mãe, Virgínia, pela paciência e compreensão durante esta jornada de pesquisa e estudos. A senhora foi meu esteio durante momentos de incerteza. Obrigada pelo amor, pelo apoio incondicional, por acreditar em mim, por todo o investimento em minha qualificação e por compreender, com tanto carinho, essa fase desafiadora da minha vida.

À minha irmã, Bruna Ludimila, que é muito mais que família, é minha amiga, confidente e apoio incondicional. Agradeço por estar ao meu lado nos momentos mais difíceis e também nos mais felizes. Sua ajuda, seus conselhos e sua presença constante fizeram toda a diferença nessa caminhada.

Às minhas pequenas, minhas sobrinhas queridas, Maria Alice e Maria Vitória, que enchem minha vida de alegria, cor e amor. Vocês são a minha inspiração diária, os sorrisos que aquecem meu coração mesmo nos dias mais difíceis. Obrigada por cada abraço apertado, por cada desenho, por cada “eu te amo, titia dinda” dito com tanta doçura. Vocês são, sem dúvida, os meus maiores tesouros.

À minha família, Alexandre, e a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a minha formação, deixo registrada minha sincera gratidão pelo apoio e companheirismo ao longo dessa jornada.

Ao meu orientador, Prof. Petrus d’ Amorim Santa Cruz Oliveira, pelas orientações precisas, pela compreensão e pelo apoio constante durante toda esta caminhada, que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

À minha coorientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Elaine Cavalcanti Rodrigues Vaz, pela disponibilidade e atenção durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos, agradeço pela parceria, carinho e torcida ao longo dessa jornada. Em especial, agradeço à minha amiga Ana Laura, que desde o início segurou minha mão com firmeza e nunca a soltou. Sua paciência, amizade sincera e apoio nas minhas crises de ansiedade foram pilares fundamentais para mim. Sua capacidade

de escutar e compreender me ensinou o verdadeiro valor da amizade, e a força que construímos juntas me ajudou a seguir mesmo nos momentos mais difíceis.

Aos colegas do grupo de pesquisa LandFoton, Lays, Tamires e Alisson, agradeço pela motivação e apoio em todos os momentos. Em especial, agradeço a Anderson pelo importante apoio científico, orientações e auxílio durante a realização deste trabalho e à minha amiga Luana, pelo suporte nos momentos difíceis, pelas conversas, sugestões e críticas construtivas.

Ao Laboratório de Química Inorgânica (LABQI), em especial à minha amiga Jaiane, pela valiosa contribuição à pesquisa, pelas discussões científicas enriquecedoras e pelo constante exemplo de resiliência.

Agradeço ao Centro Multiusuário de Espectroscopia do Nordeste (CEMENE/UFPE), em especial à equipe do BSTR, pela realização das medidas de espectroscopia Raman, de luminescência e de tempo de vida.

Ao Centro de Microscopia do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais (PPGMTr/UFPE) e ao Laboratório de Compostos Híbridos, Interfaces de Colóides (CHICO-Nano/DQF/UFPE), pelas imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios X (DRX).

Ao Departamento de Física da UFPE, pelo apoio nas metalizações das amostras.

Ao Departamento de Química Fundamental da UFPE, bem como aos seus professores, estudantes e funcionários, pela colaboração e suporte técnico.

À banca examinadora, agradeço sinceramente pela atenção, disponibilidade e pelas contribuições construtivas, que enriqueceram significativamente esta dissertação.

Agradeço, ainda, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – Código de Financiamento 001, pelo financiamento desta pesquisa.

“Tenho a impressão de ter sido uma criança a brincar à beira-mar, divertindo-me a descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continuou misterioso diante dos meus olhos”.

(Isaac Newton)

## RESUMO

A crescente busca por materiais funcionais, sustentáveis e de alto desempenho tem impulsionado pesquisas com nanomateriais de carbono. O grafeno de múltiplas camadas (MLG), obtido por métodos mecanoquímicos, destaca-se como alternativa versátil e promissora, pois mantém propriedades associadas ao deslizamento dos planos de grafeno no grafite e permite agregar novas funções. Trabalhos no laboratório LandFoton (DQF/UFPE) vêm propondo a funcionalização do MLG com nitrogênio durante a esfoliação do grafite, via mecanoquímica, sob alta pressão de  $N_2$  (2 a 8 bar), em processo desenvolvido no Grupo, com o objetivo de agregar a função de transporte de macronutrientes para plantas ao pó de grafite amplamente utilizado na agricultura mecanizada para reduzir o atrito entre sementes em plantadeiras. Considerando a importância de rastrear esse material grafitico, em particular em vegetais mais consumidos na dieta, este estudo teve como principal objetivo o desenvolvimento de compósitos híbridos imprimíveis para viabilizar novos processos de rastreamento desse material grafitico em hortaliças. O compósito produzido foi constituído de três fases: uma fase fotopolimerizável (resinas Anycubic ECO White e 3DLAB Clear/Alta Temperatura, compatíveis com impressão 3D por estereolitografia por máscara - MSLA); uma fase orgânica (clorofila da hortaliça por extração etanólica); e uma fase grafitica (MLG funcionalizado por mecanoquímica). Para a produção da fase orgânica, utilizou-se como cultivar modelo o quiabo, *Abelmoschus esculentus* (L.) Moench, cultivar Santa Cruz 47, já selecionada em trabalhos anteriores do Grupo por ser amplamente cultivada em áreas tropicais no Brasil e, em particular, na região Nordeste, devido à boa adaptabilidade ao clima, alta produtividade e potencial para cultivo orgânico sustentável. Assim, a extração etanólica da clorofila foi realizada por maceração de folhas de *A. esculentus* (cultivar Santa Cruz 47). A fase grafitica foi constituída por MLG-N, produzido por esfoliação sob 2 bar de  $N_2$  (200 kPa), em jarro especial de aço, acoplado a workstation Ultra-Turrax™ (IKA), com pós de grafite Sigma-Aldrich e Alfa Aesar. Foram sintetizados complexos de  $Eu^{3+}$  e  $Tb^{3+}$ , ligados ao MLG visando a possíveis usos como rastreadores fotônicos, mas o material mostrou-se fitotóxico à germinação das sementes em experimentos de cultivo *indoor*, nas mesmas estufas dos ensaios que demonstraram a eficácia da funcionalização com nitrogênio na germinação dessas sementes. Para as caracterizações, foram utilizadas técnicas de espectroscopia óptica, FTIR, Raman, TG e MEV/EDS. Diante da inviabilidade do rastreamento fotônico, realizou-se prova de conceito (PoC) para avaliar a eficácia da espectroscopia de deflexão fototérmica (PDS) como processo inovador para análise comparada de corpos de prova impressos com o compósito híbrido. Escolheu-se a acetonitrila para imersão do corpo de prova, devido à forte dependência de seu índice de refração com a temperatura, o que amplifica a deflexão fototérmica do feixe do laser-sonda que tangencia a superfície do corpo de prova impresso, altamente plano e liso. A deflexão é provocada pela lente térmica produzida na superfície da amostra irradiada, aqui por fonte de xenônio e por um diodo emissor de luz (LED *grow*), ambos pulsados, com detecção síncrona por amplificador *lock-in*. A PoC foi positiva para a identificação do MLG-N, resultando em um novo processo que envolve a produção de corpo de prova impresso em 3D com compósito híbrido e o uso da PDS para esse fim.

**Palavras-chave:** grafeno nitrogenado; esfoliação mecanoquímica; grafite na agricultura; espectroscopia de deflexão fototérmica; rastreamento de cultivares.

## ABSTRACT

The growing demand for functional, sustainable, and high performance materials has driven research on carbon nanomaterials. Multilayer graphene (MLG), obtained by mechanochemical methods, stands out as a versatile and promising alternative, as it retains properties associated with the sliding of graphene planes in graphite while enabling the addition of new functions. Work at the LandFoton laboratory (DQF/UFPE) has proposed nitrogen functionalization of MLG during graphite exfoliation, via mechanochemistry, under high N<sub>2</sub> pressure (2–8 bar), in a process developed by the Group, with the goal of adding a plant macronutrient transport function to graphite powder, widely used in mechanized agriculture to reduce friction between seeds in planters. Considering the importance of tracking this graphitic material, particularly in vegetables that are widely consumed in the diet, this study primarily aimed to develop printable hybrid composites to enable new processes for tracking this graphitic material in vegetables. The composite produced comprised three phases: a photopolymerizable phase (Anycubic ECO White and 3DLAB Clear/High Temperature resins, compatible with 3D printing by mask stereolithography (MSLA)); an organic phase (vegetable chlorophyll obtained by ethanolic extraction); and a graphitic phase (mechanochemically functionalized MLG). For the organic phase, okra, *Abelmoschus esculentus* (L.) Moench, cultivar Santa Cruz 47, previously selected in Group studies for being widely cultivated in tropical areas of Brazil, particularly in the Northeast region, due to its good climatic adaptability, high productivity, and potential for sustainable organic cultivation, was used as the model cultivar. Accordingly, ethanolic extraction of chlorophyll was performed by macerating leaves of *A. esculentus* (cultivar Santa Cruz 47). The graphitic phase consisted of nitrogen functionalized MLG (MLG N), produced by exfoliation under 2 bar of N<sub>2</sub> (200 kPa) in a custom steel jar mounted on an Ultra Turrax (IKA) workstation, using graphite powders from Sigma Aldrich and Alfa Aesar. Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> complexes were synthesized and tethered to MLG for potential use as photonic tracers; however, the material proved phytotoxic to seed germination in indoor cultivation experiments, conducted in the same growth chambers that demonstrated the effectiveness of nitrogen functionalization for seed germination. Characterization techniques included optical spectroscopy, FTIR, Raman, thermogravimetry (TG), and SEM/EDS. Given the infeasibility of photonic tracking, a proof of concept (PoC) was carried out to assess the effectiveness of photothermal deflection spectroscopy (PDS) as an innovative process for comparative analysis of test specimens 3D printed with the hybrid composite. Acetonitrile was chosen as the immersion medium due to the strong temperature dependence of its refractive index, which amplifies the photothermal deflection of the laser probe beam grazing the surface of the printed test specimen, which is highly flat and smooth. The deflection is caused by the thermal lens formed at the irradiated sample surface, here generated by a xenon source and a light emitting diode (grow LED), both operated in pulsed mode, with synchronous detection by a lock in amplifier. The PoC was positive for MLG N identification, resulting in a new process that involves fabricating a 3D printed test specimen using the hybrid composite and employing PDS for this purpose.

**Keywords:** nitrogen doped graphene; mechanochemical exfoliation; graphite in agriculture; photothermal deflection spectroscopy; cultivar tracking.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estruturas dos diferentes alótropos de carbono: (a) diamante; (b); grafite (c) carbono amorfo; (d) fulereno-C60, (e) nanotubo de carbono e (f) grafeno. É importante observar a estrutura do grafite, pois o grafeno corresponde a uma única camada isolada desse material, sendo considerado alótropo bidimensional.....	33
Figura 2 - Estrutura do grafite.....	35
Figura 3 - Estrutura cristalina do grafeno.....	37
Figura 4 - Estruturas do grafeno conforme sua morfologia: (a) monocamada, (b) poucas camadas, (c) nanoplaquetas e (d) óxido de grafeno.....	37
Figura 5 - Esquema da fragmentação mecanoquímica das camadas de grafite na presença de nitrogênio, resultando na formação de bordas de grafeno funcionalizadas com átomos de nitrogênio.....	40
Figura 6 - Desenvolvimento da quantidade de publicações geradas pela plataforma SciFinder ao usar como palavra-chave o termo “mechanochemistry”.....	42
Figura 7 - Esquema representativo das etapas da reação mecanoquímica com moinho de bolas.....	43
Figura 8 - Ilustração dos principais tipos de moinhos de bolas empregados na síntese mecanoquímica e os diferentes movimentos dos jarros de moagem.....	44
Figura 9 - Etapas do desenvolvimento pós-seminal do quiabo ( <i>Abelmoschus esculentus</i> (L.) Moench – MALVACEAE). Escala: 5 mm.....	48
Figura 10 - Tabela periódica dos elementos, com destaque para os Lantanídeos (caixa de cor laranja), e para os elementos Európio (Eu) e Térbio (Tb) utilizados neste projeto (caixas de cor vermelha .....	51
Figura 11 - Diagrama de níveis de energia mostrando a origem da luminescência de um íon lantanídeo através de excitação indireta.....	53
Figura 12 - Princípio básico do funcionamento da impressora com técnica de MSLA.....	56
Figura 13 - Impressora 3D Anycubic Photon S (2K), com minicuba (a) e miniplataforma (b) impressas.....	57
Figura 14 - Esquema do espectrômetro PDS utilizado presente projeto.....	60
Figura 15 - Frasco de PP com haste PEEK (a) e UTTD Workstation com o frasco acoplado (b).....	64

Figura 16 - Jarro produzido em aço inox J3 (a) com tampa equipada com válvula Schrader (b1), interior com vara de giro em PEEK (b2), costelas (b3) e IKA Workstation com o jarro J3 acoplado (c).....	65
Figura 17 - Sistema de injeção de gás nitrogênio no jarro de moagem (a) e regulador de pressão (b).....	66
Figura 18 - Esquema de tratamento de desinfecção das sementes de quiabo.....	69
Figura 19 - Sistema de cultivo Indoor com automação (a) à esquerda sistema de irrigação por bombas, e à direita (b) bandeja de mudas equipada com substratos de espuma fenólica em células fixas, contando com iluminação programada para seguir o horário do nascer do sol e aquecimento controlado automaticamente por sensores.....	71
Figura 20 - 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 iluminação sobre a bandeja sementeira.....	72
Figura 21 - Sistema de irrigação destacado, (a) com ênfase nos bicos aspersores (em laranja) e (b) chuva artificial.....	73
Figura 22 - Imagens de estereolitografia 3D do duplicador de gargalo para suporte duplo de bombas: visão frontal (a), superior (b) inferior (c), bomba elétrica (d) utilizada em três garrafões de 20 L.....	74
Figura 23 - Ilustração da sequência do processo de síntese do $(Tb(NO_3)_3)$ .....	75
Figura 24 - ilustração da sequência do processo de síntese do $(Eu(NO_3)_3)$ .....	76
Figura 25 - Pré-funcionalização de G@ES e G@ES_2bar por Rota UV.....	77
Figura 26 - Estrutura química dos ligantes utilizados para obtenção dos MLG marcado.....	78
Figura 27 - Análise termogravimétrica: (a) equipamento e (b) porta-amostra.....	78
Figura 28 - Difratorômetro de Raios X utilizado: (a) equipamento e (b) porta-amostra.....	79
Figura 29 - (a) espectrômetro Ocean Optics USB 4000 e fibra óptica acoplada; (b) esquema do interior do USB400: 1-conector da fibra; 2- fenda; 3- filtro; 4- espelho colimador; 5- grade de difração; 6- espelho de foco; 7- lente; 8- detector CCD de barra linear com diodos 3648 diodos; 9 - filtro opcional para bloqueio de segunda ordem da grade; 10 - janela de quartzo opcional para melhorar performance abaixo de 340 nm; (c) espectrômetro Ocean Optics MAYA 2000.....	82
Figura 30 - Espectrofotômetro (a) e porta-amostras (b).....	83

Figura 31 - Espectrofotômetro FT-IR compacto Alpha II - Brucker: (a) equipamento e (b) detalhe do porta-amostra.....	84
Figura 32 - Prensa utilizada para realização das amostras em forma de pastilhas.....	85
Figura 33 - RAMAN: (a) equipamento XploRA PLUS e (b) porta-amostra.....	86
Figura 34 - Microscópio TESCAN MIRA 3: (a) equipamento e (b) porta-amostra.....	87
Figura 35 - Espectrômetro de Deflexão Fototérmica RECONVEXO II construído em 2025 no laboratório LandFoton François Auzel (DQF/UFPE): PDS por efeito miragem na imagem da direita, e instrumentação eletrônica para detecção síncrona na imagem da esquerda, e respectivo esquema, conforme descrito na Figura 14.....	89
Figura 36 - Curvas termogravimétricas das amostras G2, G2.E-IKA e G2.E.N-2 bar.....	93
Figura 37 - Curvas termogravimétricas das amostras G3, G3.E-IKA e G3.E.N-2 bar.....	93
Figura 38 - Curvas termogravimétricas das amostras G4, G4.E-IKA e G4.E.N-2 bar.....	94
Figura 39 - Espectro de infravermelho (DRIFT) das amostras de grafite não processadas G2, G3 e G4.....	97
Figura 40 - Espectro de infravermelho (DRIFT) das amostras: (a) (G2), (G2.E-IKA), (G2.E.N-2 bar) e (GR); (b) (G3), (G3.E-IKA) e (G3.E.N-2 bar) e (c) (G4), (G4.E-IKA), (G4.E.N-2 bar) e (GR).....	99
Figura 41 - Imagens de MEV das amostras de grafíticas não processadas: (G2) (a) com ampliação de (1920 X) e (b) com ampliação de (5660 X), (G3) (c) com ampliação de (1920 X) (d) com ampliação de (5660 X), (G4) (e) com ampliação de (1920 X) e (f) com ampliação de (5660 X).....	100
Figura 42 - Imagens de MEV das amostras G2 processadas: (G2.E-IKA), (a) com ampliação de (5660 X), (b) com ampliação de (24800 X) e (c) espectro de EDX; (G2.E.N-2 bar), (d) com ampliação de (20000 X), (e) com ampliação de (50000 X) e (f) espectro de EDS.....	102
Figura 43 - Imagens de MEV das amostras G3 processadas: (G3.E-IKA), (a) com ampliação de (10100 X), (b) com ampliação de (32100 X) e (c) espectro de EDX; (G3.E.N-2 bar), (d) com ampliação de (20000 X), (e) com ampliação de (100000 X) e (f) espectro de EDS.....	103

Figura 44 - Imagens de MEV das amostras G3 processadas: (G3.E-IKA), (a) com ampliação de (5260 X), (b) com ampliação de (33400 X) e (c) espectro de EDX; (G3.E.N-2 bar), (d) com ampliação de (15000 X), (e) com ampliação de (100000 X) e (f) espectro de EDS.....	104
Figura 45 - Difratoograma de raios X das amostras gráficas.....	105
Figura 46 - Espectros Raman das amostras não processadas: G2, G3 e G4.....	107
Figura 47 - Espectros Raman das amostras de G2, G3 e G4 processadas: (a) G2. E-IKA e G2.E.N-2 bar; (b) G3. E-IKA e G3.E.N-2 bar e (c) G4. E-IKA e G4.E.N-2 bar.....	108
Figura 48 - Espectros de FTIR do ácido 4-azido-benzoico e da amostra (a) MLGuv e (b) MLG.N2uv.....	112
Figura 49 - Espectros de FTIR das amostras de MLGuvTb* e MLG.N2uvTb* e dos ligantes oxadiazol e fenantrolina.....	114
Figura 50 - Espectros de FTIR das amostras de MLGuvEu* e MLG.N2uvEu* e dos ligantes oxadiazol e fenantrolina.....	114
Figura 51 - Espectros Raman dos MLGs marcados com nitrato de európio.....	116
Figura 52 - Espectros Raman dos MLGs marcados com nitrato de térbio.....	117
Figura 53 - Imagens de MEV (15.000x e 20.000x) e espectro de EDS da amostra MLGuvTb*.....	118
Figura 54 - Imagens de MEV (70x, 40.000x e 80.000x) e espectro de EDS da amostra MLGuvEu*.....	119
Figura 55 - Espectro de excitação (em preto), com observação em 615 nm, e emissão (em vermelho) com excitação em 338 nm, dos complexos MLGs_Eu, 615 nm.....	120
Figura 56 - Curva de decaimento do estado excitado do complexo MLGuvEu* excitado em 338 nm e monitorado em 615 nm.....	121
Figura 57 - Curva de decaimento do estado excitado do complexo MLG.N2uvEu*, excitado em 338 nm e monitorado em 615 nm.....	121
Figura 58 - Espectro de excitação (em preto) com observação em 545 nm e emissão (em vermelho) com excitação em 333 nm, dos complexos MLGs_Tb (fenda de 0,5 mm, resolução espectral de 1 nm).....	122
Figura 59 - Curva de decaimento do estado excitado do complexo MLGuvTb* excitado em 333 nm e monitorado em 545 nm.....	123

Figura 60 - Curva de decaimento do estado excitado do complexo MLG.N2uvTb*, excitado em 333 nm e monitorado em 545 nm.....	123
Figura 61 - Luminescência das amostras de (a)MLGuvTb* e MLGuvEu* e (b) MLG.N2uvTb* e MLG.N2uvEu*, ambas sob excitação UV.....	124
Figura 62 - Retiradas do aplicativo Smart Life: (a) temperatura, (b) umidade e (c) câmara de 180°.....	126
Figura 63 - Primeiros ensaios germinação em espuma fenólica com quiabo santa cruz 47.....	127
Figura 64 - Diferentes amostras de MLG no desenvolvimento inicial das sementes.....	128
Figura 65 - Comportamento germinativo de sementes tratadas com MLGs (a) G2.E-IKA e G2.E.N-2-bar; (b) G3.E-IKA e G3.E.N-2-bar e (c) G4.E-IKA e G4.E.N-2-bar.....	128
Figura 66 - Comparação da germinação de sementes novas (a) e vencidas (b), cultivadas com MLG G3.E-IKA e G3.E.N-2 bar em condições indoor.....	129
Figura 67 - Comparação do desenvolvimento inicial de plântulas originadas de sementes válidas e vencidas tratadas com MLG, sob as mesmas condições de cultivo.....	130
Figura 68 - Aspecto das plântulas cultivadas com MLG G3.E-IKA e G3.E.N-2-bar sob diferentes regimes de irrigação (a) uma vez por dia; (b) a cada dois dias e (c) duas vezes ao dia.....	131
Figura 69 - Germinação e desenvolvimento inicial de sementes de quiabo cultivadas na presença de MLG funcionalizado com (a) íons de európio (MLGEu) e térbio (MLGTb) e (b) referência.....	132
Figura 70 - Efeito da exposição das sementes da cultivar-modelo aos materiais (a) MLGEu e (b) MLGTb em comparação com (c) referência.....	133
Figura 71 - Preparação da extração da clorofila (a) pesagem; (b) moagem em moinho IKA.....	134
Figura 72 - Folhas da cultivar-modelo em solvente (a) água e (b) etanol, irradiadas em 365 nm.....	134
Figura 73 - Espectros de emissão em 365 nm com solventes (a) água destilada e (b) álcool etílico.....	135

Figura 74 - Espectros de emissão em 405 nm com solventes (a) água destilada e (b) Etanol.....	135
Figura 75 - Espectro de emissão das lâmpadas Led Grow (a) utilizadas na estufa (Fig. 14a-1), Espectro de absorção das clorofilas A e B (b) e esquema mostrando a excitação no UV na faixa da banda de Soret (350-410 nm) e espectros de emissão e absorção da clorofila A.....	137
Figura 76 - Espectros de emissão da resina Clear de alta temperatura contendo clorofila em diferentes concentrações, excitada a 365 nm.....	139
Figura 77 - Espectros de emissão da resina Clear de alta temperatura contendo clorofila em diferentes concentrações, excitada a 405 nm.....	139
Figura 78 - Espectros de emissão da resina ECO White contendo clorofila em diferentes concentrações, excitada a 365 nm.....	140
Figura 79 - Espectros de emissão da resina ECO White contendo clorofila em diferentes concentrações, excitada a 405 nm.....	141
Figura 80 - Espectros de emissão do compósito, sob excitação em 365 nm.....	142
Figura 81 - Espectros de emissão do compósito, sob excitação em 405 nm.....	142
Figura 82 - Espectros de emissão sob excitação em 365 nm.....	144
Figura 83 – Cubeta de 3,5 mL: caminho ótico de 1 cm (a) e corpos de prova: imagem do arquivo STL para fatiamento e impressão 3D por MSLA (b).....	147
Figura 84 – Minicuba impressa fixada dentro da cuba (a), impressora Photon S com minucuba/miniplataforma (b) e corpos de prova impresso com compósito híbrido sobre miniplataforma impressa por sua vez sobre a plataforma de alumínio em que aparece fixada (c).....	148
Figura 85 – Componentes para preparação do compósito híbrido usado como resina para impressão MSLA após homogeneização dos componentes: resina Clear pura (a) e com extrato de clorofila da cultivar modelo (b), MLG disperso em etanol (c) e com a resina(d) e compósito homogeneizado (e) .....	148
Figura 86 – Preparação dos discos de material gráfitico em prensa hidráulica.....	149
Figura 87 – Parâmetros que resultam na deflexão fototérmica S .....	150
Figura 88 - Amostras para análise do meio líquido.....	152
Figura 89 - Espectro de infravermelho do isooctano .....	153
Figura 90 -Espectros de infravermelho do óleo de imersão .....	154
Figura 91 - Espectros de infravermelho do tetracloroetileno.....	154
Figura 92 - Espectros de infravermelho da acetoneitrila .....	155

Figura 93 - Si monocristalino: (a) na cubeta, imerso em acetonitrila; (b) irradiado verticalmente na plataforma micrométrica; (c) Imagem térmica da amostra irradiada em 500 nm (em acetonitrila) .....	156
Figura 94 – Espectro de Deflexão Fototérmica de placa de Si monocristalino em acetonitrila, com fonte de Xe de 5000 lm pulsada a 10 Hz .....	157
Figura 95 – Espectro de reflectância de wafer de Si recém cortado (a) e polido (b).....	158
Figura 96 – PDS da amostra impressa com resina pura (em preto) e resina com clorofila (vermelho).....	161
Figura 97 – PDS da amostra impressa com o compósito RC_MLG@Eu_N2 (em azul) comparado com a resina com clorofila (em vermelho) e resina pura (em preto) .....	162
Figura 98 – PDS da amostra impressa com o compósito RC_MLG@Tb_N2 (em azul) comparado com a resina com clorofila (em vermelho) e resina pura (em preto) .....	162
Figura 99 – PDS da amostra impressa com o compósito RC_MLGN2 (em azul) comparado com a resina com clorofila (em vermelho) .....	163
Figura 100 – Espectro PDS do corpo de prova impresso com a resina híbrida definitiva, RC_MLGN2, após tratamento de suavização (smooth) em azul comprado aos dados brutos em preto (a) e o mesmo para a resina RC, representando a cultivar sem material gráfitico, em vermelho (b) .....	164
Figura 101 – Resultado positivo da PoC, representado pelos espectros PDS comparados do corpo de prova impresso com a resina híbrida definitiva, RC_MLGN2 (em azul) em azul e com a resina RC, representando a cultivar sem material gráfitico, em vermelho, após remoção de linha de base. ....	165
Figura 102 – Espectro PDS de disco de grafite prensado .....	166
Figura 103 – Evolução temporal PDS (a) em função do tempo de irradiação por LED Grow (b) .....	166

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características do pó de grafite Aldrich (denominado G03).....	63
Tabela 2 - Características dos pós de grafite G02 e G04.....	64
Tabela 3 - Parâmetros utilizados na moagem do reator IKA UTDD nas condições otimizadas.....	68
Tabela 4 - Tempo de Germinação, Parâmetros de Iluminação e Irrigação e características variáveis.....	69
Tabela 5 - Tratamentos aplicados às sementes da cultivar modelo para plantio em estufa.....	70
Tabela 6 - Parâmetros de medida da análise de difração de raios X.....	80
Tabela 7 - materiais gráficos: produtos de partida em pó e esfoliados no UTDD IKA.....	92
Tabela 8 - Posição das bandas D, G, 2D e razão ID/IG dos espectros Raman para as amostras não processadas.....	107
Tabela 9 - Posição das bandas D, G, 2D e razão ID/IG dos espectros Raman para as amostras não processadas e processadas.....	109
Tabela 10 - Correspondência das bandas observadas nos espectros de FTIR do ácido 4-azidobenzoico e do grafeno de múltiplas camadas funcionalizado (MLGuv).....	112
Tabela 11 - Principais bandas de absorção no infravermelho da amostra MLGuv* e MLG.N2uv*, e respectivas atribuições.....	115
Tabela 12 - Índices de refração a 22 °C, $\lambda \approx 589$ nm.....	151
Tabela 13 - Coeficientes termo-ópticos $dn/dT$ ( $\approx 22$ °C, $\lambda \approx 546-589$ nm).....	151
Tabela 14 - Comparação entre Espectroscopia de Reflectância Óptica e Espectroscopia de Deflexão Fototérmica (PDS).....	159

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

0D= Dimensão zero

1D = Unidimensional

2D = Bidimensional

3D = Tridimensional

ADF = Imagem de campo escuro anular

HAADF = Imagem de alto ângulo

C<sub>60</sub> = Fulereo tipo buckminsterfullereno, com 60 átomos de Carbono

CEMENE = Central Multiusuário de Espectroscopia do Nordeste

CNMs = Nanomateriais de Carbono

CONH = Grupo amida

CVD = Deposição Química a Vapor

D + D' = Combinação de bandas em espectroscopia Raman

DNA = Ácido desoxirribonucleico

DRX = Difração de Raios X

DSC = Calorimetria Exploratória Diferencial

EDX = Espectroscopia Dispersiva de Energia por Raios X

E-IKA = Equipamento Ultra Turrax Tube Drive da IKA

Eu<sub>2</sub>(oxd)<sub>6</sub>(fen)<sub>2</sub> = Complexo obtido utilizando nitrato de európio hexa-hidratado, o-fenantrolina, oxadiazol e ácido 4-aminobenzoico (precursor da azida utilizada para preparar MLGuv).

MLG = Few Layer Graphene, grafeno de poucas camadas, aqui considerado de múltiplas camadas

MLG.N<sub>2uv</sub>Eu\* = Grafeno de múltiplas camadas esfoliado sob atmosfera de N<sub>2</sub> por rota UV e incorporação de nitrato de európio

MLG.N<sub>2uv</sub>Tb\* = Grafeno de múltiplas camadas esfoliado sob atmosfera de N<sub>2</sub> por rota UV e incorporação de nitrato de térbio

MLGEu = Complexo de MLG com íon de Eu<sup>3+</sup>

MLGEu = Grafeno de múltiplas camadas funcionalizado com európio

MLGTb = Complexo de MLG com íon de Tb<sup>3+</sup>

MLGTb = Grafeno de múltiplas camadas funcionalizado com térbio

MLGuv = Grafeno de múltiplas camadas por rota UV-B.

MLGuv\* = Grafeno de múltiplas camadas funcionalizado por UV

FTIR = Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

G@ES = Amostras gráficas esfoliadas

G@ES = Grafeno de múltiplas camadas esfoliado sem controle de atmosfera

G@ES\_2bar = Grafeno de múltiplas camadas esfoliado sob atmosfera de N<sub>2</sub>

G@Tb = Complexo de grafeno incorporado com íon de Tb<sup>3+</sup>

MLG.N<sub>2</sub>uv\* = Grafeno de múltiplas camadas esfoliado sob atmosfera de N<sub>2</sub> por rota UV

G2 = Grafite Alfa Aesar 44 µm

G2. E-IKA\_UV = G2. E-IKA funcionalizado via azida/UV

G2. E-IKA = G2 esfoliado com o equipamento Ultra Turrax Tube Drive da IKA

G2. E-IKA\_Eu = Grafite marcado utilizando nitrato de európio penta-hidratado, o-fenantrolina e oxadiazol com MLGuv.

G2. E-IKA\_Tb = Grafite marcado utilizando nitrato de térbio penta-hidratado, o-fenantrolina e oxadiazol com MLGuv.

G2.E. N-2 bar = G2 esfoliado com nitrogênio a 2 bar

G2.E. N-2 bar\_Eu = Grafite marcado utilizando nitrato de európio penta-hidratado, o-fenantrolina e oxadiazol com MLGuv.

G2.E. N-2 bar\_Tb = Grafite marcado utilizando nitrato de térbio penta-hidratado, o-fenantrolina e oxadiazol com MLGuv.

G2.E. N-2 bar\_UV = G2.E. N-2 bar funcionalizado via azida/UV

G3 = Grafite Sigma Aldrich 20 µm

G3. E-IKA\_UV = G3. E-IKA funcionalizado via azida/UV

G3. E-IKA = G3 esfoliado usando o equipamento Ultra Turrax Tube Drive da IKA

G3. E-IKA\_Eu = Grafite marcado utilizando nitrato de európio penta-hidratado, o-fenantrolina e oxadiazol com MLGuv.

G3. E-IKA\_Tb = Grafite marcado utilizando nitrato de térbio penta-hidratado, o-fenantrolina e oxadiazol com MLGuv.

G3.E. N-2 bar\_UV = G3.E. N-2 bar funcionalizado via azida/UV

G3.E. N-2 bar = G3 esfoliado com nitrogênio a 2 bar

G3.E. N-2 bar\_Eu = Grafite marcado utilizando nitrato de európio penta-hidratado, o-fenantrolina e oxadiazol com MLGuv.

G3.E. N-2 bar\_Tb = Grafite marcado utilizando nitrato de térbio penta-hidratado, o-fenantrolina e oxadiazol com MLGuv.

G4 = Grafite Sigma Aldrich 149 µm

G4. E-IKA\_UV = G4. E-IKA funcionalizado via azida/UV

G4. E-IKA = G4 esfoliado com o equipamento Ultra Turrax Tube Drive da IKA

G4. E-IKA\_Eu = Grafite marcado utilizando nitrato de európio penta-hidratado, o-fenantrolina e oxadiazol com MLGuv.

G4. E-IKA\_Tb = Grafite marcado utilizando nitrato de térbio penta-hidratado, o-fenantrolina e oxadiazol com MLGuv.

G4.E. N-2 bar\_UV = G4.E. N-2 bar funcionalizado via azida/UV

G4.E. N-2 bar = G4 esfoliado com nitrogênio a 2 bar

G4.E. N-2 bar\_Eu = Grafite marcado utilizando nitrato de európio penta-hidratado, o-fenantrolina e oxadiazol com MLGuv.

G4.E. N-2 bar\_Tb = Grafite marcado utilizando nitrato de térbio penta-hidratado, o-fenantrolina e oxadiazol com MLGuv.

GO = Óxido de grafeno

GPa = Gigapascal

GS = Grafsolo

GSA-ES = Grafite Sigma Aldrich esfoliado

ICI = Imperial Chemical Industries

ID/IG = Relação entre bandas D e G

IUPAC = União Internacional da Química Pura e Aplicada

LandFoton/DQF/UFPE = Laboratório de Nanodispositivos Fotônicos e Bioinspirados François Auzel, do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco (do Grupo GrandFoton do Diretório de Grupos de Pesquisa do CNPq)

LCD = Liquid Crystal Display (Tela de Cristal Líquido)

Ln =Lantanídeo

$Ln^{3+}$  = Íons trivalentes de lantanídeos

MA = Liga Mecânica

MB = Megabyte

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

MSLA = Masked Stereolithography Apparatus (Impressora 3D baseada em fotopolimerização com máscara LCD)

MWCNTs = Nanotubos de carbono de paredes múltiplas

NP = Nanopartículas

NTC = Nanotubos de carbono

OLEDs = Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz

P.A = Pureza Analítica

PDS = Espectroscopia de Deflexão Fototérmica (do inglês, Photothermal Deflection Spectroscopy)

PEEK = Poli(éter-éter-cetona)

PLA = Ácido Polilático (Polímero biodegradável)

PP = Polipropileno

PPGMTr = Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais

PTFE = Politetrafluoretileno

Qy = Rendimento quântico

RC = Razão de carga

RGB = Cores vermelho, verde e azul

rGO = Reduced Graphene Oxide (Óxido de grafeno reduzido)

RPM = Rotações por minuto

SLA = Estereolitografia

STL = *Standard Triangulation Language* - Formato de arquivo de malha 3D

SWNTs = Nanotubos de carbono de parede simples

TA-60 = Equipamento de análise térmica da Shimadzu

Tb<sub>2</sub>(oxd)<sub>6</sub>(fen)<sub>2</sub> = Complexo obtido utilizando nitrato de térbio hexa-hidratado, o-fenantrolina, oxadiazol e ácido 4-aminobenzoico (precursor da azida utilizada para preparar MLGuv).

TGA = Análise termogravimétrica

UFPE = Universidade Federal de Pernambuco

UV = Ultravioleta

UV-B = Radiação ultravioleta tipo B

UV-VIS = Espectroscopia ultravioleta-visível

VIS = Região visível do espectro

Wi-Fi = Conexão sem fio

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>25</b>
1.1 OBJETIVO GERAL .....	26
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	27
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO E METODOLÓGICO</b> .....	<b>29</b>
2.1 CARBONO NA NANOTECNOLOGIA .....	32
2.2 GRAFITE .....	35
2.3 GRAFENO .....	36
2.4 SÍNTESE MECANOQUÍMICA.....	41
<b>2.4.1 Instrumentação: moinho de bolas</b> .....	<b>43</b>
2.5 O GRAFENO NO DESENVOLVIMENTO INICIAL DAS PLANTAS .....	45
<b>2.5.1 Cultura do quiabeiro como cultivar modelo</b> .....	<b>47</b>
2.6 LUMINESCÊNCIA.....	49
<b>2.6.1 Lantanídeos</b> .....	<b>50</b>
2.7 IMPRESSÃO 3D .....	54
<b>2.7.1 Impressão 3D por tecnologia MSLA (LCD)</b> .....	<b>56</b>
2.9 ESPECTROSCOPIA DE DEFLEXÃO FOTOTÉRMICA POR EFEITO MIRAGEM.....	59
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>62</b>
3.1 MATÉRIA PRIMA: GRAFITE EM PÓ SIGMA-ALDRICH .....	62
3.2 MOINHO DE BOLAS .....	64
3.3 ESFOLIAÇÃO MECANOQUÍMICA .....	66
3.4 CULTIVAR .....	68
<b>3.4.1 Tratamento de desinfecção das Sementes de Quiabo</b> .....	<b>69</b>
3.5 CULTIVO INDOOR DE CULTIVAR MODELO .....	71
3.6 PREPARAÇÃO DAS SÍNTESES .....	75

3.6.1 Síntese do nitrato de térbio [Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] e nitrato de európio [Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	75
3.6.2 Pré-funcionalização de G@ES e G@ES_2bar por Rota UV	76
3.6.3 Síntese de acoplamento de marcadores	77
3.7 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	78
3.7.1 Análises Termogravimétrica (TGA)	78
3.7.2 Difração de Raios X	79
3.7.3 Espectroscopia de emissão	80
3.7.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)	83
3.7.5 Espectroscopia RAMAN	85
3.7.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	86
3.7.7 Espectroscopia de Deflexão Fototérmica: Espectrômetro RECONVEXO II	88
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	91
4.1 AVALIAÇÃO DA ESFOLIAÇÃO MECANOQUÍMICA	91
4.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	92
4.1.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier	96
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	99
4.1.4 Difração de Raios X	104
4.1.5 Espectroscopia RAMAN	106
4.2 FUNCIONALIZAÇÃO DE MLG COM GRUPOS –COOH POR ROTA UV	111
4.3 ACOPLAMENTO DE MARCADORES	113
4.3.1 Caracterizações	115
4.3.2 Espectroscopia de Luminescência	119
4.4 CULTIVO <i>INDOOR</i>	124
4.4.1 Experimentos com a cultivar modelo	125

4.5 ANÁLISE DO COMPÓSITO FOTOPOLIMERIZÁVEL DE RESINA COM CLOROFILA E MARCADORES FOTÔNICOS .....	138
<b>4.5.1 Análise comparativa do desempenho das resinas ECO White e Clear de Alta Temperatura .....</b>	<b>138</b>
<b>4.5.2 Análise do Marcador Fotônico no Compósito Híbrido .....</b>	<b>142</b>
4.6 PoC: PDS COMO NOVO PROCESSO DE DETECÇÃO DE MATERIAL GRAFÍTICO EM CULTIVAR .....	145
<b>4.6.1 Compósito híbrido: impressão 3D dos corpos de prova .....</b>	<b>147</b>
<b>4.6.2 Discos prensados .....</b>	<b>149</b>
<b>4.6.3 Análises por PDS .....</b>	<b>150</b>
<b>4.6.4 Análise do meio líquido.....</b>	<b>151</b>
<b>4.6.5 Análise de wafer de silício puro monocristalino como referência para PDS .....</b>	<b>156</b>
<b>4.6.6 Espectroscopia de Deflexão Fototérmica dos corpos de prova impressos com o compósito fotopolimerizável projetado para a PoC .....</b>	<b>159</b>
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>167</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>170</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Em meio a constantes avanços tecnológicos, a pesquisa sobre novos produtos e materiais tem buscado matérias-primas sustentáveis, que contribuam para o desenvolvimento sem impactar a natureza. A nanotecnologia, por sua vez, definida por Zaneti-Ramos e Creczynski-Pasa (2008, p. 95) como “a arte de manipular a matéria em nível atômico, construindo moléculas inéditas, com propriedades diferentes”, encontra aplicações em praticamente todos os setores da indústria, de serviços e processos, reduzindo etapas e muitas vezes impactando menos o meio-ambiente.

Dentre os diferentes tipos de nanomateriais, as nanoestruturas de carbono vêm se destacando por suas propriedades mecânicas, elétricas e ópticas (Eivazzadeh-Keihan *et al.*, 2024). Os materiais à base de carbono são considerados uma das áreas de pesquisa mais antigas e amplamente estudadas, abrindo uma nova área de pesquisa, denominada nanotecnologia do carbono, graças à versatilidade deste elemento, unidade estrutural básica da química orgânica. O carbono apresenta-se em diferentes formas alotrópicas como: diamante, fulerenos, nanotubos de carbono (NTC), grafite e grafeno (Sacco; Vollebregt, 2023; Farmani *et al.*, 2024).

Pontos quânticos de carbono (*carbon dots*, *CD*) também tem sido utilizados como uma categoria promissora de nanomateriais do carbono em aplicações recentes, incluindo os derivados de biomassa dopada com nitrogênio para uso em plataformas que usam fluorescência para detecção de antibióticos em alimentos (Jia *et al.*, 2023) ou CD derivados do chá verde como biomassa, em que a presença de grupos funcionais, incluindo hidroxila, carboxila e amino, na superfície dos CDs conferem solubilidade em água (Zhou *et al.*, 2025).

Na agricultura mecanizada, grafite na forma de pó com granulometria micrométrica ( $\leq 150 \mu\text{m}$ ) vem sendo largamente utilizado como lubrificante natural para revestimento de sementes de cultivares (produto comercial GRAFSOLO® p.ex.), reduzindo o atrito entre as sementes, evitando assim a obstrução de plantadeiras durante a semeadura, além de poder facilitar a absorção de água pelo solo (Zhang *et al.*, 2015). No laboratório em que a presente dissertação foi desenvolvida, criou-se um sistema inovador para nitrogenar grafeno de múltiplas camadas durante esfoliação mecanoquímica de grafite em pó, objetivando aliar a lubrificação de sementes na

agricultura mecanizada com a entrega de nitrogênio como macronutriente essencial para plantas (Sousa *et al.*, 2023; Sousa, 2023).

Dentre os 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) propostos há dez anos pela ONU (Organização das Nações Unidas, 2015) como parte da Agenda 2030 e adotados por 193 países membros da ONU, em que o Brasil se insere<sup>1</sup>, o ODS 2, que trata de Agricultura sustentável, e o ODS 3, que se refere à saúde e bem-estar, estão interligados no foco em que se insere a presente dissertação.

No presente trabalho, propõe-se o desenvolvimento de compósitos híbridos para rastreamento desse material gráfitico com vistas ao monitoramento de qualidade para segurança alimentar. Para isso, foram produzidos discos de prova com nanocompósitos híbridos imprimíveis em impressoras 3D com clorofila de cultivar modelo produzido em estufa no laboratório e material gráfitico, incluindo MLG preparado por mecanoquímica sob pressão de N<sub>2</sub>, funcionalizado com marcadores luminescentes contendo Eu<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup>, com vistas ao rastreamento desse material utilizado na agricultura mecanizada e proposto em tese em andamento no grupo, derivada de dissertação anterior (Sousa, 2023), para entrega de micronutrientes.

Para a análise desses nanocompósitos híbridos, uma nova prova de conceito é proposta a partir de técnica inédita para este fim, a Espectroscopia de Deflexão Fototérmica (PDS) Baseada em Efeito Miragem. Para isto, fez-se adaptações e utilizou-se o Espectrômetro PDS RECONVEXO II, produzido no âmbito da orientação de doutorando sanduíche da Università degli Studi di Perugia (Itália)<sup>2</sup>, desenvolvido nos últimos nove meses no Laboratório LandFoton François Auzel, onde os experimentos da presente dissertação foram realizados.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Para a proposta desta dissertação, que envolve prova de conceito (PoC) com inovação tanto na preparação e uso de compósito híbrido imprimível com material de cultivar modelo e sonda espectroscópica como em processos de análise inédita para este fim, incluindo espectroscopia baseada em Efeito Miragem, tem-se como objetivo geral:

---

<sup>1</sup> <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>

<sup>2</sup> <https://www.instagram.com/p/DMteBCPu4on/?igsh=MWVVoemF1Y3FnYjc5cg%3D%3D>

- Desenvolver e otimizar compósitos híbridos imprimíveis em impressoras 3D e produção de corpos de prova com esses compósitos contendo três fases: 1) matriz polimérica fotopolimerizável, 2) clorofila de uma cultivar modelo germinada em estufa no laboratório LandFoton e 3) material grafítico funcionalizado por mecanoquímica sob alta pressão de N<sub>2</sub> com ou sem incorporação de marcadores luminescentes, para uso em prova de conceito (PoC) proposta com vistas à avaliação de qualidade para segurança alimentar, no âmbito dos ODS 2 e 3 da ONU, utilizando de forma inédita para este fim, técnica de espectroscopia de deflexão fototérmica por efeito miragem, como técnica ultrasensível na ausência de marcadores fotônicos para detecção de material grafítico em cultivares de consumo humano.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para se atingir o objetivo geral, a dissertação traz como objetivos específicos:

- FASE GRAFÍTICA: Empregar a mecanoquímica para a preparação de grafeno de múltiplas camadas (MLG) em atmosfera reacional ambiente e de N<sub>2</sub> (2 bar) e caracterizar;
- FASE VEGETAL: Estudar a germinação de sementes de quiabeiro, definido como cultivar modelo, em estufa no laboratório, sob condições controladas de umidade, irrigação, temperatura e iluminação por fontes “Led Grow” de emissão associada ao espectro da Clorofila A, e fazer a extração etanólica da clorofila das folhas desta cultivar;
- FASE FOTOPOLIMERIZÁVEL: Escolher e caracterizar uma resina comercial fotopolimerizável para impressão 3D compatível com as fases grafítica e vegetal;
- Preparar marcadores luminescentes com Térbio (III) e Európio (III), avaliando o comportamento espectroscópico dos marcadores na presença da clorofila da cultivar modelo, e funcionalizar o grafeno de múltiplas camadas com esses marcadores, definindo melhor rota de incorporação;

- Preparar NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS contendo uma fase fotopolimerizável, uma fase contendo derivados do cultivar e uma fase contendo material gráfico funcionalizado;
- CORPOS DE PROVA: utilizar impressora 3D MSLA (estereolitografia com máscara digital) para impressão de corpos de prova a partir dos compósitos híbridos preparados;
- Avaliar eficiência de processos de monitoramento do material gráfico na cultivar a partir da análise dos corpos de prova;
- Executar PoC para avaliação da Espectroscopia PDS como processo inovador mais sensível com vistas a análise de qualidade para segurança alimentar de cultivares para consumo humano;
- Avaliar como perspectiva a possibilidade de uso da PDS para monitoramento de liberação de nitrogênio como macronutriente essencial de cultivares, transportado por material gráfico esfoliado sob alta pressão de  $N_2$ .

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO E METODOLÓGICO

Neste capítulo, é desenvolvida uma contextualização do tema do presente trabalho a partir dos tópicos envolvidos para embasamento da estratégia para sua execução, incluindo a **nanotecnologia do carbono** e suas propriedades eletrônicas, a **síntese mecanoquímica** pelo uso de moinhos de bolas para esfoliação de grafite e nitrogação à alta pressão, o **grafeno de múltiplas camadas** como um material de interesse nessa pesquisa e seu impacto no **cultivar modelo**, a **funcionalização com rastreador fotônico** com as terras raras (térbio e európio), a preparação de **compósitos híbridos fotopolimerizáveis**, a **impressão 3D** por estereolitografia com máscara digital (MSLA) de corpos de prova e a **espectroscopia de deflexão fototérmica** (PDS) por efeito miragem como técnica inovadora para análise desses corpos de prova para prova de conceito de avaliação de qualidade com vistas à monitoramento de qualidade para segurança alimentar.

Nesse contexto, o grafeno despertou ampla atenção graças às suas características extraordinárias, incluindo elevada mobilidade de portadores, transparência óptica, notável flexibilidade mecânica, baixa densidade e excepcional estabilidade química (Alencar; Santana, 2018). O carbono em forma de grafeno é um elemento não metálico que não reage facilmente com outros elementos em condições normais. Ademais, o grafeno é uma forma cristalina 2D de carbono, nele os átomos de carbono são compactados semelhante à uma rede de favo de mel planar. As ligações C - C são mais fortes encontradas na natureza e cada carbono se une a outras 3 na estrutura. Por essa razão a hibridização do átomo é  $sp^2$ , que corresponde a 2 ligações simples e uma ligação dupla. O grafeno pode ser chamado de semimetais de sobreposição zero. Assim, pode-se ter o grafeno de camada única, dupla, poucas camadas (variando de 3 à 10 camadas) e múltiplas camadas.

No entanto, levando-se em consideração as notáveis propriedades e aplicações do grafeno, um dos principais desafios na produção de grafeno é identificar um método que não apenas assegura um elevado grau de pureza, mas que também seja viável para a produção em larga escala (Phiri; Gane; Maloney, 2017). Apesar das técnicas populares descritas na literatura, sendo elas o método Hummers, esfoliação eletroquímica, esfoliação em fase líquida e disposição química a vapor (CVD), salienta-se que muitos desses métodos são caros, sendo necessário condições

extremas de temperatura e pressão e não são adequados para produção em larga escala (Hollveg; Zonatto; Nora; Fagan, 2024).

Diante disso, neste trabalho para esfoliação do grafite utilizou a técnica de síntese mecanoquímica, pois mostra-se ser de baixo custo e produção em grande quantidade (Li *et al.*, 2019). A síntese mecanoquímica, que foi utilizada no trabalho, mostra-se promissora pois visa um procedimento rápido e simplificado em meio reacional sem solvente, ela é baseada no uso de moinhos de bolas, é uma abordagem que emprega a força mecânica para interromper interações atômicas ou moleculares, além de desestabilizar ligações de coordenação fracas (Van der Waals,  $\pi$ - $\pi$ , ligações iônicas e de hidrogênio), resultando na ruptura das ligações covalentes e na transformação de suas funções (O'Neill; Boulatov, 2021; Xuan *et al.*, 2022).

De acordo com a (IUPAC) União Internacional da Química Pura e Aplicada (2019), uma ligação covalente é uma região entre núcleos que possuem uma densidade eletrônica alta, que surge, ao menos parcialmente, a partir do compartilhamento de elétrons e que causa uma força atrativa e uma característica distância internuclear.

Nesse sentido, os processos mecânicos são fundamentais por fornecerem energia suficiente para romper as ligações intermoleculares entre as camadas de grafite, conforme aplicado neste estudo. O processo pode ser dividido nas seguintes etapas principais: preparação do grafite, moagem mecânica, delaminação e esfoliação e coleta e caracterização do material. Inicialmente, realiza-se a seleção e acondicionamento do material grafitico antes da moagem, que é armazenado em dessecador com sílica gel para evitar a umidade. Em seguida, durante a moagem, esferas de aço inoxidável colidem entre si e contra o grafite, causando delaminação e esfoliação das camadas. Esse impacto resulta na produção de grafeno de múltiplas camadas (MLG) e, em alguns casos, até mesmo monofolhas de grafeno (Sousa, 2023). Esse mecanismo exemplifica a relevância dos métodos mecânicos para converter grafite em grafeno, destacando a eficácia da abordagem utilizada. Essas etapas ilustram a contribuição dos processos de moagem para aplicações em nanomateriais e outros avanços tecnológicos (Li *et al.*, 2019).

Vale ressaltar que o método de moagem de bolas tem se mostrado altamente eficaz, assim sendo possível a dopagem deste material (grafeno de múltiplas camadas) com diferentes heteroátomos. Entre os heteroátomos mais adequados para essa função estão o boro (B), enxofre (S), fósforo (P) e nitrogênio (N), devido às suas

semelhanças com os átomos de carbono (Kumar *et al.*, 2020). Assim, a proximidade nas características estruturais permite a incorporação eficiente desses átomos na malha cristalina do grafeno por substituição isomórfica do carbono, minimizando tensões locais e preservando a ordem cristalográfica da matriz.

Dessa forma, entre as diversas opções de dopagem, a utilização do nitrogênio é a mais adotada (Lima, 2021), não apenas pela sua semelhança estrutural, mas também pela sua importância em uma variedade de aplicações, especialmente no setor agrícola, foco deste estudo. A utilização do nitrogênio como nutriente é fundamental para o desenvolvimento vegetal, atuando diretamente na síntese proteica, no metabolismo dos aminoácidos e na formação foliar. No caso do quiabeiro, planta modelo adotada nesta pesquisa, a dopagem nitrogenada traz vantagens expressivas, dado seu elevado requerimento por esse elemento, como pode-se observar no trabalho de Sousa (2023). Entre as vantagens observadas, estão o aumento da taxa de germinação, aprimoramento do desenvolvimento inicial das plântulas, maior resistência ao estresse ambiental e otimização da absorção de nutrientes essenciais, exemplo (nitrogênio). Esses benefícios destacam a capacidade da dopagem nitrogenada em estimular um crescimento mais robusto e produtivo do quiabeiro.

Diante disso, neste projeto foram desenvolvidos materiais grafiticos funcionalizados utilizando o método mecanoquímico para preparar o grafeno de múltiplas camadas a partir da esfoliação do grafite sob atmosfera de oxigênio para ser utilizado como rastreador fotônico no cultivar e sob atmosfera controlada de nitrogênio, a fim de ser utilizado na semeadura para aprimorar a absorção desse macronutriente pelas plantas. Salienta-se que, o processo de síntese é realizado sem o uso de solventes e poluentes, promovendo uma abordagem sustentável e respeitosa com o meio ambiente.

Como matéria-prima foram utilizados dois precursores de grafite da Aldrich, que se apresentam como vantajosos para esse processo, pois é um material que apresenta 99,99% e 100% de pureza e granulometria de 20 micrômetros e 149 micrômetros e um precursor da Alfa Aesar com granulometria de 44 micrômetros e pureza de 99,99%. Assim, a pesquisa buscou preparar grafeno de múltiplas camadas, funcionalizado com nitrato de térbio e nitrato de európio, por meio da rota UVB, para ser utilizado como rastreador fotônico.

Assim, esta pesquisa inclui inicialmente desenvolver e otimizar rotas mecanoquímicas para a obtenção de grafeno de múltiplas camadas funcionalizado com complexos de európio e de térbio, utilizando a rota UVB para inserção de ligantes carboxílicos, com vistas à sua aplicação como rastreador fotônico. Em seguida visa preparar compósitos híbridos fotopolimerizáveis com matriz de resina para impressão 3D com o material grafitico com funcionalização fotônica e clorofila de cultivar modelo incorporada, considerando suas propriedades de absorção e fluorescência. O grafeno funcionalizado foi aplicado inicialmente no revestimento de sementes de quiabo (*Abelmoschus esculentus*), visando rastrear seu comportamento no desenvolvimento da planta, e posteriormente no compósito híbrido para monitoramento de contaminação dos cultivares para consumo humano, através de novos protocolos utilizando de forma inovadora a espectroscopia de deflexão fototérmica por efeito miragem.

## 2.1 CARBONO NA NANOTECNOLOGIA

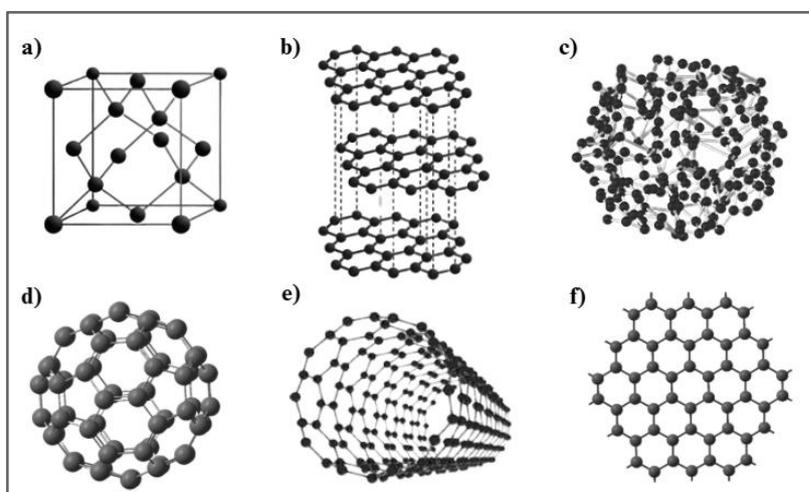
Devido a efeitos quânticos associados ao confinamento dos elétrons, os nanomateriais possuem propriedades intrínsecas ao tamanho quando pelo menos uma de suas dimensões é inferior a 100 nanômetros, podendo se apresentar em duas dimensões (nanofilmes), uma dimensão (nanofios) ou com dimensão zero, no caso das nanopartículas (NP) (Joudeh, Linke 2022). Suas propriedades físicas e químicas sofrem por esse efeito quântico de tamanho, impactando características como condutividade elétrica e térmica, resistência mecânica, propriedades como cor e demais propriedades. O aumento da proporção da superfície em relação ao volume aumenta a interação atômica, influenciando a estabilidade e funcionalidade dos materiais. A mecânica quântica rege suas propriedades, tornando-as dependentes do tamanho e da disposição estrutural.

Sendo assim, nanomateriais de carbono (CNMs), definidos como materiais com tamanhos que variam de 1 a 100 nm (Joudeh; Link, 2022), despertam grande interesse na nanotecnologia devido à estrutura flexível e propriedades excepcionais. A alta condutividade elétrica, térmica e óptica os tornam promissores para aplicações biomédicas, como administração de medicamentos (Shin *et al.*, 2024), biossensores (Gazzato; Frasconi, 2024) e engenharia de tecidos (Zheng, *et al.*, 2023), etc. Os nanomateriais de carbono apresentam propriedades distintas que podem ser

modificadas por meio de técnicas de produção e funcionalização, aprimorando aspectos como atividade óptica, estrutura superficial multifuncional e área de superfície.

O carbono é o quarto elemento químico mais abundante no Universo. Ele apresenta uma ampla gama de alótropos, como diamante, grafite, carbono amorfo, fulerenos, nanotubos de carbono e grafeno, cada um com características estruturais e funcionais únicas (Schrader *et al.*, 2024). A variedade desses alótropos se deve à capacidade do carbono de formar diferentes estados de oxidação e números de coordenação, além da catenação, que possibilita a formação de cadeias extensas (Kharisov *et al.*, 2019). Os alótropos são classificados em amorfos, onde os átomos de carbono estão dispostos de forma irregular, e cristalinos, que possuem organização estrutural bem definida.

Figura 1 - Estruturas dos diferentes alótropos de carbono: (a) diamante; (b); grafite (c) carbono amorfo; (d) fulereno-C60, (e) nanotubo de carbono e (f) grafeno. É importante observar a estrutura do grafite, pois o grafeno corresponde a uma única camada isolada desse material, sendo considerado alótropo bidimensional



Fonte: adaptado de Rosa (2021); Terra e Magalhães (2023).

O diamante é um alótropo natural do carbono (Figura 1-a), formado por átomos interligados por ligações covalentes em uma estrutura tetraédrica com hibridização  $sp^3$ , o que impede a condução elétrica; apesar de menos estável que a grafite, sua transformação é lenta devido à alta barreira de ativação, e hoje já é possível sintetizá-lo artificialmente. Ele tem distância atômica de 1,54 Å e possui alta capacidade de dispersar luz, elevado ponto de fusão e índice de refração, sendo valioso na joalheria e em aplicações industriais. (Rosa, 2021; Terra e Magalhães, 2023).

O grafite (Figura 1-b) é um mineral que consiste em camadas hexagonais planas de átomos de carbono ligados covalentemente, unidos por ligações covalentes  $sp^2$ , com distância de 1,43 Å entre eles e 3,35 Å entre as camadas, que interagem por forças de Van der Waals. Seu quarto elétron, deslocalizado em orbitais  $\pi$ , confere ao grafite condutividade elétrica ao longo dos planos, sendo amplamente usada na indústria devido à sua estabilidade, alta resistência térmica e baixo atrito (Dimiev, 2019; Terra e Magalhães, 2023).

A (Figura 1-c) representa o carbono amorfo que por sua vez apresenta uma estrutura desordenada, podendo exibir organização cristalina em curtas distâncias (ordem local), com uma mistura de átomos de carbono hibridizados em  $sp^2$  e  $sp^3$  (Li; Shi, 2012; Rosa, 2021).

Os fulerenos (Figura 1-d), conhecidos também como *buckminsterfulereno* são moléculas de carbono estáveis com hibridização  $sp^2$ , como o C60, que possui estrutura simétrica formada por pentágonos e hexágonos, com estrutura esférica oca composta por átomos de carbono organizados em forma de gaiola, também conhecida como *buckyball* (Kroto, 1985; Terra e Magalhães, 2023).

Com estruturas cilíndricas didaticamente representadas como planos simples de grafite (grafeno) enroladas, tem-se os nanotubos de carbono (Figura 1-e). São estruturas tubulares de carbono em escala nanométrica, com elevada resistência mecânica, alto ponto de fusão e capacidade de condução elétrica. Classificados como de parede simples (SWNTs) ou múltiplas (MWCNTs), dependendo da quantidade de cilindros concêntricos que os compõem, e possuem razão de aspecto superior a  $10^3$  (Iijima, 1991; Rosa, 2021; Terra e Magalhães, 2023).

Dentre os alótropos, encontra-se o grafeno (Figura 1-f), um alótropo do carbono formado por uma única camada de átomos organizados em rede hexagonal, com átomos hibridizados  $sp^2$ . Devido às suas excelentes propriedades mecânicas, elétricas e térmicas, tem despertado grande interesse científico, embora falhas estruturais durante sua obtenção possam comprometer seu desempenho em dispositivos. Ele tem espessura de um átomo e estrutura bidimensional semelhante a favos de mel (Rosa, 2021; Terra e Magalhães, 2023).

Dessa forma, devido à sua hibridização única e à sensibilidade a perturbações durante a síntese, suas formas nanoestruturadas têm sido amplamente investigadas nas últimas décadas, possibilitando ajustes precisos em suas propriedades. Seus diferentes estados de hibridização influenciam diretamente as características

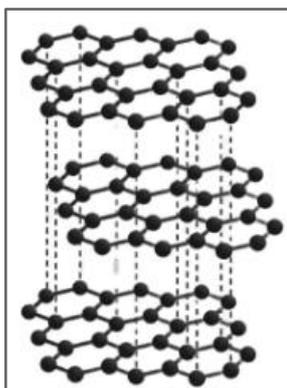
químicas, mecânicas, térmicas e elétricas dos alótropos, permitindo diversas aplicações para o mesmo material. Entre os alótropos do carbono, o grafeno se destaca por suas propriedades únicas e ampla aplicabilidade, tornando-se um dos materiais mais estudados. Sendo assim, este trabalho aborda sua funcionalização, partindo da esfoliação mecânica do grafite para obtenção de uma estrutura otimizada.

## 2.2 GRAFITE

O grafite é um mineral cuja estrutura cristalina consiste em camadas hexagonais de átomos de carbono interligados (Figura 2) . Cada átomo utiliza três de seus quatro elétrons de valência para formar ligações covalentes em um arranjo triangular, enquanto o quarto elétron permanece livre, facilitando a mobilidade eletrônica. Sua estrutura favorece a condução elétrica ao longo dos planos de carbono. Ressalta-se que o quarto elétron de valência do carbono, localizado em uma orbital perpendicular ao plano, forma ligações  $\pi$  que favorecem a mobilidade eletrônica acima e abaixo das camadas de grafite, tornando-o um bom condutor elétrico ao longo dos seus planos. Por ser a forma mais estável do carbono, o grafite possui baixa dureza e alto ponto de fusão, estimado entre 4000K e 5000K. Industrialmente, é amplamente utilizado na siderurgia, em eletrodos e no revestimento de peças automotivas (Terra e Magalhães, 2023).

A distância média entre os planos é de 0,34 nm, tornando o grafite um excelente lubrificante, uma vez que as camadas carbônicas podem deslizar facilmente umas sobre as outras, sendo esta propriedade explorada na agricultura com plantadeiras mecanizadas, por diminuir o atrito entre as sementes recobertas por este material, sendo o interesse neste trabalho a avaliação deste impacto nos cultivares.

Figura 2 - Estrutura do grafite



Fonte: adaptado de Rosa (2021).

O material utilizado comercialmente na agricultura mecanizada é o grafite na forma de pó de dimensão micrométrica, mas através de trabalhos do Grupo (Sousa *et al.*, 2023) foi desenvolvida forma nitrogenada de grafeno de múltiplas camadas visando transporte deste macronutriente aos cultivares como segunda função do material grafitico.

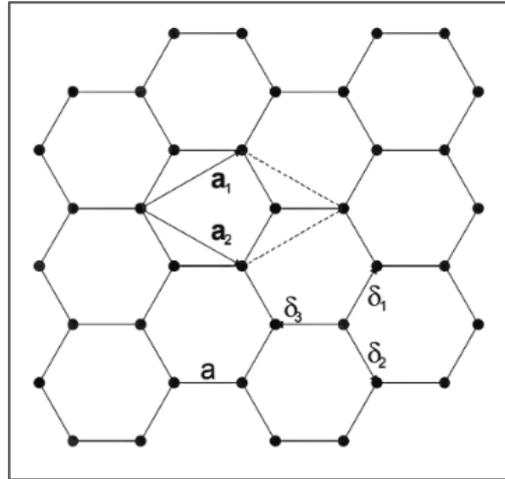
Para obtenção do grafeno de múltiplas camadas, seguiu-se o processo desenvolvido no grupo, em que o material grafitico é esfoliado por mecanoquímica em moinho de aço desenvolvido no grupo com capacidade de esfoliar sob alta pressão de N<sub>2</sub> (Sousa, 2023), acoplado em processador Ultra Turrax™ Tube Drive (UTTD, IKA), com parâmetros típicos utilizados para a esfoliação simples de pós de grafite com a cerca de 10 horas de processamento em 20 ciclos de cerca de meia hora de moagem a uma velocidade rotacional de 2600 rpm.

### 2.3 GRAFENO

O grafeno, material bidimensional descoberto há 21 anos de forma inusitada, com uso de fita adesiva por Andre Geim e Konstantin Novoselov, da Universidade de Manchester, na Inglaterra (Prêmio Nobel de Física de 2010), revolucionou a ciência dos materiais e, embora ainda não tenha alcançado todo seu potencial, já é aplicado em tintas, eletrônicos, compósitos e baterias. Ele é um material com a espessura de um átomo, mais forte que o aço, flexível, transparente, impermeável e excelente condutor de eletricidade e calor (Jones, 2024).

O grafeno apresenta estrutura cristalina com organização hexagonal e ligações do tipo sp<sup>2</sup>, disposto de forma hexagonal, semelhante a um favo de mel e sua espessura é equivalente a um diâmetro de átomo (Ren *et al.*, 2018). Sua estrutura apresenta propriedades únicas, destacando-se como um excelente condutor elétrico, nanoestrutura ultrafina (10<sup>6</sup> vezes mais fino que um fio de cabelo humano), condutividade térmica superior (~5000 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), uma alta resistência mecânica sendo resultado da natureza das ligações químicas estabelecidas entre seus átomos, uma grande superfície plana específica (2630 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) e significativa capacidade de absorção de luz, devido a ser um material sem um intervalo de energia, o grafeno consegue captar luz em uma ampla faixa do espectro eletromagnético, abrangendo desde o ultravioleta até o infravermelho inferior, com uma absorção praticamente uniforme do visível até o infravermelho (Rosa, 2015).

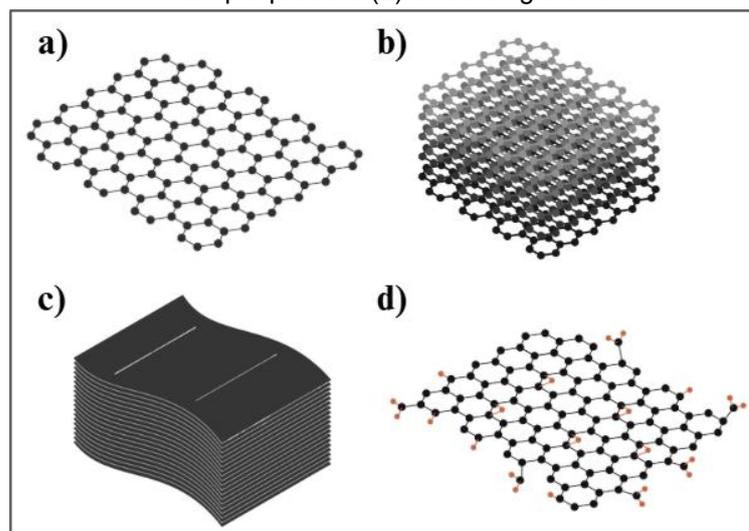
Figura 3 - Estrutura cristalina do grafeno



Fonte: Rosa (2015).

O grafeno, plano isolado do grafite, revela sua estrutura única através da disposição precisa de seus átomos de carbono com distância interatômica de 0,142 nm, organizada em uma rede cristalina perfeitamente definida. Os vetores da célula unitária,  $a_1$  e  $a_2$ , caracterizam-se por suas coordenadas específicas:  $a_1 = (3, \sqrt{3})$  e  $a_2 = (3, -\sqrt{3})$ , enquanto os vetores  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  e  $\delta_3$  representam os primeiros vizinhos da rede direta.

Figura 4 - Estruturas do grafeno conforme sua morfologia: (a) monocamada, (b) poucas camadas, (c) nanoplaquetas e (d) óxido de grafeno



Fonte: Revista Pesquisa FAPESP, 2024.

Na (Figura 4-a) representa a estrutura de Monocamada, que é composto por uma única camada de átomos de carbono, esse tipo de grafeno apresenta

propriedades eletrônicas superiores. É especialmente indicado para aplicações de alto desempenho, como em semicondutores, supercapacitores e painéis solares, onde eficiência é essencial (Revista Pesquisa FAPESP, 2024).

O MLG (*few-layer graphene*) ou grafeno de poucas camadas (Figura 4-b) é formado por três a dez camadas de grafeno, oferece maior versatilidade em algumas utilizações se comparado à versão monocamada. É comum em sensores, componentes eletrônicos e também como aditivo para aprimorar características elétricas e mecânicas de diversos materiais (Revista Pesquisa FAPESP, 2024).

As Nanoplacas (Figura 4-c) são estruturas utilizadas principalmente para reforçar compósitos. Também estão presentes em plásticos, tintas condutivas, cimentos e concretos, contribuindo para o aumento da resistência estrutural e da condução elétrica dos materiais (Revista Pesquisa FAPESP, 2024).

O óxido de grafeno (Figura 4-d) é originado quando o grafeno é modificado com átomos de oxigênio, o que o torna mais funcional e adaptável a diferentes finalidades. Suas aplicações abrangem desde baterias e sensores químicos até sistemas de purificação de água, graças à sua alta capacidade de interação com outras substâncias (Revista Pesquisa FAPESP, 2024).

Destaca-se que óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), têm sido amplamente investigados em diversas áreas devido à sua estrutura aromática, presença de elétrons  $\pi$ - $\pi$  livres e grupos funcionais reativos. Camargos, Semmer e Silva (2017) traz que o óxido de grafeno (GO) é uma forma quimicamente modificada do grafeno, caracterizada por sua alta oxidação e presença de grupos funcionais como hidroxila, ácidos carboxílicos e epóxidos. Sua estrutura permite estabilidade coloidal e modificação de superfície.

O GO também atua como surfactante, estabilizando moléculas hidrofóbicas em solução, e pode ser funcionalizado por biomoléculas para aprimorar propriedades físico-químicas específicas. Enquanto o óxido de grafeno reduzido (rGO) é composto por átomos de carbono que apresentam ligações do tipo  $sp^2$  e  $sp^3$ . Nas áreas com hibridização  $sp^2$ , os orbitais de valência ( $2s$ ,  $2p_x$  e  $2p_y$ ) dos átomos de carbono estabelecem ligações  $\sigma$  com três átomos vizinhos, formando uma estrutura bidimensional com duas sub-redes triangulares de Bravais. O quarto elétron de valência ocupa o orbital  $2p_z$ , que se encontra perpendicular ao plano da estrutura e gera uma ligação  $\pi$  com alta deslocalização eletrônica, o que proporciona grande mobilidade de elétrons (Chen *et al.*, 2020).

Assim, um dos grandes desafios da produção de grafeno é encontrar um método que obtenha um alto grau de pureza, e também seja aplicável em larga escala (Phiro; Gane; Maloney, 2017). A síntese do grafeno, segue dois caminhos estratégicos: o método *top-down* (abordagem de cima para baixo) e o método *bottom-up* (abordagem de baixo para cima) (Kumar *et al.*, 2021). No método *top-down*, o grafeno é obtido de materiais macroscópicos, como o grafite, como no processo de exfoliação utilizado neste projeto para funcionalização de MLG. Como uma estrutura composta por camadas empilhadas de grafeno, o grafite passa por processos de esfoliação ou remoção seletiva de suas camadas, resultando na obtenção do grafeno. Entre as principais técnicas desse processo estão a esfoliação mecânica com fita adesiva (Kumar *et al.*, 2021; Jones, 2024) e a litografia, onde são criados padrões e através de processos químicos ou físicos as camadas de grafeno são removidas (Zheng *et al.*, 2017).

Enquanto a abordagem *bottom-up* aposta na construção do grafeno a partir de átomos ou moléculas individuais. Esse método caracteriza-se pela síntese controlada por meio de reações químicas e processos de deposição. Técnicas como a deposição química de vapor (CVD) e a síntese epitaxial em superfícies específicas exemplificam esse caminho de produção altamente sofisticado (Lozovoy *et al.*, 2022; Jones, 2024).

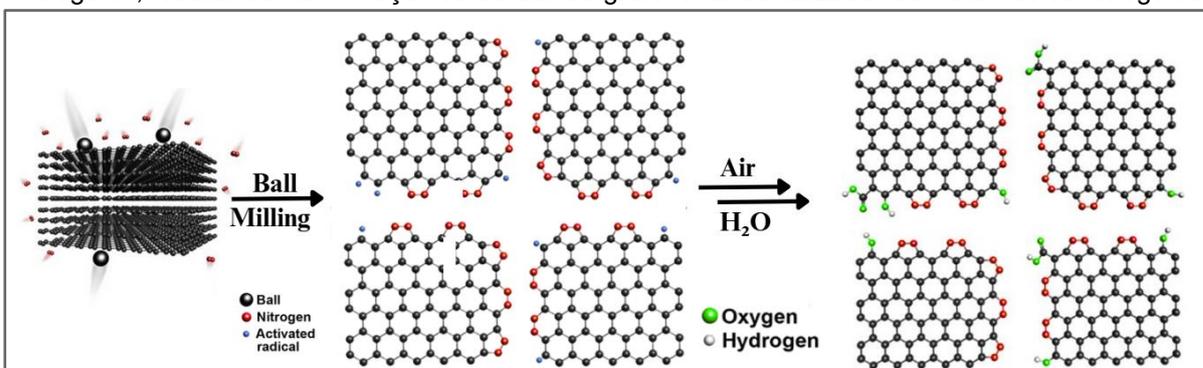
A escolha entre os métodos depende de uma série de fatores, como o propósito da aplicação, as propriedades desejadas, a escala produtiva e os recursos tecnológicos disponíveis. Dentro dessas abordagens, destaca-se a síntese mecanoquímica, que pode operar tanto de forma *top-down* quanto *bottom-up*, dependendo do contexto.

No caso da moagem mecânica do grafite em pó utilizada neste projeto, a abordagem *top-down* se faz presente, reduzindo partículas macroscópicas podendo chegar até a escala nanométrica, não sendo este o caso aqui apresentado, para se agregar nova propriedade (transporte de macronutriente) sem perder propriedade lubrificante, para redução de atrito entre as sementes. Além da simplicidade, essa técnica se destaca pelo custo reduzido, sendo por isso um dos métodos mais utilizados na produção comercial do grafeno (Sousa, 2023).

Um exemplo promissor dessa estratégia foi demonstrado por Jeon e colaboradores (2013). Para aplicações em conversores de energia, eles empregaram a mecanoquímica para promover a fixação direta de nitrogênio em nanoplaquetas de grafeno, tornando-as altamente reativas e viáveis. Durante a moagem a seco, as

ligações C–C do grafeno foram quebradas, originando espécies de carbono ativo que reagiram com o nitrogênio, formando estruturas aromáticas inovadoras.

Figura 5 - Esquema da fragmentação mecanoquímica das camadas de grafite na presença de nitrogênio, resultando na formação de bordas de grafeno funcionalizadas com átomos de nitrogênio



Fonte: adaptado de Jeon e colaboradores (2013).

Neste trabalho, o material apresentado é obtido a partir da esfoliação do grafite utilizando a esfoliação mecanoquímica, onde um moinho de bolas foi desenvolvido para operar com atmosfera de alta pressão de nitrogênio. Consiste em moer micropartículas de grafite comercial (SIGMA-ALDRICH e Alfa Aesar), que durante o processo de moagem, a colisão entre as esferas e frascos do moinho sob uma certa velocidade de rotação (rotações por minuto, rpm) causa a quebra das micropartículas de grafite em MLG, com a possibilidade de atmosfera controlada de  $N_2$  para funcionalização. Para provas de conceito, o mesmo processo também foi realizado em atmosfera convencional. A otimização de parâmetros como atmosfera de moagem, meio de controle do processo, velocidade de rotação, proporção entre massa de bola e pó, tempo de moagem e temperatura é essencial para aprimorar a eficiência, qualidade e tipo do material obtido.

Para o cultivo *Indoor* do quiabeiro, definido neste projeto como cultivar modelo por ter sido utilizado em trabalhos anteriores do Grupo (Sousa *et al.*, 2023), empregase um método *top-down* de esfoliação de pó de grafite industrial, utilizando o moinho de bolas de aço especialmente desenvolvido, em atmosfera controlada de nitrogênio, com o objetivo de incorporar funcionalidades voltadas ao setor do agronegócio. Além disso, a mesma abordagem *top-down* é empregada na preparação do rastreador fotônico, utilizando um moinho de bolas sob atmosfera ambiente. Esse material é posteriormente funcionalizado com íons de térbio e európio, com vistas à rastreabilidade em processos aqui propostos para avaliação de segurança alimentar.

## 2.4 SÍNTESE MECANOQUÍMICA

A síntese mecanoquímica é o método pelo qual as reações químicas são desencadeadas através da absorção direta de energia mecânica (Mcnaught; Wilkinson, 1997). No primeiro semestre de 2019 a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) citou a mecanoquímica como uma das dez inovações químicas de grande potencial a fim de tornar nosso planeta mais sustentável, uma vez que, essas reações ocorrem principalmente em estados sólidos, e assim não faz uso de solventes, adequando-se a princípios da química verde (Gomollón-Bel, 2019).

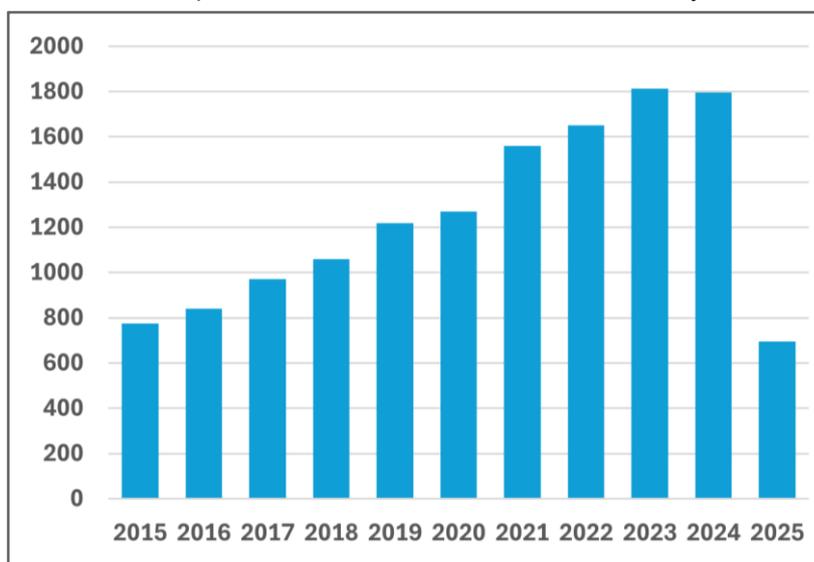
Não há informações sobre como ou quando as primeiras reações mecanoquímicas foram realizadas. Sabe-se, entretanto, que forças mecânicas foram empregadas extensivamente há centenas de anos para processar grãos, minerais e pólvora pelo uso de métodos manuais, utilizando almofariz e pistilo.

Nesse sentido, a síntese mecanoquímica abrange três subáreas distintas, que são a ativação mecânica de sólidos, as ligas mecânicas e a moagem de sólidos (Sousa, 2023). A ativação mecânica refere -se à indução de reações químicas através da absorção direta de energia mecânica. Isso pode ser comunicado ao sistema através de uma variedade de efeitos mecânicos, incluindo efeitos, compressão e conflito, entre outras coisas. A liga mecânica (MA) envolve o processo de moagem de uma substância no estado sólido, visando obter uma liga na forma de pó. Este processo cria partículas de tamanho semelhante. Esse método também é usado para a formação das ligas, mas também é usado para esmagar materiais básicos, modificar microestruturas e gerar fases intermetálicas (Lesz *et al.*, 2022).

Por fim, a moagem de sólidos é quando a energia mecânica é usada por uma bola para gerar, por exemplo, atrito e calor, serão gerados loops de corpo sólido que induzem reações químicas. Esse efeito mecânico leva à redução no tamanho das partículas e à criação de regiões ativas para a reatividade química, criando novas superfícies ativas que permitem que as partículas entrem em contato, coalescem e reajam entre si (Tan; García, 2019; Sousa, 2023), assim para realização deste trabalho foi utilizada como abordagem a moagem de sólidos, inclusive para funcionalização sob atmosfera controlada.

Como base para o trabalho, realizamos um levantamento de informações acerca da utilização do método mecanoquímico. Para levantamento dos dados, utilizamos a plataforma SciFinder no espaço temporal de 2015 a maio de 2025, compreendendo os itens indexados nesta base até a data da coleta.

Figura 6 - Desenvolvimento da quantidade de publicações geradas pela plataforma SciFinder ao usar como palavra-chave o termo "mechanochemistry"

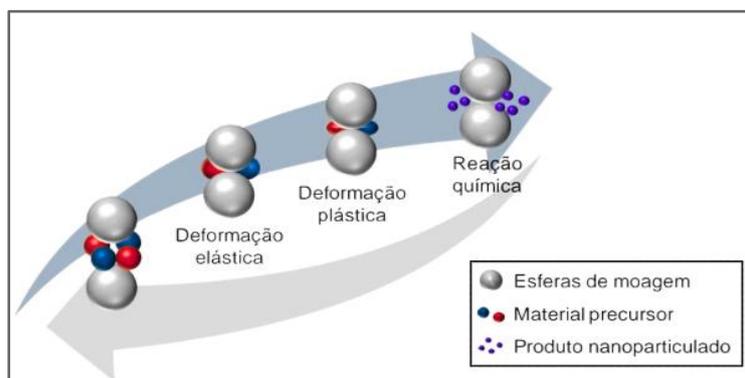


Fonte: adaptado da plataforma *SciFinder* (maio de 2025).

Analisando a figura 6, observamos notável aumento na quantidade de publicações ligadas ao termo "*mechanochemistry*" na plataforma SciFinder nos últimos dez anos (registros até a data da coleta, em maio do ano em curso). Essa elevação evidencia o crescente interesse da comunidade científica pela mecanossíntese, uma abordagem que se destaca, especialmente, por ser uma alternativa mais ecológica em relação aos métodos tradicionais de síntese química. Autores como James *et al.* (2012), enfatiza que as sínteses mecanoquímicas resultam na diminuição do consumo de solventes, a redução de resíduos gerados e a capacidade de realizar reações de maneira mais eficiente em termos energéticos. Além disso, Andersen e Mack (2018) observam que essa abordagem possibilita a criação de novas reações e compostos que, muitas vezes, não podem ser obtidos em meio líquido.

Nesse sentido, a mecanoquímica pode ser considerada como um recurso essencial para a criação de materiais avançados, medicamentos, catalisadores e produtos de relevância ambiental. Segundo Tan e García (2019), esse progresso está ligado também ao aprimoramento dos equipamentos empregados, como moinhos de bolas de última geração e reatores que oferecem maior controle sobre os parâmetros de reação.

Figura 7 - Esquema representativo das etapas da reação mecanoquímica com moinho de bolas



Fonte: adaptado de Schio (2020).

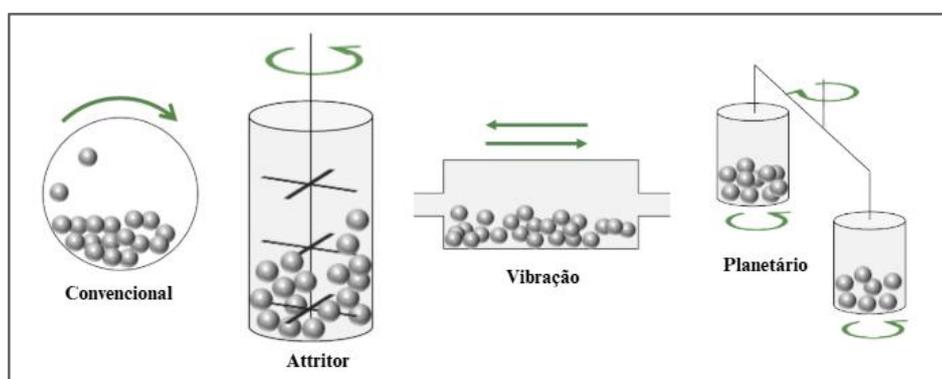
Em relação ao funcionamento das forças mecânicas na facilitação das reações químicas, compreende-se que a energia necessária para a transformação se origina nos locais de alta temperatura e pressão criados durante o impacto entre as esferas de moagem e o material precursor (Tan; García, 2019; Sousa, 2023). Conforme Kahimbi *et al.* (2017) durante a moagem, quando as esferas chocam-se, a energia cinética se dissipa como deformação, atrito e calor, provocando inicialmente deformações elásticas no material. Com o aumento da energia, essa deformação elástica se converte em deformação plástica (geralmente acontece sob tensão de cisalhamento, que é paralela à superfície do material) e não pode ser revertida, onde as partículas se juntam sem acontecer uma reação química, por isso, a aglomeração de partículas é bastante provável. Por causa disso, reações são ativadas, acompanhadas de uma constante diminuição do tamanho das partículas (Jeon *et al.*, 2013). Parâmetros como velocidade rotacional e proporção de massa-bola interfere no material que venha ser produzido, salienta-se ainda que, a amostra forma uma camada na superfície das esferas, criando um leito onde ocorrem mais rearranjos e deformações, resultando também em reações químicas. Neste projeto, o controle da atmosfera no moinho desenvolvido foi utilizado para a funcionalização das bordas de grafeno esfoliado sob alta pressão de nitrogênio gasoso.

#### 2.4.1 Instrumentação: moinho de bolas

Atualmente, existe uma grande diversidade de moinhos que são utilizados tanto em pesquisas científicas quanto em aplicações industriais, dependendo do que precisa ser moído e do material em questão. Dentre as diversas opções de equipamentos, os moinhos de bolas se sobressaem por serem muito bons em reduzir

o tamanho das partículas (Arce; Krátý, 2025). Eles vêm em modelos variados, como o moinho de bolas tradicional, o *attritor*, o vibratório e o planetário (Figura 8), cada um com seus próprios atributos que impactam o processo de moagem. Segundo Suryanarayana (2022), a escolha do moinho está ligada a fatores como o tempo de moagem, a quantidade de energia gasta e as características dos materiais que estão sendo moídos. Esses equipamentos têm um papel essencial nas sínteses mecanoquímicas, nas quais a energia do impacto é indispensável para ativar reações ou transformações na estrutura dos materiais.

Figura 8 - Ilustração dos principais tipos de moinhos de bolas empregados na síntese mecanoquímica e os diferentes movimentos dos jarros de moagem



Fonte: adaptado de Sousa (2023).

A escolha certa do moinho é essencial para moagens eficazes, pois cada um tem qualidades únicas que afetam diretamente a eficiência e os resultados. Os moinhos de bolas, por exemplo, são comuns na indústria, conseguindo lidar com grandes quantidades de materiais (Zhumagalieva, 2018). O modelo comum tem um cilindro que gira horizontalmente em torno do seu eixo de rotação, facilitando o choque e o atrito das bolas nas partículas, diminuindo seus tamanhos. Apesar de levarem mais tempo de síntese (até dias), a capacidade de produção em larga escala compensa essa questão (Janot; Guérard, 2005; Sousa, 2023).

Nos moinhos de atrito tem um cilindro vertical com hélices que movem as esferas e o material a ser moído, onde as bolas são colocadas em ação pela rotação do eixo principal, ao qual estão anexados os braços laterais, enquanto o cilindro em si continua parado (Schio, 2022). A ação dos impulsores promove a moagem por meio de sucessivos choques entre as esferas e o material precursor, além do impacto deste contra as paredes do jarro, resultando na progressiva redução do tamanho das

partículas. Neste trabalho, um moinho deste tipo foi desenvolvido em aço, com características especiais para síntese mecanoquímica sob controle de pressão de N<sub>2</sub>.

Os moinhos de vibração (todo o conjunto, incluindo o jarro, as esferas e a amostra) vibram muito em um eixo, geralmente o horizontal, em frequências elevadas. A diminuição do tamanho das partículas ocorre principalmente por causa de impactos constantes sob essa vibração (Janot; Guérard, 2005; Lomovskiy *et al.*, 2020).

Por fim, o moinho de bolas do tipo planetário tem um complexo de movimento, com os jarros girando em torno de si mesmos e ao redor de um eixo central, mas em sentidos opostos. Essa dinâmica cria forças centrífugas intensas, gerando impactos laterais e frontais que comprimem e friccionam as partículas (Broseghini *et al.*, 2016; Sousa, 2023).

A eficiência das reações que usam força mecânica não depende apenas do tipo de moinho, mas também de vários fatores práticos que mudam a constituição e a morfologia do produto final, como: material do jarro e das esferas de moagem, preenchimento do jarro, a relação de quantidade de massa/bola, o tamanho das esferas de moagem, a velocidade de rotação, a temperatura e o tempo de moagem. Tudo isso afeta a força do processo, em como essa energia é transferida para os reagentes e na frequência das colisões (Howard; Cao; Browne, 2018). Neste trabalho, o tipo de atmosfera e pressão dentro do moinho foi inserido como um parâmetro crítico, em particular para funcionalização das bordas formadas durante a esfoliação do grafite.

A velocidade, a temperatura e o tempo estão ligados e afetam a energia utilizada. Velocidades maiores dão mais força nos impactos, mas esquentam mais o sistema, o que pode estragar os materiais, principalmente porque durante processos de moagem prolongados, além da possibilidade de contaminação, também podem surgir fases não desejadas (Sousa, 2023). A razão de carga (RC), que é a quantidade de esferas em relação a massa do material, também é importante. Autores como Aliofkhazraei (2015) e Suryanarayana (2022) demonstram que a utilização de razões de carga de 1:1 até 100:1 é eficaz em sínteses mecanoquímicas, porque eleva a frequência das colisões, promovendo na diminuição do tamanho das partículas.

## 2.5 O GRAFENO NO DESENVOLVIMENTO INICIAL DAS PLANTAS

Estudos diversos têm demonstrado efeitos positivos do grafeno em culturas agrícolas, decorrente de sua estrutura em camadas e vasta área superficial, que

facilitam o transporte e absorção de água. Esse efeito foi percebido em sementes de espinafre, onde o grafeno atuou como condutor de água, promovendo germinação mais eficaz no solo (He *et al.* , 2018). Outras vantagens incluem o estímulo à reprodução vegetal (Chakravarty; Erande; Late, 2015), a redução dos efeitos da seca e da salinidade (Pandey *et al.* , 2019), o controle de patógenos (He *et al.* , 2018) e a liberação controlada de nutrientes (Kabiri *et al.* , 2017).

Entretanto, como ressaltado por Zhang *et al.* (2015), a quantidade de grafeno é crucial, enquanto doses baixas tendem a favorecer a germinação, volumes altos podem comprometer o crescimento, seja interferindo na passagem de luz ou oxigênio, seja pelo acúmulo excessivo nas raízes. Há indicações de que o grafeno ajuda as plantas a resistirem a estresses bióticos e abióticos, como a salinidade e a escassez hídrica (Pandey *et al.* , 2019), além de atuar como matriz inteligente para a liberação controlada de fertilizantes (Kabiri *et al.* , 2017).

Em sua dissertação, Sousa (2023) resume e enfatiza que, embora o uso do grafeno seja promissor, são necessários mais estudos, principalmente sobre o grafeno funcionalizado para a entrega de macronutrientes. A autora destaca a falta de estudos sobre cultivares comuns no Brasil, como o quiabo, sobretudo da variedade Santa Cruz 47, conhecida por sua alta produtividade. A dissertação de Sousa (2023), referência teórica essencial deste estudo, enfatiza o potencial do método mecanoquímico na obtenção de grafeno funcionalizado, destacando a importância da aplicação inovadora de nanomateriais na agricultura, em particular aliando novas funções através da funcionalização de materiais já utilizados.

O estudo atual busca processos de rastreamento desses materiais gráfiticos extrínsecos, originalmente utilizados para redução de atrito de sementes, e em seguida proposto para entrega de macronutrientes, em particular para favorecer a germinação dos cultivares. Para isso, utilizou-se o nitrogênio como modelo de macronutriente, e o quiabeiro como cultivar modelo, em conformidade com os trabalhos anteriores do grupo, e serão incorporados ao material gráfitico, marcadores fotônicos de lantanídeos, como térbio e európio, em função da compatibilidade espectroscópica com a Clorofila-A do cultivar modelo.

### 2.5.1 Cultura do quiabeiro como cultivar modelo

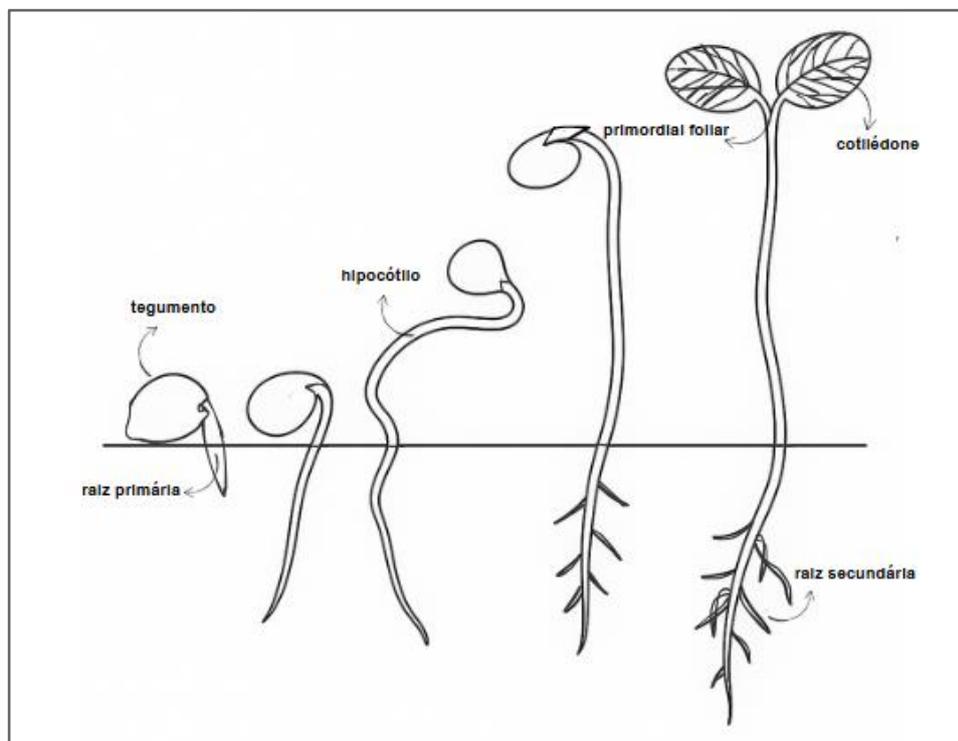
O quiabo (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench), da família Malvaceae, é uma hortaliça que se destaca no Brasil por sua relevância nutricional, econômica e social. Rica em proteínas, hidratos de carbono, lipídios, minerais e vitaminas (Guedes *et al.*, 1998; Bencharesi, 2012), esta planta despertou grande interesse dado o seu valor nutricional e os seus atributos funcionais. Além do consumo frequente do quiabo, particularmente no nordeste do Brasil, as folhas do quiabeiro podem ser consumidas em saladas, e estão a ser investigadas pelas suas qualidades antioxidantes e anti-inflamatórias (Rahman *et al.*, 2022). As sementes ganham destaque como fonte de óleo para consumo, sendo empregadas na produção de margarina e outros itens industrializados (Muller, 1982; Bakri *et al.*, 2021).

Dentre os tipos plantados no Brasil, o Santa Cruz 47 corresponde a aproximadamente 90% da produção nacional de sementes, principalmente nas regiões Nordeste e Sudeste, que possuem clima favorável (Silva *et al.*, 2021). Essa proeminência justifica sua seleção como a variedade padrão em diferentes estudos, incluindo pesquisas recentes sobre suas características morfofisiológicas, como as de Martinelli *et al.* (2022) e Sousa (2023). Salienta-se ainda que, o quiabeiro é importante para a agricultura familiar, oferecendo opções sustentáveis de produção e renda.

A germinação irregular das sementes ainda é um desafio, geralmente relacionado à impermeabilidade do tegumento, afetando o surgimento uniforme das plântulas (Martinelli *et al.*, 2022). Para superar isso, técnicas como a termoterapia são usadas, facilitando a quebra da dormência das sementes com calor controlado (Cruz 2019).

De acordo com Martinelli e colaboradores (2022), ao se empregar a técnica de termoterapia, as sementes de quiabo da variedade Santa Cruz iniciaram a germinação três dias após o plantio, com o aparecimento da raiz principal. Ao mesmo tempo, notou-se um crescimento considerável do hipocótilo, seguido pela formação das folhas iniciais e sua aparição sobre a terra. Nessa fase inicial, foi possível notar o desenvolvimento das raízes secundárias, que se destacaram pela grande quantidade de pelos absorventes (Figura 9). Martinelli *et al.* (2022) apontaram que as folhas do quiabo possuem hastes compridas e divisões nítidas, podendo mostrar tanto pontas acentuadas quanto contornos quase redondos.

Figura 9 - Etapas do desenvolvimento pós-seminal do quiabo (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench – MALVACEAE). Escala: 5 mm



Fonte: adaptado de Martinelli e colaboradores (2022).

A escolha do quiabo Santa Cruz 47 como cultivar modelo neste estudo segue a metodologia da dissertação de Sousa (2023), realizada no grupo de pesquisa do laboratório LandFoton/DQF/UFPE, que analisou os efeitos do grafeno nitrogenado na germinação do quiabeiro. Desta forma, este estudo busca empregar marcadores luminescentes de lantanídeos (térbio e európio) com esses materiais gráfiticos em compósitos híbridos com a clorofila-A extraída dessa cultivar, para avaliar a viabilidade de processos inovadores de rastreamento através de espectroscopia baseada no Efeito Miragem, com vistas a avaliação de qualidade para consumo humano. Para viabilizar o método proposto, que exige superfícies perfeitamente planas de corpos de prova, o compósito híbrido com material gráfitico e clorofila foi impresso em 3D por estereolitografia com máscara digital (MSLA).

Este estudo continua e amplia as pesquisas no LandFoton/DQF/UFPE, unindo os avanços de Sousa (2023) com novas perspectivas sobre a rastreabilidade do material gráfitico, com vistas também à avaliação da biodisponibilidade do nitrogênio funcionalizado, a partir de uma cultura modelo estudada e de reconhecida importância agrônômica.

## 2.6 LUMINESCÊNCIA

No século XIX, estudiosos já notavam efeitos ópticos singulares em minerais e plantas, que hoje identificamos como emissão fluorescente. Naquele tempo, apesar de se ter conhecimento desses eventos, as razões por trás deles ainda eram desconhecidas. A coloração atípica de soluções e minerais como a fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), por exemplo, era vista com frequência como um tipo especial de reflexo ou difusão da luz, graças à chamada dispersão interna. Apenas em 1852, George Gabriel Stokes avançou nesse campo ao apresentar o termo “fluorescência” em seu estudo sobre a interação da luz com o sulfato de quinina. Esta pesquisa transformou nossa visão sobre a luminescência, uma vez que Stokes foi o primeiro a perceber que o fenômeno não era apenas reflexo ou refração, lançando as bases da fluorescência moderna (Stokes, 1852).

Em materiais orgânicos a luminescência se relaciona a transições eletrônicas entre orbitais dos tipos  $\pi$  e  $\pi^*$ . No estado normal, dois elétrons que ocupam o mesmo orbital (seja atômico ou molecular) precisam ter spins opostos, situação em que são chamados de “emparelhados”. Quando um desses elétrons recebe energia e vai para um orbital de maior energia, duas coisas distintas podem acontecer. Na primeira, o elétron promovido mantém o mesmo sentido de spin que tinha no estado normal, marcando o chamado estado excitado singleto. Na segunda, há uma inversão no spin do elétron durante a excitação, gerando um estado excitado tripleto.

É importante compreender que a transição direta de um elétron para o estado de tripleto é improvável, visto que demandaria uma mudança instantânea no spin, o que contraria as normas de seleção eletrônica. Contudo, a conversão do estado singleto para o tripleto pode ocorrer através de um procedimento denominado cruzamento intersistema, onde um estado singleto excitado se converte em um estado tripleto (Lakowicz, 2006).

A absorção de fótons por uma molécula pode promover alterações em suas propriedades eletrônicas, levando-a a um estado excitado. Nesse contexto, materiais fotônicos são desenvolvidos para controlar e otimizar essas interações luz-matéria, melhorando características ópticas como absorção, emissão ou transmissão. Após a excitação, a molécula pode retornar ao estado fundamental emitindo luz, um fenômeno conhecido como fluorescência. Contudo, a energia pode ser dissipada de outras formas, como na conversão interna, em que a molécula retorna ao estado inicial

sem emitir luz, ou por meio do cruzamento intersistema, resultando em fosforescência e fluorescência. A emissão de luz pode ser impactada por outros fenômenos que competem com ela, como a transferência de energia ou carga que resultem em decaimentos não radiativos através da criação de estados excitados e processos fora da região visível do espectro eletromagnético (Lakowicz, 2006; Girotto, 2010).

### 2.6.1 Lantanídeos

Os lantanídeos (Ln) ou lantanoides (Rocha Filho; Chagas, 1999) começaram a ser descobertos no final do século XVIII, com a identificação do lantânio e de outros elementos presentes em minerais complexos. A série dos lantanídeos compreende 15 elementos químicos consecutivos na Tabela Periódica (Figura 10), do lantânio (La) ao lutécio (Lu), cujo principal traço distintivo é o preenchimento progressivo dos orbitais  $4f$  (Adachi, 1980; Seitz *et al.*, 2007). As terras raras são constituídas pelos lantanídeos e os elementos escândio (Sc) e ítrio (Y), uma vez que apresentam semelhanças químicas próximas dos lantanídeos. Assim a IUPAC recomenda usar o termo lantanídeos, ou preferencialmente lantanoides, para representar os elementos do La ao Lu e o termo terras raras quando também se inclui o Sc e o Y.

O Brasil possui uma reserva de cerca de 25 milhões de toneladas de terras raras em suas areias monazíticas, a segunda maior do mundo, mas a China, que possui a maior reserva, atualmente é o maior exportador do mundo (Serra, 2025), por ter investido na tecnologia para separação desses 17 elementos, única forma de se agregar valor.

Figura 10 - Tabela periódica dos elementos, com destaque para os Lantanídeos (caixa de cor laranja), e para os elementos Európio (Eu) e Térbio (Tb) utilizados neste projeto (caixas de cor vermelha e verde, respectivamente)

1 H hidrogênio 1,008																	2 He hélio 4,0026															
3 Li lítio 6,94	4 Be berílio 9,0122											5 B boro 10,81	6 C carbono 12,011	7 N nitrogênio 14,007	8 O oxigênio 15,999	9 F flúor 18,998	10 Ne neônio 20,180															
11 Na sódio 22,990	12 Mg magnésio 24,305											13 Al alumínio 26,982	14 Si silício 28,085	15 P fósforo 30,974	16 S enxofre 32,06	17 Cl cloro 35,45	18 Ar argônio 39,948															
19 K potássio 39,098	20 Ca cálcio 40,078(4)	21 Sc escândio 44,956	22 Ti titânio 47,867	23 V vanádio 50,942	24 Cr cromô 51,996	25 Mn manganês 54,938	26 Fe ferro 55,845(2)	27 Co cobalto 58,933	28 Ni níquel 58,693	29 Cu cobre 63,546(3)	30 Zn zinco 65,38(2)	31 Ga gálio 69,723	32 Ge germânio 72,630(8)	33 As arsênio 74,922	34 Se selênio 78,971(8)	35 Br bromo 79,904	36 Kr criptônio 83,798(2)															
37 Rb rubídio 85,468	38 Sr estrôncio 87,62	39 Y ítrio 88,906	40 Zr zircônio 91,224(2)	41 Nb nióbio 92,906	42 Mo molibdênio 95,95	43 Tc tecnécio [98]	44 Ru rutênio 101,07(2)	45 Rh ródio 102,91	46 Pd paládio 106,42	47 Ag prata 107,87	48 Cd cádmio 112,41	49 In índio 114,82	50 Sn estanho 118,71	51 Sb antimônio 121,76	52 Te telúrio 127,60(3)	53 I iodo 126,90	54 Xe xenônio 131,29															
55 Cs césio 132,91	56 Ba bário 137,33	57 a 71										72 Hf hafnínio 178,49(2)	73 Ta tântalo 180,95	74 W tungstênio 183,84	75 Re rênio 186,21	76 Os osmio 190,23(3)	77 Ir íridio 192,22	78 Pt platina 195,08	79 Au ouro 196,97	80 Hg mercúrio 200,59	81 Tl talho 204,38	82 Pb chumbo 207,2	83 Bi bismuto 208,98	84 Po polônio [209]	85 At astato [210]	86 Rn radônio [222]						
87 Fr frâncio [223]	88 Ra rádio [226]	89 a 103										104 Rf rutherfordio [267]	105 Db dubnio [268]	106 Sg seabórgio [269]	107 Bh bohrio [270]	108 Hs hássio [269]	109 Mt meitnério [278]	110 Ds darmstádio [281]	111 Rg roentgênio [281]	112 Cn copernício [285]	113 Nh nihônio [286]	114 Fl fleróvio [289]	115 Mc moscóvio [288]	116 Lv livermório [293]	117 Ts tennesso [294]	118 Og oganessônio [294]						
																		57 La lantânio 138,91	58 Ce cério 140,12	59 Pr praseodímio 140,91	60 Nd neodímio 144,24	61 Pm promécio [145]	62 Sm samário 150,36(2)	63 Eu európio 151,96	64 Gd gadolínio 157,25(3)	65 Tb térbio 158,93	66 Dy disprósio 162,50	67 Ho hólmio 164,93	68 Er érbio 167,26	69 Tm tulio 168,93	70 Yb itérbio 173,05	71 Lu lutécio 174,97
																		89 Ac actínio [227]	90 Th tório 232,04	91 Pa protactínio 231,04	92 U urânio 238,03	93 Np neptúmio [237]	94 Pu plutônio [244]	95 Am américio [243]	96 Cm cúrio [247]	97 Bk berquílio [247]	98 Cf califórnio [251]	99 Es einstênio [252]	100 Fm fermío [257]	101 Md mendelévio [258]	102 No nobélio [259]	103 Lr laurêncio [262]

Fonte: própria (2025).

Vive-se um momento histórico, em que as terras raras estão na pauta das discussões econômicas mundiais por serem indispensáveis em inúmeras tecnologias estratégicas, como nos super ímãs permanentes para motores de carros elétricos, aeronaves, turbinas eólicas, catalizadores automotivos e na indústria do petróleo, reatores nucleares (európio desviado de areias monazíticas do Brasil foi utilizado na propulsão do USS Nautilus (Serra, 2025), primeiro submarino nuclear, construído em 1954), fibras ópticas de última geração, lâmpadas, LEDs, monitores, equipamentos médicos de diagnóstico, imageamento e tratamento de tumores, ligas metálicas, radares, células a combustível, e diversas ligas metálicas, inclusive para aviação.

No desenvolvimento de novos materiais funcionais para dispositivos fônicos e marcadores luminescentes, os lantanídeos constituem sempre a parte ativa, conforme inúmeras publicações, incluindo pesquisas no próprio grupo (Vaz *et al.*, 2022; Sousa *et al.*, 2016; Mojica-Sánchez *et al.*, 2014; Schneider *et al.*, 2013; Quirino *et al.*, 2011; Gameiro *et al.*, 2022; Silva *et al.*, 2001, Guinhos *et al.*, 2001) que levaram a depósitos

de cerca de cerca de duas dezenas de patentes de produtos e processos com esses materiais ativos, algumas com cartas-patente concedidas (Santa-Cruz, 2010; Santa-Cruz; Mojica-Sánchez, 2018).

Nesses materiais luminescentes, os lantanídeos são utilizados no estado trivalente ( $\text{Ln}^{3+}$ ), o mais comum e estável ( $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  no presente projeto). Nesses íons lantanídeos, os elétrons  $4f$  estão em orbitais internos, protegidos pelos  $5s$  e  $5p$ . Isso diminui a influência do ambiente químico, gerando baixa covalência e semelhanças químicas entre eles. As transições eletrônicas  $f-f$  mostram faixas espectrais estreitas (Ofelt, 1963). A ação do meio nesses elétrons pode ser estudada por teorias, sendo a do campo cristalino eficaz para entender e prever tais interações.

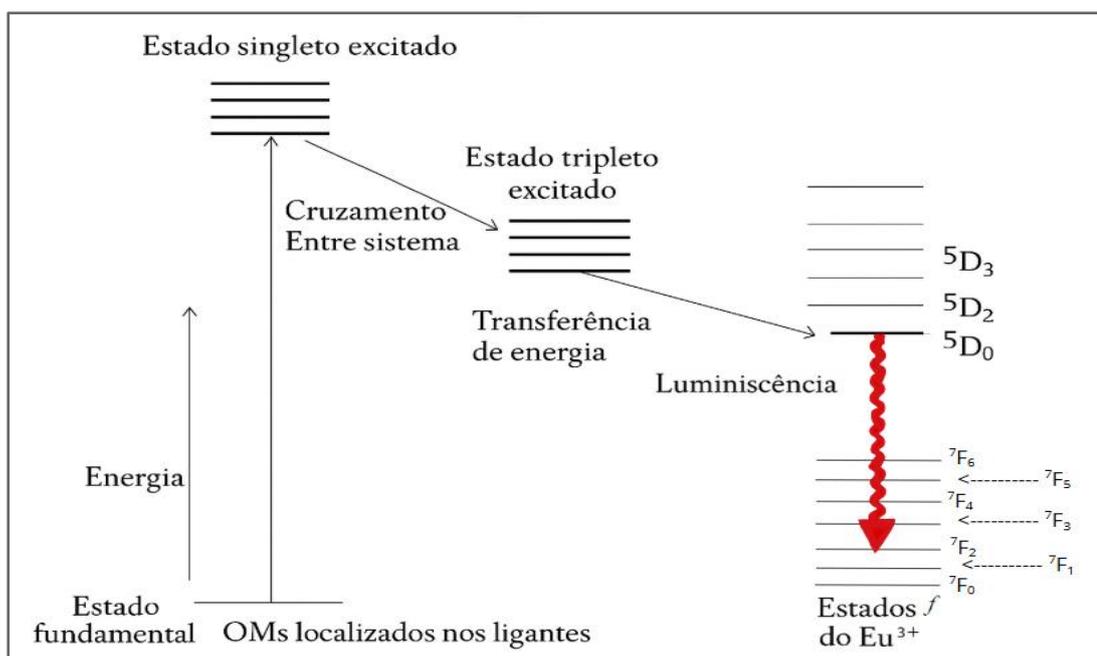
Os íons trivalentes lantanídeos ( $\text{Ln}^{3+}$ ) destacam-se como eficientes emissores de radiação visível, mas também no ultravioleta e infravermelho próximos, quando excitados por ultravioleta em processos convencionais, ou no infravermelho por processos de conversão ascendente de energia (Guinhos *et al.*, 2001), sendo essenciais em tecnologias fotônicas. Materiais com estes íons para emissão de luz oferecem vantagens, como cores precisas e definidas (Silva *et al.*, 2001). Essas emissões ligam-se a transições eletrônicas de dipolo elétrico entre os níveis de energia da configuração dos íons  $\text{Ln}^{3+}$ , gerando bandas de emissão estreitas e estáveis (Bünzli, 2016; Dur, 2021).

Os íons  $\text{Ln}^{3+}$  são ácidos duros (Pearson, 1968), preferindo bases duras com O e N como doadores. A emissão de cores por estes íons relaciona-se às transições  $f-f$ , geralmente proibidas pela regra de Laporte. Tal proibição advém da ausência de mudança no número quântico secundário, resultando em transições com baixa absorção, havendo necessidade, em alguns processos, de aumento de seção de choque de absorção por meio de ligantes que funcionam como antenas em complexos de lantanídeos (Gameiro *et al.*, 2001), ou sensibilizadores nos processos de conversão ascendente de energia (Guinhos *et al.*, 2001). Como os orbitais  $f$  estão em camada mais interna do átomo, sua interação com o meio, como o ambiente químico, é reduzida (Bosshard, 2017). Assim, a posição das bandas de absorção é menos afetada pela vizinhança química.

Os íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  chamam a atenção por seus compostos com alta eficiência de emissão. Apesar de suas transições  $f-f$  serem eletronicamente proibidas, resultando em baixa absorção direta de luz e tempos de decaimento longos, essas limitações podem ser superadas por meio do "efeito antena", no caso de compostos

de coordenação. Nesse mecanismo, ligantes orgânicos absorvem energia e a transferem eficientemente para os íons de lantanídeos, aumentando significativamente a luminescência (Gameiro *et al.*, 2001; Bosshard, 2017; Monteiro, 2020). Este processo, conhecido como "efeito antena", opera pela transferência de energia da molécula excitada para o íon metálico (Judd, 1962). O quão bem isso funciona depende de qual molécula está sendo usada e como ela interage com o íon lantanídeo, em função da posição relativa de seus níveis de energia. A estimulação indireta começa com a molécula absorvendo luz, o que faz com que um dos seus elétrons pule para um estado excitado singleto (Judd, 1962; Bosshard, 2017). Esse estado volta rapidamente para um nível vibracional mais baixo (figura 11), permitindo que a energia seja transferida para o íon lantanídeo, pela transferência de energia da molécula para um dos orbitais internos do íon lantanídeo trivalente ( $\text{Ln}^{3+}$ ).

Figura 11 - Diagrama de níveis de energia mostrando a origem da luminescência de um íon lantanídeo através de excitação indireta



Fonte: Girotto (2010).

A emissão de luz só acontece se, depois disso, esse estado excitado relaxar emitindo radiação eletromagnética, de forma radiativa, e não por decaimentos não-radiativos, passando para um estado de energia intermediário mais baixo, ou decaindo direto para o estado fundamental (Monteiro, 2020).

A coordenada de cor emitida depende do conjunto de transições permitidas no íon presente: nos compostos com os íons utilizados neste projeto, o  $\text{Eu}^{3+}$  produz luz

vermelha, enquanto o  $Tb^{3+}$  emite luz verde. Quando em complexos, uma molécula orgânica funciona como uma "antena", absorvendo a radiação e transferindo a energia para o íon metálico, o que afeta consideravelmente a intensidade da emissão luminosa (Hasegawa *et al.*, 2022; Struhatska, 2024). Essas características têm direcionado o foco para o uso desses compostos em contextos biológicos e tecnológicos. Na área biomédica, eles atuam como sinalizadores luminosos em testes imunológicos fluorescentes, viabilizando o estudo de enzimas, células, hormônios e anticorpos. No âmbito tecnológico, despontam como materiais promissores para sensores, amplificadores ópticos, lasers de fibra e dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs) (Quirino, 2011; Struhatska, 2024). A emissão de luz com alta precisão espectral faz dos complexos de  $Eu^{3+}$  e  $Tb^{3+}$  ótimas opções para telas planas coloridas, cruciais para a formação do sistema RGB (vermelho, verde e azul) presente em equipamentos de exibição de dados. Vidros especiais tipo "*Full Color*" foram desenvolvidos pioneiramente com uso de tríades de lantanídeos ( $Eu^{3+}$ - $Tb^{3+}$ - $Tm^{3+}$ ) há cerca de 25 anos (Silva *et al.* 2001) no LandFoton/DQF.

## 2.7 IMPRESSÃO 3D

A impressão 3D por manufatura aditiva é um processo de fabricação baseado na deposição sucessiva de camadas de material a partir de um modelo de estereolitografia digital tridimensional, fatiado para produzir essas camadas. Segundo Volpato (2017), trata-se de uma técnica em que o objeto é construído camada por camada (LbL – *Layer by Layer*), com base em informações geométricas fornecidas por um sistema computacional. De forma semelhante, Schwab (2016, p. 24) define a manufatura aditiva como "a criação de um objeto físico por impressão, camada sobre camada, de um modelo ou desenho digital em 3D".

Do ponto de vista técnico, a impressão 3D pode ser compreendida como um sistema de fabricação por adição de material, ou seja, em contraste com os métodos tradicionais de "manufatura subtrativa" como usinagem e corte que removem matéria-prima, a impressão tridimensional constrói os objetos gradualmente (Assis, 2018). A matéria-prima, que pode variar entre polímeros (filamentos plásticos ou resinas) ou metais, é depositada progressivamente até formar o produto final com altura, largura e profundidade definidas digitalmente, através de software de modelagem de desenho assistido por computador (CAD). Esse modelo é convertido em um arquivo de estereolitografia que representa a geometria da superfície do objeto tridimensional por

meio de uma malha de triângulos interligados. O arquivo gerado traz uma sequência de coordenadas dos vértices desses triângulos e um vetor normal a eles, um arquivo ASCII do tipo STL (*Standard Triangulation Language*).

Para impressão LbL, a peça representada no arquivo STL é fatiada em camadas 2D. Nesse momento, também são definidos os detalhes das estruturas que vão dar forma à peça, como preenchimentos, bem como eventuais suportes e paredes de sustentação para estabilidade da peça na mesa de impressão, que serão posteriormente removidos (Penz, 2022), bem como parâmetros como espessura das camadas e tempo de exposição à radiação ultravioleta para polimerização, usando essas camadas como máscaras digitais.

A impressão 3D começou nos anos 1980, quando o japonês Hideo Kodama criou um método de prototipagem rápida com resinas fotossensíveis, solidificadas por radiação ultravioleta (Kodama, 1981). Sua proposta envolvia o uso de uma cuba contendo resina fotossensível que, ao ser exposta à radiação UV, endurecia seletivamente, formando camadas sólidas. Apesar da inovação, ele não conseguiu patentear sua ideia. Pouco depois, o americano Charles Hull desenvolveu uma técnica parecida, conhecida como estereolitografia (SLA), ele aplicava UV sobre camadas finas de material plástico, com o objetivo de acelerar a produção de protótipos. Em 1986, Hull fundou a empresa 3D Systems e lançou a primeira impressora 3D funcional, a SLA-1 (Lonjon, 2017; Morandini; Del Vecchio, 2020).

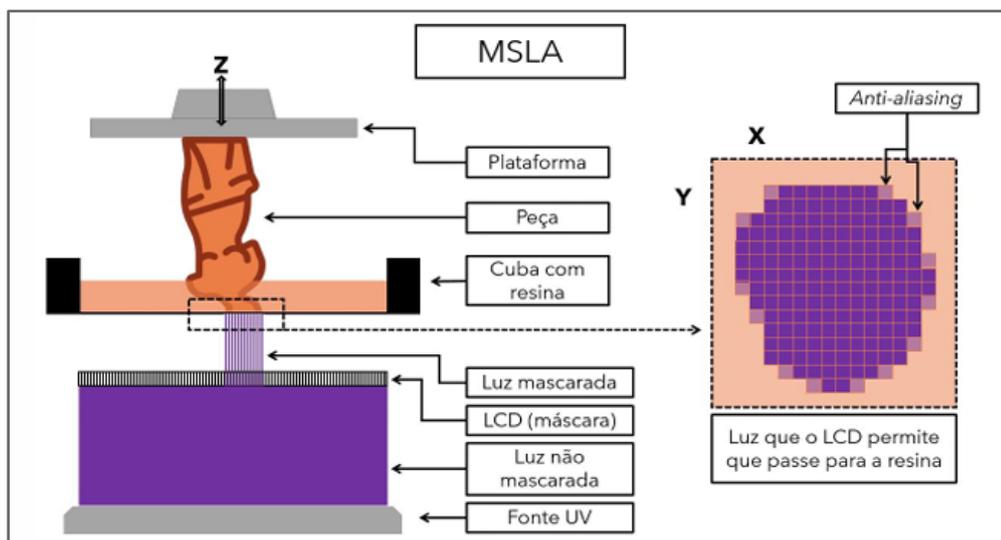
Essa tecnologia tem revolucionado a indústria por sua capacidade de prototipagem rápida, uma vez que reduz drasticamente o tempo necessário entre o desenvolvimento da ideia e a produção física do modelo, anteriormente dependente de processos manuais e matrizes industriais (Cosetti, 2018). Um dos métodos que mais tem se destacado é a estereolitografia por máscara LCD (MSLA), que oferece um ótimo equilíbrio entre a capacidade de criar peças com geometrias complexas e os custos relativamente baixos de operação. Usa um painel LCD de alta resolução, para projetar camada por camada o modelo do arquivo STL fatiado. Esse processo utiliza fontes de LED tipicamente de 405 nm, que são essenciais para realizar a cura da resina, alcançando uma precisão de até 17  $\mu\text{m}$  no plano X-Y, e 10  $\mu\text{m}$  no eixo Z, que define a espessura da camada, o que garante impressões extremamente detalhadas e com altíssimo nível de acabamento (Wang, 2020; Penz, 2022).

### 2.7.1 Impressão 3D por tecnologia MSLA (LCD)

As impressoras *Masked Stereolithography* (MSLA), que usam LCDs para projetar UV através da máscara digital e fotopolimerizar as camadas de resina com alta precisão, têm ampliado suas aplicações por permitirem o uso de materiais compósitos e nanocompósitos, inclusive funcionalizados. Nesse contexto, o Programas de Pós-graduação em Ciência de Materiais da UFPE (PGMtr), em que essa dissertação se insere, bem como o PPG- Química, oferecem a disciplina eletiva de Manufatura Aditiva Funcionalizada.

A estereolitografia por máscara ou mascarada (MSLA), também chamada de LCD-SLA, é uma técnica de impressão 3D baseada na fotopolimerização em banho (Figura 12). Nesse processo, uma resina líquida sensível à radiação UV, contida em uma cuba, é fotopolimerizada e solidificada camada por camada, por meio da exposição seletiva à radiação ultravioleta, nas regiões definidas pela projeção da máscara digital.

Figura 12 - Princípio básico do funcionamento da impressora com técnica de MSLA



Fonte: Penz (2022).

O conjunto responsável por essa projeção é constituído de um conjunto de LEDs filtrados por tela LCD de alta definição, que produz a máscara digital dinâmica, que muda em função da coordenada Z. A tela é composta por milhares de pixels, que seletivamente bloqueiam ou liberam a passagem da do UV com alta precisão. Assim se forma cada seção transversal da peça, e o mais interessante: todo o plano X-Y de uma só vez, de maneira simultânea, diferentemente do método tradicional de SLA com laser, que faz a cura ponto a ponto (Rocheva, 2018; Wang, 2020; Penz, 2022).

Por funcionar de forma parecida com a tecnologia de processamento digital de luz (DLP-SLA), que usa um pequeno projetor no lugar da tela de LCD com LEDs, a MSLA oferece algumas vantagens bem relevantes. A primeira delas é a velocidade de impressão, já que o tempo de fabricação depende basicamente da altura do objeto, e não da sua área ou da complexidade do seu desenho. Além disso, como a radiação projetada incide perpendicularmente ao plano de impressão, as distorções ópticas comuns em sistemas com fontes inclinadas praticamente não acontecem. Além disso, o controle de intensidade de cada pixel permite aplicar técnicas de *anti-aliasing*, que ajudam a suavizar os contornos, reduzir o serrilhamento nas bordas e entregar peças com um acabamento muito mais natural e preciso (Rocheva, 2018; Zheng, 2025).

O laboratório LandFoton dispõe de impressoras de diversas resoluções, definidas pelo LCD, de 2K, 4K, 8K e até 10K: 10.024 pixels no eixo X, num total de mais de 43 milhões de pixels por camada para definir a imagem da máscara digital, priorizando a resolução em modelos com telas e mesas de impressão menores, resultando em maior densidade de pixel/área.

Neste trabalho, foi usada a impressora 3D Anycubic Photon S (2K) (Figura 14), com sete unidades disponíveis no laboratório do grupo (LandFoton/DQF/UFPE). Esta (P3) com adaptação produzida no próprio laboratório (Lima, 2025; Vieira, 2025) para uso de pequenos volumes de materiais funcionais, graças a uma minicuba (a) e miniplataforma (b) impressas na própria impressora (em branco na figura 13).

Figura 13 - Impressora 3D Anycubic Photon S (2K), com minicuba (a) e miniplataforma (b) impressas.



Fonte: própria (2025).

A escolha levou em consideração o fato de ser ideal para testes com volumes reduzidos de resina funcionalizada através do uso da adaptação produzida, e o fato dos corpos de prova serem discos simples, sem detalhes que necessitem resoluções extremas, mas apenas a superfície lisa, como exige a técnica de espectroscopia de deflexão fototérmica a ser utilizada.

## 2.8 COMPÓSITOS HÍBRIDOS FOTOPOLIMERIZÁVEIS

A Prova de Conceito (PoC) proposta neste projeto para verificação da viabilidade do uso de espectroscopia de deflexão fototérmica para rastreamento de material gráfitico nos cultivares envolve a preparação de corpos de prova constituídos de nanocompósito fotopolimerizável híbrido impressos por manufatura aditiva MSLA. Esses corpos de prova devem ter superfície plana para viabilizar a deflexão fototérmica de um laser-sonda tangenciando a superfície deste copo de prova, impresso na forma de discos circulares na forma de pastilhas circulares de 0,7 cm de diâmetro e 0,5 mm de espessura.

O compósito híbrido fotopolimerizável foi preparado por sonicação de resina fotopolimerizável comercial Anycubic Clear™ de alta temperatura com o material gráfitico esfoliado puro ou funcionalizado com os marcadores lantanídicos de térbio ou európio e com a clorofila da cultivar modelo, extraída triturando-as finamente suas folhas e macerando-as em almofariz com isopropanol como solvente, filtrando-se em seguida para remoção de resíduos de celulose e lignina, que não são dissolvidas pelo álcool e permanecem após a filtragem, sendo descartadas. A solução alcóolica clorofilada foi mantida em geladeira (4 °C) para preparações posteriores de variações do compósito fotopolimerizável contendo o material gráfitico esfoliado e funcionalizado.

O Compósito híbrido obtido por sonicação é constituído, portanto, das seguintes fases:

- Uma fase principal polimérica fotopolimerizável;
- Uma fase gráfitica funcionalizada com marcador fotônico ou não;
- Uma fase vegetal, constituída de clorofila extraída da cultivar modelo.

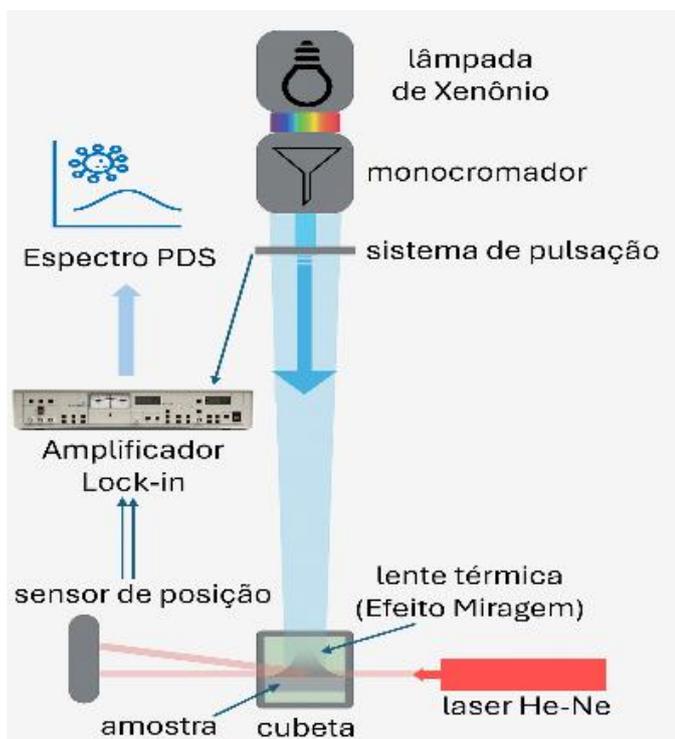
## 2.9 ESPECTROSCOPIA DE DEFLEXÃO FOTOTÉRMICA POR EFEITO MIRAGEM

O Efeito Miragem é um fenômeno óptico causado pela variação do índice de refração na superfície de um material causado por gradientes de temperatura, como observado sobre uma pista de asfalto em dias quentes, em que a variação do índice de refração do ar sobre ela resulta no desvio da luz na sua superfície, resultando em “miragens”. O processo resulta da menor densidade do ar quente do que do ar frio, portanto com menor índice de refração, que aumenta progressivamente nas camadas de ar mais afastadas da superfície da pista. Esse gradiente faz com que os raios de luz vindos do sol sejam gradualmente defletidos, curvados para cima, e quando vistos pelo observador, parecem vir da pista, causando a ilusão de uma superfície refletora como uma poça d’água (Bohren; Clothiaux, 2006). Um paralelo com situações equivalentes em regiões desérticas sob areia quente e escassez hídrica, inspirou o nome do efeito.

A Espectroscopia de Deflexão Fototérmica (PDS), pioneiramente proposta por Boccara, Fournier e Badoz (1980), baseia-se nos princípios deste efeito miragem (Bernabé, 2012): um feixe de um laser de prova que passa tangente à superfície de uma amostra é desviado para cima (defletido) devido a variações locais no índice de refração do meio sobre a amostra, induzidas por gradientes de temperatura causados por liberação de calor em processos fototérmicos induzidos pela irradiação da superfície da amostra por um segundo feixe de luz, de excitação. Nas regiões em que a amostra absorve a radiação de excitação, essa liberação de calor causa uma “lente térmica sobre a amostra, e o espectro PDS é obtido pela varredura do comprimento de onda de excitação, monitorando-se a deflexão do feixe de laser (sonda) por um sensor de posição, após tangenciar a superfície da amostra, como mostrado na Figura 14.

O esquema representa o espectrômetro utilizado presente projeto, destacando a sonda de laser He-Ne, a fonte de excitação pulsada (Xe) com monocromador movido a motor de passo microcontrolado, a cubeta com a amostra e o detector quadrante, sensível à posição, que fornece sinal ao amplificador Lock-in que recebe o sinal de referência do sistema de modulação, com a frequência de pulsação da lâmpada de xenônio, acoplado a um computador através de uma interface TDR-1000 (Sensym™) para registro dos espectros.

Figura 14 - Esquema do espectrômetro PDS utilizado presente projeto.



Fonte: própria (2025).

Graças ao lock-in, um amplificador sensível à fase, a detecção é síncrona, ou seja, a fonte de excitação pulsada faz com que, com a liberação de calor resultante da absorção da excitação, a variação do índice de refração seja modulada com a mesma frequência, e a deflexão do laser também. O sinal no sensor de posição é então demodulado, resultando em relação sinal/ruído compatível com a espectroscopia PDS.

A montagem foi desenvolvida durante o primeiro semestre de 2025 no âmbito da orientação do doutorando sanduíche Riccardo Zema, italiano da Universidade de Perugia. Após validação, o equipamento recebeu o nome **RECONVEXO II**, sendo o segundo equipamento desta natureza construído no Grupo. O primeiro, uma versão simplificada e pioneira no Brasil, foi produzido em caráter experimental há cerca de 40 anos no grupo (Santa-Cruz; Malta; de Sá, 1984), através de interação com o pesquisador visitante francês François Auzel, Doutor Honoris Causa da UFPE, que o laboratório LandFoton fez homenagem póstuma, passando a se chamar Laboratório de Nanodispositivos Fotônicos LandFoton François Auzel.

Colocando-se a amostra imersa em líquido que apresente grande variação de índice de refração em função da temperatura, a deflexão modulada é detectada com maior sensibilidade, permitindo medir absorções extremamente pequenas, possibilitando análises não destrutivas de propriedades ópticas em filmes finos,

metais, materiais opacos e outros materiais em que técnicas convencionais de espectroscopia de absorção não seriam eficazes, passando a ser um método para análises químicas com algumas variantes (Bialkowski, 1996).

Na montagem experimental há cerca de 40 anos, utilizou-se tetracloreto de carbono como líquido de imersão (Santa-Cruz; Malta; de Sá, 1984). Atualmente proibido por suas propriedades altamente tóxicas, incluindo alta toxicidade hepática e renal, distúrbios no sistema nervoso central e pulmões, no presente projeto utilizou-se como líquido de imersão a acetonitrila, que apresenta considerável variação de índice de refração em função da temperatura.

A espectroscopia PDS volta a ter destaque com patentes de variações como a US 11,624,664 B2 (Ahmed; Hartings, 2023), e com artigos recentes como o de Couch e colaboradores (2019) com destaque para o uso de PDS na medida absoluta de rendimento quântico sem uso de padrão de calibração, e o de Asami e colaboradores (2024), apresentando variações da técnica, todos com equipamentos utilizando detecção síncrona com modulação de índice de refração, como o desenvolvido no LandFoton. Em 2017 um equipamento equivalente foi construído na UNSW (Universidade de Nova Gales do Sul, Sydney, Austrália) em que levaram o período de dois anos e meio para o desenvolvimento<sup>3</sup>.

---

<sup>3</sup> <https://www.youtube.com/watch?v=ifjNxiBd1I8>

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, será apresentado o delineamento da pesquisa, com a descrição da obtenção das fases que irão integrar o compósito híbrido a ser preparado para monitoramento do material grafitico nas cultivares. Para isso, inicia-se com a descrição da matéria-prima empregada na obtenção do grafeno de múltiplas camadas e do processo de esfoliação mecanoquímica. Serão abordadas as funcionalizações desenvolvidas para a aplicação do GSA-ES com as terras raras térbio e európio, visando sua utilização como rastreador fotônico. Da parte das cultivares, será apresentada a forma de extração da clorofila, e sua incorporação na preparação dos compósitos híbridos fotopolimerizáveis, com resinas compatíveis com impressoras 3D MSLA. Serão descritas as técnicas utilizadas para a caracterização dos materiais grafiticos, dos complexos lantanídicos obtidos e das sínteses realizadas, e por fim, do processo proposto, utilizando PDS com os compósitos impressos.

#### 3.1 MATÉRIA PRIMA: GRAFITE EM PÓ SIGMA-ALDRICH

Os trabalhos anteriores do grupo, com objetivo de agregar valor ao material grafitico utilizado como lubrificante de sementes através de sua funcionalização mecanoquímica para transporte de nitrogênio utilizaram o produto comercial GRAFSOLO® como matéria prima a ser modificada. Para o presente trabalho, que propõe Prova de Conceito com uso de espectroscopias no rastreamento desses materiais, fez-se necessário uso de material grafitico puro, afastando fatores extrínsecos de interferência para validação do método. Dessa forma, optou-se como matéria prima o pó grafitico sintético da Sigma-Aldrich (atualmente Merck), a partir de agora denominado G03. Este material tem uma granulometria de 20 micrômetros (SIGMA-ALDRICH, 2025), viável para obtenção de grafeno de múltiplas camadas com menos contaminantes, através do método de esfoliação mecanoquímica.

O G03 apresenta-se como um sólido de cor cinza escura, insípido e com excelentes propriedades lubrificantes. Além disso, sua composição é fundamentada no carbono puro, apresentando uma densidade aproximada de  $2,26 \text{ g/cm}^3$  e um ponto de fusão que oscila entre  $3.652 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $3.697 \text{ }^\circ\text{C}$  (SIGMA-ALDRICH, 2025). Sendo composto de grafite ser puro, é compatível com processos fotônicos envolvendo lantanídeos, tipicamente afetados por impurezas, sendo essencial para formar materiais híbridos luminescentes com propriedades avançadas.

O grafite em pó Sigma-Aldrich é comumente utilizado tanto na indústria quanto na ciência, como na produção de baterias, elastômeros magnetorreológicos (MREs) e sensores piezoelétricos. Ademais, apresenta elevada condutividade elétrica e estabilidade térmica, uma vez que, em condições normais, o grafite é o alótropo mais estável do carbono, sendo também o único condutor natural de eletricidade que não é metálico. O pó de grafite também é empregado como aditivo para modificar a magnetereologia e a condução elétrica de elastômeros magnetorreológicos (SIGMA-ALDRICH, 2025), para uso inclusive em bioengenharia, como aplicações em sistemas musculares sintéticos.

A composição do material e informações sobre sua concentração, encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 - Características do pó de grafite Aldrich (denominado G03)

<b>COMPOSIÇÃO E INFORMAÇÕES SOBRE OS COMPONENTES</b>		
<b>Componentes</b>	<b>Nº CAS</b>	<b>Tamanho da partícula</b>
Grafite	7782-42-5	<20 µm
Obs. Este ingrediente não contribui para o perigo e não possui substâncias com valores limites de exposição ocupacional.		

Fonte: adaptada da ficha de informações de segurança de produto químico (2025).

Com o objetivo de avaliar a influência desta matéria-prima nas propriedades do MLG obtido, foram realizados testes preliminares utilizando pós de diferentes precursores de grafite. Entre eles, destacam-se o G02 da Alfa Aesar (atualmente Thermo Scientific) e o G04 da Sigma-Aldrich (atualmente Merck), com características físico-químicas distintas, como granulometria e pureza (Tabela 2). Essa etapa teve como finalidade comparar a eficiência do processo de esfoliação mecanoquímica e a qualidade do produto gerado a partir de diferentes fontes, observando especialmente aspectos como homogeneidade, espessura das camadas e potencial de funcionalização.

O precursor G02 apresenta uma granulometria de 44 micrômetros e foi incluído no estudo por sua viabilidade técnica e o G04, com ponto de fusão inferior a 3000 °C, mas ainda com referências de 3652 a 3697 °C, foi analisado por seu comportamento térmico e compatibilidade com processos envolvendo altas temperaturas. A comparação entre os diferentes precursores visa estabelecer parâmetros de escolha mais precisos para futuras aplicações, além de contribuir com dados relevantes sobre como a morfologia inicial do grafite afeta as propriedades finais dos materiais híbridos obtidos.

Tabela 2 - Características dos pós de grafite G02 e G04.

COMPOSIÇÃO E INFORMAÇÕES SOBRE OS COMPONENTES					
Sigla	Componente	Fonte	CAS	Concentração (%)	Tamanho da partícula
G02	Grafite	Alfa Aesar	7782-42-5	99,99	< 44 $\mu\text{m}$
G04	Grafite	Sigma-Aldrich	7782-42-5	100	< 149 $\mu\text{m}$

Obs. Este ingrediente não contribui para o perigo e não possui substâncias com valores limites de exposição ocupacional.

Fonte: adaptada da ficha de informações de segurança de produto químico (2025).

### 3.2 MOINHO DE BOLAS

A funcionalização do material grafítico foi realizada por síntese mecanoquímica, através da criação de bordas reativas do grafeno de múltiplas camadas produzido durante esfoliação. Para este fim, jarros de moagem especiais em aço inoxidável contendo válvulas para controle de pressão foram projetados pelo grupo no LandFoton, para uso na Workstation UTDD (Ultra-Turrax® Tube Drive) da empresa alemã IKA (Figura 15). O LandFoton possui duas unidades desta Workstation, equipamento versátil com três funções: misturador por agitação, homogeneizador dispersor Ultra-Turrax® e moinho de bolas (7LAB, 2023).

Neste projeto a Workstation foi utilizada na função de moinho de bolas, projetada originalmente para uso com um jarro de polipropileno (PP) que incorpora uma haste rotativa fabricada a partir de poli(éter-éter-cetona) (PEEK), um polímero de alta performance desenvolvido em 1977 pela companhia britânica Imperial Chemical Industries (ICI). Hoje, esse termoplástico de engenharia é amplamente empregado pela empresa belga Solvay S/A, sendo utilizado até mesmo na produção de implantes para a região cervical da coluna (Sousa, 2023).

Figura 15 - Frasco de PP com haste PEEK (a) e UTDD Workstation com o frasco acoplado (b)



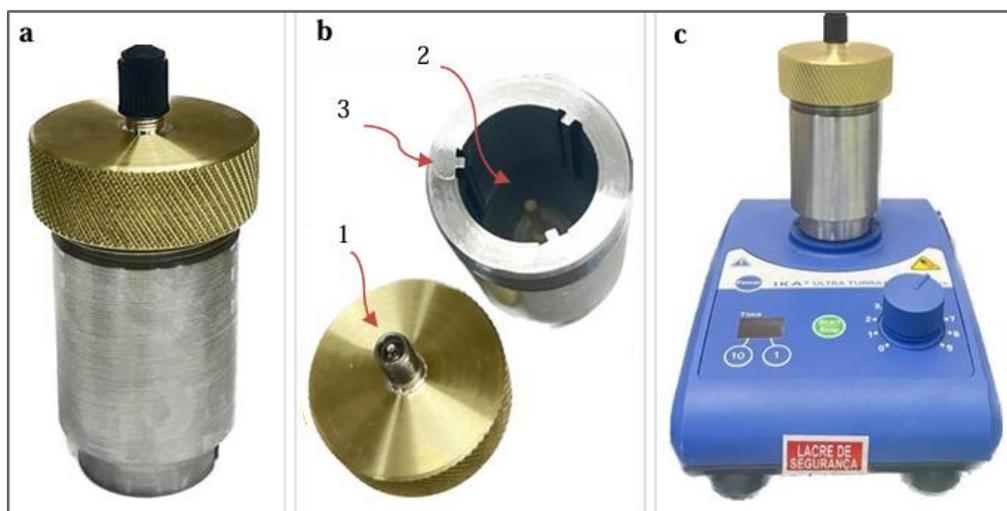
Fonte: própria (2025).

Esses frascos de polipropileno podem ser convertidos em moinhos verticais de bolas ao serem preenchidos com esferas de aço de 5 mm, comercializadas pela IKA em conjunto com os frascos, com opções de volumes de 20 ou 50 mL, e esferas de aço (S) ou vidro (G), nos modelos IKA BMT-20 e BMT-50.

A plataforma IKA permite 02 modos de operação, com variações de tempo e frequência de rotação. O modo de número 1, de baixa frequência, com rotações entre 300 e 4000 rpm e com tempo mais longo, de 1 a 29 minutos, sendo ideal para moagem delicada, permitindo maior controle e precisão durante o processamento. Já o modo de número 2, de alta frequência de rotação (300 a 6000 rpm), permite menor tempo de processamento, ajustável de 1 a 59 segundos, ideal para aplicações que exigem processos rápidos e intensos, como dispersão eficiente ou homogeneização de amostras.

Nas moagens para síntese mecanoquímica deste projeto utilizou-se preenchimento com 19 esferas de aço inoxidável de 5 mm de diâmetro, seguindo diretrizes apresentadas por (Sousa, 2023), que embasaram a escolha dos materiais. Para viabilizar a moagem à alta pressão necessária a este trabalho, foi utilizado um jarro de aço inox (Figura 16-a) projetado por Sousa (2023) e produzido na oficina mecânica do Departamento de Física da UFPE com dimensões idênticas a dos jarros convencionais de polipropileno, com comprimento de 6 cm, diâmetro do tubo de 29 mm e capacidade de 20 mL (Fig. 16-a), o sistema original foi aprimorado utilizando uma vara de giro feita de PEEK, fixada com um disco composto por PEEK e PTFE (teflon) (Fig. 16-b).

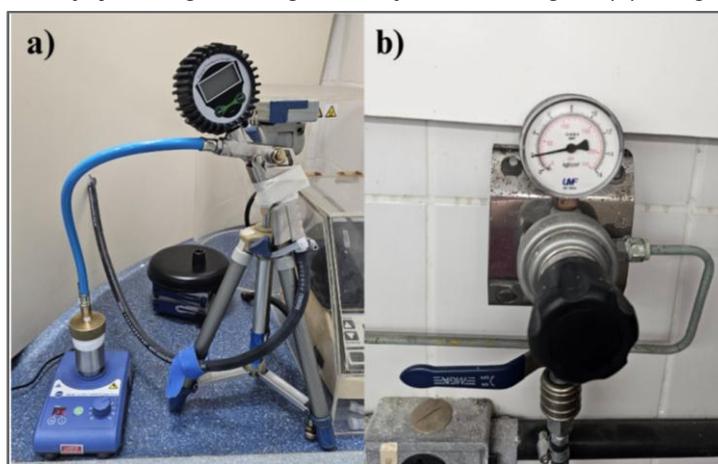
Figura 16 - Jarro produzido em aço inox J3 (a) com tampa equipada com válvula Schrader (b1), interior com vara de giro em PEEK (b2), costelas (b3) e IKA Workstation com o jarro J3 acoplado (c)



Fonte: Sousa (2023).

Nas moagens, 19 esferas de aço inox de 5 mm preencheram o jarro de aço inoxidável projetado com válvula Schrader na tampa de latão e “costelas” internas que auxiliam no impacto durante o rolamento das esferas, assim como no jarro original de polipropileno. Essas adaptações permitem a esfoliação de grafite sob alta pressão de  $N_2$  na workstation IKA. Para isso, foi necessário um sistema de injeção de nitrogênio adaptado no LandFoton para o projeto anterior de Sousa (2023), a partir de um medidor digital com pistola de enchimento, conectado a um cilindro de Nitrogênio 4.5 disposto em casa de gás externa, conectado ao laboratório por linha de gás com regulador de pressão.

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



Fonte: própria (2025).

Além disso, o sistema conta com um medidor digital equipado com um sistema de engate rápido para evitar vazamentos, contando com faixa de medição de 0-220 psi ou 0-16 bar e botão de sangramento, para ajuste preciso. Para realização das moagens com nitrogênio, após ensaios até 8 bar, decidiu-se utilizar a pressão de 2 bar, pelas indicações dos parâmetros que levaram à maior eficiência de germinação das sementes tratadas com o material gráfitico em trabalho anterior (Sousa *et al.*, 2023).

### 3.3 ESFOLIAÇÃO MECANOQUÍMICA

A esfoliação mecanoquímica é um método inovador e sustentável que utiliza energia mecânica para modificar materiais e induzir reações químicas. Essa técnica destaca-se por estar alinhada aos princípios da química verde, uma abordagem que prioriza a eficiência, a redução de resíduos e o uso de fontes de energia alternativas em processos químicos (Zhang, *et al.*, 2024). Nesse contexto, a mecanoquímica surge

como uma ferramenta promissora para a síntese de compostos e a criação e funcionalização de novos materiais, como nanoplaquetas de grafite ou grafeno.

Neste projeto, o processo de esfoliação e funcionalização mecanoquímica foi realizado no laboratório LandFoton François Auzel do DQF/UFPE, utilizando moinho de bolas projetado e desenvolvido no laboratório, para esfoliação sob pressão controlada de N<sub>2</sub>.

Os parâmetros operacionais do processo incluem o número e o tamanho das esferas, a frequência de rotação e o tempo de moagem, ajustados conforme as propriedades desejadas do material final. Para as esfoliações foram utilizados 200 mg de grafite, com esferas de aço de 5 mm, no jarro de aço projetado, acoplado à Workstation UTTD executando 20 ciclos de 29 minutos cada, totalizando um tempo de moagem total de 9 horas e 40 minutos e com velocidade rotacional de 2600 rpm, seguindo-se a otimização apontada nos trabalhos anteriores de Sousa (2023) no LandFoton.

O jarro de aço projetado com válvula Schrader (Fig. 16 b-1) permitiu esfoliação do material gráfitico sob atmosfera controlada de nitrogênio para funcionalização durante o processamento, por mecanoquímica sob alta pressão de N<sub>2</sub>. Este processo, utilizando o jarro de aço em Workstation UTTD com ajustes de parâmetros, como rotação e pressão, foi selecionado e otimizado para maior qualidade e eficiência do material produzido, após testes anteriores com outros equipamentos por Sousa (2023) no LandFoton, como o Mini-Beadbeater e agitadores vórtex adaptados.

Além disso, o controle rigoroso de contaminação metálica e variáveis como temperatura é essencial para garantir a integridade do material final. Durante o processo, o atrito das esferas pode aumentar a temperatura no reator, causando possíveis deformações cristalinas ou aglomeração de partículas. Para minimizar riscos de contaminação, as esferas podem ser previamente revestidas com grafite, reduzindo, e durante a moagem, como uma maior velocidade de rotação faz com que o número de colisões por unidade de tempo aumente, e conseqüentemente a temperatura dentro dos tubos, foi realizado o monitoramento da temperatura do jarro, com verificações realizadas ao término de cada ciclo. Adicionalmente, são realizadas caracterizações após a moagem para avaliar a qualidade do material obtido.

Após a etapa de otimização, os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX) para avaliação das alterações na cristalinidade relativa e no tamanho do cristalito, por Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e por

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliação de modificações nos poros e na morfologia dos materiais.

A tabela 3 resume as condições utilizadas para a realização da esfoliação mecanoquímica no reator UTTD. A esfoliação mecanoquímica de todas as amostra GSA -2 Bar ocorreu com injeção prévia de N<sub>2</sub> por 5 minutos no jarro de aço, onde esta pressão foi mantida durante o processo.

Tabela 3 - Parâmetros utilizados na moagem do reator IKA UTTD nas condições otimizadas

Nome	Tempo (min)	Escala de rotação	Velocidade de rotação (rpm)	Número de bolas
GS2	580	6	2600	19
GS2 - 2 Bar	580	6	2600	19
GS3	580	6	2600	19
GS3 - 2 Bar	580	6	2600	19
GS4	580	6	2600	19
GS4 - 2 Bar	580	6	2600	19

Fonte: própria (2025).

### 3.4 CULTIVAR

A seleção da cultivar foi embasada em estudos prévios no Grupo, em que Sousa (2023) comparou diversas cultivares: morango, alface, orégano e quiabo, (Feltrin®), levando em consideração critérios como tempo de germinação, condições de irrigação, iluminação e características como altura da plântula e evolução do comprimento da radícula. O quiabo (*cultivar santa cruz 47*), foi definido como cultivar modelo por terem demonstrado melhor adaptação ao cultivo *indoor* em estufa do laboratório, atendendo a critérios como germinação, desenvolvimento radicular e foliar, além da resposta às condições térmicas, de iluminação (Grow LED) e de irrigação.

Na análise comparativa entre morango, alface, orégano e quiabo, este último destacou-se por apresentar o menor tempo de germinação (8 dias) e uma taxa de germinação de 100%, sendo, portanto, a espécie com desempenho mais eficiente entre as amostras testadas. É importante observar que as três amostras (alface, orégano e quiabo), 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 dessas culturas. No entanto, o desempenho superior do quiabeiro, aliado à resposta positiva ao ambiente controlado, reforça sua viabilidade e robustez como modelo experimental em estudos que envolvam materiais funcionais aplicados à agricultura.

Tabela 4 - Tempo de Germinação, Parâmetros de Iluminação e Irrigação e características variáveis

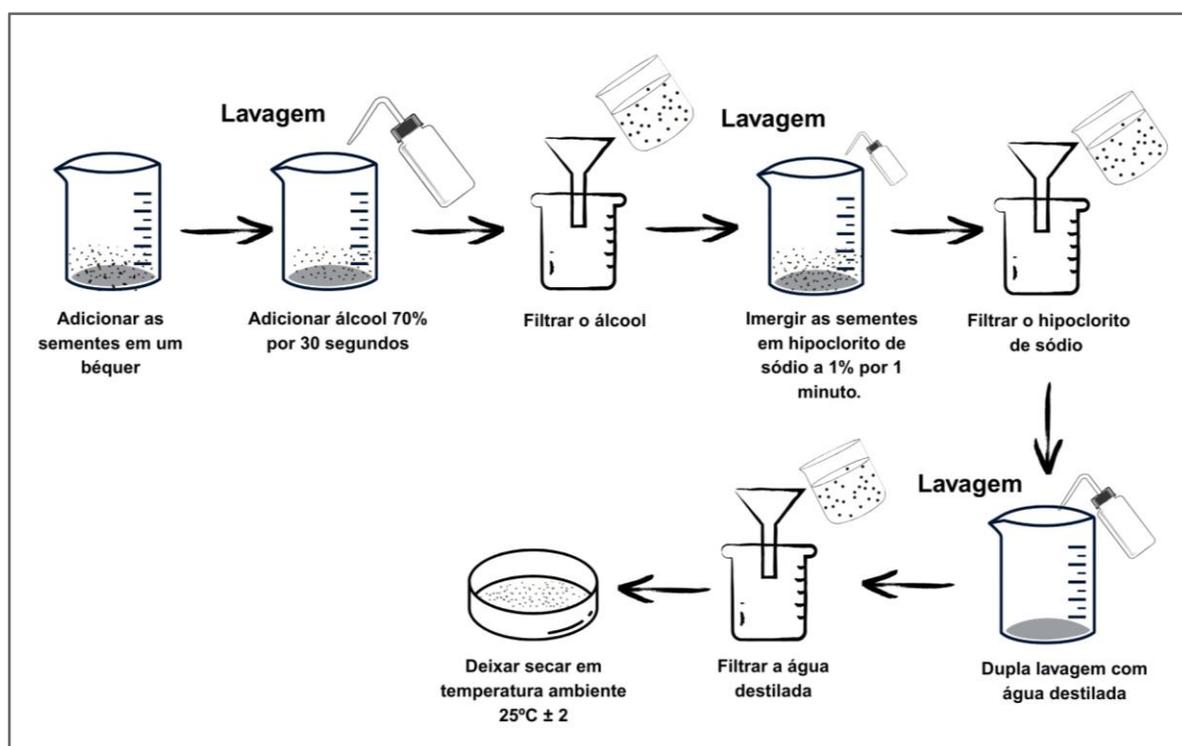
	Tempo de germinação		Irrigação	Iluminação
	Condições normais	Cultivo Indoor		
Morango	7 – 14 dias	Não germinou	12 mL	8000 e 12000 lux
Alface	5 – 10 dias	10 dias	12 mL	8000 e 12000 lux
Orégano	7 – 14 dias	9 dias	12 mL	8000 e 12000 lux
Quiabo	7 – 14 dias	8 dias	12 mL	8000 e 12000 lux
CARACTERÍSTICAS VARIÁVEIS				
	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: adaptado de Sousa (2023).

### 3.4.1 Tratamento de desinfecção das Sementes de Quiabo

Para as sementes utilizadas no cultivar modelo, foi necessário o tratamento de desinfecção (BRASIL, 2009), pelo método anteriormente utilizado no LandFoton e descrito por Silva (2019), representado no esquema da figura 18.

Figura 18 - Esquema de tratamento de desinfecção das sementes de quiabo



Fonte: própria (2025).

Para promover a quebra de dormência das sementes (procedimento comumente utilizado), foi utilizada a técnica de termoterapia como tratamento pré-germinativo já estabelecido em trabalhos do laboratório. As sementes foram colocadas em sacos de tecido vazado e imersas em água destilada a 60 °C por 5 minutos (Silva, 2019), e secas antes da incubação. Assim, foi estimulada a germinação e o desenvolvimento inicial das plântulas (Martins; Lopes; Macedo, 2011; Cruz, 2019).

Estudos em octuplicatas realizados por Sousa (2023) indicaram os tratamentos mais adequados para as sementes de quiabo para plantio em estufa no laboratório. A autora realizou os ensaios em bandejas com células de espuma fenólica como substrato, procedimento que passou a ser adotado neste projeto. Conforme pode-se observar na tabela 4, as amostras T1 a T6 (sem quebra de dormência) e T7 a T12 (com termoterapia a 60 °C por 5 min) foram tratadas com Grafsolo (GS) em diferentes condições: sem esfoliação, com esfoliação e com esfoliação sob atmosfera de nitrogênio (2 ou 6 bar). As esfoliações indicadas por MB foram processadas no Mini-Beadbeater e por IKA no moinho vertical UTTD.

Tabela 5 - Tratamentos aplicados às sementes da cultivar modelo para plantio em estufa

	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	×	×	×	×	×	✓	×	×	×	×	×	✓

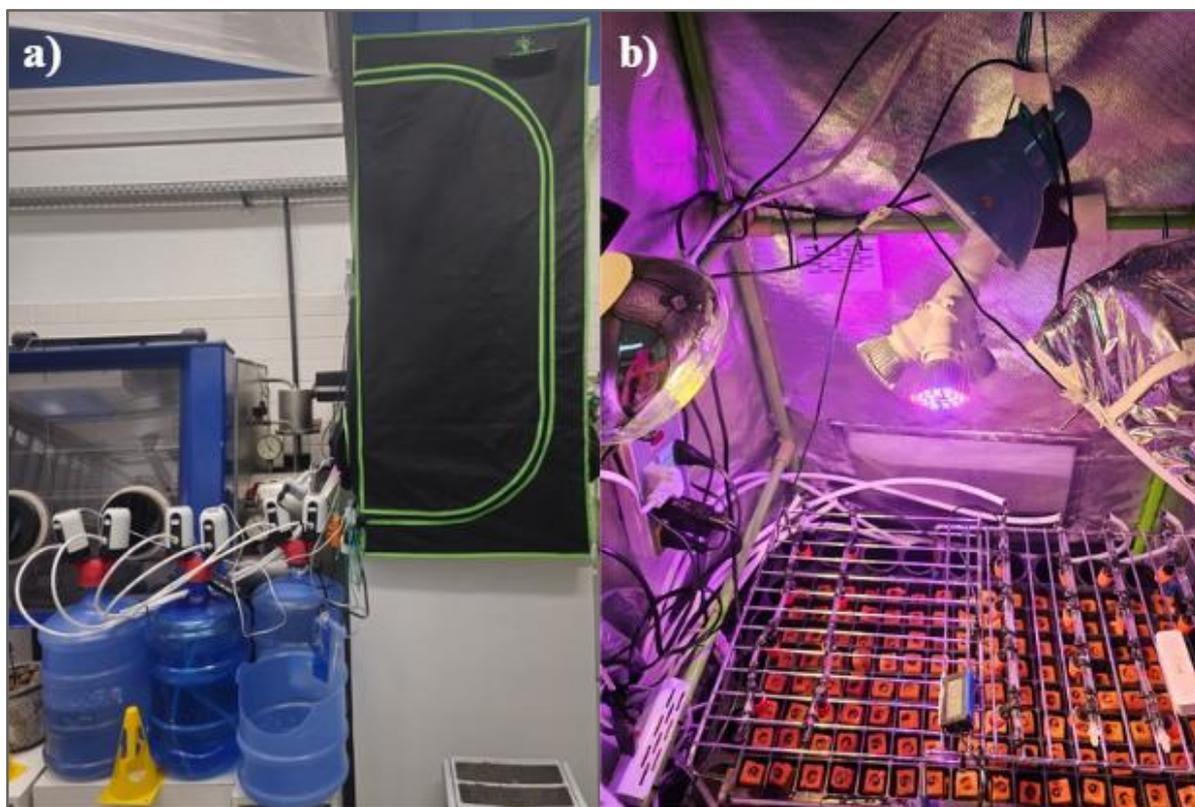
Fonte: Sousa (2023).

Dessa forma, no presente trabalho com embasamento nos estudos de (Sousa, 2023) optou-se por utilizar na plantação do cultivar as sementes com quebra de dormência com material gráfitico esfoliado sob pressão de nitrogênio 2 bar, pois apresentam maior rapidez no processo de germinação, e a presença de N<sub>2</sub> influenciou o surgimento das plântulas, acelerando a germinação, com 21 dias apresentam 100% de germinação. Assim, também será utilizado no trabalho sementes com quebra de dormência com material gráfitico esfoliado sem nitrogênio, esse material também foi usado para obtenção de grafeno de múltiplas camadas para serem incorporadas com os lantanídeos térbio e európio.

### 3.5 CULTIVO INDOOR DE CULTIVAR MODELO

O cultivo indoor de quiabo permitiu o controle e monitoramento rigoroso das condições de desenvolvimento em ambientes fechados, sendo possível ajustar fatores como iluminação, temperatura, umidade e nutrição, criando um cenário favorável para o crescimento uniforme e saudável das plantas (Sousa, 2023). Essa abordagem tem sido adotada por sua eficiência como cultivar modelo, com potencial para ensaios com vistas ao desenvolvimento de novos materiais para a produção agrícola. Dessa forma, no Laboratório do grupo, LandFoton François Auzel (UFPE), esta cultivar modelo foi germinada em estufa modelo *Grow Up*, equipada com estrutura metálica resistente, revestimento interno de Mylar para refletir luz e revestimento externo de poliéster preto, garantindo isolamento térmico (figura 19-a) e para o cultivo dessas mudas, o substrato utilizado incluiu bandejas sementeiras com espumas fenólicas (Figura 19-b), ideais para retenção de água e boa aeração, além de serem livres de patógenos.

Figura 19 - Sistema de cultivo Indoor com automação (a) à esquerda sistema de irrigação por bombas, e à direita (b) bandeja de mudas equipada com substratos de espuma fenólica em células fixas, contando com iluminação programada para seguir o horário do nascer do sol e aquecimento controlado automaticamente por sensores

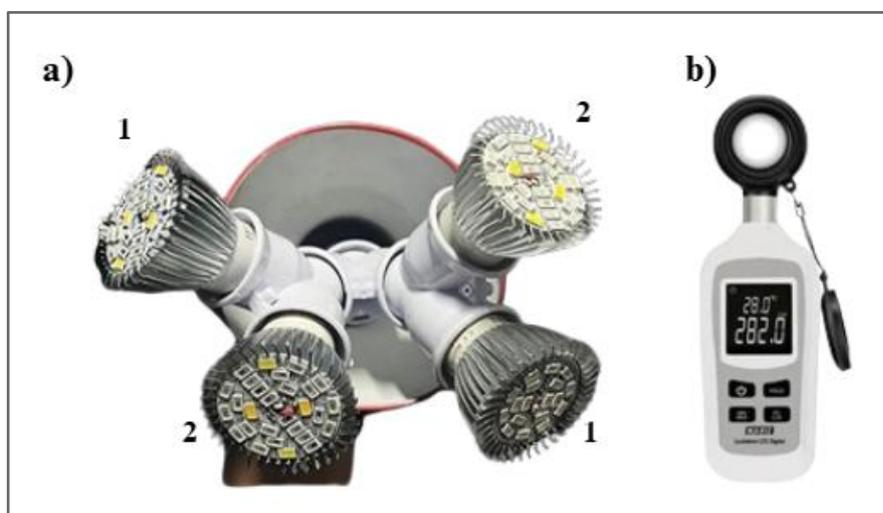


Fonte: própria (2025).

Como pode-se observar na figura 19-b, para plantação das sementes da cultivar modelo utiliza-se uma bandeja semeadora de 128 células fixas, com formato trapezoidal e volume de 18 cm<sup>3</sup>, que promove o fluxo de ar e a distribuição de água e nutrientes entre as plantas em crescimento. Como substrato, utiliza-se espuma fenólica em placas removíveis de 20x20x30 mm, com furos apropriados para a inserção das sementes. Este material, feito de resina fenólica, possui porosidade, inércia, alta capacidade de retenção de água e excelente aeração, além de ser livre de patógenos. Foi sugerida a lavagem prévia das placas para prevenir complicações durante a germinação, removendo resíduos ácidos resultantes do processo de produção. A espuma também fornece suporte estrutural para as mudas, simplificando o processo de transplante subsequente.

A estufa conta com um sistema de iluminação projetado e montado no LandFoton em pesquisa anterior. É baseado em lâmpadas *LED Grow* E14 projetadas para emissão das faixas espectrais de absorção da clorofila A da cultivar modelo, que favorecem a fotossíntese, assim como lâmpadas *LED Full Spectrum* (ultravioleta, infravermelho e RGB) para simular as condições solares e prevenir patógenos. A intensidade luminosa por unidade de área foi monitorada com luxímetro digital LED HLX- 912 21N223 Hikari (Figura 20), mantida entre 8.000 e 12.000 lux. A iluminação foi configurada para ciclos de dia natural, respeitando o ritmo circadiano das plantas, programado para acender às 5h30 da manhã e apagar às 17h30 da tarde.

Figura 20 - 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 iluminação sobre a bandeja sementeira



Fonte: própria (2025).

Os parâmetros de cultivo indoor foram avaliados nesta estufa automatizada do Laboratório Land Foton François Auzel (UFPE), utilizando no acompanhamento, sensores multifuncionais para pH, umidade e luminosidade, bem como sensores de temperatura equipados com higrômetros eletrônicos, utilizando-se lâmpadas infravermelhas e aquecedores de quartzo para regular a temperatura e umidade. Sabendo-se que a faixa de temperatura ideal para o cultivo do quiabeiro varia geralmente entre 22 e 25 °C, o aquecedor foi programado para ligar quando a temperatura atingisse 22 °C e desligar quando alcançasse 26 °C. Além disso, a estufa possui monitoramento à distância através de câmeras e conexão Wi-Fi, assegurando as condições perfeitas para o plantio.

Para irrigação, a estufa conta com um sistema desenvolvido no laboratório e atrelado a ela com um sistema de microaspersão, alimentado por bombas de água, simulando uma espécie de chuva artificial, de forma mais localizada e por zonas, como mostra a figura 21.

Figura 21 - Sistema de irrigação (a) com bicos aspersores (em laranja) e (b) chuva artificial

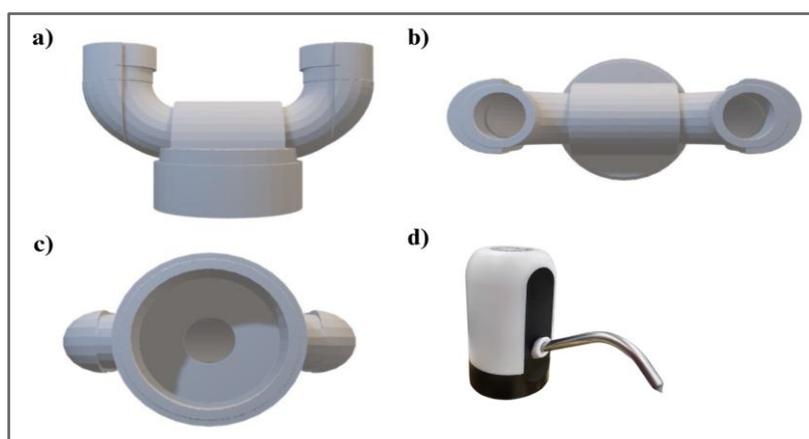


Fonte: própria (2025).

Para melhorar o sistema de irrigação, foram acopladas 6 bombas elétricas a 3 galões de água mineral de 20 L cada, com duplicadores de gargalo projetados e feitos em impressora 3D no LandFoton (DQF/UFPE) para otimizar o armazenamento. Cada bomba alimenta 4 aspersores em circuitos independentes, garantindo a simulação controlada de chuva e o fornecimento adequado de água para os experimentos. Essas aprimorações superaram a limitação de potência da bomba original, promovendo melhor controle e distribuição. Os suportes duplicadores de gargalo foram projetados por meio do software de modelagem 3D Autodesk Meshmixer. Eles possuem uma

base com diâmetro compatível com os gargalos dos galões de água de 20 litros e saídas que se ajustam perfeitamente às bombas elétricas. Para a impressão, o arquivo de estereolitografia criado foi fatiado para impressão camada por camada em uma impressora 3D Inventor Series, com tamanho de bico de 0,4 mm, utilizando como material Flashforge - PLA, com a temperatura do extrusor a 200 °C e temperatura da plataforma de 50 °C.

Figura 22 - Imagens de estereolitografia 3D do duplicador de gargalo para suporte duplo de bombas: visão frontal (a), superior (b) inferior (c), bomba elétrica (d) utilizada em três garrações de 20 L



Fonte: própria (2025).

O sistema automatizado de irrigação é acionado por 6 segundos a cada 24 horas, utilizando um volume de água entre 12 e 15 mL. A qualidade da água foi acompanhada por meio de um medidor multiparâmetros (JQ006), que avaliou parâmetros essenciais como pH, salinidade, temperatura e sólidos totais dissolvidos (TDS). Essas abordagens garantiram um controle eficiente do processo de irrigação para evitar estresse hídrico ou excesso d'água que afetaria inclusive através de clorose, a clorofila a ser utilizada como um das fases do nanocompósito para impressão dos corpos de prova do projeto. Por fim, para prevenir fungos e proteger o cultivo de quiabo, foi implementado um conjunto de dispositivos da marca Bye Mofo e um exaustor Profan TT Extractor da marca Garden High PRO de 33W, com filtro de carvão ativado DNA 420 e com vazão de 215m<sup>3</sup>/h. O sistema garante circulação eficiente do ar, controle de temperatura e umidade, além de maximizar a eficácia na eliminação de ácaros e fungos prejudiciais. Essas medidas criaram um ambiente ideal para o cultivo, reduzindo contaminações. Além disso, adicionou-se antifúngico nos galões de água para prevenir eventuais contaminações durante o processo de irrigação.

### 3.6 PREPARAÇÃO DAS SÍNTESES

#### 3.6.1 Síntese do nitrato de térbio [Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] e nitrato de európio [Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

O Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> utilizados como reagentes de partida na síntese dos rastreadores fotônicos foi obtido a partir de seus respectivos óxidos, conforme descrito na Equação 1 e 2.

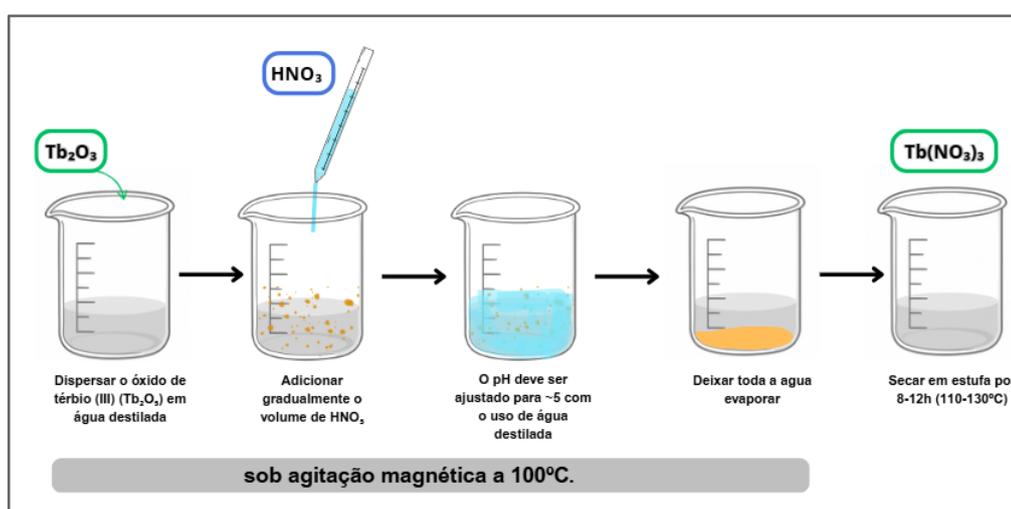


A síntese desses nitratos seguiu o processo ilustrado na figura 23 para o Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e 24 para o Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, conforme detalhamento das etapas a seguir:

- Com auxílio de uma balança analítica, adicionar 4 g de óxido do lantanídeo em um béquer de 100 mL, adicionar 25 mL de água destilada e colocar a mistura sob agitação magnética a 100 °C;
- com o auxílio de uma pipeta graduada, adicionar o volume de 4,6 mL de ácido nítrico concentrado (HNO<sub>3</sub>);
- verificar o pH e, aos poucos, adicionar água destilada para completar o volume da água evaporada até atingir o pH ~5-7;
- após atingir o pH ~5-7, deixar a água da solução evaporar o máximo possível;
- colocar o nitrato para secar em estufa (~ 110°C - 130°C) por 8 -12 h.

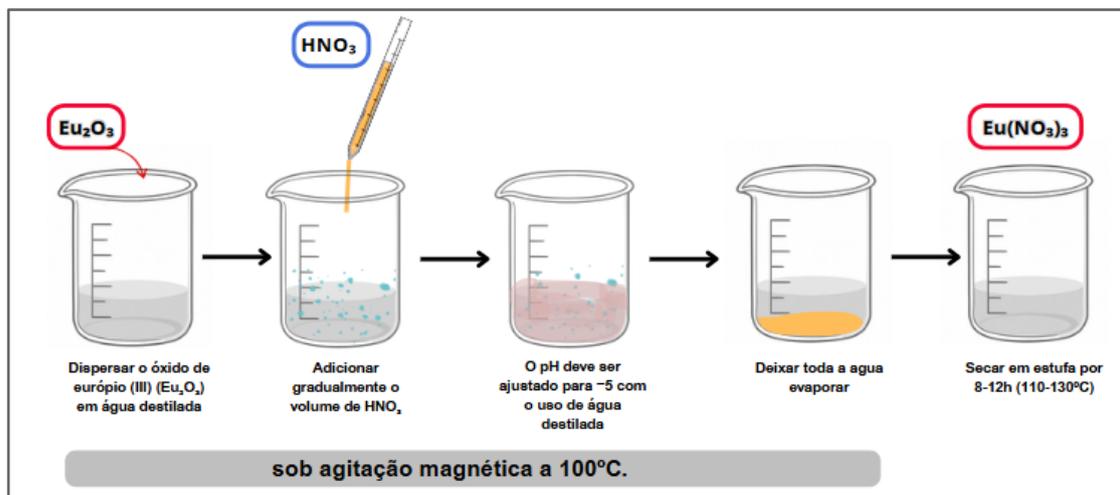
Os nitratos obtidos foram armazenados em dessecador com sílica gel com indicador azul de umidade.

Figura 23 - Ilustração da sequência do processo de síntese do (Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)



Fonte: própria (2025).

Figura 24 - ilustração da sequência do processo de síntese do  $(\text{Eu}(\text{NO}_3)_3)$



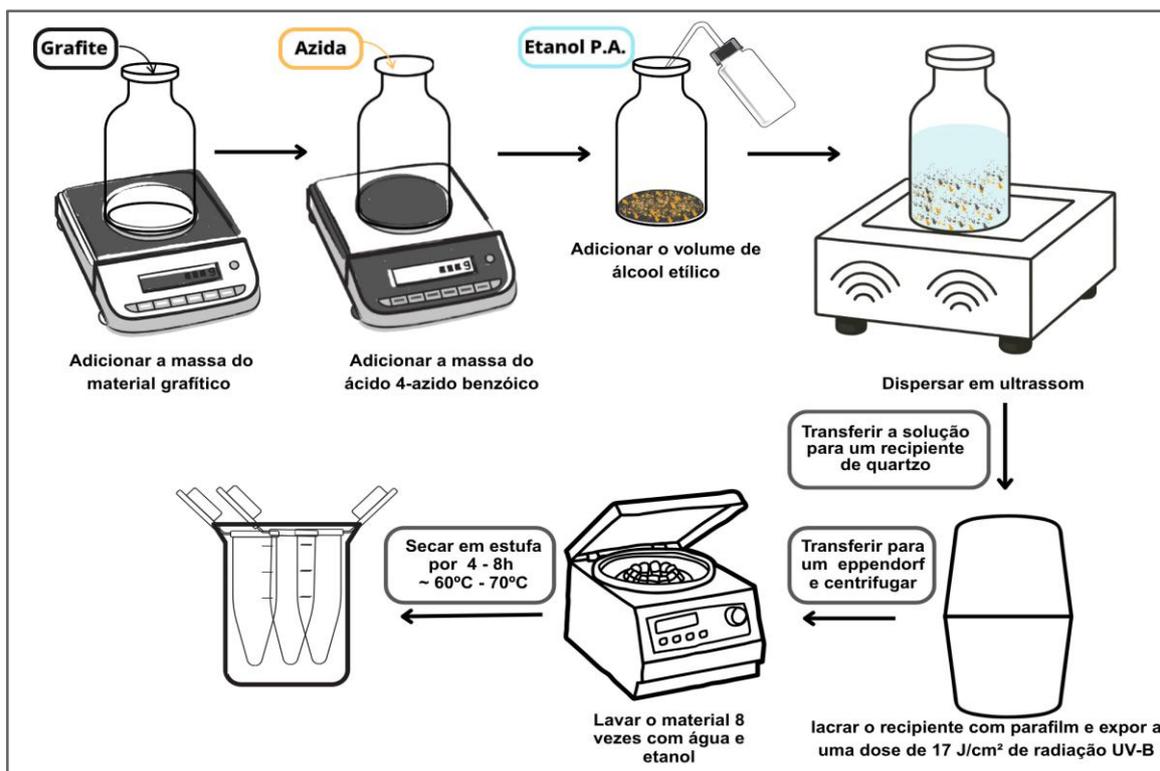
Fonte: própria (2025).

### 3.6.2 Pré-funcionalização de G@ES e G@ES\_2bar por Rota UV

A funcionalização dos materiais gráficos esfoliados foi realizada por meio da rota UV-B, conforme os procedimentos experimentais desenvolvidos no grupo por Vaz (2015). O processo envolveu o uso de azidas e foi conduzido no LandFoton com o equipamento TL-200 Ultraviolet Translinker/Crosslinker da UVP, o qual permite exposições a doses absolutas e controladas de radiação UV-B. A azida empregada neste estudo foi o ácido 4-azido benzoico, conforme sintetizado no LandFoton por Vaz seguindo o processo preestabelecido (Vaz, 2015). A sequência do procedimento está ilustrada na Figura 25, com as etapas a seguir:

- em uma balança analítica, adicionar em um tubo tipo penicilina a massa do material gráfico esfoliado (7 mg) e a massa da azida sintetizada (ácido 4-azido benzóico) (7 mg) e dispersar em etanol P.A;
- em seguida, transferir a solução para um recipiente de quartzo, por ser transparente à faixa de radiação UV a ser utilizada;
- lacrar o recipiente com filme de selagem tipo Parafilm M™ e expor a uma dose de 17 J/cm<sup>2</sup> de radiação UV-B, através das paredes de quartzo;
- ao término do tratamento, transferir o material para um tubo tipo Eppendorf™ e centrifugar;
- posteriormente, lavar o material intercalando água e etanol por 8 vezes (última lavagem em etanol);
- o material é levado para secar em estufa (~ 60°C - 70°C) por 4 - 8h.

Figura 25 - Pré-funcionalização de G@ES e G@ES\_2bar por Rota UV



Fonte: própria (2025).

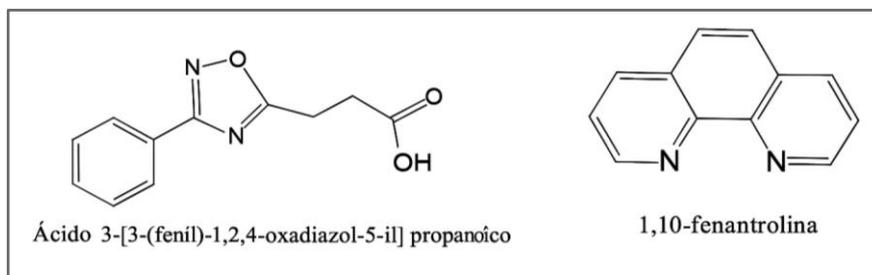
### 3.6.3 Síntese de acoplamento de marcadores

A síntese dos MLGs marcados foi realizada conforme as etapas a seguir:

- em uma balança analítica, adicionar em um tubo tipo penicilina a massa do MLG (5 mg) e em seguida dispersar em metanol (1mL);
- em um segundo tubo tipo penicilina (tubo 2), adicionar (42,8 mg) de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e dispersar em metanol (1mL);
- posteriormente, adicionar os ligantes oxadiazol (21,7 mg) e fenantrolina (18 mg) no tubo 2 e solubilizar em metanol (1mL);
- adicionar as soluções do tubo 1 e tubo 2 em um balão volumétrico e colocar sob agitação magnética;
- Adicionar (2mL) de água destilada ao sistema e ajustar o pH a 6,5-7 utilizando trietilamina destilada (manter em agitação durante 4 h);
- ao término, transferir o material para um tubo tipo Eppendorf™ e centrifugar (lavar o material intercalando água e etanol por 8 vezes (última lavagem em etanol));
- o material é levado para secar em estufa (~ 60°C - 70°C) por 4 - 8h.

Os ligantes oxadiazol e fenantrolina foram escolhidos por formarem um complexo estável com intensa luminescência (Sá *et al.*, 2000). A figura 26 mostra as estruturas desses ligantes.

Figura 26 - Estrutura química dos ligantes utilizados para obtenção dos MLG marcados



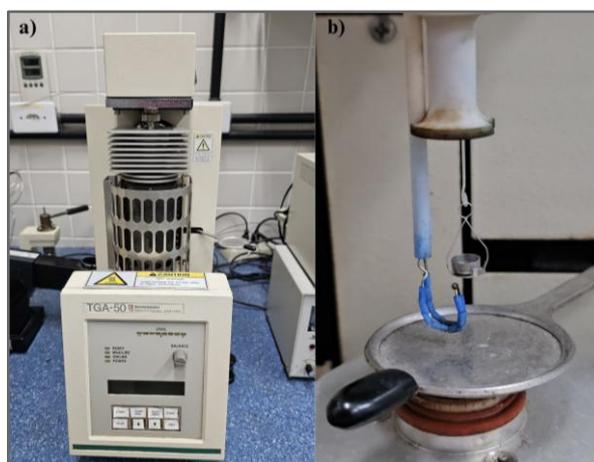
Fonte: própria (2025).

### 3.7 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.7.1 Análises Termogravimétrica (TGA)

Com o intuito de avaliar a estabilidade térmica dos materiais gráfiticos, foram realizadas análises termogravimétricas (TGA) utilizando-se um equipamento TGA-50H da Shimadzu (Figura 27). As análises foram realizadas em placas de platina, utilizando 3,5 mg da amostra, taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$ , em atmosfera de nitrogênio (vazão de 50 mL/min), numa faixa de temperatura de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Antes de cada análise a placa foi submetida a limpeza convencional e a uma limpeza térmica de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  para eliminar eventuais resíduos de natureza orgânica e/ou água e gases adsorvidos. No cálculo das perdas de massa, foi utilizado o programa TA-60 da Shimadzu.

Figura 27 - Análise termogravimétrica: (a) equipamento e (b) porta-amostra.



Fonte: Própria (2025).

### 3.7.2 Difração de Raios X

A difração de raios X (DRX) foi conduzida com o objetivo de confirmar a estrutura cristalina do material através da detecção dos picos de Bragg característicos das fases esperadas. As análises foram realizadas no centro de microscopia da Pós-Graduação em Ciência de Materiais da UFPE (PPGMTr/UFPE).

A caracterização estrutural por DRX foi realizada com o Difratorômetro Shimadzu XRD-7000 (Maxima-X), mostrado na Figura 28. Esse equipamento é configurado com tubo de ânodo fixo e utiliza um detector de cintilação de alta sensibilidade, o que garante boa precisão nas medições, especialmente em materiais cristalinos. O sistema trabalha com um goniômetro  $\theta/2\theta$ , conhecido pela sua estabilidade durante as varreduras, e permite o controle automatizado de parâmetros importantes, como corrente, voltagem e tempo de aquisição. Esses recursos contribuem para uma coleta de dados mais eficiente e com menor interferência externa. Além disso, o software que acompanha o equipamento oferece ferramentas completas para coleta, tratamento e interpretação dos difratogramas. Isso possibilita desde a identificação de fases cristalinas até análises mais específicas, como a determinação de parâmetros de rede e a avaliação do grau de cristalinidade das amostras.

Figura 28 - Difratorômetro de Raios X utilizado: (a) equipamento e (b) porta-amostra



Fonte: Própria (2025).

Os ensaios foram realizados nas amostras de grafite, grafeno de múltiplas camadas e do complexo de CGES-Tb. A tabela 6 abaixo descreve os parâmetros utilizados nas medidas.

Tabela 6 - Parâmetros de medida da análise de difração de raios X

Parâmetros	Valores
Voltagem	30 kV
$\lambda$	1,3418 Å
Varredura	5° - 70°
Passo fixo	0,01
Velocidade	2min
Ângulo de difração	2 $\theta$

Fonte: Própria (2025).

Os difratogramas das amostras foram analisados utilizando o *software Match!*, que permitiu processar os dados e compará-los com padrões de difração disponíveis em um banco de dados de referência. Esse procedimento foi essencial para a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras. O uso da plataforma possibilitou uma avaliação detalhada, garantindo que as informações obtidas fossem comparadas de forma precisa com os padrões conhecidos. Essa etapa foi crucial para interpretar corretamente as estruturas cristalinas, apoiando uma caracterização confiável dos materiais analisados.

### 3.7.3 Espectroscopia de emissão

A espectroscopia de emissão por fluorescência é uma técnica baseada na interação da luz com a matéria, sendo utilizada para investigar compostos que absorvem radiação tipicamente em uma faixa de maior energia (geralmente UV) e emitem luz em uma faixa de energia menor (região do visível). Há casos particulares em que a excitação pode ocorrer com energia menor do que a dos fótons emitidos, o processo ocorre por conversão ascendente de energia (up-conversion), largamente estudado em outros projetos no Laboratório LandFoton François Auzel.

Neste projeto, todos os processos fotônicos ocorrem por mecanismos convencionais (down-conversion), resultado da excitação dos elétrons para níveis energéticos superiores, do seu retorno a níveis intermediários de menor energia, ou à configuração fundamental, liberando energia em forma de fótons.

A fonte de excitação pode ser de estado sólido, como Leds, Lasers (estado sólido, gasosos ou líquidos) ou lâmpadas de diversas naturezas, com as de xenônio, pela possibilidade de alta potência em amplo espectro e a opção de uso na forma contínua ou pulsada, como lasers e LEDs. A lâmpada de xenônio tem vida útil de aproximadamente 2000 horas de uso, com a desvantagem da degradação com o tempo, principalmente quando próximo a esse período.

Na espectroscopia de luminescência, além do monocromador para a coleta da emissão da amostra, utiliza-se um segundo monocromador, quando a excitação é feita por lâmpadas, selecionando a faixa espectral desejada para essa excitação, ou para registro do espectro de excitação, em que, ao contrário do espectro de emissão, o monocromador de emissão é fixado em comprimento de onda específico que a amostra luminesce, e a varredura é feita no monocromador da fonte de excitação, permitindo-se estudar os mecanismos e processos fotônicos. Esses monocromadores usam grades de difração, em que o número de ranhuras por polegada (groove), em conjunto com as fendas utilizadas, define a resolução espectral da medida.

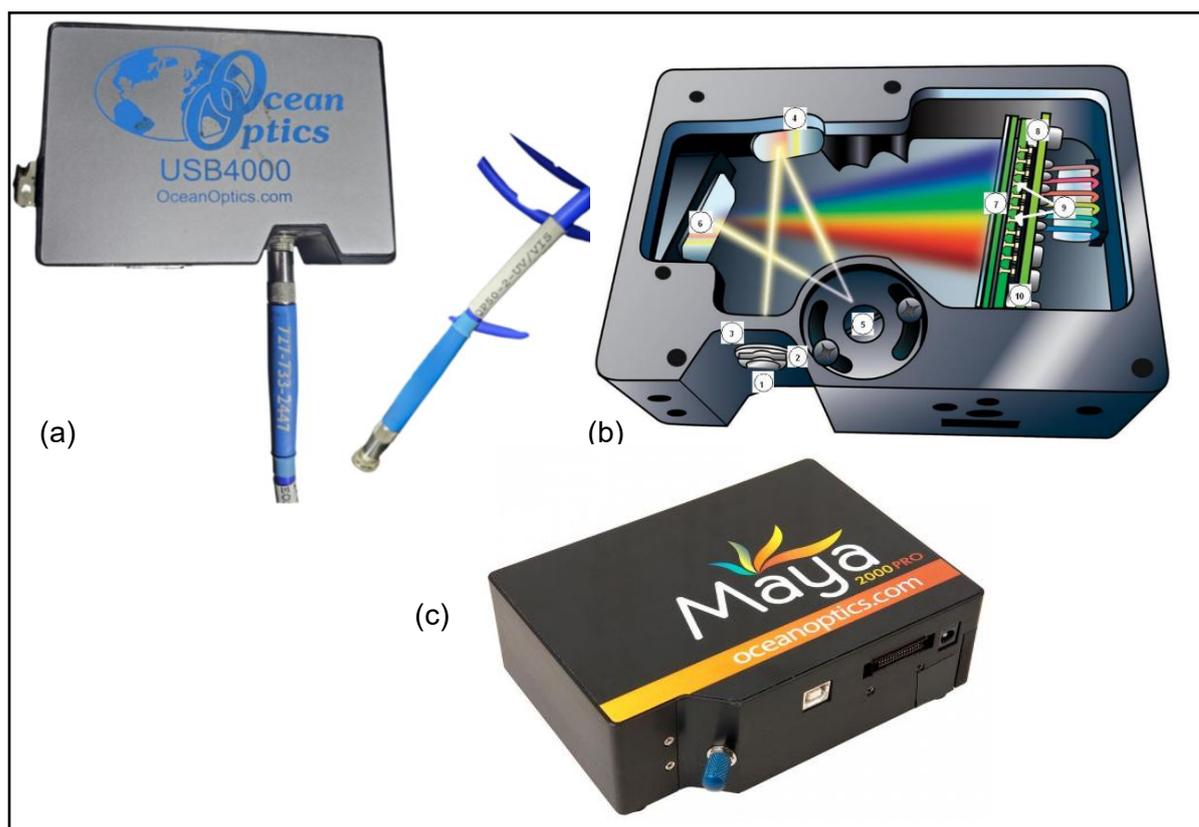
A espectroscopia eletrônica de emissão é amplamente empregada no estudo de amostras luminescentes, como as que contém íons de lantanídeos no presente projeto, sendo especialmente útil para analisar os sítios em torno desses íons nas matrizes hospedeiras e seus ambientes químicos.

Os detectores tradicionais mais comuns são fotomultiplicadoras, tubos que amplificam sinais fracos de luz associando em sequência o efeito fotoelétrico e o efeito Compton, mas atualmente utilizam-se cada vez mais detectores CCD (*Charge Coupled Devices*) de barras de diodo com milhares de elementos, que por atuarem na forma dispersiva, permitem registro simultâneo de todo o espectro de forma quase imediata (3,8 ms a 10 s), ao contrário das fotomultiplicadoras, que necessitam da varredura espectral bastante lenta.

Para caracterização dos materiais gráfiticos funcionalizados com marcadores luminescentes, foram utilizados três espectrômetros de emissão, dois com detectores CCD e um com fotomultiplicadora. No LandFoton, foi utilizado prioritariamente o espectrômetro Ocean Optics USB4000, sendo um dispositivo compacto e preciso para análise espectroscópica, utilizando uma barra de diodos CCD que cobre a faixa espectral de 200-1100 nm com resolução máxima de 1 Å e uma fibra óptica QP50-2-UV/VIS para maior sensibilidade. Com esta fibra óptica acoplada, o espectrômetro USB4000 tem boa sensibilidade de 200 nm a 400 nm (UV) e 400 nm a 700 nm (VIS).

A Figura 29 mostra este espectrômetro utilizado (a), e o esquema de seu interior (b), evidenciando a geometria do seu sistema óptico, baseado em barra de diodo CCD com 3648 elementos.

Figura 29: (a) espectrômetro Ocean Optics USB 4000 e fibra óptica acoplada; (b) esquema do interior do USB400: 1- conector da fibra; 2- fenda; 3- filtro; 4- espelho colimador; 5- grade de difração; 6- espelho de foco; 7- lente; 8- detector CCD de barra linear com diodos 3648 diodos; 9 - filtro opcional para bloqueio de segunda ordem da grade; 10 - janela de quartzo opcional para melhorar performance abaixo de 340 nm; (c) espectrômetro Ocean Optics MAYA 2000



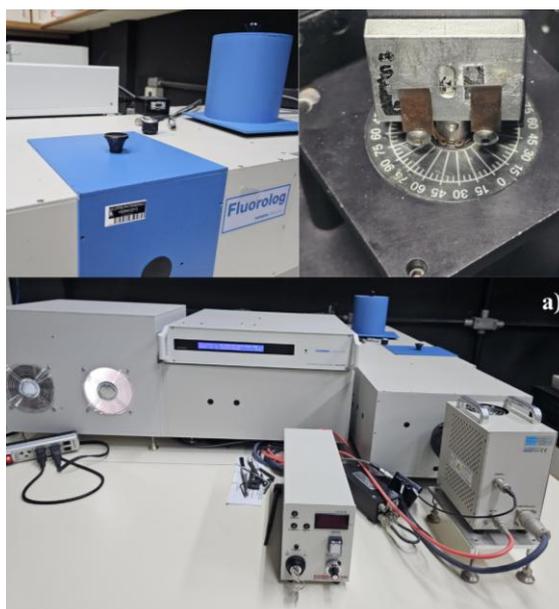
Fonte: (a) e (c) Própria (2025); (b) Ocean Optics (2008).

Além do espectrômetro USB4000, O laboratório LandFoton dispõe de um segundo espectrômetro Ocean Optics (agora Ocean Insight) com detector CCD e fibra óptica, o MAYA2000™ (Figura 29-c) que utiliza CCD 2D (2048 x14 elementos) para registro de espectros de 5 ms a 20 s, com faixa de detecção de 165 – 1100 nm e resolução espectral máxima de  $\sim 0,35 \text{ \AA}$ , melhor que o USB 4000 ( $\sim 1 \text{ \AA}$ ). Este espectrômetro foi hifenado ao Espectrômetro de deflexão Fototérmica RECONVEXO II no Landfoton para medidas com o mesmo sistema de excitação do PDS, que utiliza fonte de Xe com monocromador controlado por motor de passo, com varredura de 0,45 nm/s.

Para a análise espectral das lâmpadas LED empregadas no cultivo indoor de quiabeiros, utilizou-se para coleta a fibra óptica QP600-2-UV/VIS. As lâmpadas foram posicionadas de modo a manter uma distância uniforme em relação à bandeja de germinação. Essa configuração permitiu a coleta dos dados espectrais da radiação emitida pelas fontes LED, possibilitando a avaliação da intensidade luminosa em diferentes faixas de comprimento de onda. Esses dados são fundamentais para determinar a composição espectral da iluminação fornecida durante o cultivo, confrontada com o espectro de absorção da clorofila-A presente na cultivar modelo. Os dados foram tratados no software OriginPro versão 2018 (OriginLab).

Para espectros de luminescência com maior resolução, as análises foram realizadas em fluorímetro da Central Multiusuário de Espectroscopia do Nordeste (CEMENE) da UFPE. A figura 30 mostra o equipamento Fluorolog™ utilizado.

Figura 30 - Espectrofotômetro (a) e porta-amostras (b).



Fonte: Própria (2025).

### 3.7.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Para identificação de grupamentos funcionais dos materiais gráfiticos, foi realizada a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier com o FT-IR Alpha II™ - Brucker (Figura 31) no laboratório (LandFoton/DQF/UFPE). O equipamento possui vários módulos, incluindo o de reflexão total atenuada (ATR-FTIR), contando com cristais de Diamante, Seleneto de Zinco e Germânio, e o de reflectância difusa (DRIFT), particularmente utilizado neste projeto.

Figura 31 - Espectrofotômetro FT-IR compacto Alpha II - Brucker: (a) equipamento e (b) detalhe do porta-amostra



Fonte: Própria (2025).

As análises foram realizadas numa faixa espectral de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  no modo transmitância, com acessório de reflectância universal atenuada (*UATR - Universal Attenuated Total Reflectance*), utilizando resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , 12 varreduras e 32 scans. Em alguns casos as amostras foram combinadas com uma matriz de brometo de potássio (KBr), que é transparente na região do infravermelho, otimizando as análises de grafite e do grafeno de múltiplas camadas (Yu *et al.*, 2022).

Com essa “diluição”, permite-se uma análise mais precisa e confiável dos compostos e grupos funcionais do material analisado, resultando em um espectro infravermelho mais limpo e mais claro. Em amostras puras de material gráfitico, não são observados picos significativos correspondentes a grupos funcionais específicos (Jehad; Koqaba, Yurddascal, 2020). Entretanto, no que diz respeito à esfoliação de grafite e folhas gráficas sintéticas, novos picos podem surgir devido a alterações em outras moléculas existentes. Essas variações podem fornecer informações importantes sobre a estrutura química e o tipo de amostra.

Assim, as amostras foram preparadas na forma de pastilhas a partir da prensagem da mistura mecânica homogeneizada com KBr seco, onde na preparação das amostras, procedeu-se com uma diluição de 1,0 mg das amostras gráficas com 150 mg de KBr na forma de pó, e os espectros foram obtidos no intervalo de 400 a  $4000\text{ cm}^{-1}$  no modo de transmitância com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 32 varreduras.

Para preparação das amostras na forma de pastilha, foi utilizada a prensa hidráulica manual da Specac® do laboratório (Figura 32).

Figura 32 - Prensa utilizada para realização das amostras em forma de pastilhas



Fonte: Própria (2025).

No procedimento, a amostra foi inicialmente macerada com KBr por 2 minutos. Em seguida, o pó foi prensado sob cerca de 10 toneladas de carga ( $\sim 98$  kN), mantidas por dois minutos. Essa etapa é importante para garantir que a pastilha fique firme o suficiente para não se quebrar durante a manipulação ou a análise. O controle da pressão foi feito por manômetro analógico acoplado à prensa, que possui um pistão de aço inox e proteção em acrílico para segurança durante o uso.

Foram preparadas pastilhas com diâmetro médio de 0,55 mm, e o mesmo protocolo foi aplicado em todas as amostras para padronização do preparo.

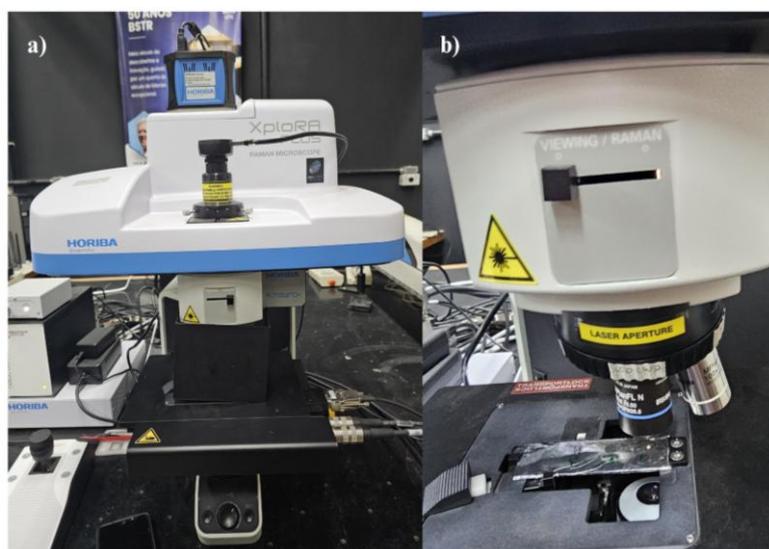
### 3.7.5 Espectroscopia RAMAN

A espectroscopia RAMAN foi utilizada como método analítico para caracterizar os materiais à base de carbono, sendo uma técnica não destrutiva, sem causar qualquer dano à amostra, ideal para materiais que têm rendimento baixo (Zou, 2019). Além de permitir identificação de modos vibracionais, essa técnica também permite análises comparadas de características eletrônicas, comportamento elástico e até mudanças de fase, principalmente quando aplicada sob condições de ressonância (Zhao, 2019; Zhang, 2023).

Os espectros Raman foram obtidos na Central Multiusuário de Espectroscopia do Nordeste (CEMENE) da UFPE utilizando o equipamento XploRA PLUS, da Horiba Scientific (Figura 33). Esse espectrômetro tem um microscópio óptico acoplado, o que ajuda bastante quando se quer observar regiões muito pequenas da amostra. Ele também oferece lasers com diferentes comprimentos de onda, o que, na prática, dá

mais flexibilidade para adaptar a análise ao tipo de material (Zhang, 2023). Toda a coleta e o tratamento dos dados foram feitos com o software LabSpec, do próprio sistema. A excitação das amostras foi feita com a linha de 532 nm de um laser de argônio. Para focalizar e coletar a radiação, foi utilizada uma objetiva de 50x, com abertura numérica de 0,40, configuração que permitiu boa definição do sinal. A grade de difração escolhida foi de 600 ranhuras por milímetro, o que proporcionou uma resolução espectral de aproximadamente  $0,09 \text{ cm}^{-1}$ .

Figura 33 - RAMAN: (a) equipamento XploRA PLUS e (b) porta-amostra



Fonte: Própria (2025).

### 3.7.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Microscópios eletrônicos de varredura permitem atualmente ampliações 2X até 1.000.000X, dependendo das especificações técnicas do modelo. Aqui foi utilizado para a obtenção de imagens com ampliações de 10X a 50.000X, para análise da superfície das amostras em estudo. Nesta técnica, um feixe de elétrons varre a superfície da amostra produzindo elétrons secundários, captados para formar a imagem. Para amostras que não são condutoras, é preciso revesti-las com um filme condutor, geralmente ouro, mas também cromo, chumbo ou carbono, para que haja a geração destes elétrons (Ferreira, 2008) e resultando em espalhamento Rutherford.

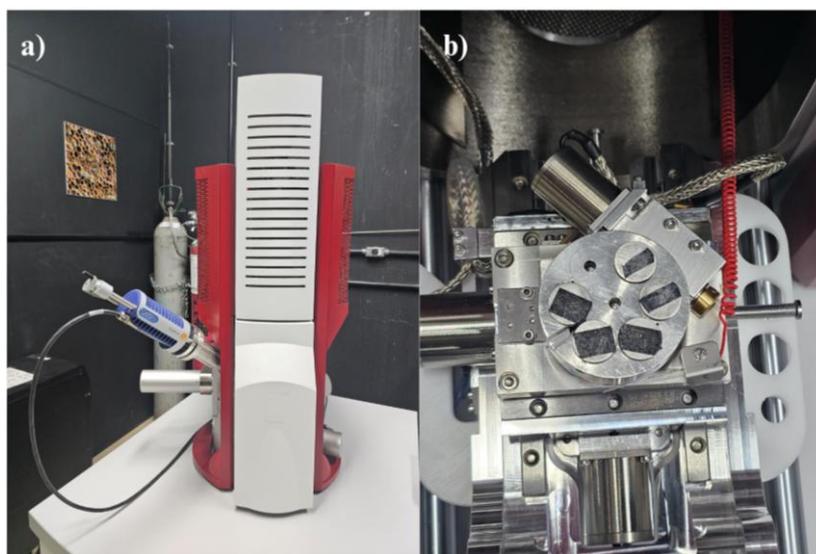
Aqui foi mais viável imagens de campo escuro anular (ADF) de alto ângulo (HAADF), que permite visualizar a estrutura e defeitos dos materiais, a partir das interações não elásticas que ocorrem entre o feixe que incide e a amostra do material.

A técnica de EDX, de análise de raios X por dispersão de energia, permite a análise da fluorescência de raios X gerados pela incidência do feixe de elétrons na amostra, e aplicada em conjunto com o MEV permitiu mapear os tipos e as quantidades de elementos na superfície das amostras aqui analisadas.

Para caracterizar a morfologia e a microestrutura do material grafitico, pode-se observar e analisar o seu comportamento interlamelar. A fim de se obter imagens com alta resolução da superfície dos materiais grafiticos, foi utilizado o Microscópio TESCAN MIRA 3 (Figura 34) para análise elementar, com tensão de trabalho de 0,3 a 30 kV e resolução de ponto de 1,2 nm, no centro de microscopia de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da UFPE (PPGMTr/UFPE) e no Laboratório de Compostos Híbridos, Interfaces de Coloides (CHICO-Nano/DQF/UFPE). Vale ressaltar que apesar das amostras apresentarem caráter condutor, foi necessário o recobrimento com Au, pela baixa condutividade observada nas amostras.

Assim, para a preparação das amostras analisadas no centro de microscopia PPGMTr/UFPE, o pó dos materiais grafiticos previamente seco foi depositado diretamente em fita de carbono (C), fixada em porta amostras. Em seguida, a amostra foi colocada em um ambiente com vácuo, fixada em um suporte de metal e, depois, passou pelo processo de metalização com ouro (Au) no metalizador do Departamento de Física (DF/UFPE), com o objetivo melhorar a condutividade elétrica do material. As amostras foram preservadas em dessecador a vácuo.

Figura 34 - Microscópio TESCAN MIRA 3: (a) equipamento e (b) porta-amostra



Fonte: Própria (2025).

### 3.7.7 Espectroscopia de Deflexão Fototérmica: Espectrômetro RECONVEXO II

A espectroscopia fototérmica reúne técnicas altamente sensíveis usadas para caracterização de superfícies de diversos materiais correlacionada à absorvância e propriedades termo-ópticas. O princípio básico dessas técnicas é o aquecimento da amostra provocado pela absorção de radiação eletromagnética. Quando a radiação absorvida não é reemitida totalmente de forma radiativa, pelo menos parte se transforma em calor, provocando mudanças da temperatura na interface amostra-meio e em todas as propriedades que dela dependem (Spear; Klunder; Russo, 1998).

As técnicas fototérmicas podem ser classificadas de acordo com a propriedade que se deseja medir. Por exemplo, é possível, por exemplo, registrar diretamente a variação de temperatura, como na calorimetria, ou medir a emissão de radiação infravermelha, como ocorre na radiometria fototérmica (Bohnert; Faubel; Ache, 1990). Além disso, a densidade do meio pode se alterar com a variação da temperatura, causando mudanças no índice de refração, que são exploradas em métodos explorando a formação de lente térmica e a deflexão fototérmica, dando origem à Espectroscopia de Deflexão Fototérmica (PDS).

A quantidade de calor gerada depende tanto da luz absorvida quanto das propriedades do material, como difusividade térmica e dependência do índice de refração com a temperatura (Hupfer *et al.*, 2021). Ao contrário da transmitância, o sinal fototérmico é influenciado pela potência da fonte de luz, e lasers, principalmente com perfil Gaussiano como os gasosos, são frequentemente utilizados como sondas.

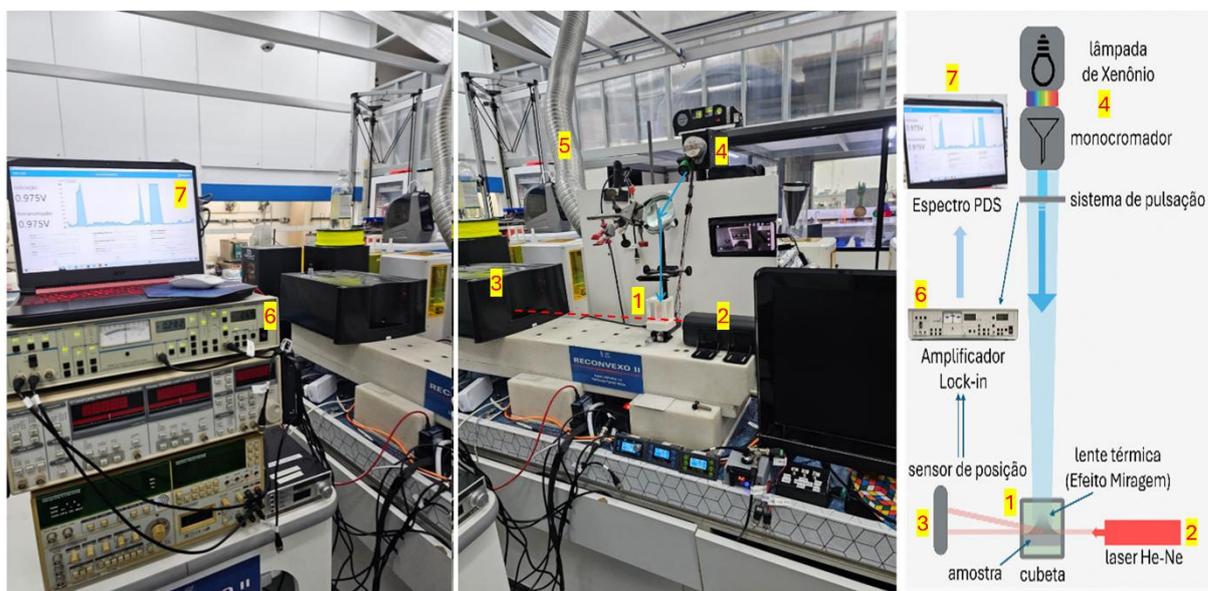
Os sistemas podem contar com configurações diferentes, e o uso de um segundo feixe para monitoramento (aqui um laser de He-Ne), confere alta sensibilidade das medições. Em lentes térmicas em fase líquida, o limite de detecção de traços pode chegar a  $10^{-10}$  M de concentração com uma fonte de excitação e um laser como sonda (Bohnert; Faubel; Ache, 1990; Hupfer *et al.*, 2021).

Essa alta sensibilidade e flexibilidade fizeram neste trabalho a técnica de PDS como a melhor opção para viabilizar o estudo de material grafitico em cultivar através de compósitos híbridos imprimíveis, fazendo parte da Prova de Conceito aqui proposta para avaliação da rastreabilidade de material grafitico em cultivar modelo.

Os experimentos deste projeto foram realizados com o espectrômetro RECONVEXO II, construído durante todo o primeiro semestre de 2025, no âmbito da orientação do doutorando-sanduíche Riccardo Zema, da Universidade de Perúgia, conforme descrito na seção 2.9 desta dissertação.

A Figura 35 mostra o equipamento operando no laboratório LandFoton durante o registro do espectro PDS de uma amostra impressa em 3D (corpo de prova) com o compósito híbrido, preparado com clorofila da cultivar modelo e o material gráfico funcionalizado.

Figura 35 – Espectrômetro de Deflexão Fototérmica RECONVEXO II construído em 2025 no laboratório LandFoton François Auzel (DQF/UFPE): PDS por efeito miragem na imagem da direita, e instrumentação eletrônica para detecção síncrona na imagem da esquerda, e respectivo esquema, conforme descrito na Figura 14.



Fonte: Própria (2025).

O corpo de prova, impresso com superfície bastante plana, é colocado em cubeta contendo acetonitrila, selecionada por apresentar índice de refração muito sensível à variação de temperatura, e a cubeta (1) num porta amostra sobre plataforma com ajuste micrométrico de altura, permitindo ajustar o feixe do laser-sonda (2), representado pela linha vermelha tracejada na imagem, para passar tangente à superfície da amostra, onde ocorrerá a formação da lente térmica que modulará o índice de refração e a deflexão do laser detectada por um sensor de posição, protegido de turbulências em uma caixa de proteção (3). Esta deflexão ocorrerá quando a amostra interagir com a fonte de excitação de Xe pulsada, acoplada

a um monocromador (4) e direcionada para atingir a amostra verticalmente (linha em azul na imagem).

Para medidas para avaliação do comportamento da Clorofila-A, a fonte de Xe foi substituída por um *Led Grow* pulsado, que emite duas bandas com comprimentos de onda correspondentes à absorção da clorofila.

Todo o sistema é montado sobre um bloco de mármore apoiado por amortecedores de borracha para absorção das vibrações, e a turbina de refrigeração da lâmpada de Xenônio é conduzida por um tubo (5) para fora da superfície de cobertura da bancada, para evitar turbulências na região.

Observa-se em primeiro plano na imagem da esquerda na mesma figura, a eletrônica do sistema de detecção síncrona, baseada num amplificador sensível à fase tipo *lock-in* (6), que só amplifica sinais da deflexão fototérmica do laser-sonda (2) em fase com a frequência de pulsação da fonte de excitação da amostra, uma lâmpada de xenônio pulsada acoplada a um monocromador. Quando a amostra absorve a radiação pulsada, uma lente térmica é formada, modulando o índice de refração do meio com a mesma frequência de pulsação, informada no *lock-in* como frequência de referência. Assim, a deflexão do feixe de referência é modulada, sendo este o sinal medido, através de sensor de posição acoplado a duas entradas (A e B) do *lock-in* (6), para as medidas da deflexão vertical A-B gerarem o espectro PDS (7) registrado em função do comprimento de onda de excitação (4).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção os resultados da pesquisa são apresentados numa sequência que se inicia com a preparação e caracterização de cada fase do compósito híbrido fotopolimerizável, proposto para uso com novas técnicas para identificação de contaminantes gráfiticos em cultivares-modelo: esfoliação de material mecanoquímica para obtenção de material gráfitico nitrogenado representando a material a ser rastreado; funcionalização desse material, síntese e acoplamento de marcadores fotônicos; produção de cultivar modelo e extração de sua clorofila, representando a cultivar no compósito; preparação no compósito fotopolimerizável e impressão 3D dos corpos de prova e execução da prova de conceito com a proposta da análise do compósito por PDS.

### 4.1 AVALIAÇÃO DA ESFOLIAÇÃO MECANOQUÍMICA

Par a otimização do processo de esfoliação dos materiais gráfiticos, foram utilizados produtos de partida com diferentes granulometrias, com moagens sob duas atmosferas diferentes: atmosfera ambiente (tipicamente 21% de oxigênio atmosférico), e atmosfera controlada de N<sub>2</sub> a 2 bar, por uma razão funcional: para evitar oxidação do material durante o processo de esfoliação, promovendo a incorporação do nitrogênio, no lugar do oxigênio nas bordas do grafeno de múltiplas camadas produzido nesse processo, e já estudado na germinação indoor do cultivar modelo.

A produção do material esfoliado nas duas atmosferas partindo de diferentes granulometrias permitiu avaliar as diferenças nas características finais do material, visando a otimização do processo de funcionalização do material gráfitico durante a esfoliação sob nitrogênio, para atuar como transportador desse nutriente para a cultivar.

Durante as etapas de moagem, foi preciso contornar problemas operacionais, como o superaquecimento após alguns ciclos de moagem, em particular pelos problemas quando usados frascos de polipropileno, por ser um termoplástico. Para minimizar este problema, a temperatura foi monitorada ao longo dos ciclos, introduzindo-se, quando necessário, pausas para reestabelecimento de condições seguras de temperatura, mantida em média entre 22 °C e 23,5 °C.

Já no caso das moagens realizadas sob atmosfera de nitrogênio, utilizando jarro de aço, outros problemas tiveram que ser contornados no caso de funcionamento

contínuo por períodos prolongados (superiores a nove horas), devido a eventuais falhas mecânicas e vazamentos de gás, pelo comprometimento momentâneo da vedação do sistema. Nesses casos foram feitos ajustes manuais no sistema de vedação, com a adoção de anéis de teflon, que ajudaram a manter a estabilidade do processo, em conformidade com os parâmetros definidos no protocolo experimental.

#### 4.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A tabela 7 apresenta os materiais analisados para avaliação da estabilidade térmica do grafite esfoliado para a produção de grafeno de múltiplas camadas. As amostras foram preparadas com variações distintas do material grafitico em pó.

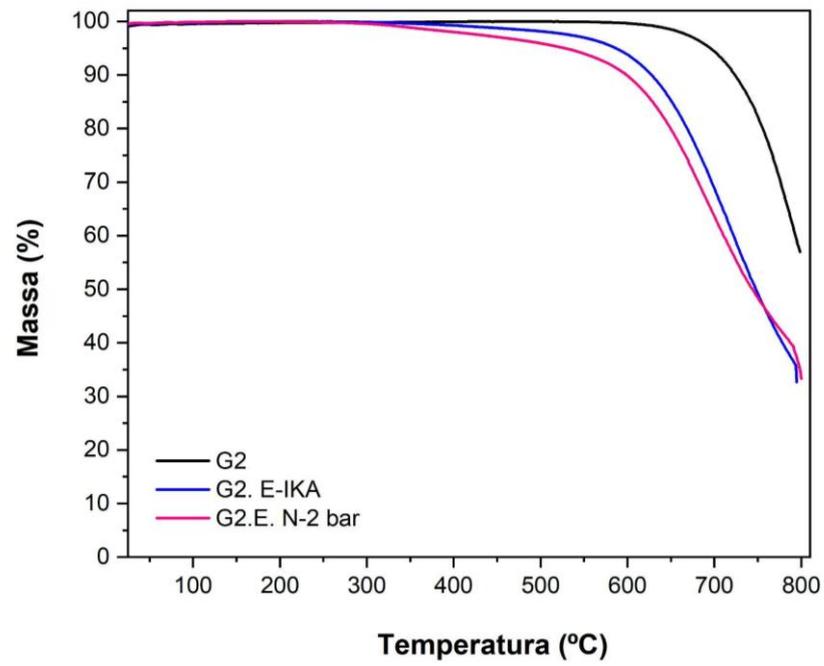
Tabela 7 - materiais grafiticos: produtos de partida em pó e esfoliados no UTDD IKA

SÍMBOLO	SIGNIFICADO
G2	Grafite da Alfa Aesar de 44 $\mu\text{m}$
G3	Grafite da Sigma-Aldrich de 20 $\mu\text{m}$
G4	Grafite da Sigma-Aldrich de 149 $\mu\text{m}$
G2. E-IKA	G2 esfoliado em atmosfera ambiente
G3. E-IKA	G3 esfoliado em atmosfera ambiente
G4. E-IKA	G4 esfoliado em atmosfera ambiente
G2.E.N-2 bar	G2 esfoliado sob nitrogênio a 2 bar
G3.E.N-2 bar	G3 esfoliado sob nitrogênio a 2 bar
G4.E.N-2 bar	G4 esfoliado sob nitrogênio a 2 bar

Fonte: Própria (2025).

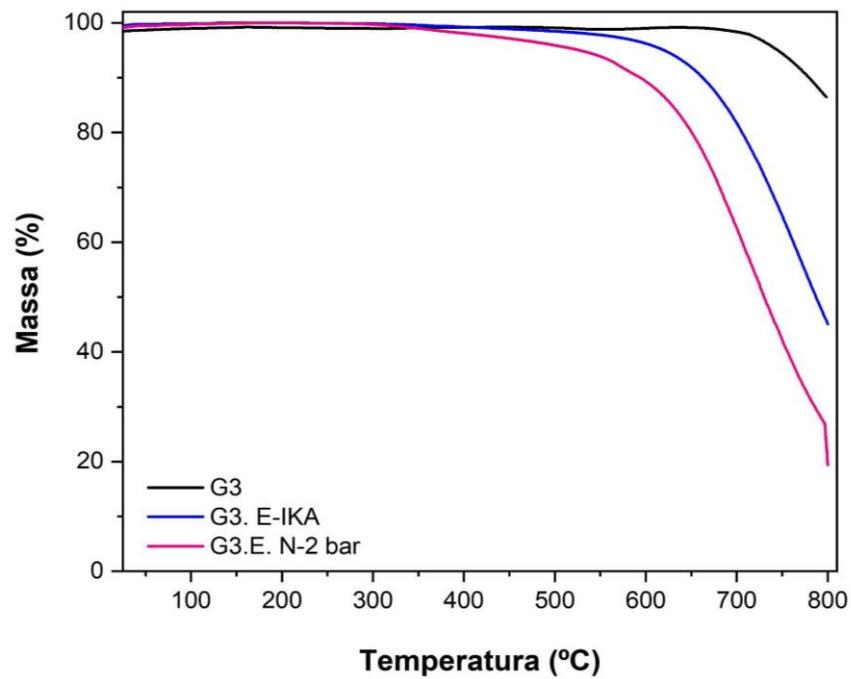
As figuras 36, 37 e 38 apresentam as curvas obtidas nas análises termogravimétricas (TGA) das amostras avaliadas.

Figura 36 - Curvas termogravimétricas das amostras G2, G2.E-IKA e G2.E.N-2 bar



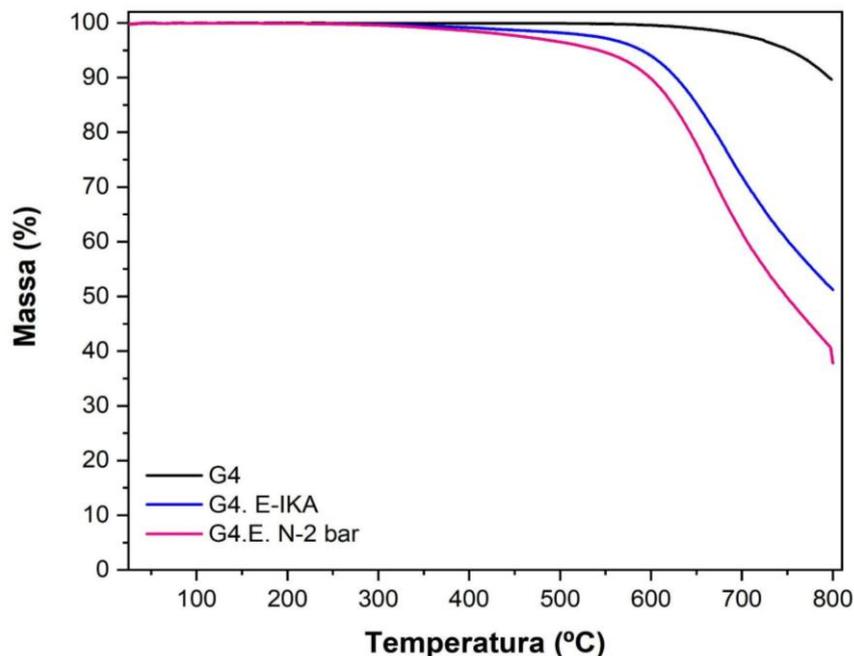
Fonte: Própria (2025).

Figura 37 - Curvas termogravimétricas das amostras G3, G3.E-IKA e G3.E.N-2 bar



Fonte: Própria (2025).

Figura 38 - Curvas termogravimétricas das amostras G4, G4.E-IKA e G4.E.N-2 bar



Fonte: Própria (2025).

A partir das figuras 36, 37 e 38, pode-se inferir que à medida que a temperatura é elevada de forma gradual, observa-se uma transição térmica característica desses materiais, com decomposição térmica iniciada a temperaturas que variam em função do produto de partida e processo de esfoliação. Estes intervalos estão de acordo com a literatura para materiais gráfiticos esfoliados ou funcionalizados, que tipicamente apresentam degradação entre 600 °C e 850 °C, associada à oxidação de carbono amorfo e degradação da estrutura cristalina (Sousa, 2023).

Os materiais não processados (G2, G3 e G4) começaram a se decompor em temperaturas ligeiramente altas que os esfoliados, o que normalmente indica que a estrutura permanece mais íntegra, com menos defeitos e menor área superficial exposta ao oxigênio. A amostra G3 apresentou início de degradação térmica a 744,48 °C e perda de massa de 17,11%, menor que a observada na G2 (65,31%). Isso indica maior estabilidade térmica e menor quantidade de carbono oxidável ou impurezas. Além disso, a degradação em G3 ocorre de forma mais gradual e controlada. A amostra G4 iniciou a degradação térmica a 761,32 °C, com perda de massa de 21,35%. Esse valor é intermediário entre G2 e G3, indicando boa estabilidade térmica e menor quantidade de carbono reativo.

Nas amostras que passaram pelo processo de esfoliação mecânica, foi possível notar um comportamento distinto em relação à estabilidade térmica. Com a quebra parcial da estrutura cristalina e o conseqüente aumento da área superficial, esses materiais se mostraram mais suscetíveis à oxidação, iniciando a degradação térmica em temperaturas consideravelmente mais baixas do que as observadas nas amostras de grafites não processados, como pode-se observar na amostra G4.E-IKA, que começou a perder massa em torno de 734,7 °C, atingindo o pico de degradação por volta de 771,5 °C e encerrando o processo a 797 °C, com uma perda total de massa de cerca de 15%.

Por outro lado, a G3.E-IKA apresentou início de degradação já aos 699,3 °C, e a perda de massa foi muito mais acentuada: 50,3%. Esse resultado sugere que o uso do Ultra-Turrax promoveu um nível elevado de desordem, aumentando a reatividade térmica. A combinação entre menor granulometria e maior intensidade de esfoliação parece ter exposto mais defeitos e bordas ativas. Já sob nitrogênio (G2.E.N<sub>2</sub>-bar) mostrou início ainda mais precoce, em 574,6 °C, e perda de massa de 58,4%, consolidando a ideia de que o ambiente inerte, mesmo evitando oxidação durante a moagem, acaba intensificando a fragilidade térmica do material resultante.

Esses dados reforçam que a introdução de defeitos, seja por meios mecânicos ou pelo ambiente químico da esfoliação, impacta diretamente a estabilidade térmica dos materiais grafiticos. Esses resultados poderiam sugerir que o tratamento com nitrogênio, embora reduza a oxidação durante a moagem, poderia estar comprometendo a estabilidade térmica do material, uma vez que a degradação se inicia em temperaturas mais baixas, por outro lado, considerando que se o material incorpora mais nitrogênio durante a esfoliação apresentar maior variação de massa durante o aumento da temperatura, essa variação de massa observada pode se somar à da degradação da estrutura grafitica, e sendo assim, poderia indicar um efeito positivo aos objetivos da aplicação do material, de entrega de nitrogênio às cultivares.

Isso reforça a influência direta das condições de esfoliação sobre as propriedades finais das amostras.

Assim, destaca-se em resumo que a uma primeira análise, o produto de partida mais estável é o G3 (20 µm), apresentando-se termicamente estável até ~750 °C. Após esfoliação, todos os três produtos passaram a começar a perder massa em temperaturas mais baixas, com quedas acentuadas a partir de ~600 °C. Para as amostras esfoliadas sob atmosfera de N<sub>2</sub> apesar de todas sofrerem uma perda de

massa ainda maior com o aumento da temperatura do que as esfoliadas sob atmosfera ambiente, observa-se que o efeito da atmosfera de esfoliação varia em função do produto de partida:

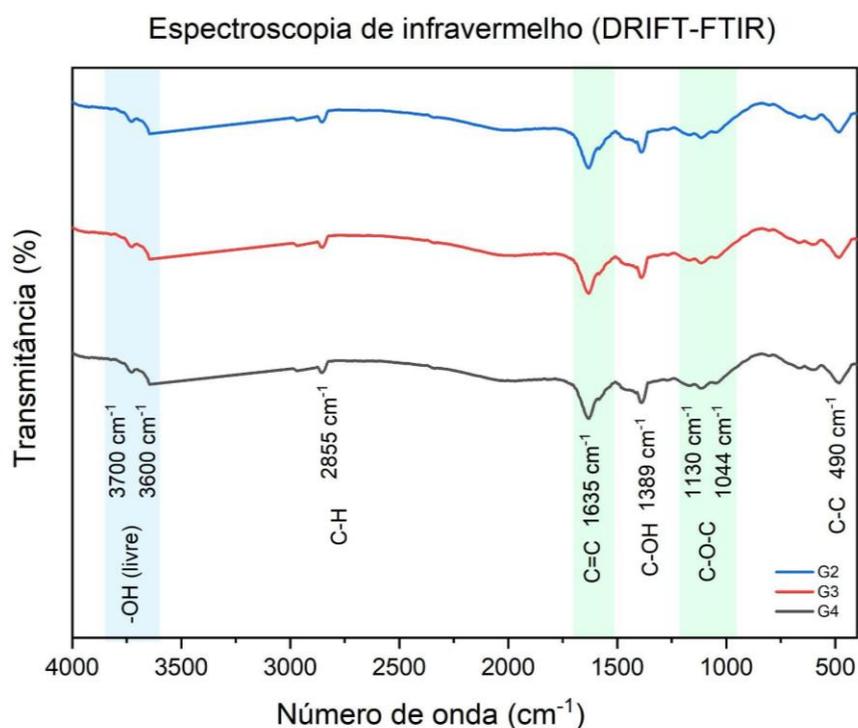
- a amostra G3.E.N-2 bar (Fig. 37), produzida a partir do produto de partida mais estável G3 (20  $\mu\text{m}$ ) esfoliado sob atmosfera de  $\text{N}_2$  (linha rosa), foi a que apresentou maior aumento na perda de massa em função da temperatura em comparação com o mesmo produto esfoliado à atmosfera ambiente (linha azul).
- Concluiu-se que o grafite da Sigma-Aldrich de 20  $\mu\text{m}$  apresentou-se como o produto de partida mais estável e ao mesmo tempo o mais afetado pela atmosfera de  $\text{N}_2$  durante a esfoliação em relação ao esfoliado sob atmosfera ambiente, sendo a princípio o mais promissor para uso nas cultivares;
- o grafite da Alfa Aesar de 44  $\mu\text{m}$  (amostra G2) foi o que menos sofreu influência da atmosfera de  $\text{N}_2$  durante a esfoliação, conforme mostra a Fig. 36 (comparação das curvas em azul e rosa), não parecendo ser uma boa opção para incorporação de nitrogênio para transporte à cultivar;
- o grafite da Sigma-Aldrich de 149  $\mu\text{m}$  (amostra G4) mostrou-se com uma boa estabilidade térmica, mas foi menos influenciado pela atmosfera de  $\text{N}_2$  que a amostra G3. Observa-se uma rápida perda de massa com a temperatura após esfoliação, mostrando um ponto de inflexão nas curvas do material esfoliado em ambas as atmosferas (linhas azul e rosa da Fig. 38), indicativo da existência de mais de um mecanismo que leva à perda de massa, um deles podendo estar diretamente ligado à liberação dos átomos de O e N ligados aos átomos de carbono.

#### **4.1.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier**

A presença de grupos funcionais no grafite, como hidroxilas e carboxilas, foi investigada antes e depois do processo de esfoliação. Para isso, utilizou-se a técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), empregando o modo de reflectância difusa (DRIFT). Ao todo, foram analisadas nove amostras, com o objetivo de identificar modificações químicas na estrutura do material.

A Figura 39 mostra os espectros FTIR referentes a três amostras gráficas não processadas (G2, G3 e G4), ressalta-se que a amostra G3 foi escolhida como referência para as demais análises, a partir de agora identificada como GR. Na Figura 40-a, são apresentados os espectros obtidos a partir do grafite da Sigma-Aldrich com granulometria de 149  $\mu\text{m}$ . Nessa comparação, tem-se o material não processado (G2), a versão esfoliada no moinho IKA (G2.E-IKA) e a mesma amostra esfoliada sob atmosfera de nitrogênio a 2 bar (G2.E.N-2 bar), além do material de referência (GR) para comparação direta. Já a Figura 40-b traz os dados referentes ao grafite de 20  $\mu\text{m}$  de granulometria da mesma fabricante. As amostras avaliadas incluem o material bruto (G3), o grafite esfoliado mecanicamente (G3.E-IKA) e aquele submetido à moagem em atmosfera inerte (G3.E.N-2 bar). Por fim, a Figura 40-c apresenta os espectros das amostras da Alfa Aesar (granulometria de 44  $\mu\text{m}$ ): grafite não processado (G4), esfoliado no moinho IKA (G4.E-IKA) e esfoliado sob nitrogênio (G4.E.N-2 bar). Para manter a coerência comparativa, também foi incluída a referência (GR) nesse conjunto.

Figura 39: Espectro de infravermelho (DRIFT) das amostras de grafite não processadas G2, G3 e G4



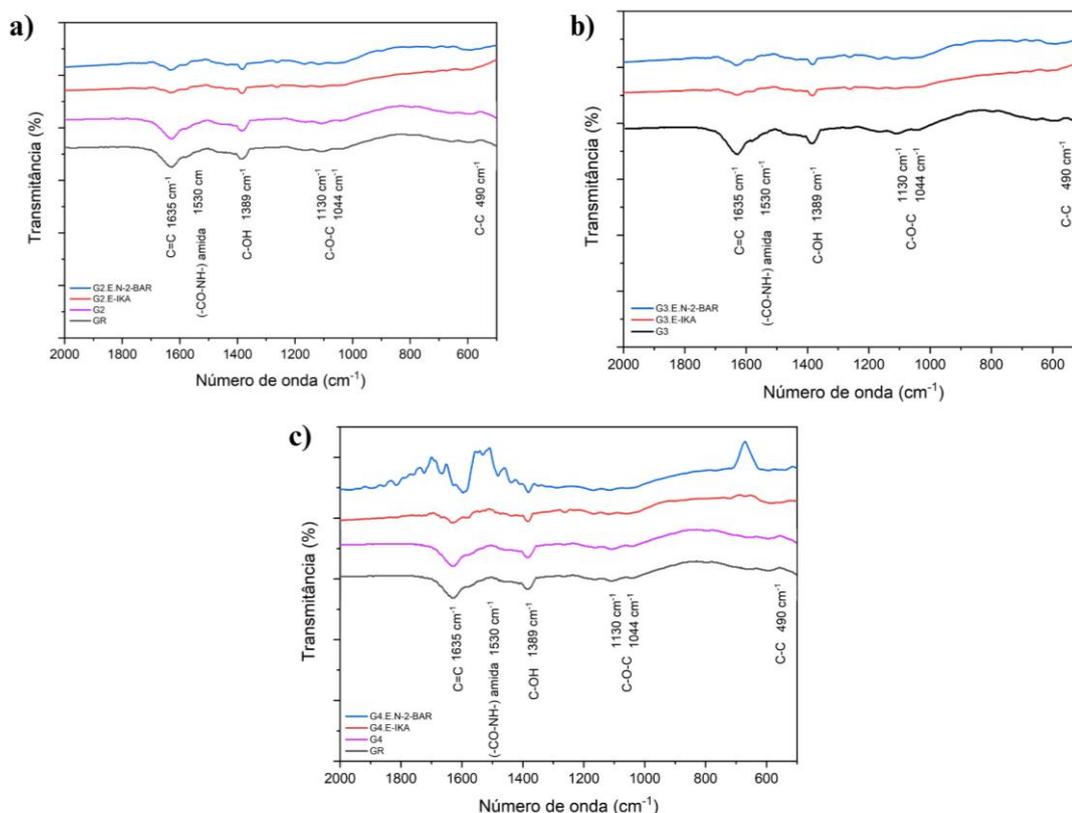
Fonte: Própria (2025).

As amostras de grafite puro com diferentes granulometrias, G2 (44  $\mu\text{m}$ ), G3 (20  $\mu\text{m}$ ) e G4 (149  $\mu\text{m}$ ), foram analisadas por FTIR no modo DRIFT (Figura 39), com o objetivo de identificar possíveis grupos funcionais residuais na superfície do material. Na amostra G2 (linha azul), o espectro aparece relativamente limpo, com poucos sinais residuais, algo já esperado para um grafite de maior cristalinidade. Há, no entanto, uma banda larga e discreta na região de 3700–3600  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser associada à vibração de estiramento de hidroxilas livres ( $-\text{OH}$ ). Essa banda tende a aparecer por adsorção de umidade ou leves traços de oxidação (Yu; Quiang, 2012; Panda, 2016). Ela também surge nas amostras G3 e G4, sendo um pouco mais intensa em G4, o que indica maior presença de grupos hidroxila nesta granulometria.

Um outro sinal discreto aparece em 2855  $\text{cm}^{-1}$ , comum a todas as amostras, e pode estar ligado à vibração C–H, geralmente relacionada à presença de hidrocarbonetos residuais ou alguma contaminação superficial. A banda mais marcante nos três espectros está em 1635  $\text{cm}^{-1}$ , associada às ligações C=C aromáticas, que são típicas da estrutura gráfitica. A intensidade desse sinal sugere que, mesmo com diferenças de granulometria, todas as amostras mantêm domínios estruturais organizados. Além disso, em 1389  $\text{cm}^{-1}$ , surge um pico correspondente ao grupo C–OH, que pode indicar presença de fenóis ou álcoois fenólicos residuais. Na faixa de 1130  $\text{cm}^{-1}$  e 1044  $\text{cm}^{-1}$ , há bandas associadas aos grupos C–O–C (éter). Esses sinais são comuns em materiais que passaram por alguma oxidação superficial não intencional, principalmente por não terem sido manipulados em ambiente inerte. Por fim, nota-se um pico adicional em torno de 490  $\text{cm}^{-1}$ , que pode estar relacionado à vibração fora do plano de ligações C–C ou a modificações estruturais mínimas entre as camadas de grafite.

A Figura 40 apresenta os espectros de FTIR no modo DRIFT para as amostras esfoliadas sob atmosfera de  $\text{N}_2$  em comparação com as amostras esfoliadas sem injeção de nitrogênio, as amostras não esfoliadas e a amostra G3 tomada como referência (GR).

Figura 40 - Espectro de infravermelho (DRIFT) das amostras: (a) (G2), (G2.E-IKA), (G2.E.N-2 bar) e (GR); (b) (G3), (G3.E-IKA) e (G3.E.N-2 bar) e (c) (G4), (G4.E-IKA), (G4.E.N-2 bar) e (GR)



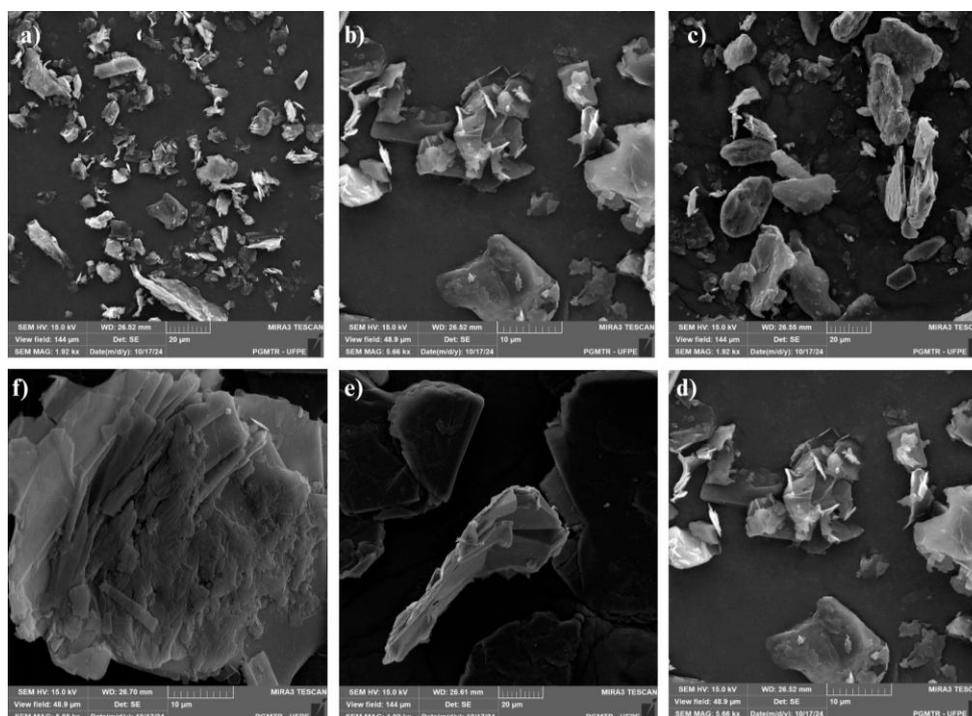
Fonte: Própria (2025).

Nesses espectros, pode-se observar que a introdução de atmosfera de nitrogênio durante a esfoliação (2 bar) resultou em redução da intensidade das bandas oxigenadas das amostras não processadas e processadas sem atmosfera inerte, sugerindo uma diminuição dos grupos oxigenados e possível funcionalização nitrogenada. A banda em  $\sim 1530\text{ cm}^{-1}$ , atribuída a grupos amida ( $-\text{CONH}-$ ), aparece nas amostras indicando possível incorporação de nitrogênio.

#### 4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura foi empregada no presente trabalho para investigar a morfologia das amostras gráficas de diferentes granulometrias e esfoliadas no moinho IKA e sob atmosfera de  $\text{N}_2$ . As micrografias obtidas permitiram a observação de alterações estruturais e topográficas decorrentes da moagem mecânica e da dopagem com nitrogênio. As amostras não processadas são representadas na figura 41.

Figura 41 - Imagens de MEV das amostras de grafíticas não processadas: (G2) (a) com ampliação de (1920 X) e (b) com ampliação de (5660 X), (G3) (c) com ampliação de (1920 X) (d) com ampliação de (5660 X), (G4) (e) com ampliação de (1920 X) e (f) com ampliação de (5660 X).



Fonte: Própria (2025).

Essas micrografias mostram todas as amostras de grafite não processadas do material comercial grafitico comercial, com diferentes tamanhos de granulometria: G2 (40  $\mu\text{m}$ ), G3 (20  $\mu\text{m}$ ) e G4 (149  $\mu\text{m}$ ).

Nas imagens da amostra G2 (Figuras 41-a e 41-b), observa-se uma estrutura parecida com a da G4, mas com partículas menores. O empilhamento entre as placas ainda é visível, mas as camadas são menos espessas. Em comparação com a G3, as bordas são mais definidas, mas não tão regulares quanto nas partículas maiores da G4. Isso sugere que G2 tem um equilíbrio interessante entre estabilidade estrutural e área superficial disponível.

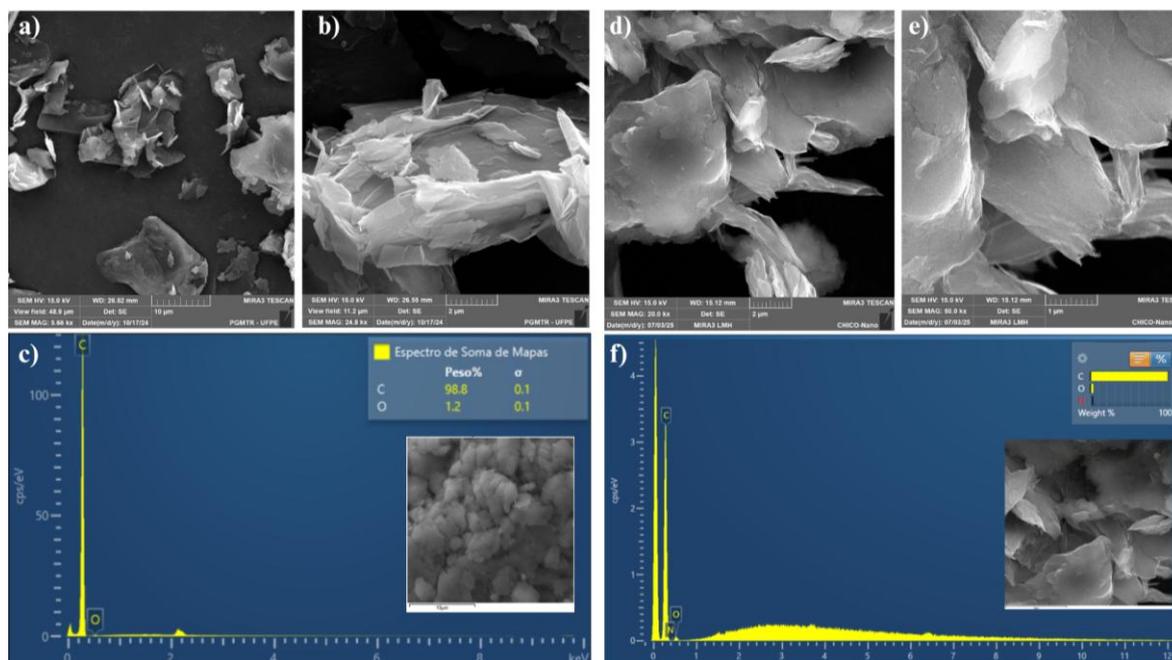
Na amostra G3 (Figuras 41-c e 41-d), que apresenta as menores partículas (20  $\mu\text{m}$ ), observa-se uma morfologia mais variada. As placas são mais finas, com contornos irregulares, e há vários fragmentos menores espalhados nas imagens. Isso indica um aumento na área superficial, o que é vantajoso para processos que envolvem interação com outras substâncias, como funcionalização química. Além disso, a aparência fragmentada desse material indica que se delamina com mais facilidade quando submetido a ação mecânica, tornando-o mais adequado para

processos de esfoliação, tornando-se mais propício a formação de grafeno de múltiplas camadas. Além disso, a heterogeneidade na forma e na espessura das partículas pode gerar mais pontos de cisalhamento, o que contribui para uma esfoliação mais eficiente.

Já na amostra G4, também com ampliações de 1920x (Figura 41-e) e 5660x (Figura 41-f), é possível se observar partículas maiores, o que condiz com uma maior granulometria. A morfologia é a esperada para o grafite: placas bem definidas, com estrutura lamelar espessa e bordas mais regulares. As partículas estão bem distribuídas e o empilhamento entre as camadas é visível, sugerindo uma organização mais estável.

Diante disso, as amostras foram esfoliadas em atmosfera ambiente e sob atmosfera de nitrogênio 2 bar. Para a amostra G2, inicialmente esfoliada no moinho IKA (utilizando esfera de 5 mm no frasco de polipropileno), as imagens de MEV mostraram que a estrutura lamelar típica do grafite foi preservada. Pode-se observar as camadas sobrepostas com bordas irregulares (Figuras 42-a e 42-b). A análise por EDX da amostra esfoliada (G2.E-IKA) (Figura 42-c), indica que o material é majoritariamente composto por carbono (98,6%), com traços de oxigênio (1,2%). Essa pequena presença de oxigênio pode ser atribuída à exposição do grafite ao ar durante a moagem, sugerindo uma leve oxidação superficial. Assim, uma vez que a esfoliação foi feita sob atmosfera de nitrogênio (2 bar), observou-se uma aparência mais coesa e organizada das camadas (Figuras 42-d e 42-e), pode-se inferir que a presença do gás inerte ajudou a evitar a oxidação e proporcionou uma esfoliação mais controlada. Na figura 39-f, mostra-se o espectro EDX desta amostra, com ~100 % de carbono, confirmando que a proteção gasosa funcionou bem para manter a pureza do material, sendo importante em aplicações eletrônicas ou fotônicas que exigem grafeno de múltiplas camadas com alta integridade estrutural. Ademais, a morfologia observada nas imagens sugere maior reatividade nas bordas das camadas.

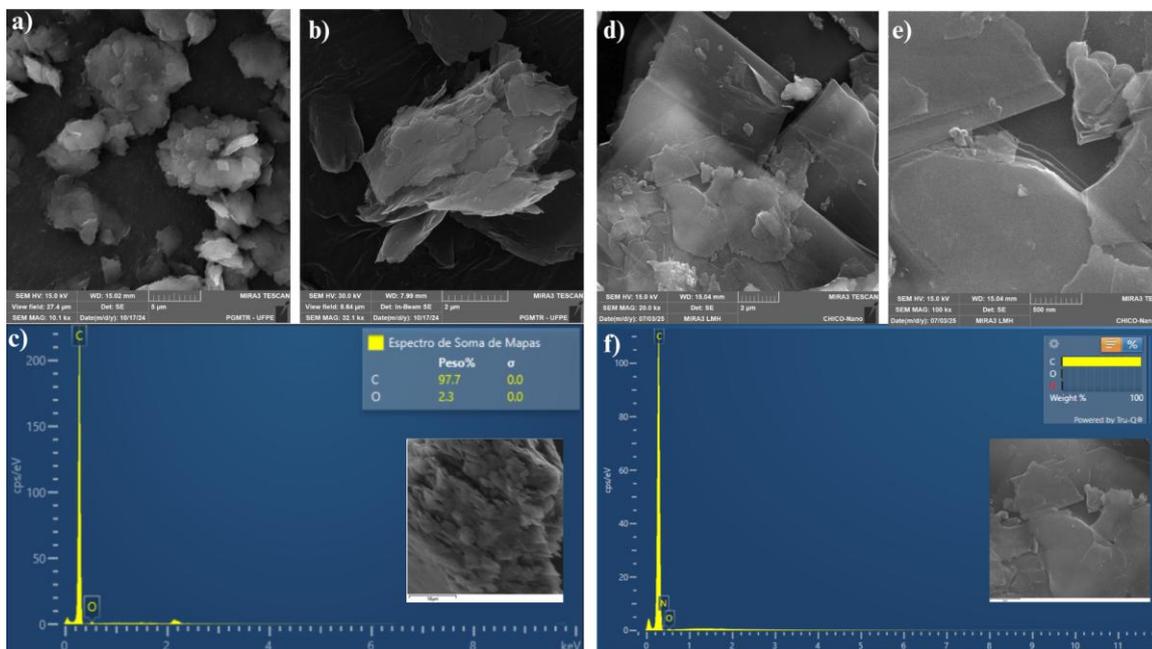
Figura 42 - Imagens de MEV das amostras G2 processadas: (G2.E-IKA), (a) com ampliação de (5660 X), (b) com ampliação de (24800 X) e (c) espectro de EDX; (G2.E.N-2 bar), (d) com ampliação de (20000 X), (e) com ampliação de (50000 X) e (f) espectro de EDS



Fonte: Própria (2025).

A amostra G3 também foi esfoliada em atmosfera ambiente e inerte (nitrogênio 2-bar), como mostra a Figura 43. Assim, pode-se inferir que nas primeiras imagens (Figura 43-a) e (Figura 43-b), observa-se a presença de aglomerados com morfologia irregular e placas parcialmente esfoliadas, cujas bordas apresentam sinais de ruptura ou fragmentação, típicos de um processo mecânico menos controlado. Em contraste, as imagens obtidas após a esfoliação sob nitrogênio (Figura 43-d) e (Figura 43-e) mostram partículas mais definidas e finalmente distribuídas, com placas mais delgadas e menos aglomeradas, sugerindo que o uso de atmosfera inerte favoreceu uma esfoliação mais eficiente e controlada. Essa diferença visual indica que o ambiente livre de oxigênio ajuda a preservar melhor a integridade das lamelas durante o processo de cisalhamento.

Figura 43 - Imagens de MEV das amostras G3 processadas: (G3.E-IKA), (a) com ampliação de (10100 X), (b) com ampliação de (32100 X) e (c) espectro de EDX; (G3.E.N-2 bar), (d) com ampliação de (20000 X), (e) com ampliação de (100000 X) e (f) espectro de EDS

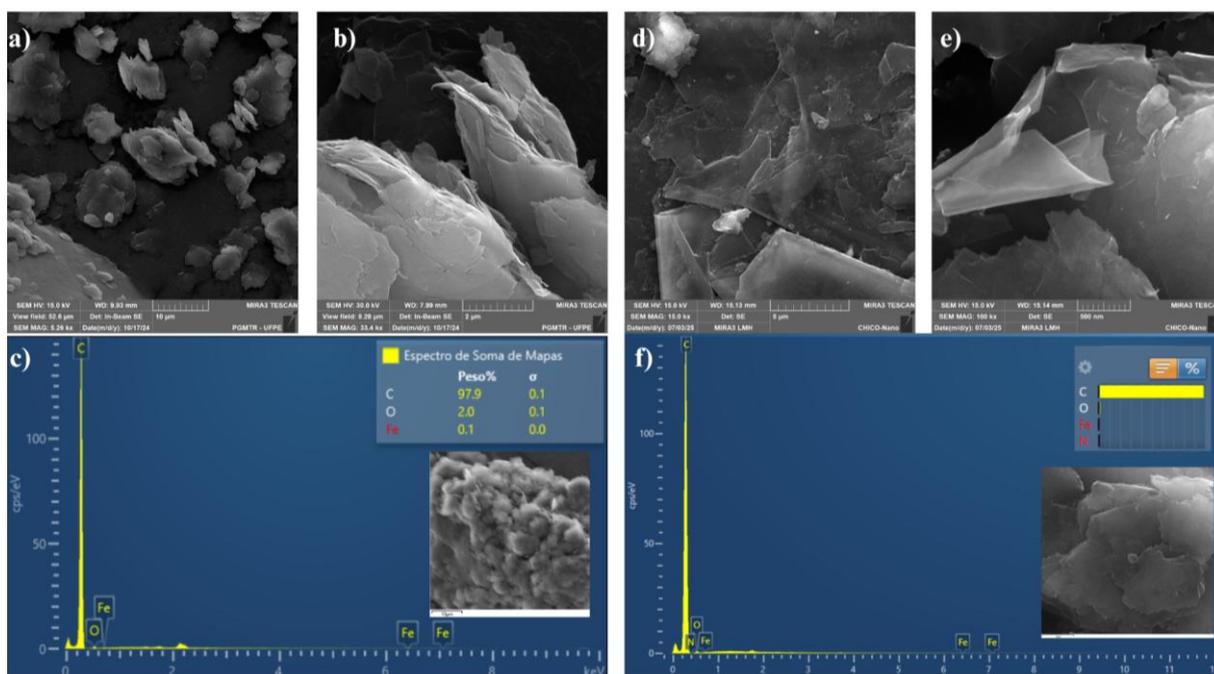


Fonte: Própria (2025).

A análise por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) reforça essa observação: na condição ambiente (Figura 43-c), detectou-se 2,3% de oxigênio, possivelmente oriundo de oxidação superficial provocada pelo contato com o ar durante a moagem. Já a amostra esfoliada sob nitrogênio (Figura 43-f) apresentou sinal detectável de nitrogênio, mesmo que em baixa concentração, o que pode ser interpretado como evidência de funcionalização superficial, indicando incorporação de grupos nitrogenados à estrutura do grafite.

Na figura 44, assim como apresentado na figura 43, a amostra G4.E-IKA, apresenta aglomerados espessos e baixa separação das camadas gráficas. Já na amostra G4.E.N-2-bar, resultou em placas mais finas, bem distribuídas e com morfologia mais definida. A análise EDS confirma a presença de nitrogênio indicando funcionalização nitrogenada. Ambas apresentam oxigênio e traços de ferro (esse, devido às esferas de aço usadas na esfoliação).

Figura 44 - Imagens de MEV das amostras G3 processadas: (G3.E-IKA), (a) com ampliação de (5260 X), (b) com ampliação de (33400 X) e (c) espectro de EDX; (G3.E.N-2 bar), (d) com ampliação de (15000 X), (e) com ampliação de (100000 X) e (f) espectro de EDS



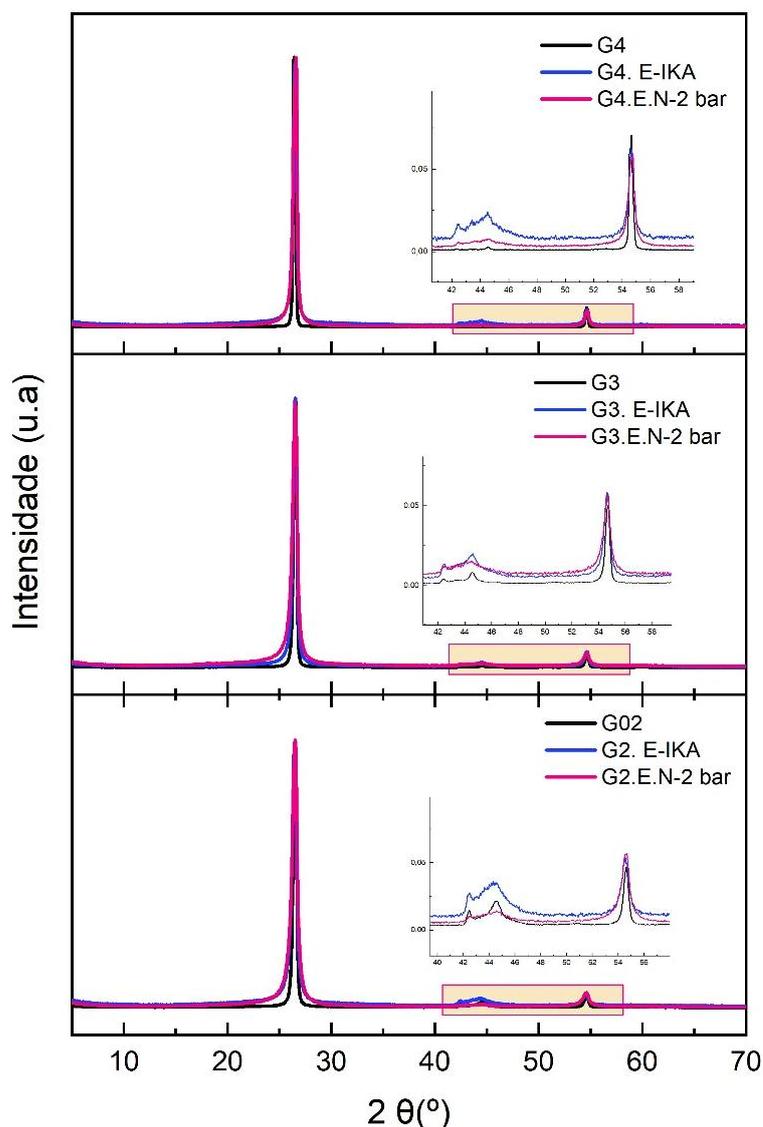
Fonte: Própria (2025).

#### 4.1.4 Difração de Raios X

Na análise de DRX, foram comparadas nove amostras gráficas. Na Figura 45, apresentam-se os difratogramas correspondentes a cada uma dessas amostras: temos os materiais não processados (G2), (G3) e (G4), a versão esfoliada no moinho IKA (G2.E-IKA), (G3.E-IKA) e (G4.E-IKA) e as mesmas amostras esfoliadas sob atmosfera de nitrogênio a 2 bar (G2.E.N-2 bar), (G3.E.N-2 bar) e (G4.E.N-2 bar).

No difratograma, podemos comparar as amostras não processadas e após serem processadas no moinho IKA e sob atmosfera de nitrogênio. Nota-se que as amostras que não passaram por tratamento, os picos estão bem definidos,  $2\theta \approx 26,5^\circ$  e  $54,5^\circ$ , que são característicos dos planos (002) e (004), representando os planos basais do grafeno (planos que são paralelos ao eixo c). Isso indica que as camadas estão bem-organizadas e empilhadas, como se espera de um grafite puro. Também aparecem reflexos em torno de  $2\theta \approx 44^\circ$  é característico do plano (101). Esses picos são específicos do grafite cristalino tridimensional conforme notado em estudo de Yu e colaboradores (2016).

Figura 45 - Difratoograma de raios X das amostras grafiticas



Fonte: Própria (2025).

Por outro lado, quando o grafite é esfoliado mecanicamente, os picos ainda estão presentes, mas começam a mudar: ficam um pouco mais largos, isso sinaliza que houve perda de organização, talvez porque algumas camadas tenham se separado. O efeito aparece com mais força nas amostras com partículas menores, especialmente G2 e G3, que faz sentido, já que superfícies menores tendem a sofrer mais com esse tipo de atrito. No entanto, nas amostras esfoliadas sob atmosfera de nitrogênio pode-se observar que a intensidade dos picos é menor do que quando esfoliadas em condições ambiente, ou seja, o padrão de difração da G2.E.N-2 bar revela um pico mais definido e levemente deslocado próximo a  $2\theta \approx 43^\circ$ , correspondente ao plano (100), característico da estrutura hexagonal do grafeno.

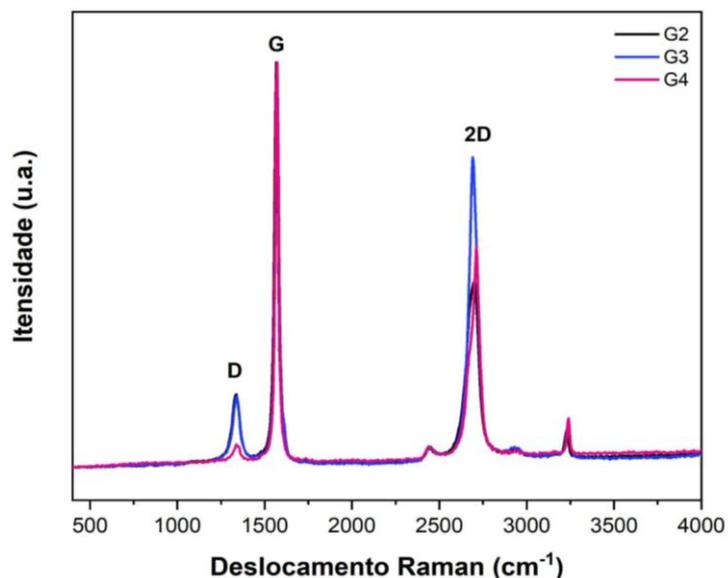
Essa alteração indica que o tratamento em atmosfera de nitrogênio pode ter promovido a incorporação de grupos nitrogenados na rede cristalina, resultando em uma modificação estrutural que difere da desordem típica causada apenas pela esfoliação mecânica. A presença de nitrogênio tende a induzir distorções e rearranjos locais na malha cristalina, o que explica a intensificação e o perfil diferenciado do pico em relação às demais amostras. Esses efeitos são consistentes com relatos da literatura, como os de Ouyang *et al.* (2014), que associam a dopagem nitrogenada a mudanças sutis, porém significativas, nos padrões de difração do grafeno esfoliado.

#### 4.1.5 Espectroscopia RAMAN

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para investigar como a estrutura cristalina e o grau de desordem variam entre as amostras de grafite não processadas G2, G3 e G4, que possuem alta pureza e diferem quanto à sua granulometria, já que o espectro Raman pode apresentar picos específicos com informações sobre a qualidade estrutural dos materiais grafiticos, bem como a presença de defeitos, como bordas e dopantes (Vaz, 2015). Os espectros obtidos (Figura 46) apresentam bandas típicas de materiais grafiticos: a banda D ( $\sim 1335\text{ cm}^{-1}$ ) surge devido a defeitos estruturais, como bordas, imperfeições e até presença de hibridização  $sp^3$ , a banda G ( $\sim 1572\text{ cm}^{-1}$ ), decorrente das vibrações do estiramento simétrico C-C no plano, está diretamente ligada ao caráter cristalino e ordenado do material e a banda 2D ( $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ ), característica de materiais grafiticos, relacionada à organização estrutural do plano bidimensional (grafeno). Os espectros obtidos no presente trabalho foram normalizados pela banda G.

Diante disso, para entender melhor o grau de desorganização na estrutura de cada amostra, foi calculada a razão entre as intensidades das bandas D e G (ID/IG), cujo resultado é mostrado na tabela 8. Esse índice é uma métrica bastante utilizada na caracterização de materiais baseados em carbono, pois um aumento da relação ID/IG corresponde à maior proporção de carbonos  $sp^3$ , ou seja, maior a quantidade de defeitos ou desordens presentes.

Figura 46 - Espectros Raman das amostras não processadas: G2, G3 e G4



Fonte: Própria (2025).

Tabela 8 - Posição das bandas D, G, 2D e razão ID/IG dos espectros Raman para as amostras não processadas

Amostra	Banda D (cm <sup>-1</sup> )	Banda G (cm <sup>-1</sup> )	Banda 2D (cm <sup>-1</sup> )	ID/IG
G2	1337	1565	2700	0,18
G3	1339	1573	2710	0,17
G4	1336	1572	2690	0,06

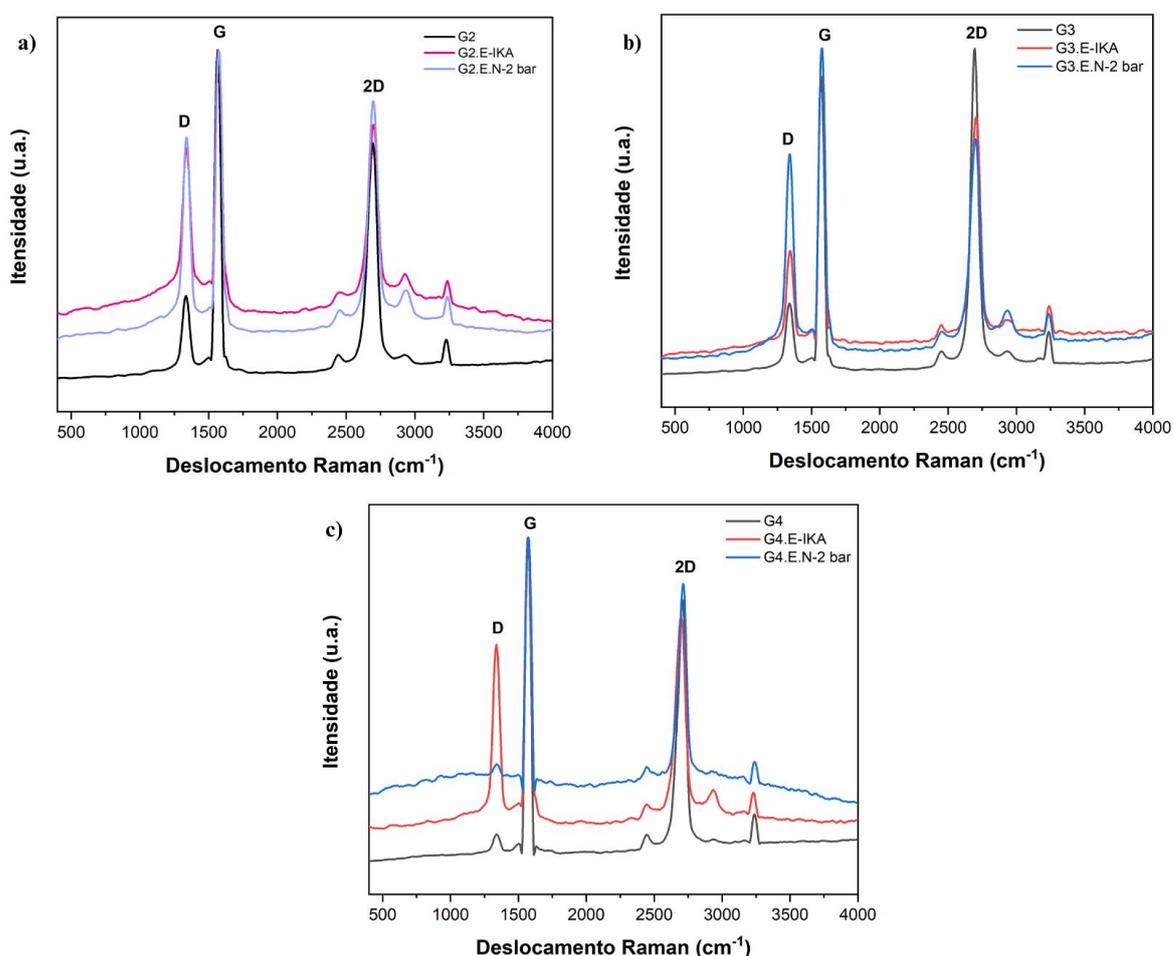
Fonte: Própria (2025).

A razão ID/IG foi utilizada como parâmetro para estimar o grau de desordem nas amostras, sendo um índice amplamente reconhecido para avaliar a cristalinidade em materiais carbonáceos. Conforme Saik *et al.* (2025), valores mais elevados de ID/IG indicam aumento na desordem estrutural, enquanto valores mais baixos refletem maior grau de ordenação. Nesse contexto, observa-se que a amostra G2 apresentou o maior valor de ID/IG (0,18), sugerindo maior densidade de defeitos na estrutura gráfica, enquanto a amostra G4 apresentou o menor valor (0,06), indicando uma maior organização estrutural e menor presença de desordem.

Após a esfoliação mecânica, as amostras de grafite G2, G3 e G4 foram novamente analisadas por espectroscopia Raman, com o objetivo de verificar se o processo havia provocado alterações estruturais relevantes.

A Figura 47 mostra os espectros Raman das amostras de grafite G2, G3 e G4 após passarem por esfoliações mecanoquímicas, como a esfoliação com Ultra-Turrax (E-IKA) e o processamento sob atmosfera de nitrogênio pressurizada a 2 bar (E.N-2 bar). Em todos os espectros aparecem as bandas típicas de materiais gráfiticos: a banda D ( $1334$  a  $1342$   $\text{cm}^{-1}$ ), associada a defeitos e distorções na rede  $\text{sp}^2$ ; a banda G ( $1565$  a  $1574$   $\text{cm}^{-1}$ ), ligada às vibrações dos átomos de carbono em estruturas ordenadas; e a banda 2D ( $\sim 2700$   $\text{cm}^{-1}$ ), que está relacionada ao número de camadas e ao empilhamento da estrutura gráfitica.

Figura 47 - Espectros Raman das amostras de G2, G3 e G4 processadas: (a) G2. E-IKA e G2.E.N-2 bar; (b) G3. E-IKA e G3.E.N-2 bar e (c) G4. E-IKA e G4.E.N-2 bar



Fonte: Própria (2025).

A Tabela 9 lista a posição das bandas D, G, 2D e razão ID/IG dos espectros Raman para as amostras não processadas e processadas. A variação na posição da banda D entre as amostras pode ser explicada pela presença e pelo tipo de defeitos estruturais, como bordas, distorções ou quebras nas ligações C=C da rede gráfitica. Quanto

menor a granulometria, como no caso da G3 (20  $\mu\text{m}$ ), maior a área superficial exposta e, portanto, maior a probabilidade de haver mais bordas ou imperfeições, isso justifica o pico D ligeiramente mais deslocado nessa amostra (1342  $\text{cm}^{-1}$  após E-IKA). Após os tratamentos mecanoquímicos sob atmosfera de nitrogênio, observa-se uma pequena alteração no valor da banda D em algumas amostras, como em G4 (de 1329 para 1338  $\text{cm}^{-1}$  após E.N-2 bar), o que pode indicar uma alteração na natureza dos defeitos ou no tipo de deformação induzida pelas forças de cisalhamento durante a esfoliação. O nitrogênio também pode atuar como passiva de algumas imperfeições, estabilizando parcialmente as bordas recém-expostas.

Tabela 9 - Posição das bandas D, G, 2D e razão ID/IG dos espectros Raman para as amostras não processadas e processadas

Amostra	Banda D ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda G ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda 2D ( $\text{cm}^{-1}$ )	ID/IG
G2	1337	1565	2700	0,18
G3	1339	1573	2710	0,17
G4	1336	1572	2690	0,06
G2. E-IKA	1338	1574	2699	0,70
G3. E-IKA	1342	1574	2705	0,38
G4. E-IKA	1329	1572	2696	0,67
G2.E.N-2 bar	1336	1574	2695	0,74
G3.E.N-2 bar	1334	1574	2700	0,67
G4.E.N-2 bar	1338	1572	2713	0,30

Fonte: Própria (2025).

Em relação à banda G (1565–1574  $\text{cm}^{-1}$ ), pode-se notar alteração em praticamente todas as amostras após o tratamento, se aproximando de 1574  $\text{cm}^{-1}$ , principalmente nas condições esfoliadas. Esse deslocamento pode estar associado a tensões mecânicas locais geradas durante o processo de esfoliação, que comprimem ou distorcem levemente a rede hexagonal. Além disso, esse aumento também pode indicar uma maior ordenação local das ligações  $\text{sp}^2$  em regiões remanescentes da estrutura original.

Já a banda 2D, é bastante sensível ao número de camadas e ao modo de empilhamento do grafite. Deslocamentos dessa banda sugerem mudanças no empilhamento interlamelar ou na interação entre folhas de grafeno. Nas amostras

tratadas, especialmente aquelas esfoliadas sob gás inerte, a banda 2D tende a descer ligeiramente (como em G2: de 2700 para 2695  $\text{cm}^{-1}$ ) ou subir significativamente (como em G4.E.N-2 bar: até 2713  $\text{cm}^{-1}$ ). Essas variações podem ser interpretadas como reflexo da quebra parcial do empilhamento original das camadas, indicando esfoliação parcial ou reorganização interlamelar. Os dados espectroscópicos sugerem que os materiais obtidos por esfoliação apresentam características compatíveis com estruturas gráficas esfoliadas, formadas por grafeno de múltiplas camadas. A presença e modulação da banda 2D nos espectros Raman reforçam essa classificação, indicando redução no empilhamento interlamelar e possível formação de domínios menos acoplados entre as camadas de grafeno.

Dessa forma, analisando os dados da amostra G2, nota-se um aumento considerável da razão ID/IG, que passa de 0,18 no material puro para 0,70 após esfoliação com Ultra-Turrax, e 0,74 quando a esfoliação é feita sob atmosfera de nitrogênio a 2 bar. Esse crescimento revela uma maior inserção de defeitos na estrutura, especialmente com o uso do gás inerte. Além disso, a banda 2D sofre uma leve redução (de 2700 para 2695  $\text{cm}^{-1}$ ), o que pode indicar perda parcial do empilhamento entre as camadas gráficas. Além disso, na amostra G3, a banda D nas condições iniciais (ID/IG = 0,17), apresenta aumento após a esfoliação, e a razão sobe para 0,38 (com Ultra-Turrax) e 0,67 (sob atmosfera de nitrogênio), evidenciando um aumento significativo de defeitos, especialmente nas bordas e superfícies expostas.

A amostra G4 apresenta o menor valor de ID/IG na condição original (0,06), o que aponta para um grafite bastante ordenado. Com o tratamento mecânico, esse valor salta para 0,67 (E-IKA), refletindo a introdução intensa de defeitos. No entanto, sob atmosfera de nitrogênio, a razão cai para 0,30, o que pode indicar uma esfoliação menos agressiva ou uma reorganização parcial da estrutura. A banda 2D, por sua vez, se desloca para 2713  $\text{cm}^{-1}$ , valor mais alto entre todas as amostras, o que pode sugerir alterações na sobreposição de camadas após o tratamento. De forma geral, os dados confirmam que a moagem mecanoquímica, promove um aumento no grau de desordem estrutural dos grafites.

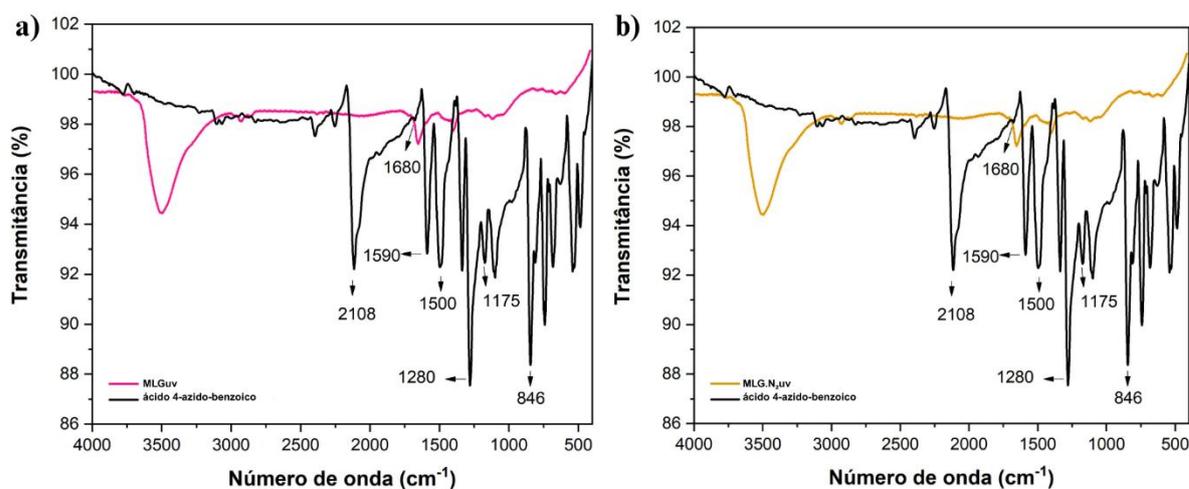
## 4.2 FUNCIONALIZAÇÃO DE MLG COM GRUPOS –COOH POR ROTA UV

Para a funcionalização do material gráfitico esfoliado produzido por mecanoquímica neste trabalho, adotou-se uma metodologia de síntese orgânica sem a utilização de catalisadores, conforme proposta por Vaz (2015). O procedimento seguiu uma abordagem simplificada, buscando maior sustentabilidade. A escolha dessa técnica visa reduzir impactos ambientais. Além disso, permite melhor controle das etapas da reação.

Durante o processo de funcionalização, os grupos azida atuam como precursores de espécies do tipo nitreno, altamente reativas. Quando ativados por irradiação UV-B, esses intermediários são capazes de se ligar covalentemente à superfície do grafeno de múltiplas camadas (MLG), promovendo a formação de grupos aziridinas. Essa modificação superficial tem como principal vantagem a orientação dos grupos carboxílicos (-COOH) em regiões específicas do material, o que facilita etapas posteriores de reação. As condições experimentais adotadas seguiram o protocolo descrito por Vaz (2015), utilizando etanol como solvente e exposição controlada à radiação UV-B para induzir a reação fotoquímica. Esse método tem se mostrado eficaz para promover a funcionalização seletiva do grafeno sem comprometer sua estrutura basal.

Na figura 48 apresenta os espectros de infravermelho do ácido 4-azidobenzoico, utilizado como precursor funcionalizante, e do grafeno de múltiplas camadas (MLG) após o tratamento fotoquímico. Nota-se que a banda em  $2108\text{ cm}^{-1}$ , típica da vibração de estiramento do grupo azida ( $-\text{N}_3$ ), está ausente no espectro do material funcionalizado. Essa supressão é um forte indicativo de que o grupo azida participou da reação, como também já relatado na literatura, reforçando o sucesso da modificação química da superfície do MLG por meio da rota fotoinduzida. Vale ressaltar que o mesmo procedimento foi realizado com o grafeno de múltiplas camadas sob atmosfera de nitrogênio 2 bar (MLG.N2uv) (Figura 48-b)

Figura 48 - Espectros de FTIR do ácido 4-azido-benzoico e da amostra (a) MLGuv e (b) MLG.N<sub>2</sub>uv.



Fonte: Própria (2025).

A Tabela 10 apresenta as principais bandas espectrais identificadas em cada amostra. No material funcionalizado, observa-se a presença das bandas características do grupo –COOH, além de sinais atribuídos à ligação C–N, indicando a introdução de novos grupos funcionais na estrutura.

Tabela 10 - Correspondência das bandas observadas nos espectros de FTIR do ácido 4-azidobenzoico e do grafeno de múltiplas camadas funcionalizado (MLGuv).

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Ácido 4-azidobenzoico	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	MLGuv	MLG.N <sub>2</sub> uv
2970 cm <sup>-1</sup> - 2350 cm <sup>-1</sup>	Deformação axial de C-H de aromáticos	3500 cm <sup>-1</sup>	Deformação axial de -OH	Deformação axial de -OH
2108 cm <sup>-1</sup>	Estiramento do grupo azida (-N <sub>3</sub> )	1680 cm <sup>-1</sup>	Deformação axial de C=O	Deformação axial de C=O
1680 cm <sup>-1</sup>	Deformação axial de C=O	1280 cm <sup>-1</sup>	Estiramento assimétrico de C–O–C	Estiramento assimétrico de C–O–C
1590 cm <sup>-1</sup> - 1500 cm <sup>-1</sup>	Deformação axial C=C do anel aromático	1175 cm <sup>-1</sup>	Deformação axial simétrica de C-O C	Deformação axial simétrica de C-O C
1280 cm <sup>-1</sup>	Estiramento assimétrico de C–O–C	803 cm <sup>-1</sup>	Deformação axial C-N	Deformação axial C-N
1175 cm <sup>-1</sup>	Deformação axial simétrica de C-O C			
846 cm <sup>-1</sup>	Deformação axial C–N de azidas			

Fonte: Própria (2025).

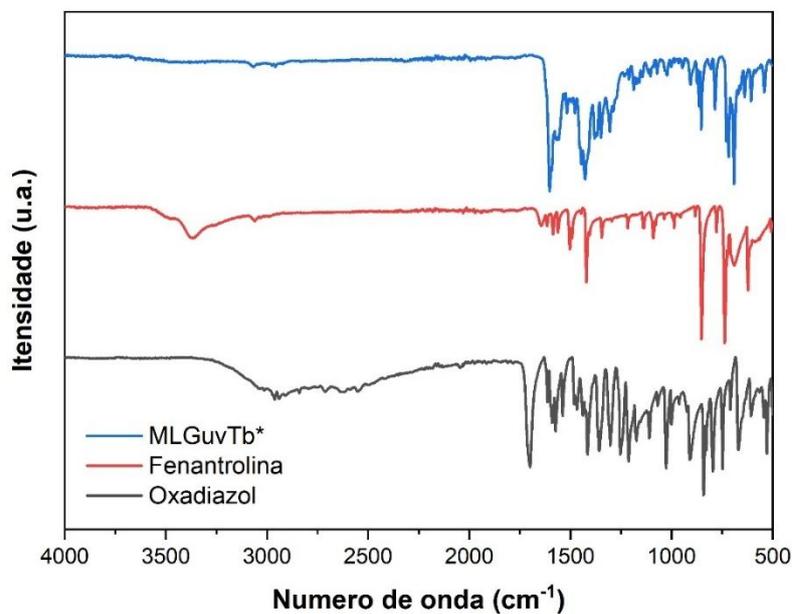
Esses resultados confirmam a presença do ácido benzóico sobre o grafeno de múltiplas camadas, o que sugere que parte desses grupos permanece livre para participar de reações posteriores. A ocorrência dessas bandas também reforça que houve reação entre o grupo azida ( $-N_3$ ) e as duplas ligações da rede conjugada do grafeno, compatível com a formação de estruturas do tipo aziridina, como descrito por Vaz (2015) em metodologias de funcionalização fotoquímica via irradiação UV-B.

#### 4.3 ACOPLAMENTO DE MARCADORES

Esta seção apresenta a caracterização dos materiais de grafeno de múltiplas camadas funcionalizados (MLG marcados), conforme a metodologia detalhada na Seção 3.6.3. A Figura 49 apresenta o espectro de infravermelho referente às amostras MLGuvTb\* e MLG.N<sub>2</sub>uvTb\*, enquanto a figura 50 é referente às amostras MLGuvEu\* e MLG.N<sub>2</sub>uvEu\*, obtida a partir da funcionalização do grafeno de múltiplas camadas com os ligantes oxadiazol e fenantrolina, em comparação aos espectros dos ligantes livres. No material funcionalizado, aparecem bandas de baixa intensidade entre 2965 e 2910  $\text{cm}^{-1}$ , relacionadas às vibrações de estiramento C–H dos anéis aromáticos, sendo a fenantrolina a principal responsável por essas absorções.

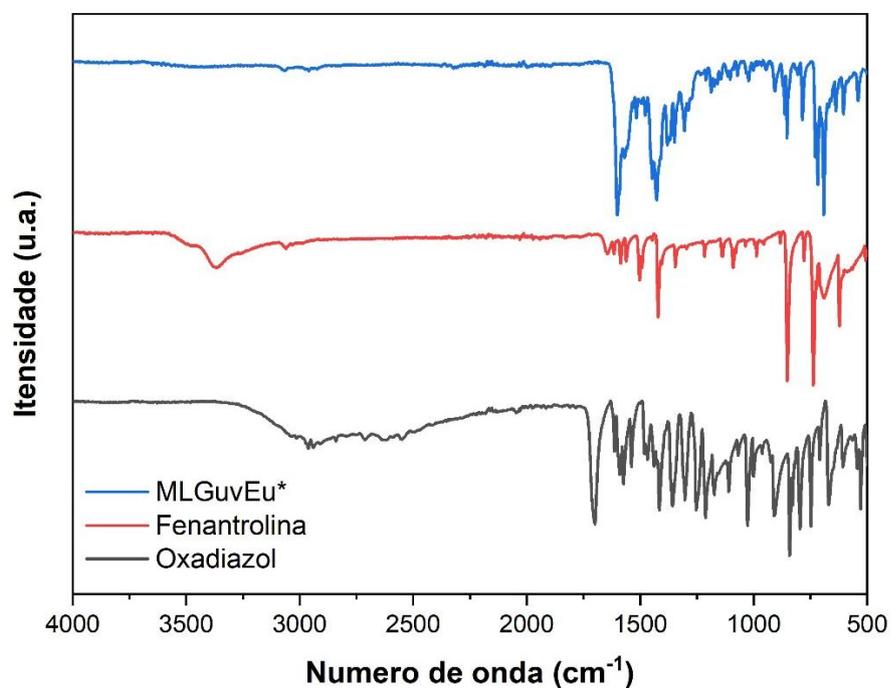
O deslocamento leve dessas bandas, em comparação com o ligante isolado, sugere que há interações entre a fenantrolina e a superfície do grafeno, as quais podem envolver empilhamento  $\pi$ – $\pi$  ou coordenação por meio de íons metálicos. Ademais, outro ponto que reforça a ocorrência de interação é a mudança na posição da banda C–N, típica da fenantrolina. Essa vibração, que aparece a 1420  $\text{cm}^{-1}$  no composto puro, desloca-se para 1385  $\text{cm}^{-1}$  no material funcionalizado, comportamento condizente com a coordenação do átomo de nitrogênio ao centro metálico de európio. Com relação ao oxadiazol, embora seus sinais sejam mais sutis na região avaliada, há indícios da presença de grupos heterocíclicos, os quais podem estar interagindo com o grafeno funcionalizado por meio de ligações coordenadas ao íon metálico ou interações de superfície. As modificações observadas nos espectros indicam que a funcionalização ocorreu de maneira satisfatória, com a incorporação efetiva dos ligantes orgânicos ao MLG e a possível formação de um complexo coordenado com o íon de európio (III).

Figura 49 - Espectros de FTIR das amostras de MLGuvTb\* e MLG.N<sub>2</sub>uvTb\* e dos ligantes oxadiazol e fenantrolina



Fonte: Própria (2025).

Figura 50 - Espectros de FTIR das amostras de MLGuvEu\* e MLG.N<sub>2</sub>uvEu\* e dos ligantes oxadiazol e fenantrolina



Fonte: Própria (2025).

No espectro da amostra MLGuv\*, observa-se que a banda atribuída à vibração de estiramento C=O do ligante oxadiazol, localizada em 1700 cm<sup>-1</sup>, sofre um deslocamento significativo para 1601 cm<sup>-1</sup>. Essa mudança indica que a coordenação

com o íon európio ocorreu via grupo carbonílico, sugerindo que essa é a principal função do oxadiazol envolvida na complexação. Ademais, a banda característica do estiramento C–N, presente em  $1430\text{ cm}^{-1}$ , permanece praticamente inalterada após a funcionalização, o que implica que o átomo de nitrogênio do anel oxadiazol não participa ativamente da coordenação ao centro metálico. A Tabela 11 apresenta as principais bandas vibracionais da amostra MLGuv\* e MLG.N2uv\*, juntamente com suas respectivas atribuições. Os picos em  $2810$  e  $2440\text{ cm}^{-1}$ , são características do ácido 4-acidobenzoico livre (característicos do alongamento de –OH em ligações de hidrogênio fortes).

Tabela 11 - Principais bandas de absorção no infravermelho da amostra MLGuv\* e MLG.N2uv\*, e respectivas atribuições.

Posição da banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição à banda
3400	Estiramento –OH
2970 - 2915	Estiramento C-H de aromático
1604	Estiramento C=O
1430	Estiramento C-N (oxadiazol)
1377	Vibração C-N (aromáticos)

Fonte: Própria (2025).

Em síntese, os dados experimentais confirmam a eficácia da estratégia adotada na formação do complexo diretamente sobre a superfície do MLG. A metodologia permitiu a ancoragem dos ligantes e a organização da estrutura dos complexos  $\text{Tb}_2(\text{oxd})_6(\text{fen})_2$  e  $\text{Eu}_2(\text{oxd})_6(\text{fen})_2$ . Além disso, a abordagem demonstrou ser adaptável, podendo ser aplicada a outros íons da série dos lantanídeos, como o térbio, o que evidencia o potencial da técnica para o desenvolvimento de materiais híbridos avançados com base em MLG funcionalizado por complexos de coordenação.

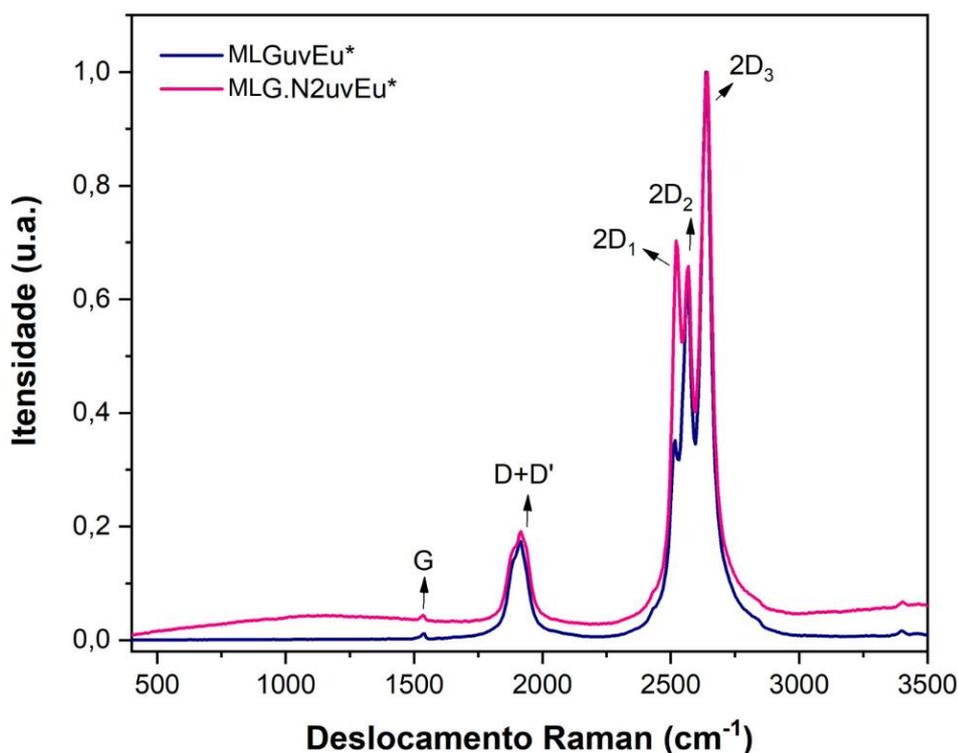
### 4.3.1 Caracterizações

#### 4.3.1.1 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras de grafeno de múltiplas camadas (MLG) marcadas, obtidos sob excitação com laser Nd:YAG ( $\lambda = 532\text{ nm}$ ), estão representados na Figura 51. Um aspecto relevante é o desdobramento da banda 2D, onde esse desdobramento pode ser atribuído às interações não covalentes do tipo  $\pi$ –

$\pi$  entre os sistemas aromáticos da fenantrolina e do grafeno de múltiplas camadas, resultando em uma modificação na organização das camadas. A presença da fenantrolina parece favorecer uma ordenação parcial das folhas de grafeno, influenciando diretamente o perfil espectral, especialmente na região da banda 2D. Tais interações reforçam o papel dos ligantes aromáticos como moduladores estruturais na superfície do MLG funcionalizado.

Figura 51 - Espectros Raman dos MLGs marcados com nitrato de európio



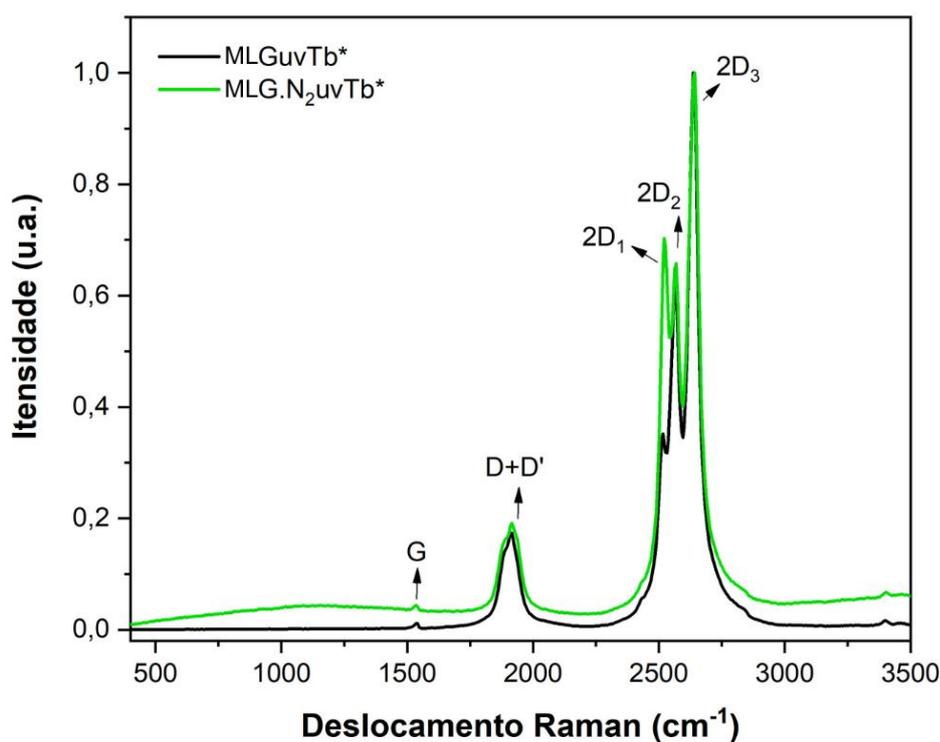
Fonte: Própria (2025).

A Figura mostra os espectros Raman das amostras MLGuvEu\* e MLG.N<sub>2</sub>uvEu\*, que foram obtidas após modificar o grafeno de múltiplas camadas com dois ligantes orgânicos (oxadiazol e fenantrolina) ligados ao íon európio (Eu<sup>3+</sup>). Em ambas, aparece uma banda em torno de 1535 cm<sup>-1</sup>, conhecida como banda G, que indica que a estrutura original do grafeno, formada por átomos de carbono organizados, foi parcialmente mantida. Já a banda D, que costuma aparecer por volta de 1350 cm<sup>-1</sup> quando há defeitos na estrutura, não foi observada, o que reforça que a estrutura do grafeno permaneceu bem preservada mesmo após a modificação. Entre os 2521, 2569 e 2642 cm<sup>-1</sup>, vemos a banda 2D (ou G') desdobrada em três picos. Isso é comum em grafenos com várias camadas, indicando diferentes formas de

empilhamento das camadas e interações entre elas. Esse efeito se torna mais forte por causa das interações entre os ligantes orgânicos e a superfície do grafeno, além da presença do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , que altera o comportamento vibracional do material.

Observa-se uma banda em  $\sim 1910 \text{ cm}^{-1}$  que não existe no MLG puro. Esse sinal pode ser resultado de uma combinação de bandas vibracionais (chamada D + D') ou de efeitos causados pela presença dos ligantes e do európio. Também pode estar relacionado a resíduos orgânicos ou à fluorescência provocada pelo laser usado na análise. O mesmo ocorre para o MLG marcado com térbio (Figura 52).

Figura 52 - Espectros Raman dos MLGs marcados com nitrato de térbio

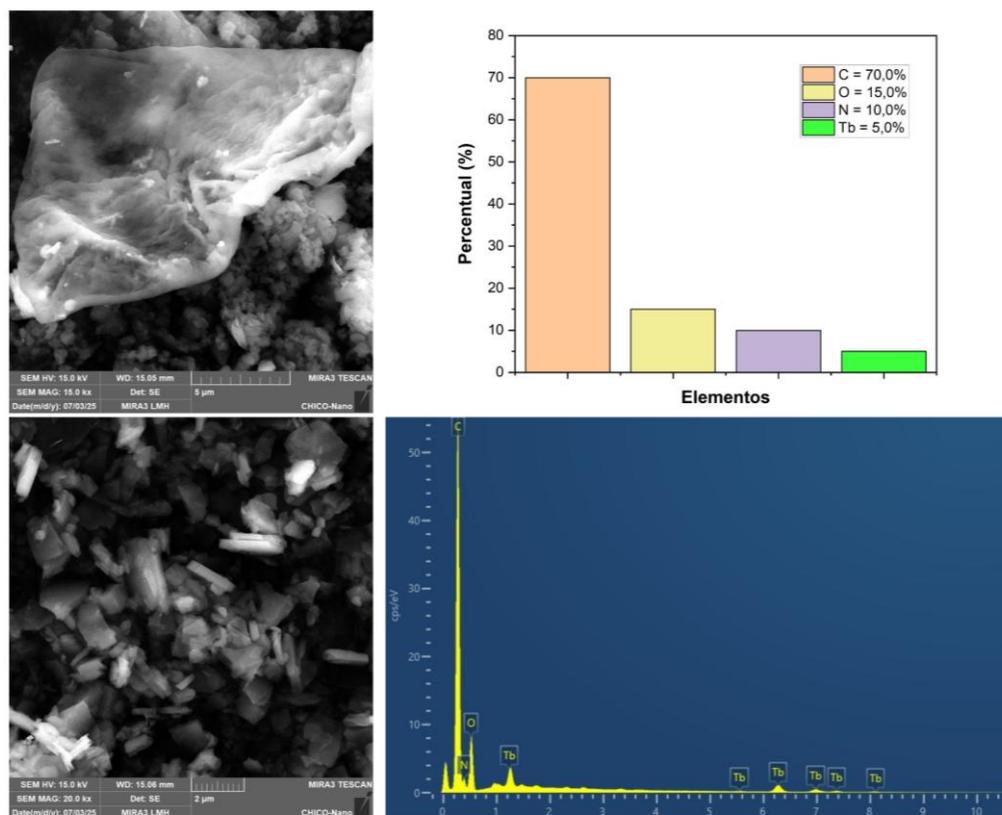


Fonte: Própria (2025).

#### 4.3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura, evidenciam diferenças morfológicas nas amostras de (MLG) funcionalizadas e marcadas com íons lantanídeos. As amostras foram preparadas por duas rotas distintas: marcação do material esfoliado em moinho IKA (MLGuvTb\* e MLGuvEu\*), respectivamente figuras 53 e 54. As imagens obtidas permitem analisar a morfologia superficial, o grau de agregação das partículas, bem como a distribuição dos ligantes e íons metálicos sobre as camadas gráficas.

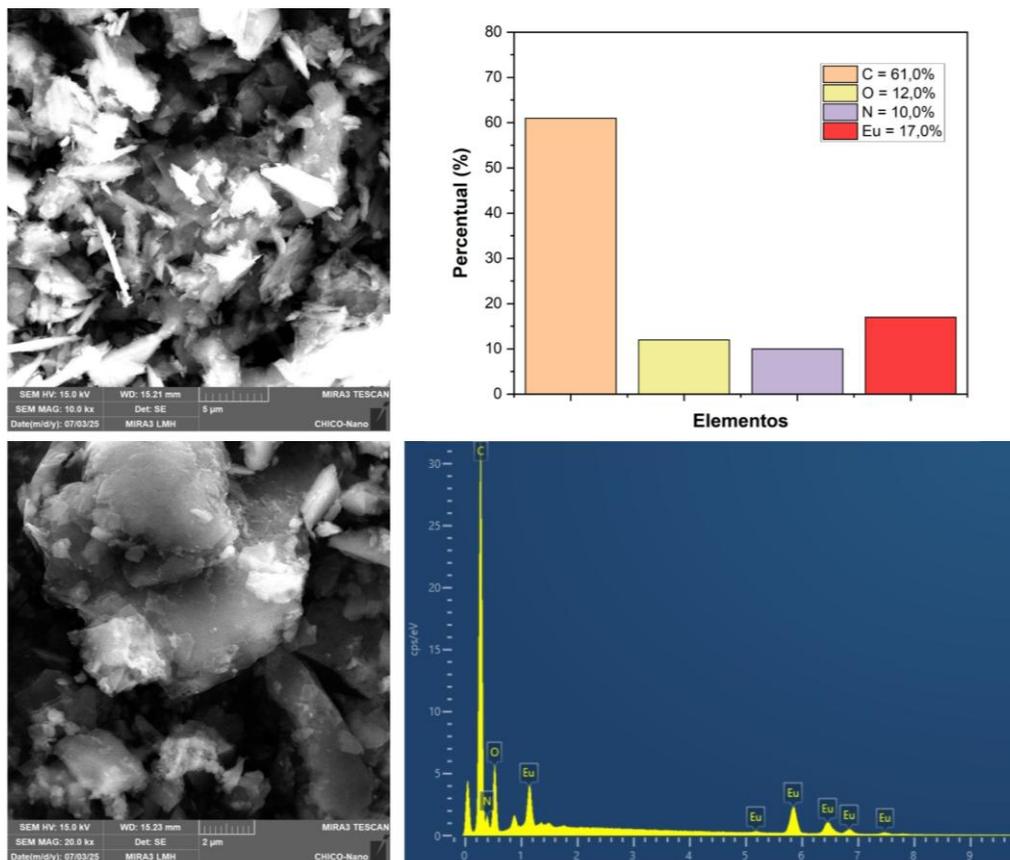
Figura 53 - Imagens de MEV (15.000x e 20.000x) e espectro de EDS da amostra MLGuvTb\*



Fonte: Própria (2025).

As imagens de MEV da amostra MLGuvTb\*, obtidas em ampliações de 15.000× e 20.000×, mostram folhas finas de grafeno de múltiplas camadas distribuídas sobre uma base de partículas mais densas e irregulares. A aparência enrugada das bordas e a boa dispersão das folhas indicam que a estrutura de múltiplas camadas foi mantida mesmo após a funcionalização com os ligantes e a marcação com térbio. A análise por EDS revelou que o carbono predomina (70%), seguido por oxigênio (15%) e nitrogênio (10%), o que confirma que o material foi previamente funcionalizado de forma oxidativa e nitrogenada. A presença de térbio (5%) foi confirmada tanto na composição quanto por picos específicos no espectro de EDS, indicando que a marcação metálica foi efetiva. O mesmo ocorre para a amostra MLGuvEu\* (Figura 54).

Figura 54 - Imagens de MEV (70x, 40.000x e 80.000x) e espectro de EDS da amostra MLGuvEu\*



Fonte: Própria (2025).

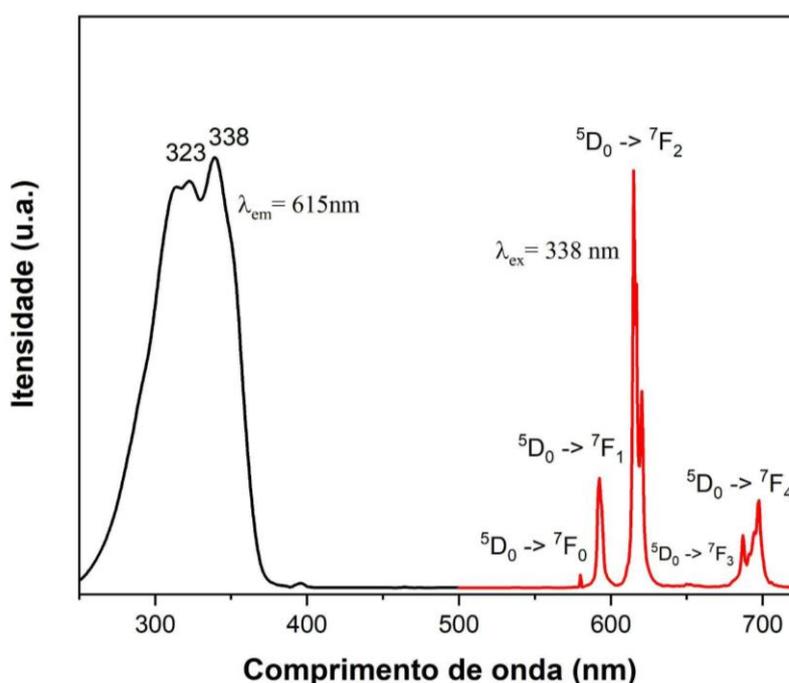
De forma semelhante, a análise EDS da amostra mostrou uma predominância de carbono (61%), além de oxigênio (12%) e nitrogênio (10%), evidenciando que o material passou por uma funcionalização prévia envolvendo oxidação e introdução de grupos nitrogenados. A presença de európio (17%) também foi detectada, com picos bem definidos no espectro, confirmando que a marcação com o íon metálico foi bem-sucedida.

#### 4.3.2 Espectroscopia de Luminescência

A espectroscopia de luminescência foi utilizada para caracterização dos marcadores fotônicos contendo  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  sintetizados para a funcionalização do material grafítico. O espectro de excitação da Figura 55 foi registrado como ponto de partida para a espectroscopia de luminescência dos marcadores fotônicos de  $\text{Eu}^{3+}$ , identificando-se o comprimento de onda mais adequado para excitação desses marcadores, inseridos no material funcionalizado. A análise também permite avaliar a eficiência do ligante como "antena", ou seja, sua capacidade de absorver e transferir

energia para o centro metálico do complexo. Observou-se uma banda de excitação ampla, localizada entre 250 e 380 nm, atribuída à transição  $\pi-\pi^*$ , típica dos ligantes utilizados. Essa banda evidencia que a transferência de energia para o  $\text{Eu}^{3+}$  ocorre de forma eficiente, uma vez que os espectros foram obtidos monitorando-se a emissão associada à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  do íon.

Figura 55 - Espectro de excitação (em preto), com observação em 615 nm, e emissão (em vermelho) com excitação em 338 nm, dos complexos MLGs\_Eu, 615 nm



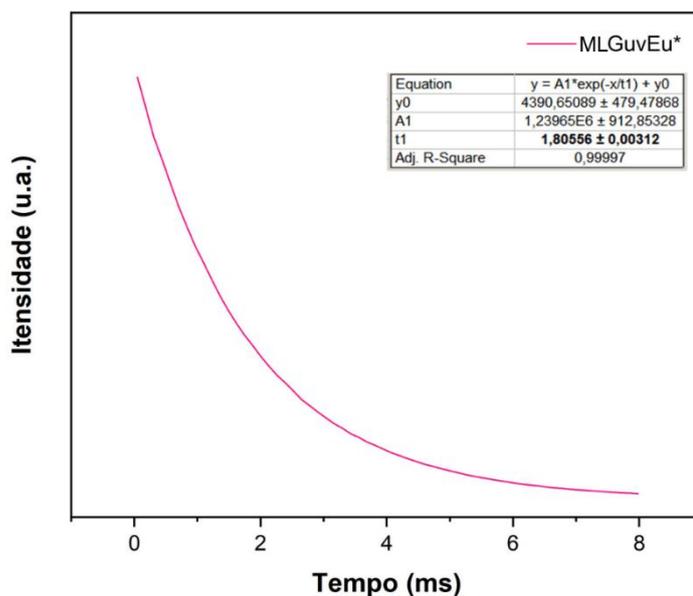
Fonte: Própria (2025).

O espectro de emissão do complexo apresenta bandas estreitas características dos íons lantanídeos inseridos em ambientes organizados. Na Figura, observam-se claramente as transições eletrônicas  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $J = 0$  a  $4$ ), registradas com resolução espectral de 1 nm e abertura de fenda de 0,5 mm, parâmetros instrumentais que permitiram distinguir os desdobramentos de Stark.

A presença da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  é particularmente significativa, pois indica que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  está inserido em um ambiente de simetria baixa. A determinação do tempo de vida do estado excitado foi conduzida à temperatura ambiente (298 K), com monitoramento do decaimento da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , após excitação no comprimento de onda ideal (338 nm). Os dados experimentais foram ajustados a uma curva exponencial de primeira ordem, conforme ilustrado nas Figuras 56 e 57,

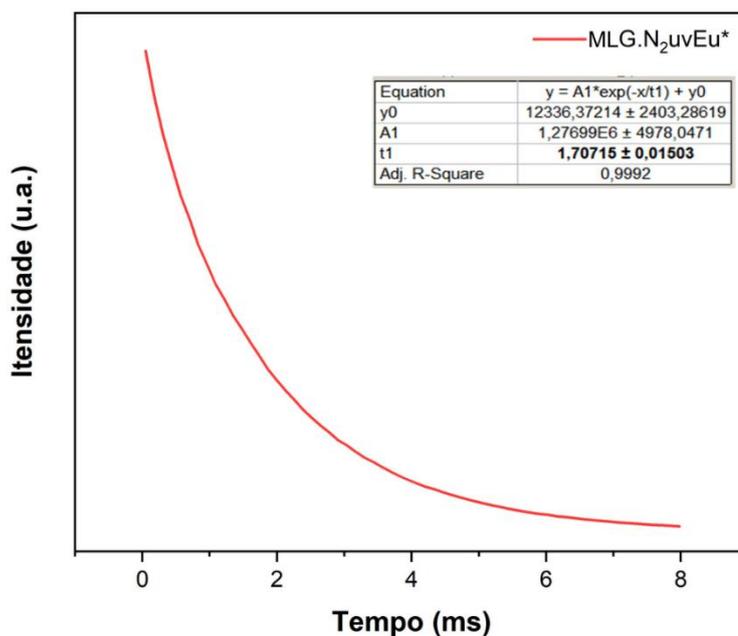
permitindo a extração precisa do tempo de vida. Ressalta-se que, como a excitação ocorreu via ligante, o tempo determinado representa o decaimento do sistema como um todo, refletindo a eficiência da transferência de energia no sistema funcionalizado.

Figura 56 - Curva de decaimento do estado excitado do complexo MLGuvEu\* excitado em 338 nm e monitorado em 615 nm



Fonte: Própria (2025).

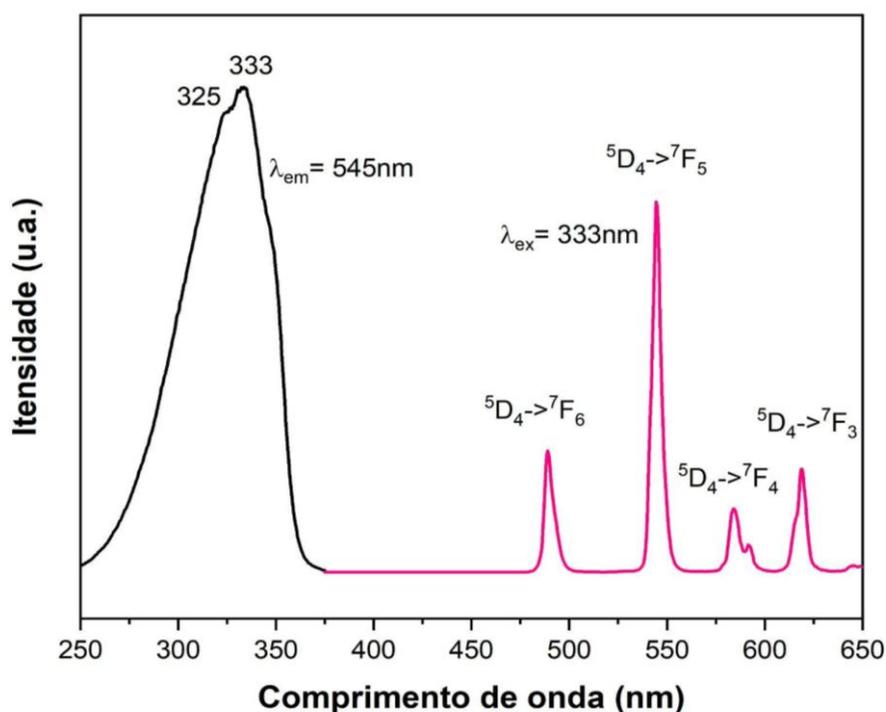
Figura 57 - Curva de decaimento do estado excitado do complexo MLG.N2uvEu\*, excitado em 338 nm e monitorado em 615 nm



Fonte: Própria (2025).

Para caracterização dos marcadores fotônicos com íon  $Tb^{3+}$  registrou-se inicialmente o espectro de excitação do íon  $Tb^{3+}$  (Figura 58), com o objetivo de determinar o comprimento de onda mais eficiente para promover sua excitação no sistema funcionalizado. Observa-se uma banda de excitação ampla na faixa de 250 a 375 nm, atribuída à transição  $\pi-\pi^*$  do sistema aromático dos ligantes orgânicos. Essa banda indica uma boa capacidade de absorção dos ligantes, seguida por eficiente transferência de energia para o centro emissor, evidenciando o papel sensibilizador do sistema coordenado. O espectro de excitação foi obtido monitorando-se a emissão correspondente à transição  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  do íon  $Tb^{3+}$ , localizada na região verde do espectro visível.

Figura 58 - Espectro de excitação (em preto) com observação em 545 nm e emissão (em vermelho) com excitação em 333 nm, dos complexos MLGs\_Tb (fenda de 0,5 mm, resolução espectral de 1 nm)

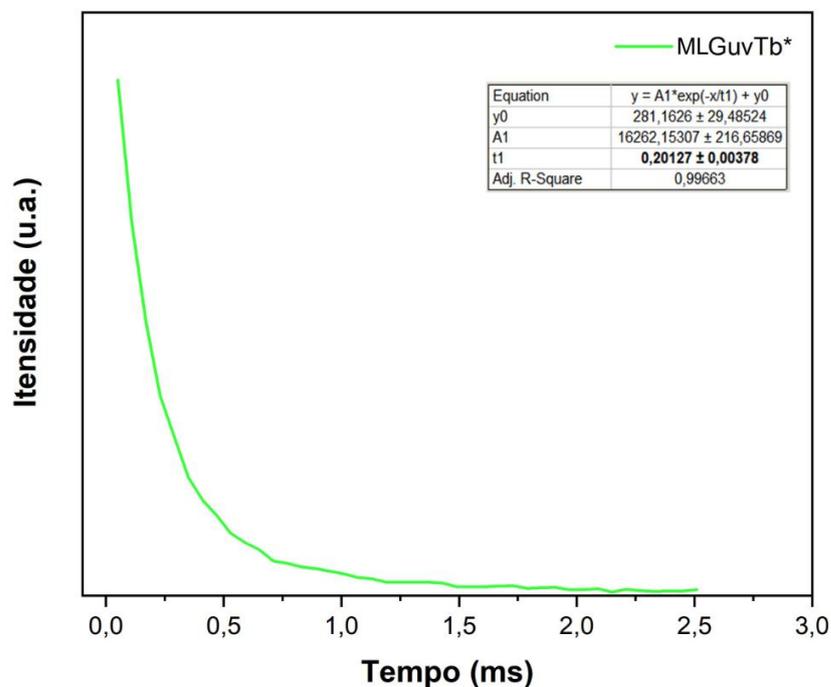


Fonte: Própria (2025).

O tempo de vida do estado excitado do  $Tb^{3+}$  foi determinado à temperatura ambiente (298 K), com monitoramento do decaimento da transição  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ , após excitação no comprimento de onda ideal (333 nm). Os dados foram ajustados a uma curva exponencial de primeira ordem (Figuras 59 e 60), permitindo a determinação

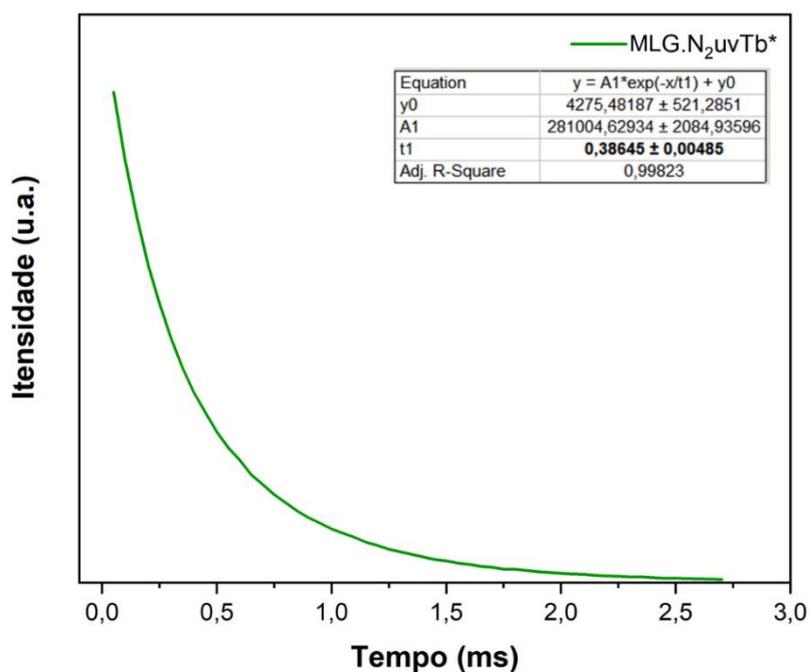
precisa do tempo de vida. Esse valor reflete o desempenho do sistema funcionalizado na transferência de energia entre o ligante e o íon  $Tb^{3+}$ .

Figura 59 - Curva de decaimento do estado excitado do complexo MLGuvTb\* excitado em 333 nm e monitorado em 545 nm



Fonte: Própria (2025).

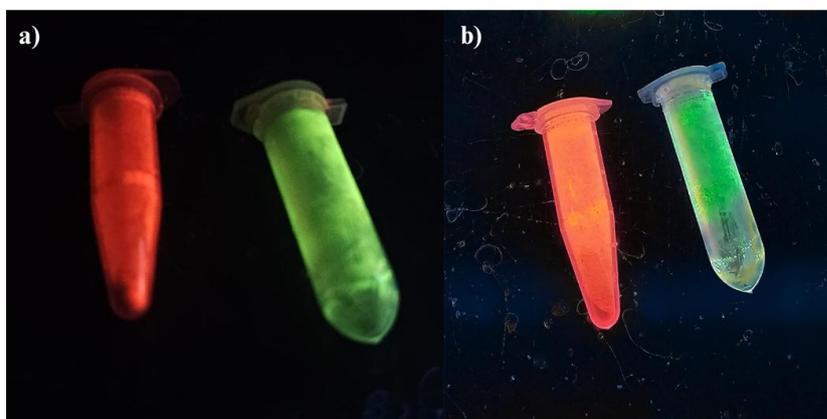
Figura 60 - Curva de decaimento do estado excitado do complexo MLG.N2uvTb\*, excitado em 333 nm e monitorado em 545 nm



Fonte: Própria (2025).

A figura 61 mostra a luminescência das amostras MLGuvEu\* e MLG.N2uvEu\* sob excitação UV.

Figura 61 - Luminescência das amostras de (a)MLGuvTb\* e MLGuvEu\* e (b) MLG.N2uvTb\* e MLG.N2uvEu\*, ambas sob excitação UV



Fonte: Própria (2025).

Pela luminescência visivelmente detectável sob excitação UV, associada ao longo tempo de decaimento do estado excitado, e pelos baixos valores das taxas não radiativas, indicativo da blindagem da primeira esfera de coordenação frente a moléculas de água, os MLG foram selecionados para os primeiros testes no cultivo indoor.

#### 4.4 CULTIVO INDOOR

Como cultivar modelo para esse estudo, optou-se pelo quiabeiro (*Abelmoschus esculentus*), com base nos resultados obtidos por Sousa (2023), doutoranda integrante do grupo, que avaliou diferentes espécies vegetais em sistema de cultivo indoor no Laboratório LandFoton. Além disso, na escolha desta cultivar, considerou-se o fato de ser uma das hortaliças mais plantadas no Nordeste com um peso tanto econômico quanto cultural em Pernambuco. O quiabo é uma cultura relativamente simples, de fácil adaptação e exige pouco manejo, facilitando a condução de experimentos, em particular em estufa. Isso o torna especialmente interessante para pesquisas agrícolas, já que permite testar técnicas e materiais de forma prática e acessível. Mais do que uma escolha técnica, valorizar o quiabo nesse contexto também reforça a relevância das práticas agrícolas locais. É uma forma de contribuir para o fortalecimento da agricultura familiar e, em escala mais ampla, para o desenvolvimento sustentável da região.

#### 4.4.1 Experimentos com a cultivar modelo

Nos testes conduzidos para o cultivo do quiabo da variedade Santa Cruz 47, variedade mais popular no Brasil por ser altamente adaptada ao clima tropical, com alta produtividade, optou-se por utilizar bandejas sementeiras compostas por células fixas, com volume de 18 cm<sup>3</sup> e formato trapezoidal. O substrato escolhido foram cubos individuais de espuma fenólica, que se mostraram práticos no manuseio e eficazes na fase inicial de crescimento das mudas.

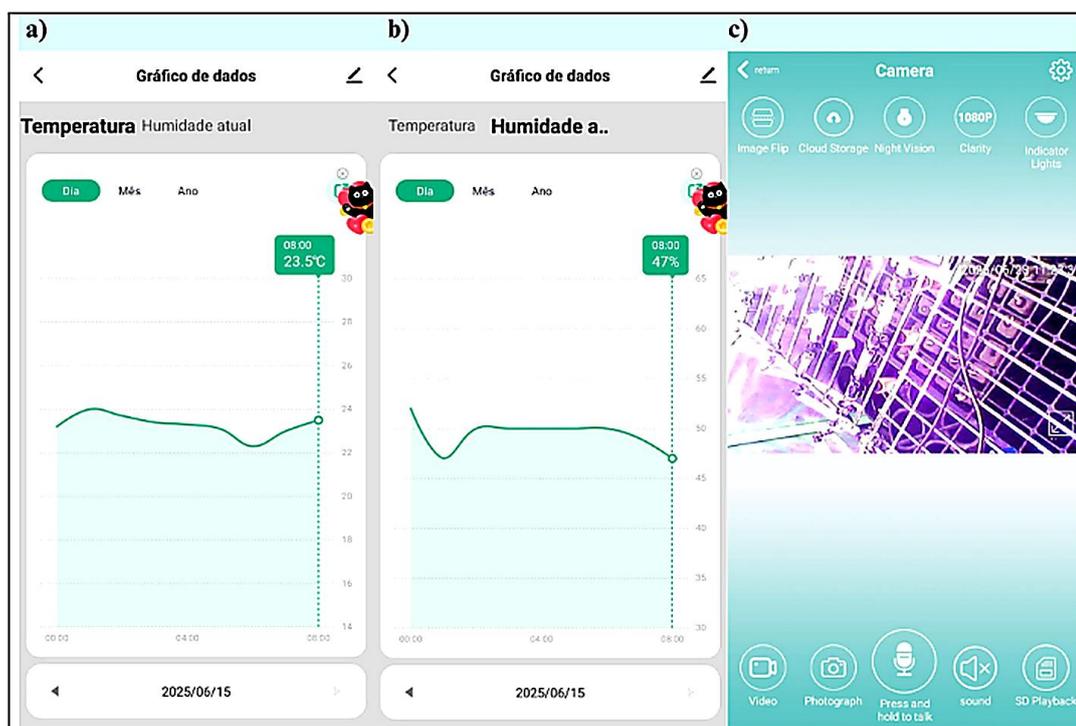
Um dos aspectos mais positivos dessa configuração foi justamente a contribuição da espuma fenólica para o desenvolvimento saudável das plântulas ser variações de parâmetros extrínsecos. Esse material se destacou por reter bem a umidade, mantendo o solo constantemente hidratado sem saturar. Além disso, sua estrutura porosa favoreceu a entrada de ar nas raízes, o que ajudou a prevenir problemas comuns como a compactação ou a falta de oxigênio no substrato, fatores que poderiam comprometer o vigor das mudas logo no início do cultivo.

O quiabo é uma cultura bastante sensível a pragas e doenças, e isso se torna ainda mais evidente em ambientes úmidos, onde essas ocorrências costumam se intensificar. Esse cenário acaba exigindo mais atenção e cuidado, principalmente no manejo fitossanitário, que precisa ser pensado de forma cuidadosa para evitar prejuízos ao cultivo (Fischer *et al.*, 2014). Diante disso, algumas medidas práticas foram adotadas para tentar reduzir os riscos. A água de irrigação passou a receber antifúngicos, como forma de proteger as plantas desde a raiz. Um exaustor foi instalado na estufa para melhorar a circulação do ar, quatro aparelhos antimofos foram distribuídos no espaço, e ainda foi colocada uma fonte de radiação infravermelha, não só para ajudar a manter a temperatura sob controle, mas também para evitar excesso de umidade, com o intuito de manter o ambiente menos favorável ao surgimento de fungos. O exaustor promoveu a renovação do ar, contribuindo para esse controle.

Para acompanhamento remoto das condições no interior da estufa sem necessidade de aberturas frequentes, essencial durante os experimentos, o aplicativo Smart Life, conectado por Wi-Fi a sensores, foi utilizado via smartphone (Figura 62). Ele permite monitorar em tempo real e traçar as variações de temperatura (Figura 62-a) e umidade (Figura 62-b) como um *data logger*, o que deixou muito mais fácil manter o ambiente sempre dentro dos parâmetros ideais ao longo dos ensaios, e armazenar a história climática do ambiente.

Por fim, para acompanhamento remoto do desenvolvimento das amostras dentro da estufa, foi instalada uma câmera com ângulo de visão de 180° (Figura 62-c), acessada via internet por aplicativo específico, acompanhando-se os cultivos por celular.

Figura 62 - Retiradas do aplicativo Smart Life: (a) temperatura, (b) umidade e (c) câmera de 180°



Fonte: Própria (2025).

O suporte físico proporcionado pela espuma fenólica usada como substrato contribuiu para o crescimento vigoroso e a estabilidade das mudas ao longo dos ensaios (Figura 63), garantindo uma boa sustentação, deixando-as firmes e, conseqüentemente, ajudando no desenvolvimento mais saudável, especialmente nos primeiros dias, quando as plântulas ainda estão mais sensíveis.

Depois dessa primeira etapa de observação, para entender como as sementes iriam se comportar e se adaptar ao ambiente, iniciou-se uma fase mais focada nos experimentos para avaliação da influência dos materiais gráfiticos no desenvolvimento da cultivar modelo, o quiabo (*Abelmoschus esculentus*).

Figura 63 - Primeiros ensaios germinação em espuma fenólica com quiabo santa cruz 47



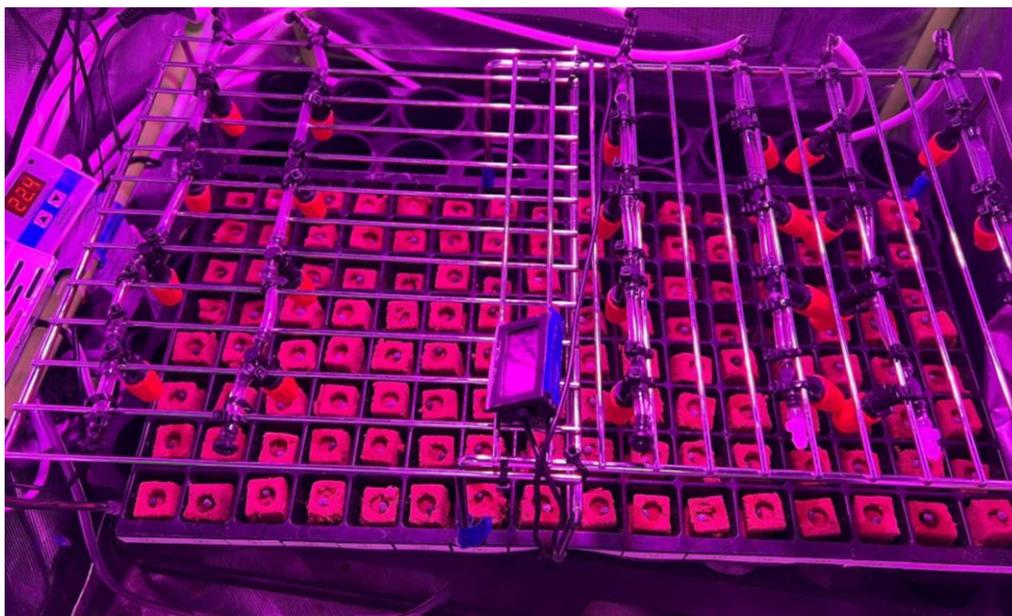
Fonte: Própria (2025).

Com o objetivo de entender como o material testado afetava o crescimento da planta em seus estágios de crescimento, analisou-se características como a quantidade de folhas, a largura do caule e o tamanho da raiz da cultivar modelo ao receber diferentes materiais gráfiticos, buscando identificar se afetava o crescimento, mudava a forma como a planta se desenvolvia ou provocava eventuais danos. As informações coletadas nesses experimentos objetivaram verificar se o material produzido poderia ser usado na agricultura, principalmente como um produto para estimular a germinação e crescimento, pela liberação de nutrientes.

#### 4.4.1.1 Influência de Precusores de Grafite no Desenvolvimento de Sementes

Nesta etapa do trabalho, procurou-se observar se o MLG produzido por esfoliação mecanoquímica teria alguma influência no desenvolvimento inicial das sementes, em função do precursor gráfitico utilizado. Sendo assim, foram utilizados os materiais: G2.E-IKA, G3.E-IKA, G4.E-IKA, G2.E.N-2-bar, G3.E.N-2-bar e G4.E.N-2-bar. As condições de cultivo foram as mesmas para todas as amostras (Figura 64).

Figura 64 - Diferentes amostras de MLG no desenvolvimento inicial das sementes



Fonte: Própria (2025).

Embora a maioria dos tratamentos tenha resultado em comportamento similar, tanto em ritmo quanto em aparência das plântulas, ensaios com as amostras G3.E-IKA e G3.E.N-2-bar demonstraram que as sementes germinaram mais rapidamente e, nos primeiros dias, cresceram de forma mais evidente (Figura 65). Uma hipótese para esse desempenho está no tamanho reduzido das partículas, 20  $\mu\text{m}$ , o que favorece o contato direto com a superfície da semente.

Figura 65 - Comportamento germinativo de sementes tratadas com MLGs (a) G2.E-IKA e G2.E.N-2-bar; (b) G3.E-IKA e G3.E.N-2-bar e (c) G4.E-IKA e G4.E.N-2-bar



Fonte: Própria (2025).

Dessa forma, o comportamento mais estável e acelerado observado nas sementes tratadas com os MLGs G3.E-IKA e G3.E.N-2-bar levou à escolha do G3.E-IKA como referência para as etapas seguintes.

#### 4.4.1.2 Efeito da validade das sementes: comparação entre sementes fora da validade e novas

Avaliou-se o desempenho de sementes no cultivo *indoor* dentro e fora do prazo de validade indicado pelo fornecedor, com o objetivo de verificar a influência no armazenamento prolongado das sementes como parâmetro extrínseco nos experimentos, sob as mesmas condições de cultivo *indoor* e utilizando os materiais G3.E-IKA e G3.E. N-2 bar, sendo possível observar o aspecto das sementes novas após o período de germinação (figura 66-a) e as sementes vencidas cultivadas nas mesmas condições (figura 66-b). Visualmente, ambas apresentaram germinação semelhante, sem sinais de atraso, deformação ou redução de vigor.

Figura 66 - Comparação da germinação de sementes novas (a) e vencidas (b), cultivadas com MLG G3.E-IKA e G3.E.N-2 bar em condições indoor



Fonte: Própria (2025).

Além da taxa de germinação, o desenvolvimento inicial das plântulas (tamanho, coloração e número de folhas) também foi equivalente, como pode ser visto na figura 67. Esses resultados sugerem que, apesar do vencimento indicado pelo fabricante, as sementes mantiveram sua viabilidade funcional, levando-se em consideração o armazenamento de forma adequada.

Figura 67 - Comparação do desenvolvimento inicial de plântulas originadas de sementes válidas e vencidas tratadas com MLG, sob as mesmas condições de cultivo



Fonte: Própria (2025).

#### 4.4.1.3 Avaliação de Parâmetros Hídricos no Cultivo de Sementes

Nesta etapa do trabalho, investigou-se como diferentes regimes de irrigação afetam o desenvolvimento inicial das plântulas cultivadas em presença dos materiais G3.E-IKA e G3.E.N-2-bar. As sementes foram cultivadas sob as mesmas condições até a germinação completa. Só então, com o surgimento das primeiras folhas, os tratamentos com água passaram a variar. Foram aplicados três regimes distintos: irrigação uma vez por dia, a cada dois dias, e duas vezes ao dia. A Figura 68 ilustra o aspecto das plântulas em cada uma dessas condições, para ambos os materiais testados.

Figura 68 - Aspecto das plântulas cultivadas com MLG G3.E-IKA e G3.E.N-2-bar sob diferentes regimes de irrigação (a) uma vez por dia; (b) a cada dois dias e (c) duas vezes ao dia



Fonte: Própria (2025).

A frequência de irrigação não alterou significativamente o crescimento em altura, mas teve impacto visível na coloração e aparência das folhas. Observou-se que irrigar com maior frequência, resultou em folhas amareladas, esse efeito é resultado de distúrbio em que as folhas de uma planta não produzem suficiente clorofila, ou há degradação da clorofila produzida, sendo caracterizada pela descoloração das folhas, resultando em tonalidades amareladas ou esbranquiçadas, indicando o início de saturação hídrica do substrato. Esse excesso de umidade pode reduzir a oxigenação nas raízes, comprometendo funções metabólicas essenciais. Nos tratamentos com irrigação diária ou em dias alternados, as folhas mantiveram coloração mais verde e aparência saudável, sugerindo que esses regimes favoreceram um equilíbrio entre umidade e aeração, sabendo também que as espumas fenólicas retêm água. Assim, o manejo hídrico pós-germinação mostrou-se determinante para o desenvolvimento foliar adequado e que o controle da irrigação se apresenta como um fator crítico não apenas em termos agrônômicos, mas também como parâmetro para estudos que envolvem materiais avançados no substrato de cultivo.

#### 4.4.1.4 Impacto da Incorporação de MLG Marcado com Európio e Térbio nas Sementes

Nesta etapa, investigou-se o efeito da incorporação do MLG, funcionalizado e marcado com íons lantanídeos, Európio ( $\text{Eu}^{3+}$ ) e Térbio ( $\text{Tb}^{3+}$ ), sobre a germinação e o desenvolvimento inicial de sementes de quiabo (*Abelmoschus esculentus*, variedade Santa Cruz 47). O estudo teve como objetivo avaliar a biocompatibilidade desses materiais com os vegetais, considerando não só possíveis aplicações futuras em bioimagem ou agricultura de precisão, mas principalmente, conforme proposto no âmbito deste trabalho, para serem utilizadas como rastreador fotônico do material gráfico, a fim de investigar a presença do grafite e grafite nitrogenado nas cultivares, utilizado o primeiro comercialmente como lubrificante de sementes em plantadeiras, e o segundo, como proposto aqui a partir de trabalhos do grupo, para melhorar a germinação das sementeira. As sementes foram cultivadas em ambiente controlado, em presença dos materiais MLGEu e MLGTb (figura 69-a) e com material de referência G3.E-IKA (figura 69-b).

Figura 69 - Germinação e desenvolvimento inicial de sementes de quiabo cultivadas na presença de MLG funcionalizado com (a) íons de európio (MLGEu) e térbio (MLGTb) e (b) referência

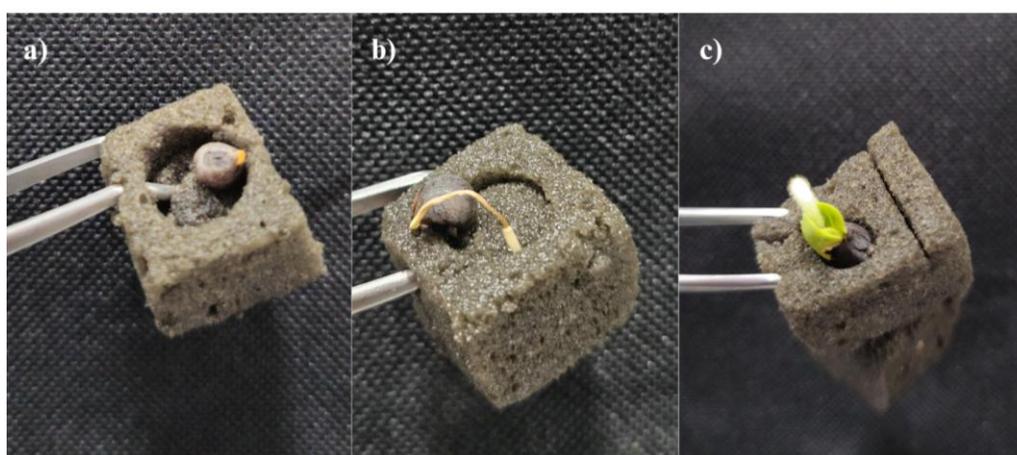


Fonte: Própria (2025).

No entanto, diferentemente dos resultados obtidos com outros tratamentos, a exposição a esses materiais atuou negativamente na germinação (figuras 70-a e 70-b). Efeito semelhante apresenta nos estudos de Tian *et al.* (2003), onde o autor traz resultados de que quando o íon de  $\text{Eu}^{3+}$  está em contato com o material afeta negativamente a germinação das sementes de trigo (*Triticum aestivum* L.) e nos estudos de Ma *et al.* (2014), em que íons de európio em materiais baseados em grafeno intensifica a toxicidade durante a germinação, reduzindo o alongamento radicular e a taxa de germinação. Sendo assim, pode-se inferir que a modificação superficial, como adição desses lantanídeos, pode tornar o grafeno tóxico para plantas, apesar da escolha dos complexos ter levado em conta os ensaios de biocompatibilidade realizados anteriormente no Grupo (Vaz, 2015).

Os resultados obtidos neste trabalho, nos quais os materiais MLGEu e MLGTb inibiram significativamente o desenvolvimento das sementes, evidenciando baixa biocompatibilidade vegetal, inviabilizam a marcação fotônica inicialmente planejada.

Figura 70 - Efeito da exposição das sementes da cultivar modelo aos materiais (a) MLGEu e (b) MLGTb em comparação com (c) referência



Fonte: Própria (2025).

#### 4.4.1.4.1 Análise espectral de extratos de clorofila de folhas da cultivar modelo

Nesta etapa, foram preparados extratos das folhas cultivadas, a partir de dois solventes diferentes: água destilada e etanol. A extração foi feita a frio com o auxílio do moinho IKA Ultra-Turrax e em seguida o extrato foi filtrado para separação de sólidos, como lignina e celulose, e armazenado em geladeira (figura 71).

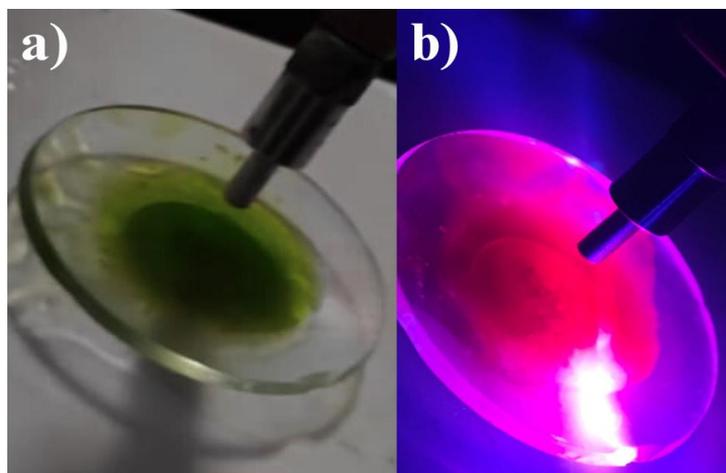
Figura 71 - Preparação da extração da clorofila (a) pesagem; (b) moagem em moinho IKA



Fonte: Própria (2025).

Foi possível observar que o extrato em etanol apresentou uma emissão muito mais intensa do que o em água. A Figura 72 mostra as folhas da cultivar modelo sob excitação UV (365 nm), maceradas com cada um dos solventes. Pode-se observar a luminescência intensa com etanol como solvente (Figura 72-b), em contraste com a amostra em água, em que sob a mesma excitação não se observou luminescência (figura 72-a).

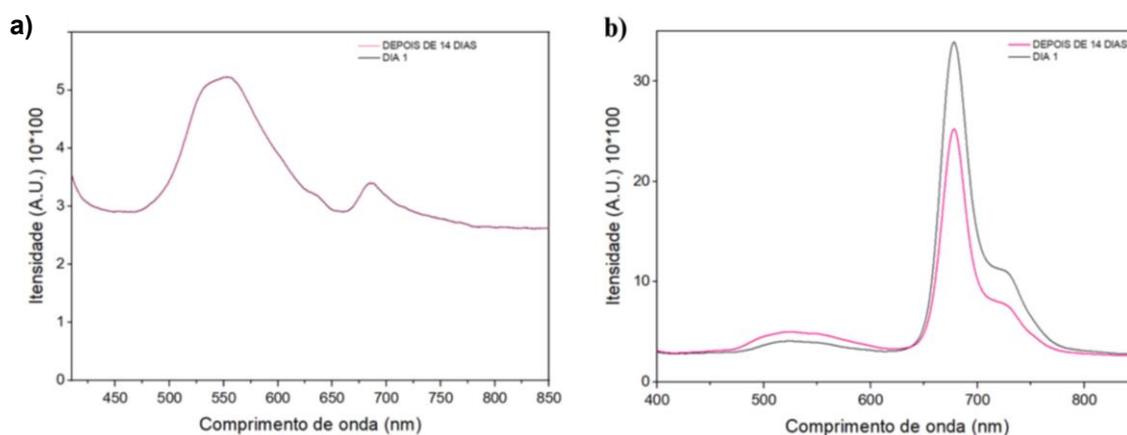
Figura 72 - Folhas da cultivar modelo em solvente (a) água e (b) etanol, irradiadas em 365 nm



Fonte: Própria (2025).

A luminescência da clorofila nos dois meios pode ser comparada nos espectros obtidos sob excitação de 365 nm (Figura 73) e 405 nm (Figura 74) em água destilada (a) e álcool etílico (b), registrados no espectrômetro USB 4000 (Ocean Optics™). A emissão da clorofila excitada a 365 nm é bem mais intensa em etanol, indicando melhor solvatação e dispersão, mas, em água, constatou-se maior estabilidade, com preservação espectral por até 14 dias (curvas em cor rosa).

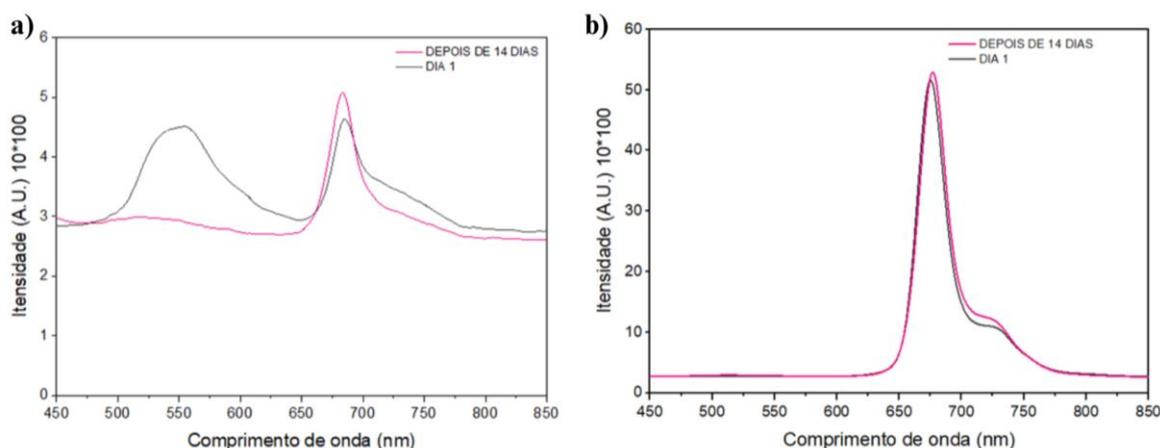
Figura 73 – Espectros de emissão em 365 nm com solventes (a) água destilada e (b) álcool etílico



Fonte: Própria (2025).

A influência do solvente pode ser mais bem evidenciada nos espectros das amostras sob excitação em 405 nm. Em água (menos intenso), em 14 dias observa-se uma supressão seletiva da primeira banda de emissão, desprezível na presença de etanol em relação à banda de emissão no vermelho (~685 nm) que permanece estável no mesmo período de tempo.

Figura 74 – Espectros de emissão em 405 nm com solventes (a) água destilada e (b) Etanol



Fonte: Própria (2025).

Sob esses comprimentos de onda de excitação, conforme Krause e Weis, (1991), a emissão típica da clorofila-A é decorrente de relaxação interna da banda de Soret (350-410 nm) aos estados eletrônicos excitados identificados nas bandas típicas de seu espectro de absorção (no azul, em 430 nm e vermelho, 660 nm que compõem as fontes Led Grow usadas na estufa deste projeto). Observa-se então a banda típica principal de emissão, em torno de 685 nm (vermelho) e secundária, associada à transferência de energia entre moléculas de clorofila, em torno de 735 nm (infravermelho próximo). Em solução de clorofila pura, sempre a banda no vermelho irá prevalecer, mas na clorofila da cultivar macerado (folhas, cloroplastos) ambos os picos aparecem, com o no infravermelho mais pronunciado do que na clorofila pura, provavelmente devido a transferências de energia no fotossistema mais complexo.

A primeira banda que aparece nos espectros, centrada em torno de ~560 nm (verde), mais evidente em solução aquosa pela baixa emissão relativa do sinal da clorofila nesse meio, não é normalmente atribuída à fluorescência direta da clorofila a partir de seu estado excitado principal, mas pode ser decorrente de produtos da oxidação ou fotodegradação da clorofila, como clorofilonas e feofitinas, ou mesmo de estados mais altos na banda de Soret (Krause; Weis, 1991).

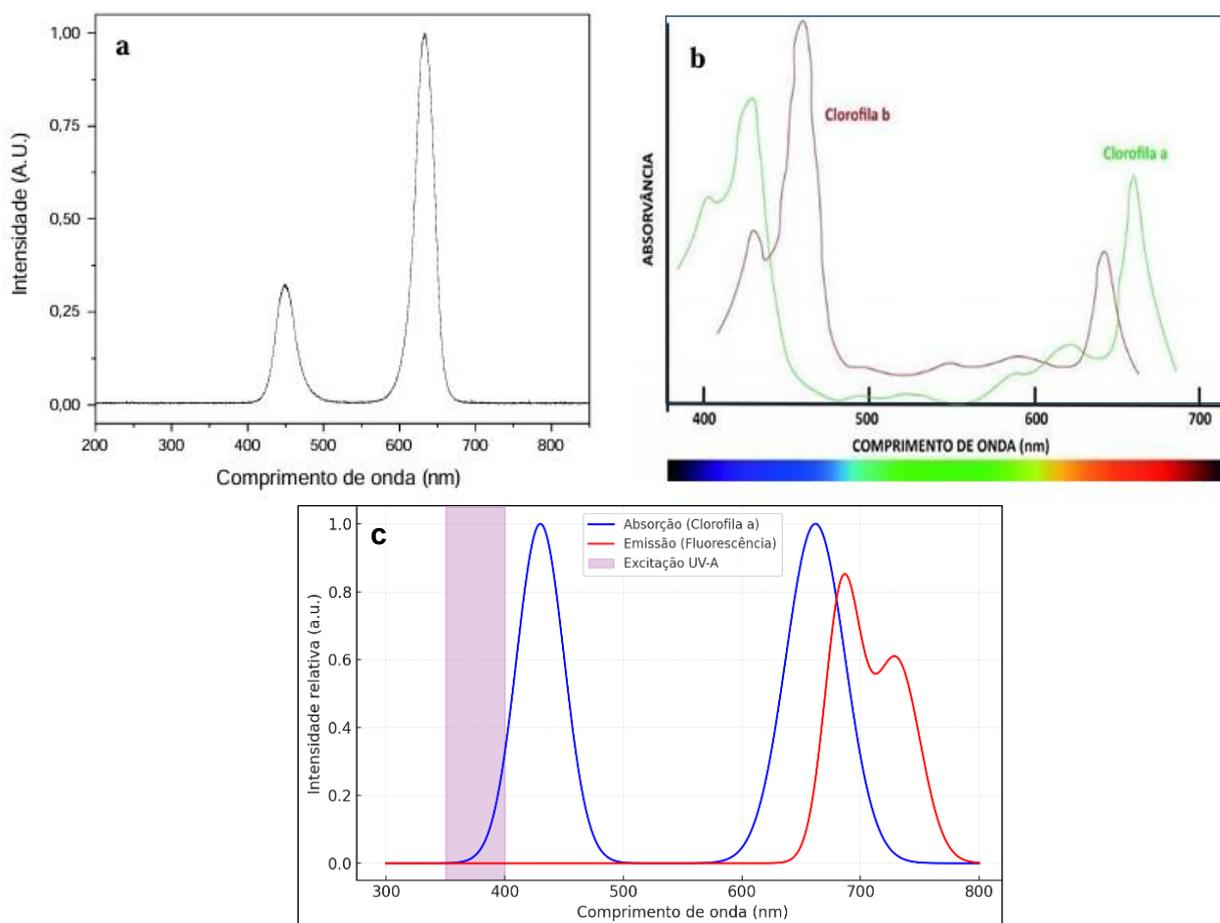
Conclui-se que o etanol é mais eficiente na extração da clorofila e também favorece uma melhor resposta fotônica do extrato, em particular sob excitação de 405 nm, comprimento de onda tipicamente utilizado para fotopolimerização de resinas em impressoras 3D MSLA utilizadas neste projeto. A clorofila será uma das fases do compósito híbrido em que os corpos de prova serão impressos para a prova de conceito de utilização de outras técnicas de espectroscopia que não dependam do marcador fotônico de lantanídeos sintetizado aqui, devido ao impacto negativo observados na germinação da cultivar modelo na presença desses marcadores.

#### 4.4.1.5 Parâmetros espectrais do sistema de iluminação para cultivo indoor na estufa

A germinação e o desenvolvimento inicial das plântulas foram conduzidos em estufa do tipo indoor, desenvolvida com base no projeto descrito por Sousa (2023). O sistema de iluminação é composto por quatro lâmpadas LED combinando espectros Grow e Full Spectrum, que emitem nas faixas azul (~430-450 nm) e vermelha (~640-680 nm), coincidentes com os picos de absorção da clorofila A. Essa configuração proporciona estímulo eficiente à fotossíntese, crescimento foliar e alongamento do caule, além de garantir homogeneidade no fornecimento de luz às bandejas de

germinação. A adoção dessa estrutura buscou minimizar interferências ambientais externas e garantir padronização luminosa ao longo dos ensaios com os materiais funcionalizados.

Figura 75 - Espectro de emissão das lâmpadas Led Grow (a) utilizadas na estufa (Fig. 14a-1), Espectro de absorção das clorofilas A e B (b) e esquema mostrando a excitação no UV na faixa da banda de Soret (350-410 nm) e espectros de emissão e absorção da clorofila A



Fonte: (a) Sousa (2023), (b) Fernandes (2016), (c) modificado a partir de Krause e Weis (1991).

#### 4.5 ANÁLISE DO COMPÓSITO FOTOPOLIMERIZÁVEL DE RESINA COM CLOROFILA E MARCADORES FOTÔNICOS

Para a fase fotopolimerizável do nanocompósito híbrido a ser formulado, duas resinas comerciais foram avaliadas para incorporação da clorofila e de MLG marcados: a Anycubic ECO White (feitas à base de óleo de soja) e a 3DLAB Clear Alta Temperatura (estável até 130 °C após impressão).

Corpos de prova na forma de discos de 0,5 mm de espessura foram produzidos por tecnologia MSLA em impressora 3D Anycubic Photon S com diversas combinação de resinas e as fases representado a cultivar modelo (clorofila) e os materiais graffíticos: MLG nitrogenado ou não durante a esfoliação, com ou sem marcador fotônico.

Os discos foram impressos com os nanocompósitos híbridos e passaram por processo de cura pós-impressão com UV (365 nm) em equipamento Anycubic Wash& Cure, assegurando maior estabilidade e rigidez mecânica. Esse método permitiu a produção de estruturas bem definidas, adequadas para a caracterização espectroscópica da luminescência e prova de conceito proposta com Espectroscopia de Deflexão Fototérmica (PDS).

A padronização dos discos foi fundamental para garantir a reprodutibilidade e a comparação precisa entre as diferentes resinas testadas, em particular na técnica de PDS, em que a importância de uma superfície plana é fundamental para alinhamento da sonda laser tangenciando a superfície da amostra, regulado por plataforma com ajuste micrométrico. O diâmetro do disco impresso deve levar em conta também as dimensões das cubetas (base interna de 1x1 cm para cubetas típicas de 3,5 ml) onde será imerso no fluido para deflexão do laser.

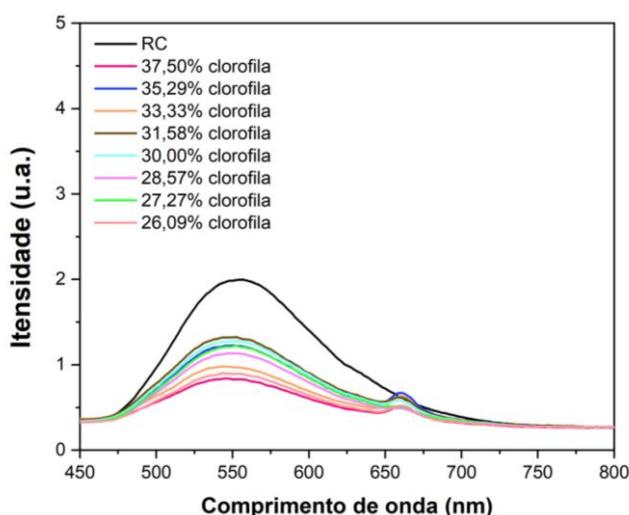
##### **4.5.1 Análise comparativa do desempenho das resinas ECO White e Clear de Alta Temperatura**

Com o intuito de avaliar posteriormente a eficiência da luminescência dos marcadores fotônicos dos compósitos híbridos impressos na forma de corpos de prova, inicialmente o comportamento da luminescência da clorofila foi estudada numa análise comparativa com as resinas Eco White (Figuras 76 e 77) e Clear de Alta Temperatura (Figuras 78 e 79) com clorofila incorporada em diferentes concentrações.

Os espectros de emissão, registrados sob excitação nos comprimentos de onda de 365 nm e 405 nm, permitiram investigar a resposta óptica de cada sistema, correlacionando a natureza da matriz com a intensidade, definição e resolução das

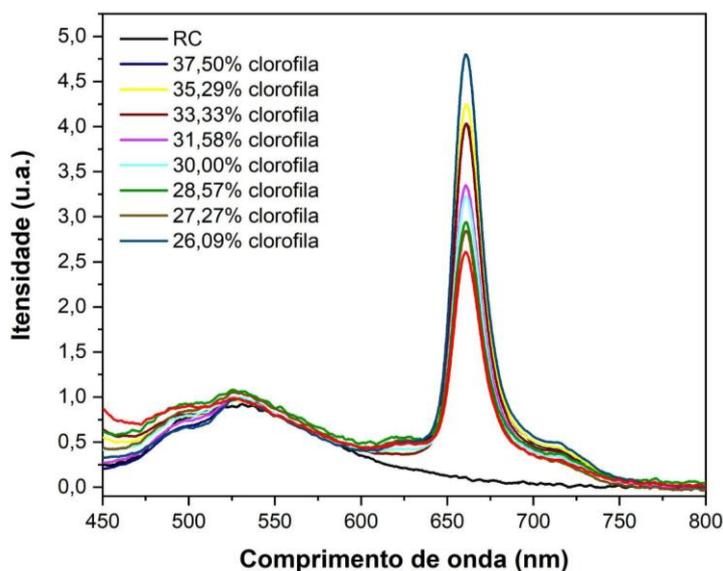
bandas características da clorofila. Essa comparação é particularmente relevante, tendo em vista a posterior incorporação de íons  $\text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Tb}^{3+}$ , cuja eficiência de emissão depende fortemente da matriz hospedeira, bem como da capacidade de promover transferência de energia eficiente entre o ligante sensibilizador (neste caso, a clorofila) e o centro emissor (lantânídeo). A escolha adequada da matriz é, portanto, um fator crítico para o desempenho fotônico do sistema.

Figura 76 - Espectros de emissão da resina Clear de alta temperatura contendo clorofila em diferentes concentrações, excitada a 365 nm



Fonte: Própria (2025).

Figura 77 - Espectros de emissão da resina Clear de alta temperatura contendo clorofila em diferentes concentrações, excitada a 405 nm

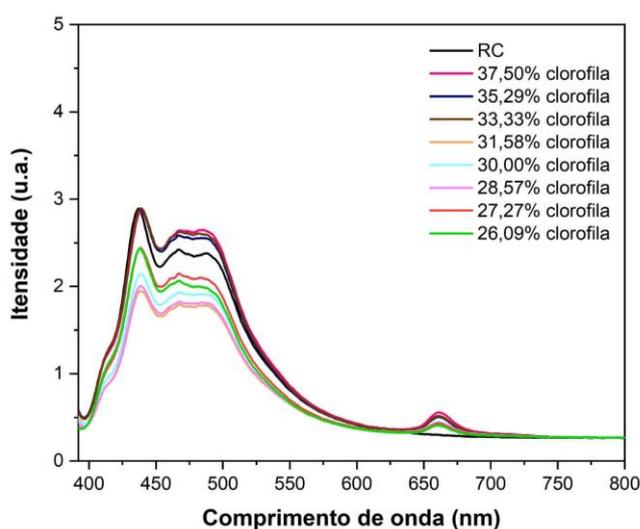


Fonte: Própria (2025).

Durante os testes com diferentes concentrações de clorofila na resina Clear de alta temperatura, ficou evidente que a luminescência da resina também é um fator importante na escolha do melhor comprimento de onda da excitação do compósito. A excitação 365 nm produziu luminescência da resina muito mais forte em relação à luminescência da clorofila, e a excitação a 405 nm, produziu em especial emissões mais intensas na faixa de 650 a 670 nm, onde se localiza a banda  $Q_y$  da clorofila. Esse comportamento também pode ser explicado pelo melhor alinhamento da excitação de 405 nm com os níveis de absorção eletrônica da clorofila, o que facilita tanto a absorção inicial quanto a possível transferência de energia para espécies luminescentes como o európio. Em contraste, sob excitação em 365 nm, a baixa intensidade da luminescência da clorofila em relação à luminescência da resina resultou no comprometimento da análise do sistema em concentrações mais baixas.

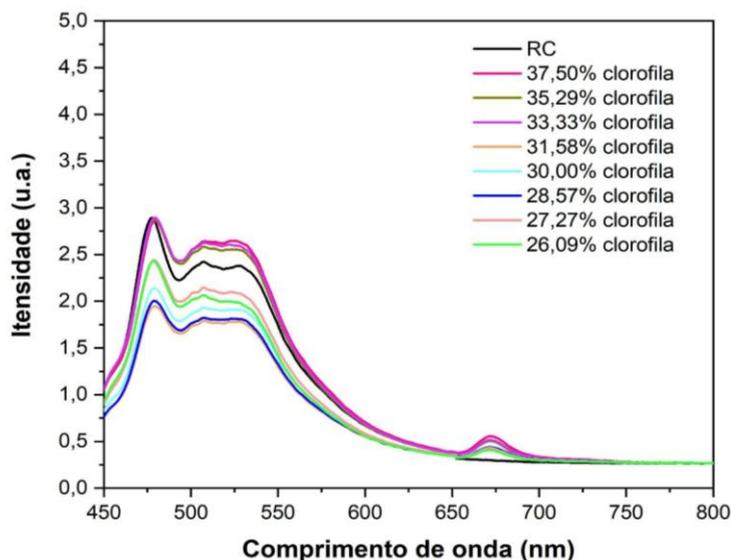
No compósito com a resina ECO White, a análise espectroscópica da clorofila incorporada em diferentes concentrações permitiu constatar que a excitação nos dois comprimentos de onda resulta em intensidades parecidas do sinal. No entanto, em comparação com a eficiência de emissão da clorofila excitada em 405 nm na resina Clear, a emissão na resina ECO White mostrou-se muito menos eficiente, indicando uma configuração desfavorável nos mecanismos de transferência de energia nessa matriz, provavelmente envolvendo bandas de absorção do óleo de soja que a compõe, ou também a participação de aditivos específicos desta resina.

Figura 78 - Espectros de emissão da resina ECO White contendo clorofila em diferentes concentrações, excitada a 365 nm



Fonte: Própria (2025).

Figura 79 - Espectros de emissão da resina ECO White contendo clorofila em diferentes concentrações, excitada a 405 nm



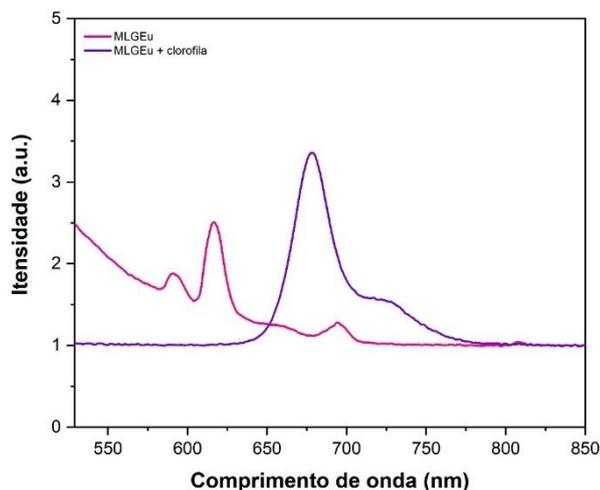
Fonte: Própria (2025).

Decorrente do exposto, pode-se inferir que a resina Clear de alta temperatura demonstrou desempenho superior em relação à Eco White, sendo, portanto, a matriz mais apropriada para a incorporação de clorofila e posterior incorporação do material grafítico esfoliado a ser rastreado, na forma de MLGs funcionalizados com os marcadores fotônicos. Os dados espectroscópicos revelaram maior intensidade de emissão sob excitação a 405 nm, associada à banda  $Q_y$  da clorofila (~670 nm), além de uma melhor definição dos perfis espectrais, condição fundamental para a investigação dos mecanismos de transferência de energia. Aliado a este comportamento está a alta transparência óptica da resina Clear, que permite uma excitação mais eficiente da clorofila. Ademais, a resina Clear apresenta maior estabilidade térmica e química, características relevantes para procedimentos que envolvem radiação UV, aquecimento ou exposição prolongada à luz, como ocorre nos testes fotofísicos e nas etapas de funcionalização. Esses atributos garantem maior reprodutibilidade e durabilidade dos sistemas preparados. Por fim, vale ressaltar que, ao ser incorporada na resina fotopolimerizada, a clorofila passa de um meio líquido para uma matriz sólida, alterando a interação eletrônica entre suas porfirinas e afetando sua absorção. Ainda assim, a preservação das bandas principais indica que o pigmento mantém sua integridade estrutural e funcional mesmo após o processo de cura da resina. Diante desses resultados, a Clear foi selecionada como matriz polimérica para os experimentos subsequentes.

#### 4.5.2 Análise do Marcador Fotônico no Compósito Híbrido

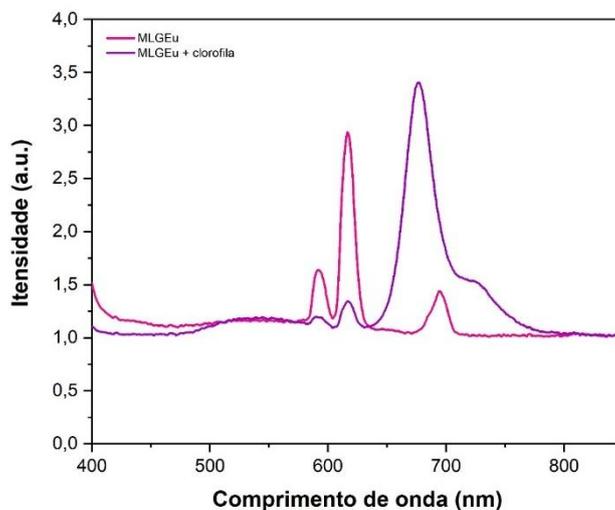
Os espectros de emissão do MLGEu, com marcador fotônico acoplado ao material grafítico esfoliado por mecanoquímica, são mostrados nas Figuras 80 e 81, sob excitação em 365 nm e 405 nm, respectivamente. Foram analisados com o objetivo de se avaliar a viabilidade do marcador fotônico, através do comportamento da sua luminescência na presença da clorofila da cultivar modelo, visando se rastrear o material grafítico nas cultivares, utilizando-se para o experimento, o compósito híbrido resina/clorofila/MLGEu, produzido no projeto para este fim (espectros em violeta), comparando-se com o marcador isolado (em cor rosa).

Figura 80 - Espectros de emissão do compósito, sob excitação em 365 nm



Fonte: Própria (2025).

Figura 81 - Espectros de emissão do compósito, sob excitação em 405 nm



Fonte: Própria (2025).

Diante dos espectros de emissão obtidos para o compósito com e sem clorofila contendo o material gráfitico (MLG) marcado com  $\text{Eu}^{3+}$  (Figuras 80 e 81), observou-se que apesar das transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  e principalmente  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (emissão vermelha do  $\text{Eu}^{3+}$ ) serem facilmente identificadas nas amostras sem clorofila (espectros em cor rosa), o material gráfitico marcado não pôde ser identificado no compósito excitado em 405 nm, e o sinal diminuiu fortemente na amostra com clorofila excitada em 355 nm.

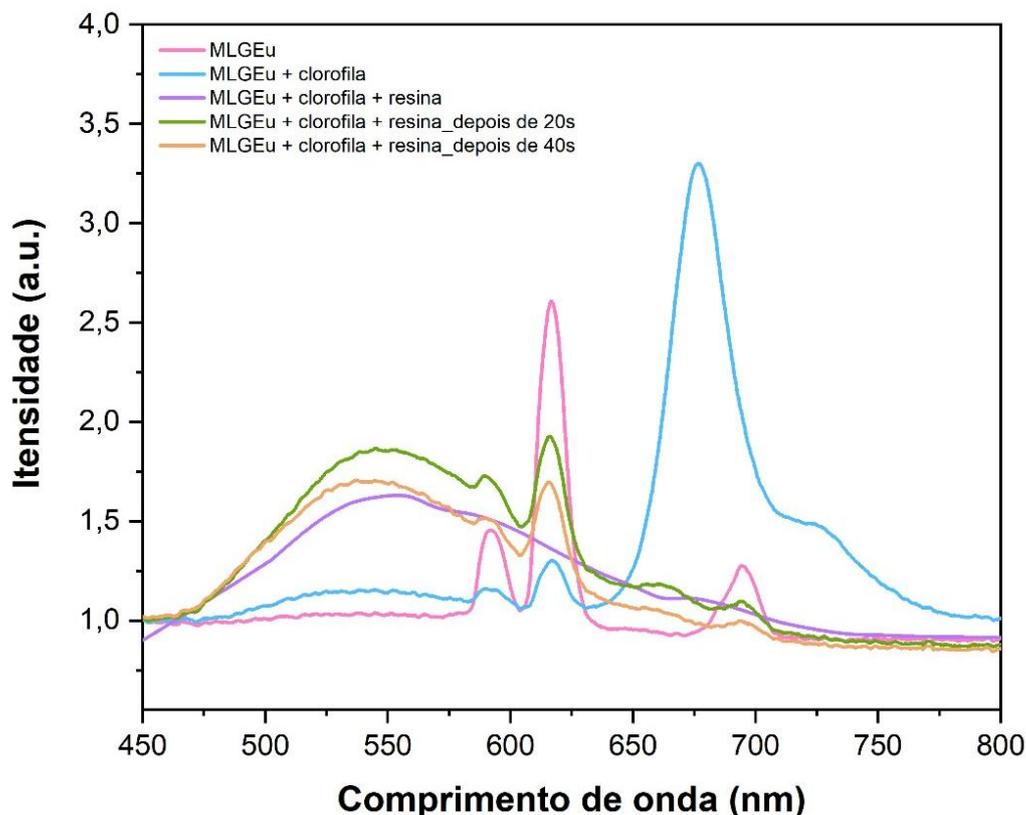
A excitação em 365 nm proporcionou maior intensidade de emissão das bandas características do európio, especialmente na região entre 610 e 700 nm. Esse comportamento sugere uma eficiência superior na transferência de energia e na ativação do íon  $\text{Eu}^{3+}$  nesse comprimento de onda. Em comparação, a excitação em 405 nm, resultou em menor intensidade das bandas de emissão do marcador, com sobreposição mais evidente da emissão da clorofila.

Portanto, optou-se por conduzir as análises subsequentes utilizando excitação em 365 nm, visando maximizar a resposta fotônica do MLGEu, mas, considerando que o objetivo do estudo é o desenvolvimento de um sistema de rastreamento do material gráfitico na cultivar, em que a clorofila está sempre presente, o rastreamento por marcação fotônica com o  $\text{Eu}^{3+}$  como marcador torna-se inviável, principalmente porque foi constatado que este marcador impactou negativamente a germinação da cultivar modelo sendo, portanto, inviável o aumento de sua concentração.

Por fim, foram registrados espectros de emissão em três configurações distintas de amostras (figura 82) sob excitação em 365 nm: clorofila isolada, clorofila incorporada à resina Clear e clorofila na resina Clear com MLGEu, composição em que os corpos de prova impressos formarão o corpo de prova.

Nesta figura, observa-se que o MLGEu isolado (linha rosa) apresenta as bandas de emissão características do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , com destaque para a transição mais intensa em torno em  $\sim 615$  nm, associada à transição eletrônica  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ . Com a adição da clorofila (linha azul), nota-se uma diminuição na intensidade dos sinais do európio, sugerindo um possível processo de supressão da emissão ou competição por energia de excitação que inviabilizaria o uso desse sistema para rastreamento de material gráfitico nas cultivares.

Figura 82 – Espectros de emissão sob excitação em 365 nm



Fonte: Própria (2025).

O espectro do copo de prova do compósito híbrido polimérico completo (linha roxa) evidencia a inviabilidade do sistema de rastreamento proposto. Além disso, constatou-se que as amostras analisadas depois fotopolimerizadas mostram uma diminuição ainda maior na emissão do MLGEu, efeito que pode estar associado à formação de uma matriz mais densa e alteração da vizinhança eletrônica do íon emissor, interferindo na eficiência das transições radiativas.

Além do MLGEu, material gráfitico esfoliado acoplado ao marcador fotônico de európio, preparou-se um segundo material gráfitico substituindo o  $\text{Eu}^{3+}$  pelo íon térbio ( $\text{Tb}^{3+}$ ), o MLGTb, cuja análise espectroscópica foi inviabilizada pela posição relativa de suas linhas de emissão em relação à banda do polímero. Fez-se também ensaios comparativos com o MLG esfoliado sob pressão de  $\text{N}_2$ , não se percebendo alterações sistemáticas.

Desta forma, propôs-se uma Prova de Conceito (PoC) para avaliação da viabilidade do uso da Espectroscopia de Deflexão Fototérmica (PDS) como alternativa inovadora na proposta de rastreamento de material gráfitico em cultivares.

#### 4.6 PoC: PDS COMO NOVO PROCESSO DE DETECÇÃO DE MATERIAL GRAFÍTICO EM CULTIVAR

Como na presença da clorofila da cultivar modelo o rastreamento do material grafítico funcionalizado com o marcador fotônico não apresentou resultados satisfatórios, propôs-se aqui uma Prova de Conceito (PoC) para se avaliar a viabilidade do uso da Espectroscopia de Deflexão Fototérmica na análise dos corpos de prova impressos em 3D com o compósito híbrido, aqui projetado para este fim.

Assim, a PoC inclui os seguintes produtos e processos:

- Compósito híbrido preparado com três fases:
  - Polimérica - Matriz fotopolimerizável para impressão 3D em impressora MSLA;
  - Orgânica - Clorofila extraída da cultivar modelo representando a parte opticamente ativa da planta onde o material grafítico deve ser monitorado;
  - Grafítica - Material a ser monitorado, constituído de MLG obtido por esfoliação mecanoquímica, sob atmosfera de N<sub>2</sub> ou ambiente e com marcador fotônico acoplado (Eu<sup>3+</sup> ou Tb<sup>3+</sup>) ou não.
- Corpo de prova impresso em 3D por tecnologia de estereolitografia por máscara digital (MSLA), com as seguintes características:
  - Constituído do compósito híbrido preparado para a PoC;
  - Impresso em MSLA na forma de discos finos (~500 µm) projetados em arquivo STL para impressão na minicuba para uso de volume reduzido do compósito híbrido produzido, com resolução que garanta uma superfície perfeitamente plana e lisa, compatível com a técnica de PDS em que a um laser-sonda deve tangenciar a superfície do corpo de prova a uma distância < 100 µm, paralelo à superfície;
  - Com dimensões compatíveis a de uma cubeta de 3,5 mL (base de 1x1 cm), que deve conter o fluido em que o laser-sonda deverá atravessar tangenciando sua superfície.
- Acetonitrila, selecionado como fluido para imersão da amostra com alta dependência  $dn/dT$ , em substituição ao CCl<sub>4</sub> anteriormente utilizado, que apresenta  $dn/dT = -0,6 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , mas é muito nocivo. O diâmetro do feixe do Laser-sonda deve ser menor que o gradiente de temperatura  $dT/dx$  no líquido.

- Espectrômetro PDS RECONVEXO II (LandFoton/DQF/UFPE) utilizando uma amostra de silício cristalino como padrão e lâmpada de Xe pulsada, acoplada a monocromador com controle eletrônico de velocidade de varredura, para detecção síncrona por um amplificador sensível à fase (Lock-in) para registro do espectro PDS ou um led pulsado tipo LED Grow, com bandas sintonizadas no espectro de absorção da clorofila, como mostrado na Fig.75.

Como resultado da PoC, pretende-se saber se a técnica de PDS é viável para o mapeamento de material gráfitico na presença da clorofila de cultivares, já que se trata de técnica ultrasensível se comparada com as técnicas comumente utilizadas, como reflectância e transmitância, com limite de absorção mínima de  $10^{-2}$  em contraste com  $10^{-5}$  na PDS.

Além da baixa sensibilidade constatada para detecção do marcador fotônico, mesmo nos corpos de prova em que a concentração do material gráfitico marcado pode ser maior do que o que será encontrado nas cultivares, há também o problema observado na germinação das sementes, em que os marcadores se mostraram fitotóxicos. Assim, espera-se que a PoC, utilizando os corpos de prova impressos, resulte em resposta positiva para o uso da PDS na detecção de traços de material gráfitico em cultivares.

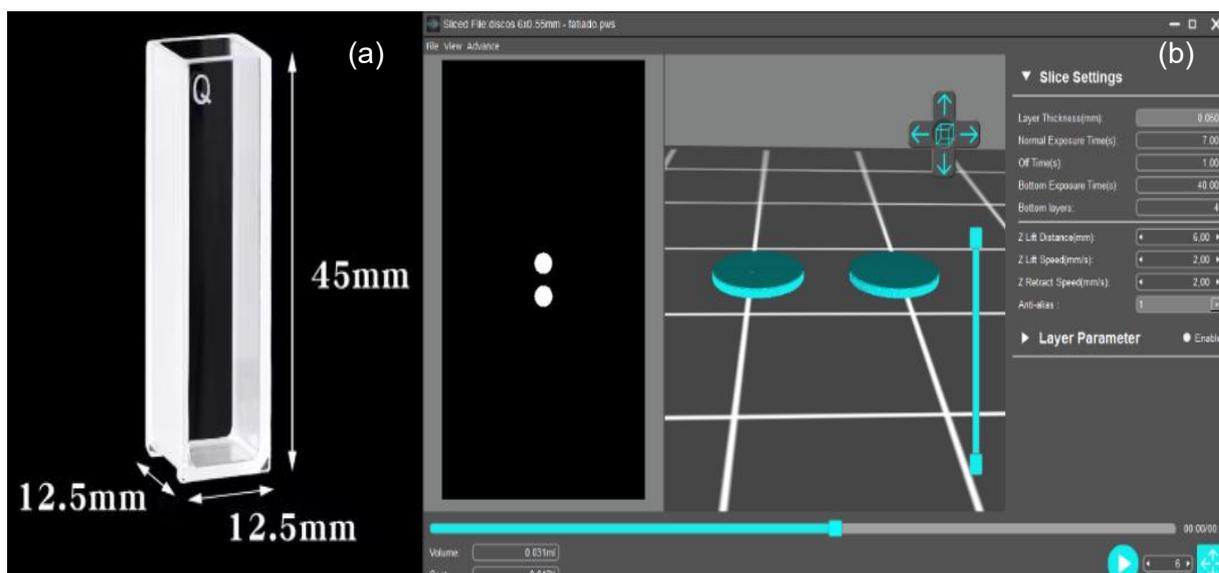
O corpo de prova impresso representa a cultivar através de sua parte opticamente ativa, a clorofila, num formato compatível com a PDS, em que o laser utilizado como sonda deve passar tangente à superfície da amostra, a uma distância  $L < 100 \mu\text{m}$ .

#### 4.6.1 Compósito híbrido: impressão 3D dos corpos de prova

Corpos de prova foram impressos com compósito híbrido preparado com três fases (polimérica, orgânica e grafítica), na forma de discos com dimensões compatíveis para inserção em cubetas de caminho ótico de 1 cm (interno), impressos por MSLA para garantir uma superfície plana e lisa, que permita um laser-sonda tangenciar a amostra a uma distância menor que 100  $\mu\text{m}$ .

A figura 83 mostra o modelo de cubeta utilizada (a), de 3,5 mL e base quadrada de 12.5 cm (externo), e o modelo de estereolitografia dos discos no programa de fatiamento (mostrados em verde), mostrando uma das fatias à esquerda (dois discos brancos em fundo preto). Os parâmetros do compósito híbrido fotopolimerizável foram inseridos com base na fase polimérica (3DLAB Clear/Alta Temperatura).

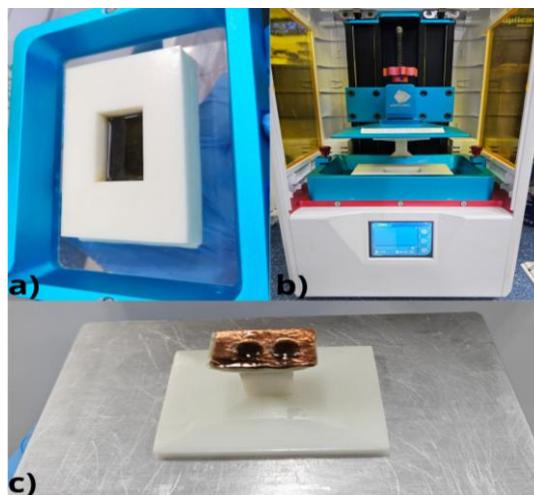
Figura 83 – Cubeta de 3,5 mL: caminho ótico de 1 cm (a) e corpos de prova: imagem do arquivo STL para fatiamento e impressão 3D por MSLA (b)



Fonte: Própria (2025).

Para as impressões dos corpos de prova utilizou-se cerca de 10 mL do compósito híbrido fotopolimerizável, em minicuba para impressão em miniplataforma projetadas no laboratório (Lima, 2025; Vieira, 2025). A Figura 84 mostra a minicuba, impressa na própria impressora para reduzir o volume necessário de resina, de 500 mL para 10 mL (Figura 84 a). A impressora MSLA Photon S (Anycubic) com a minicuba e miniplataforma montada é mostrada na Figura 84 (b), e dois corpos de prova impressos com o compósito híbrido são mostrados sobre a miniplataforma de resina impressa sobre a plataforma original, de alumínio, na Figura 84 (c),

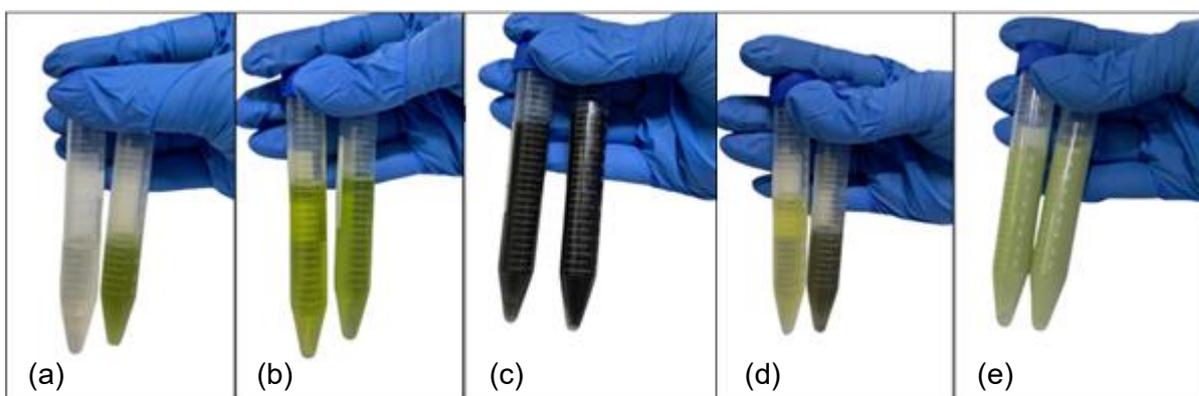
Figura 84 – Minicuba impressa fixada dentro da cuba (a), impressora Photon S com minicuba/miniplatforma (b) e corpos de prova impresso com compósito híbrido sobre miniplatforma impressa por sua vez sobre a plataforma de alumínio em que aparece fixada (c)



Fonte: Própria (2025).

A formulação padrão do compósito híbrido projetado como resina para impressão MSLA (Figura 85) consistiu em 7 mL de resina Clear de alta temperatura, 3 mL de extrato de clorofila, obtido por extração etanólica de folhas da cultivar modelo e 1 mL de solução etanólica contendo o material gráfitico esfoliado sob pressão de  $N_2$ , na forma de MLG funcionalizado, ligado ou não a marcador fotônico. Para cada 10 mL de resina modificada, calculou-se a necessidade de ~6 mg de grafite esfoliado.

Figura 85 – Componentes para preparação do compósito híbrido usado como resina para impressão MSLA após homogeneização dos componentes: resina *Clear pura* (a) e com extrato de clorofila da cultivar modelo (b), MLG disperso em etanol (c) e com a resina(d) e compósito homogeneizado (e)



Fonte: Própria (2025).

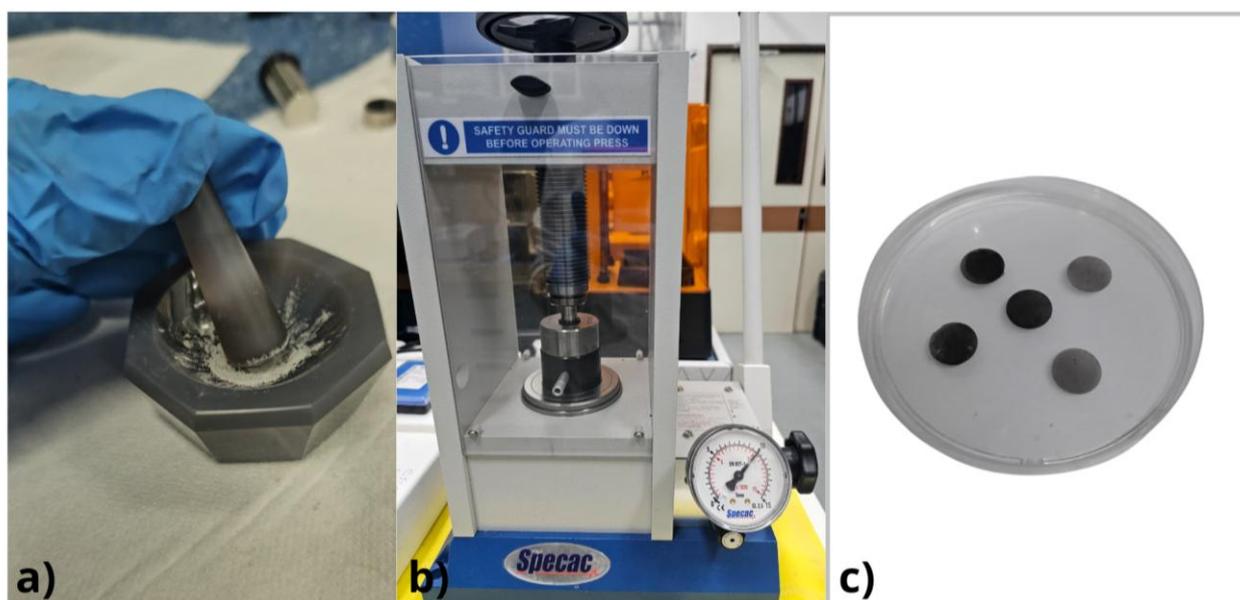
Essas resina foi homogeneizada com auxílio de ultrassom, e carregadas na minicuba da impressora MSLA para a produção dos discos, usados como corpos de prova na PoC.

#### 4.6.2 Discos prensados

Alguns discos foram preparados com o material gráfitico em prensa hidráulica, mas por não ser possível uso de KBr como matriz para facilitar o pastilhamento, como se faz para a espectroscopia infravermelho (por ser inerte nesta região), os discos obtidos apresentaram grande fragilidade. Mesmo diante disto, foram utilizados puros como potencial referência do sinal do material gráfitico.

A Figura 86 mostra o pré-tratamento do material gráfitico para facilitar a prensagem (a), a prensa hidráulica (b) e os discos prensados (c).

Figura 86 – Preparação dos discos de material gráfitico em prensa hidráulica



Fonte: Própria (2025).

Para cada pastilha, 70 mg do material gráfitico foi macerado por 2 minutos e submetido à prensa hidráulica sob carga de carga de 10 toneladas (~ 5 kbar de pressão para a área do pistão) por 2 minutos, obtendo-se discos compactos, homogêneos, mas muito frágeis para manipulação.

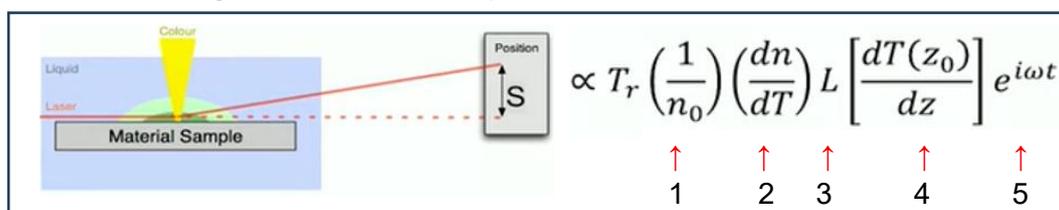
### 4.6.3 Análises por PDS

Para a PoC proposta, utilizamos o espectrômetro de deflexão fototérmica RECONVEXO II recentemente inaugurado<sup>4</sup> no laboratório do grupo de pesquisa (LandFoton/DQF/UFPE), para avaliação inicial da viabilidade de uso como técnica inovadora para a identificação de material gráfitico em cultivares.

As medidas foram realizadas na faixa espectral de 330 a 900 nm com monocromador controlado por motor de passo acoplado a uma lâmpada de arco de Xenônio pulsada, com fluxo luminoso nominal total de 5000 lm (LX 300, potência de 300 W) e fonte Cermax PS300-1 com trigger por gerador de pulso PWM ZK-PP1K (1 Hz a 150 kHz) ou LED laser Grow com fluxo luminoso nominal de 200 lm nos dois picos de absorção da Clorofila-A controlado gerador de pulso PWM XK-PP2K (1 Hz a 150 kHz). Utilizou-se um laser de He-Ne como sonda, alinhado a um detector optoeletrônico quadrante de matriz de fotodiodos (PDA5927), em que se utilizou dois dos quatro quadrantes para detecção da deflexão vertical do laser, após passagem tangenciando a superfície da amostra, dentro de cubeta imersa em líquido de alto  $n$ .

A Figura 87 mostra os principais parâmetros que influenciam o sinal da PDS medido pela deflexão vertical  $S$  nessa geometria, quando a absorção da radiação de excitação (em amarelo) resulta na formação da lente térmica (em verde) e formação de gradiente de índice de refração ( $n$ ), sendo  $n_0$  o índice de refração à temperatura ambiente (1) do líquido em que a amostra está imersa (em azul) – no caso deste trabalho, a acetonitrila. O parâmetro extrínseco à amostra mais importante está relacionado com este líquido de imersão, que deve apresentar grande  $dn/dT$  (2), com gradiente de  $n$  no sentido oposto ao da temperatura, resultando na deflexão fototérmica  $S$  proporcional a este gradiente. Depende também da distância entre a amostra e o laser sonda (3), variação da temperatura no eixo  $z$  (4), bem como da frequência de modulação da excitação (5).

Figura 87 – Parâmetros que resultam na deflexão fototérmica  $S$



Fonte: Própria (2025).

<sup>4</sup> <https://www.instagram.com/p/DMteBCPu4on/?igsh=aDZucTV4enQ3ejN3>

#### 4.6.4 Análise do meio líquido

As amostras foram colocadas em uma cubeta de vidro ou quartzo com cerca de 1,5 mL de um líquido de imersão, que deve apresentar grande  $dn/dT$ , conforme mostrado na Figura 87, para uma melhor eficiência na formação da lente térmica (em verde na figura). Isto resulta numa deflexão mais acentuada do laser-sonda quando a amostra absorver a radiação de excitação (em amarelo, na mesma figura).

Nos primeiros trabalhos com esta técnica, o tetracloreto de carbono ( $CCl_4$ ) foi o líquido mais utilizado (Boccaro; Fournier; Baroz, 1980; Santa-Cruz; Malta; de Sá, 1984), mas deixou de ser utilizado devido à alta toxicidade.

Para esta PoC, foram testados quatro líquidos como potenciais substituintes do  $CCl_4$ : tetracloroetileno, isooctano, acetonitrila e óleo de imersão de microscopia ótica, este, pelo alto índice de refração ajustado para ser próximo do vidro (tipicamente  $\approx 1,51$ ). As Tabelas 12 e 13 listam os valores de seus índices de refração ( $n$ ) e coeficientes termo-ópticos  $dn/dT$ , parâmetro importante na escolha, conforme mostrado na Figura 87.

Tabela 12 - Índices de refração a 22 °C,  $\lambda \approx 589$  nm

Substância	Índice de refração (n)
Óleo de imersão (microscopia óptica)	$\approx 1,515 - 1,518$ <sup>1</sup>
Tetracloroetileno ( $C_2Cl_4$ )	1,5050 <sup>2</sup>
Tetracloreto de carbono ( $CCl_4$ )	1,4600 <sup>2</sup>
Isooctano (2,2,4-trimetilpentano)	1,3910 <sup>2</sup>
Acetonitrila ( $CH_3CN$ )	1,3440 <sup>2</sup>

Fonte: Própria (2025), com base em Zeiss Microscopy (2023)<sup>1</sup> e Rumble (2022)<sup>2</sup>.

Tabela 13 - Coeficientes termo-ópticos  $dn/dT$  ( $\approx 22$  °C,  $\lambda \approx 546-589$  nm)

Substância	$dn/dT$ (°C <sup>-1</sup> )
Óleo de imersão (microscopia óptica)	$\approx -(3,7 \text{ a } -4,2) \times 10^{-4} / ^\circ C$ <sup>1</sup>
Tetracloroetileno ( $C_2Cl_4$ )	$\approx -(4,5 \text{ a } 5,5) \times 10^{-4} / ^\circ C$ <sup>2</sup>
Tetracloreto de carbono ( $CCl_4$ )	$\approx -4,0 \times 10^{-4} / ^\circ C$ <sup>2</sup>
Isooctano (2,2,4-trimetilpentano)	$\approx -(3,8 \text{ a } 4,3) \times 10^{-4} / ^\circ C$ <sup>2</sup>
Acetonitrila ( $CH_3CN$ )	$\approx -(3,3 \text{ a } 3,8) \times 10^{-4} / ^\circ C$ <sup>2</sup>

Fonte: Própria (2025), com base em Cargille Labs (2025)<sup>1</sup>, Moutzouris *et al.* (2014)<sup>2</sup>.

Após seleção prévia pelos valores nominais de referência apresentados na Tabela 12, a faixa dos índices de refração foram confirmados através de refratômetro tipo Abbe para os líquidos utilizados.

Apesar de quanto maior for o valor de  $dn/dT$  para esses líquidos, mais sensível seria a medida de deflexão fototérmica, a compatibilidade do líquido com a amostra é o fator mais importante a ser considerado. Diante disto, cada líquido foi adicionado em um tubo tipo penicilina juntamente com um disco de resina pura (Clear de alta temperatura) para testes de compatibilidade e resistência a ataque químico (Figura 88), com as amostras imersas por tempo controlado.

Figura 88 - Amostras para análise do meio líquido



Fonte: Própria (2025).

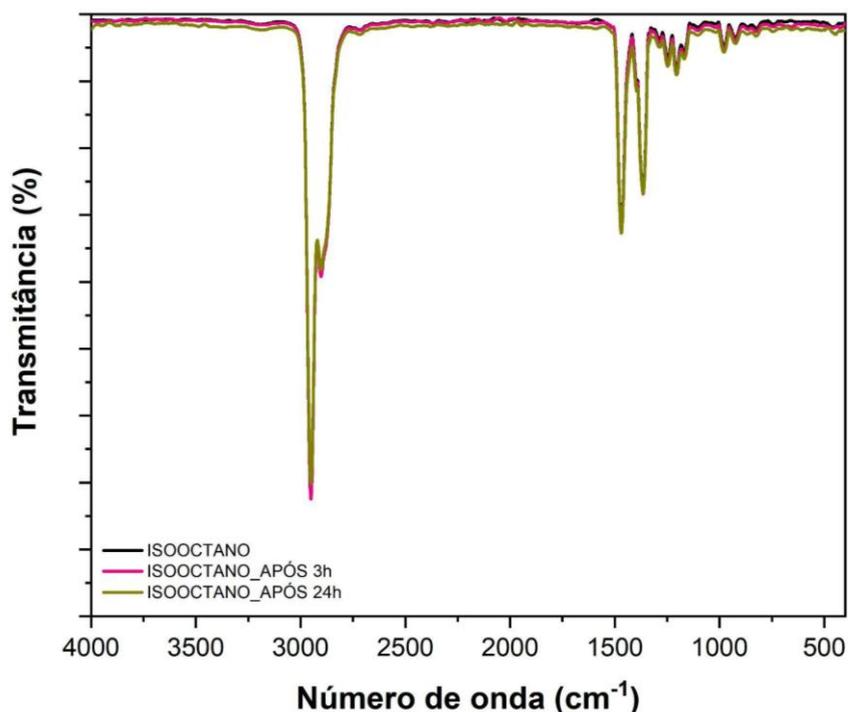
A fim de selecionar o meio líquido mais compatível dentre os de maiores valores de  $dn/dT$ , foram realizadas análises comparadas de FTIR dos discos de resina em contato com os respectivos líquidos antes do contato e após 3 horas e 24 horas de imersão. Essa avaliação teve como foco identificar possíveis interações com ataques químicos que levassem a alterações estruturais nos materiais envolvidos, permitindo determinar a estabilidade da resina frente a cada líquido, através de eventual sinal de dissolução, mesmo que precoce.

Através dos espectros de FTIR apresentados da Figura 89 à Figura 92, pode-se observar que, dentro do intervalo de 24 h de imersão da amostra, bem maior que o tempo típico de aquisição de um espectro PDS, não houve alteração significativa em detectável em nenhum dos líquidos testados.

O isooctano (Figura 89) apresentou espectros praticamente inalterados após 3 h e 24 h de imersão o disco de resina, indicando boa estabilidade química e baixa interação com o material. Isso sugere que ela não ataca ou afeta significativamente a estrutura da resina, sendo compatível com a amostra imersa neste líquido durante a

espectroscopia PDS. Apresentou alta transparência no infravermelho e baixa absorção óptica, características importantes para sua aplicação em deflexão fototérmica, no entanto, sua volatilidade maior do que a da acetonitrila é um ponto negativo para sua escolha como líquido ideal para a PoC, uma vez que para a excitação vertical, a cubeta permanece aberta durante as medidas de PDS.

Figura 89 - Espectro de infravermelho do isooctano

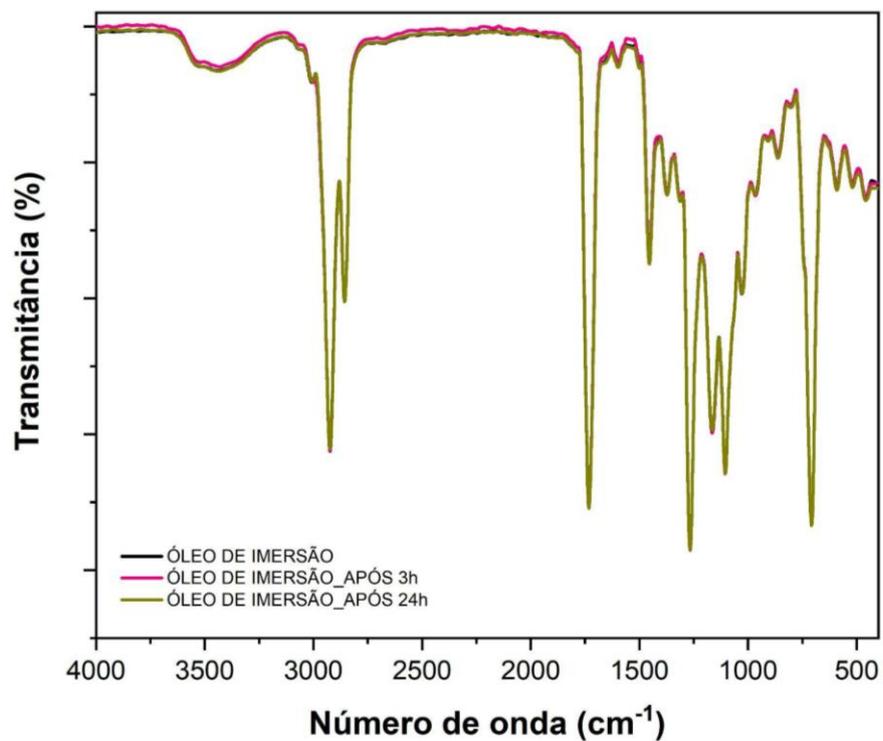


Fonte: Própria (2025).

Da mesma forma, o óleo de imersão também mostrou boa estabilidade ao longo do tempo em contato com a amostra, com espectros FTIR muito semelhantes entre as medições (Figura 90). Entretanto, sua alta viscosidade, alto valor de  $n_0$  e menor compatibilidade óptica com o sistema de excitação devido a uma cor levemente amarelada devido a uma absorção na região visível do espectro, podem limitar sua aplicabilidade nas medidas de PDS.

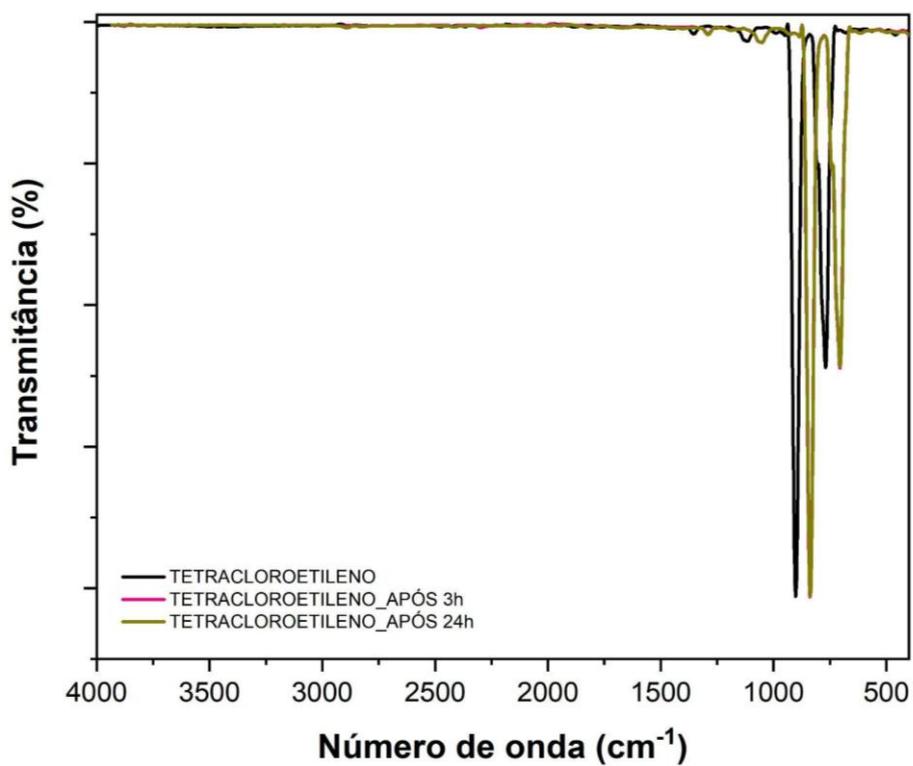
Assim, na figura 91 pode-se observar que o tetracloretileno, também manteve seus espectros praticamente inalterados após 3 h e 24 h, demonstrando estabilidade química. Entretanto, apesar de apresentar o maior valor de  $dn/dT$  dentre os líquidos testados, não foi o escolhido como ideal para a PoC, devido ao seu alto índice de refração inicial ( $n_0$ ), próxima ao óleo de imersão.

Figura 90 - Espectros de infravermelho do óleo de imersão



Fonte: Própria (2025).

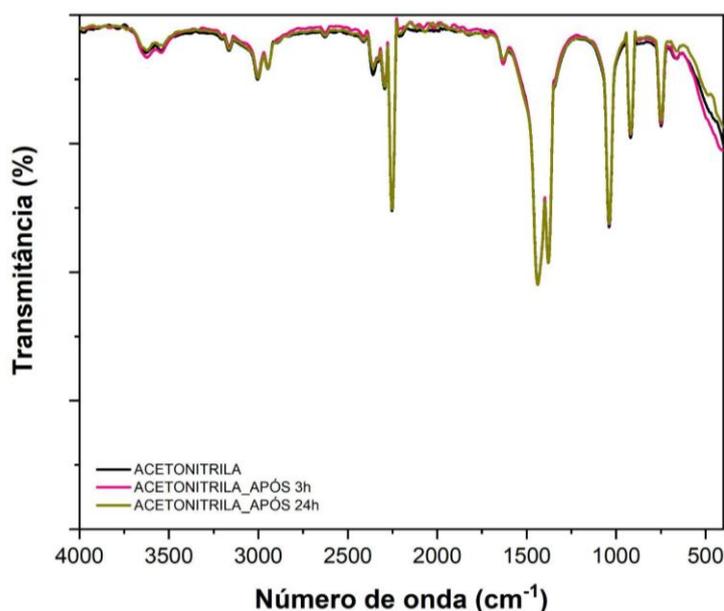
Figura 91 - Espectros de infravermelho do tetracloroetileno



Fonte: Própria (2025).

Finalmente, a acetonitrila, que também apresentou espectros praticamente inalterados após 3 h e 24 h de imersão o disco de resina (Figura 92), indicando boa estabilidade química, apesar do valor de  $dn/dT$  mais baixo que os outros líquidos, teve a vantagem de ser menos volátil, ter menor viscosidade, boa transparência na região visível e ter menor índice de refração inicial ( $n_0$ ) dentre os demais líquidos, apresentando melhor compatibilidade óptica.

Figura 92 - Espectros de infravermelho da acetonitrila



Fonte: Própria (2025).

Nenhum dos líquidos avaliados provocou alteração detectável nos discos de resina analisados no período de até 24 horas de imersão, tempo compatível com medidas PDS, mas, para definir qual seria o mais adequado para as análises fototérmicas da PoC, além da compatibilidade química, considerou-se também fatores como viscosidade, volatilidade, transparência e como o solvente se comporta no sistema usado. Embora o óleo de imersão e o tetracloretileno fossem estáveis, acabaram sendo descartados por serem muito viscosos e por poderem interferir nas medições devido ao alto índice de refração. O isoctano, apesar de promissor por ter boa transparência na faixa espectral de interesse, sua alta volatilidade e menor estabilidade limitaram seu uso.

Assim, a acetonitrila se destacou o líquido ideal dentre os analisados: estável, com baixa volatilidade e menor valor de  $n_0$ . Assim, a acetonitrila foi escolhida como líquido de imersão para as análises subsequentes na PoC proposta.

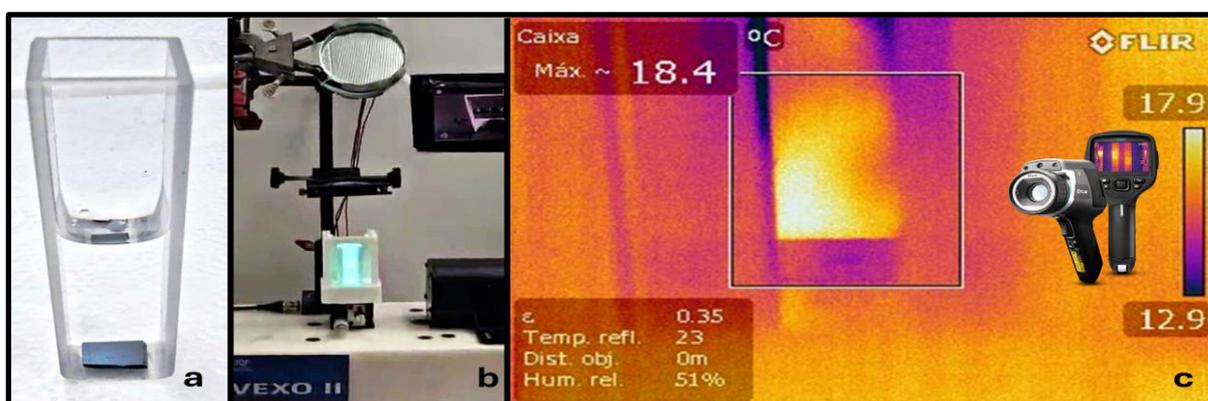
#### 4.6.5 Análise de wafer de silício puro monocristalino como referência para PDS

Na ausência de padrões para PSD, preparou-se uma amostra quadrada de dimensões compatíveis com o fundo da cubeta de vidro ou quartzo para imersão em acetona (Figura 93 a), a partir do corte de um *wafer* de silício puro monocristalino de 20 cm de diâmetro e 725  $\mu\text{m}$  de espessura, proveniente do Instituto Fraunhofer ENAS (Chemnitz, Alemanha). Esses wafers são utilizadas na fabricação de dispositivos semicondutores, por isso são de material ultrapuro e monocristalino, e são produzidos a partir do fatiamento de lingotes cilíndricos puxando-se um cristalmente de um molde fundido, de acordo com o processo Czochralski de crescimento de cristais (Tomaszewski; Cahn, 2004).

A Figura 93 (b) mostra a cubeta/amostra na plataforma de ajuste micrométrico, irradiada verticalmente pela fonte de Xe (monocromador em  $\approx 510 \text{ nm}$ ). Sob essa irradiação, uma imagem térmica da placa Si foi registrada (Figura 93 c) através de câmera termográfica FLIR E60<sup>5</sup> (320x240 pixels), com correção radiométrica de emissividade da superfície do Si cristalino polida estimada em 0,35 (Sopori *et al.*, 1999; Green, 2008), uma baixa emissividade (varia de zero, para refletor perfeito no infravermelho térmico a 1, para um hipotético corpo negro).

A imagem termográfica apresenta padrão térmico que evidencia o gradiente de temperatura vertical na direção da amostra, que resulta em gradiente de  $n$  em sentido oposto, provocando deflexão fototérmica vertical do feixe de laser-sonda que tangencia a superfície da amostra. O padrão mais claro (maior temperatura) à esquerda da base pode estar associado ao deslocamento da amostra ou do feixe de excitação da lâmpada de Xe para a esquerda durante o registro.

Figura 93 - Si monocristalino: (a) na cubeta, imerso em acetona; (b) irradiado verticalmente na plataforma micrométrica; (c) Imagem térmica da amostra irradiada em 500 nm (em acetona)



Fonte: Própria (2025).

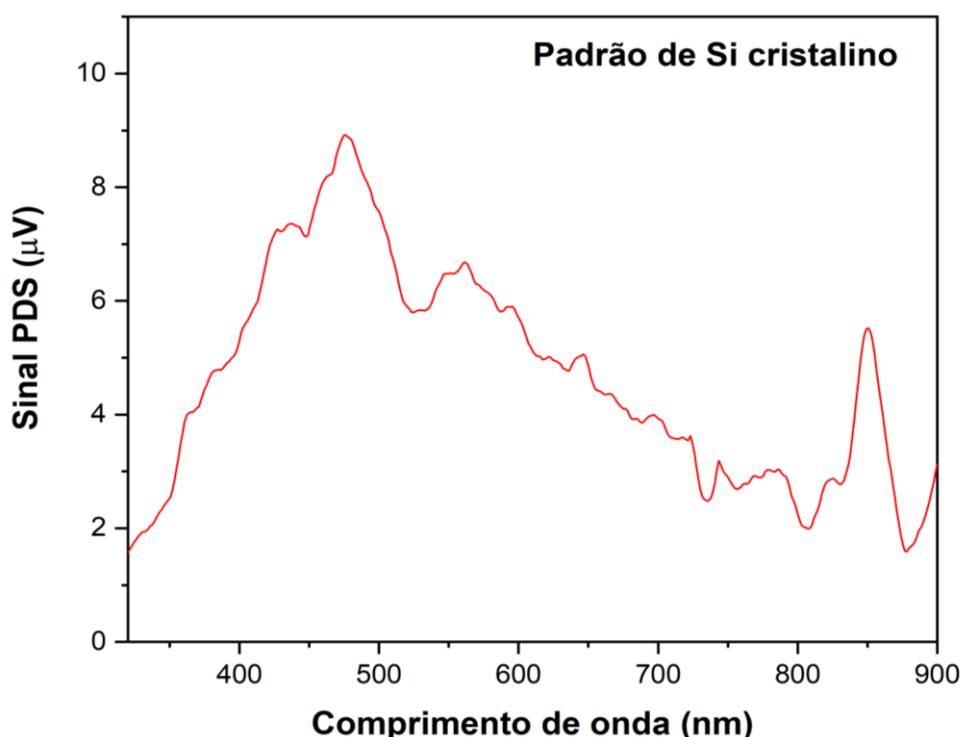
<sup>5</sup> Em colaboração com o termografista Diego José Araújo Viégas (POLI-UPE).

O padrão térmico exibido na imagem da Figura 93 c é coerente com o funcionamento do PDS, revelando a absorção localizada na placa de Si sob irradiação na vertical em 510 nm. O silício cristalino absorve a radiação em 500 nm (transições acima do gap indireto de 1,12 eV  $\approx$  1100 nm), gerando aquecimento localizado e dissipação do calor na acetonitrila, criando um gradiente de temperatura visível pela variação cromática na imagem, e produzindo o gradiente de índice de refração  $dn/dT$  necessário para a deflexão do feixe do laser-sonda (à direita da cubeta na figura 93 b).

Para registro do espectro PDS da referência de Si cristalino, a fonte de Xenônio foi modulada numa frequência de pulsação de 10 Hz, permitindo detecção síncrona por um amplificador *Lock-in*, da diferença entre os sinais dos dois sensores verticais do detector quadrante. Assim, a detecção da deflexão do laser-sonda, pulsada na mesma frequência de pulsação da lâmpada de Xe, é registrada durante a varredura do espectro, de 320 a 900 nm, com um motor de passo no monocromador girando numa taxa de 0,48 nm/s.

A Figura 94 mostra o espectro de deflexão fototérmica (PDS) medido para a placa de silício monocristalino, registrado nessas condições.

Figura 94 – Espectro de Deflexão Fototérmica de placa de Si monocristalino em acetonitrila, com fonte de Xe de 5000 lm pulsada a 10 Hz



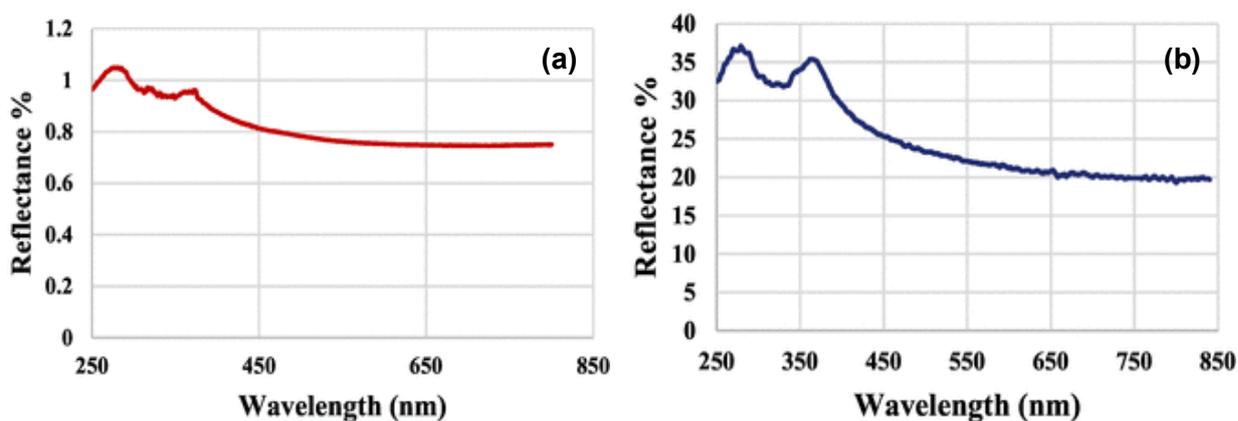
Fonte: Própria (2025).

Observa-se a banda associada a transições diretas críticas na estrutura de bandas do Si cristalino, e um pico em torno de 850 nm, atribuído a transições indiretas assistidas por fônon, que geralmente aparecem de forma mais evidente em técnicas ultrasensíveis como PDS, sendo um marcador típico do início da absorção indireta (*onset*) para o Si (Green, 2008; Klingshirn, 2007).

O registro deste espectro mostra a eficácia do espectrômetro de deflexão fototérmica desenvolvido, registrado sob excitação de fonte de Xenônio pulsada para detecção síncrona da oscilação da deflexão do laser-sonda, sincronizado com a modulação da fonte de excitação. O amplificador Lock-in sensível à fase permite ajustar a defasagem do sinal, provocada pelo tempo de propagação da lente térmica formada na acetonitrila, indiretamente modulada pela pulsação da excitação, observando-se assim o coeficiente de absorção do material em função da energia dos fótons.

A Figura 95 mostra o espectro de reflectância do silício cristalino, obtido a partir de wafer recém cortado (a) e polido (b), segundo Hashmi *et al.* (2018). Pode-se observar através do espectro, o aumento da reflectância do wafer polido.

Figura 95 – Espectro de reflectância de wafer de Si recém cortado (a) e polido (b)



Fonte: Hashmi *et al.* (2018).

Apesar de ainda não se ter um espectro PDS contínuo de padrão de silício monocristalino que permitisse o cálculo da função do espectrômetro para medidas absolutas, em que o espectro da lâmpada de excitação e demais fatores intrínsecos ao equipamento sejam corrigidos, pretende-se fazer o cálculo durante este primeiro semestre de funcionamento do equipamento RECONVEXO II, recém-construído, usando este espectro do Si monocristalino (Figura 94) como referência.

#### 4.6.6 Espectroscopia de Deflexão Fototérmica dos corpos de prova impressos com o compósito fotopolimerizável projetado para a PoC

Enquanto a espectroscopia de reflectância óptica se limita a estudos de propriedades ópticas superficiais pela medida da luz refletida, pouco sensível à absorções fracas e limitadas a uma profundidade submicrométrica, a espectroscopia de deflexão fototérmica é uma técnica muito mais sensível, detectando processos não radiativos que resultam em dissipação de calor e incluindo informações de defeitos e absorções sub-gap (bandas de impureza, níveis intermediários), conforme atribuído o sinal em torno de 850 nm na amostra medida (Figura 94). Além disso, atinge uma profundidade de sondagem bem maior, podendo chegar à ordem do milímetro, o que faz ser considerada uma técnica de caracterização volumétrica, dependendo do coeficiente de absorção.

A tabela 14 traz uma comparação mais detalhada entre as técnicas de Espectroscopia de Reflectância Óptica e Espectroscopia de Deflexão Fototérmica (PDS).

Tabela 14 - Comparação entre Espectroscopia de Reflectância Óptica e Espectroscopia de Deflexão Fototérmica (PDS)

Aspecto	Reflectância Óptica	Deflexão Fototérmica (PDS)
Princípio	Mede a luz refletida pela superfície em função do comprimento de onda.	Detecta a deflexão de um feixe-sonda causada pelo gradiente térmico gerado pela absorção da amostra.
Sensibilidade	Boa para transições fortes (diretas). Pouco sensível a absorções fracas.	<b>Altíssima sensibilidade</b> , detecta absorções muito fracas ( $10^{-5}$ - $10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ).
Profundidade de sondagem	Superficial (dezenas a centenas de nm, conforme penetração óptica).	<b>Volumétrica</b> ( $\mu\text{m}$ a mm, dependendo do coeficiente de absorção).
Informações obtidas	Constantes ópticas ( $n$ e $k$ ), band gaps diretos, pontos críticos da estrutura de bandas, propriedades superficiais.	<b>Processos não radiativos</b> , band gap indireto, absorções sub-gap (defeitos, <b>impurezas</b> ).
Limitações	Não detecta facilmente absorções fracas ou indiretas.	Não fornece diretamente $n$ e $k$ , mas sim coeficiente de absorção.
Aplicabilidade	Estudos de óptica superficial, caracterização de interfaces, filmes finos.	Detecção de defeitos, análise de borda de absorção, <b>investigação de processos sutis no volume do material</b> .

Fonte: Própria (2025), a partir de Palik (1985) e Jackson *et al.* (1981).

Para se fazer uma avaliação conceitual preliminar da viabilidade do uso da Espectroscopia de Deflexão Fototérmica como técnica inovadora para análises da incorporação do material grafitico funcionalizado em cultivares, foram realizadas medidas de PDS com varredura contínua da excitação por lâmpada de xenônio pulsada (330–900 nm), com corpos de prova impressos e imersos em acetonitrila como meio selecionado para deflexão fototérmica.

Os corpos de prova foram produzidos por impressão 3D MSLA em minicubas utilizando o compósito híbrido projetado com três fases: 1) matriz fotopolimerizável, 2) fase orgânica da cultivar (clorofila obtida das folhas por extração etanólica) e 3) fase grafitica, preparada por mecanoquímica à alta pressão de N<sub>2</sub> para funcionalização durante a esfoliação, para transporte de macronutrientes (nitrogênio como macronutriente-modelo).

Apesar dos marcadores fotônicos com Tb<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup> terem sido afastados pela fitotoxicidade observada na inibição da germinação indoor das sementes da cultivar, também se analisou o sinal de PDS em corpos de prova com material grafitico marcado, para fins de comparação. Além disso, como referência em PDS, produziu-se também disco prensados de material grafitico puro.

Foram analisadas por PDS os corpos de prova impressos com os seguintes materiais:

(R) resina (clear de alta temperatura);

(RC) resina + clorofila;

(RGN2) resina + MLG nitrogenado;

(RC\_MLGN2) resina + clorofila + MLG nitrogenado;

(RC\_MLG@Eu\_N2) resina + clorofila + MLG nitrogenado marcado com európio;

(RC\_MLG@Tb\_N2) resina + clorofila + MLG nitrogenado marcado com térbio;

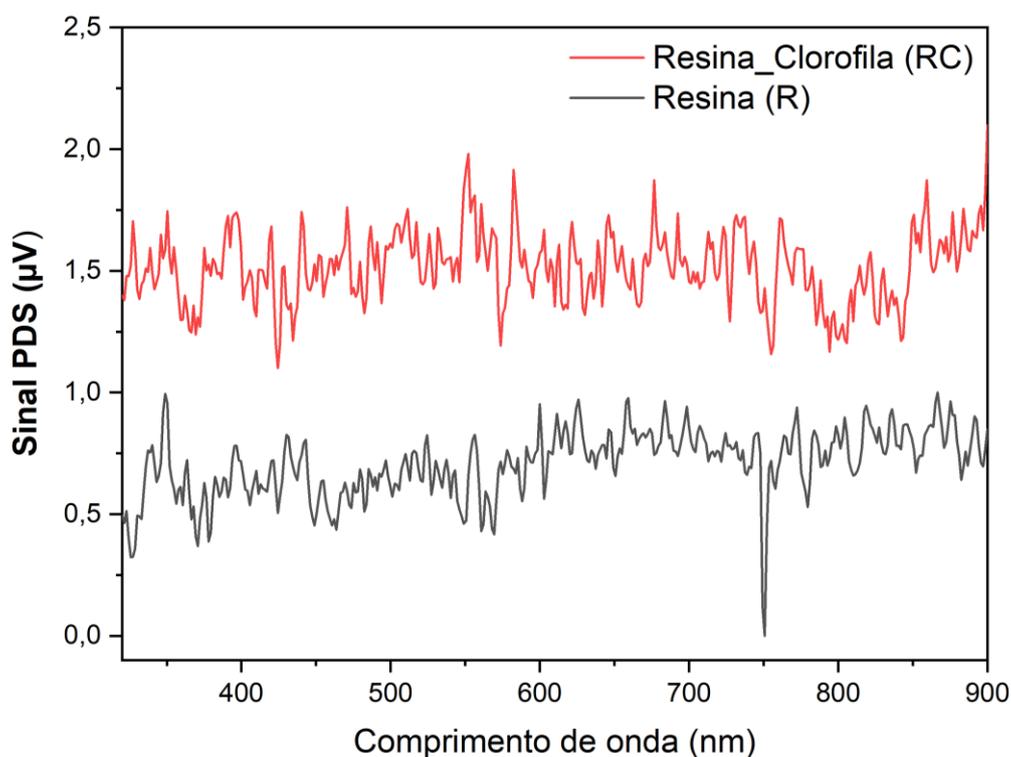
(RC\_MLG@Eu(NO<sub>3</sub>)) resina + clorofila + MLG nitrogenado marcado com Eu(NO<sub>3</sub>);

(RC\_MLG@Tb(NO<sub>3</sub>)) resina + clorofila + MLG nitrogenado marcado Tb(NO<sub>3</sub>).

Além disso, também foram analisadas amostras em pastilhas de grafite prensado (GP).

Na Figura 96 o espectro PDS do corpo de prova impresso apenas com a matriz fotopolimerizável (R), resina *clear* de alta temperatura (PDS em preto), pode ser comparado com o PDS do compósito resina + clorofila (RC), em vermelho na mesma figura.

Figura 96 – PDS da amostra impressa com resina pura (em preto) e resina com clorofila (vermelho)



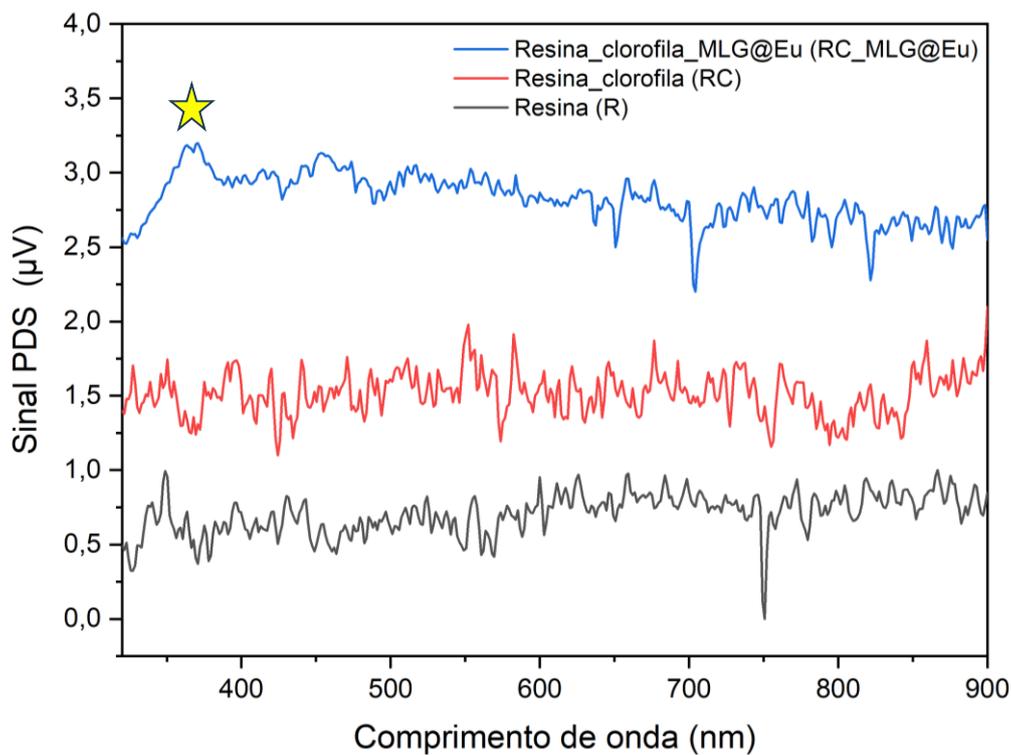
Fonte: Própria (2025).

Pode-se observar um sinal praticamente constante em torno de 1 µV resultante da deflexão do laser-sonda, caracterizado apenas pela baixa relação sinal/ruído, não se percebendo alteração considerável no PDS após adição da clorofila à resina. Conclui-se que a clorofila não irá mascarar um eventual sinal associado ao material gráfitico, e as próximas amostras a serem analisadas são corpos de prova impressos em 3D com o compósito híbrido completo.

Assim, os espectros PDS apresentados nas figuras 97 e 98 incluem o sistema completo, com material gráfitico obtido pela esfoliação mecanoquímica do grafite sob 2 bar de pressão de N<sub>2</sub>, ligado ao marcador fotônico de európio ou térbio.

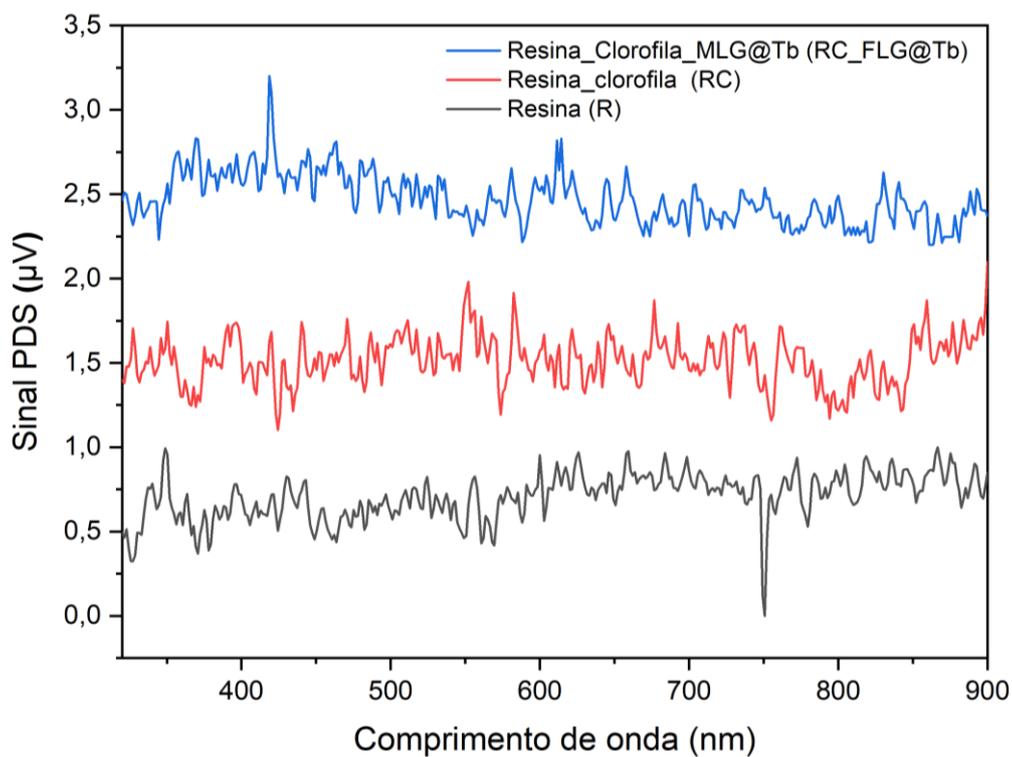
No espectro PDS da Figura 97 percebe-se finalmente o sinal do material gráfitico no corpo de prova impresso com a resina RC\_MLG@Eu\_N2 (estrela em amarelo na figura, com pico principal em torno de 365 nm). O sinal também é observado com a resina RC\_MLG@Tb\_N2 (Figura 98), porém, muito menos evidente.

Figura 97 – PDS da amostra impressa com o compósito RC\_MLG@Eu\_N2 (em azul) comparado com a resina com clorofila (em vermelho) e resina pura (em preto)



Fonte: Própria (2025).

Figura 98 – PDS da amostra impressa com o compósito RC\_MLG@Tb\_N2 (em azul) comparado com a resina com clorofila (em vermelho) e resina pura (em preto)



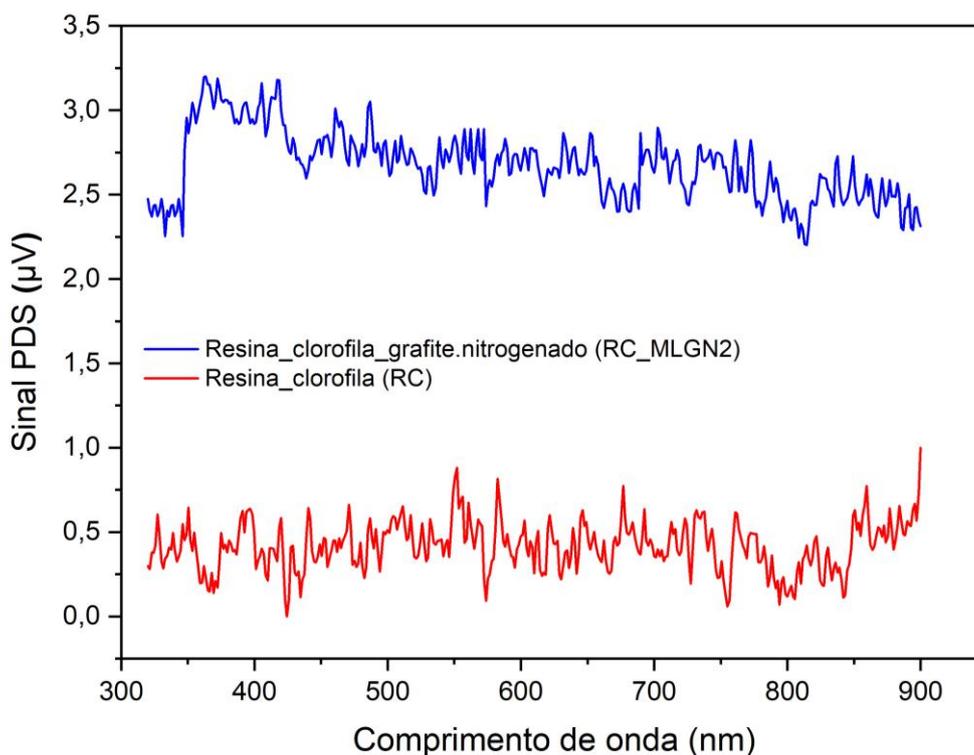
Fonte: Própria (2025).

A estrela amarela na Figura 97 destaca o primeiro indicativo do resultado positivo da PoC proposta, no entanto, não será possível o uso dos marcadores fotônicos no material gráfitico usado nas cultivares, visto a fitotoxicidade dos lantanídeos observada na germinação de sementes da cultivar modelo, motivo que provocou a PoC para avaliação da PDS como técnica inovadora para este fim.

Desta forma, foi registrado o espectro PDS do corpo de prova impresso com a resina híbrida definitiva, com o MLG como material gráfitico para transporte de nitrogênio sem o marcador fotônico e a cultivar modelo representada por sua clorofila: RC\_MLGN2, com as três fases, matriz fotopolimerizável, clorofila e MLG nitrogenado durante a esfoliação mecanoquímica do grafite.

Assim, a Figura 99 traz em cor azul o espectro PDS do corpo de prova impresso com a resina híbrida definitiva, RC\_MLGN2, comparado com o do corpo de prova impresso com o compósito RC, representando a cultivar sem o material gráfitico (espectro em vermelho).

Figura 99 – PDS da amostra impressa com o compósito RC\_MLGN2 (em azul) comparado com a resina com clorofila (em vermelho)

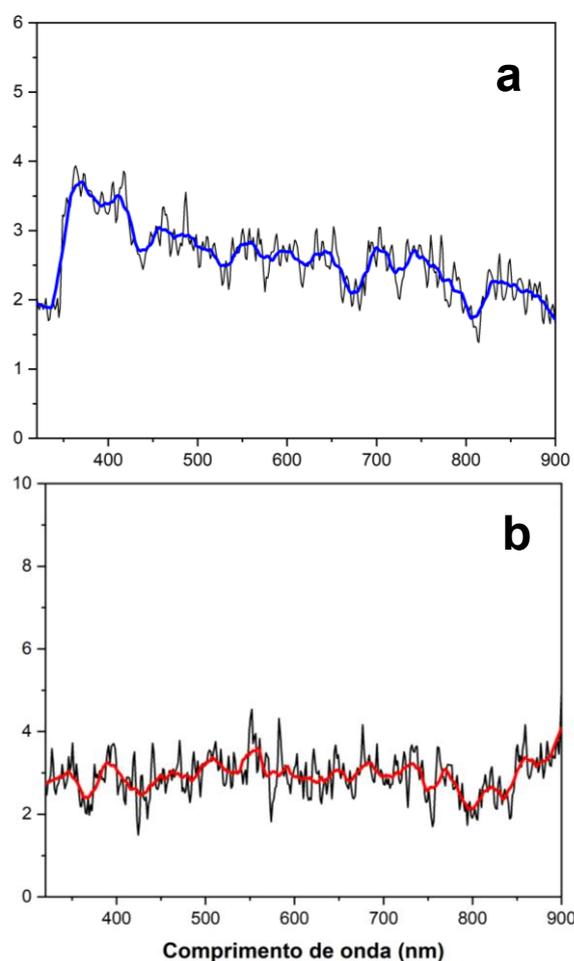


Fonte: Própria (2025).

Conclui-se através da análise comparada dos espectros da Figura 98 que a PoC foi positiva, mostrando evidências da viabilidade do uso da Espectroscopia de Deflexão Fototérmica como técnica inovadora para identificação de material gráfitico em cultivares, utilizando para isso um corpo de prova impresso em 3D MSLA com superfície plana e lisa, compatível com a técnica, que exige alinhamento de laser-sonda tangente à essa superfície, a uma distância máxima de 100  $\mu$ da mesma. Na PoC, utilizou-se a clorofila extraída do Quiabo Santa Cruz 47 como cultivar modelo, e o nitrogênio como macronutriente modelo a ser transportado pelo material gráfitico.

Com o objetivo de uma visualização mais limpa do sinal para análises futuras, a Figura 100 apresenta os espectros após tratamento de suavização (*smooth*) comprado aos dados brutos para os corpos de prova impressos com a resina RC\_MLGN2 (Figura 100 a) e com a resina RC, representando a cultivar sem material gráfitico, em vermelho (Figura 100 b).

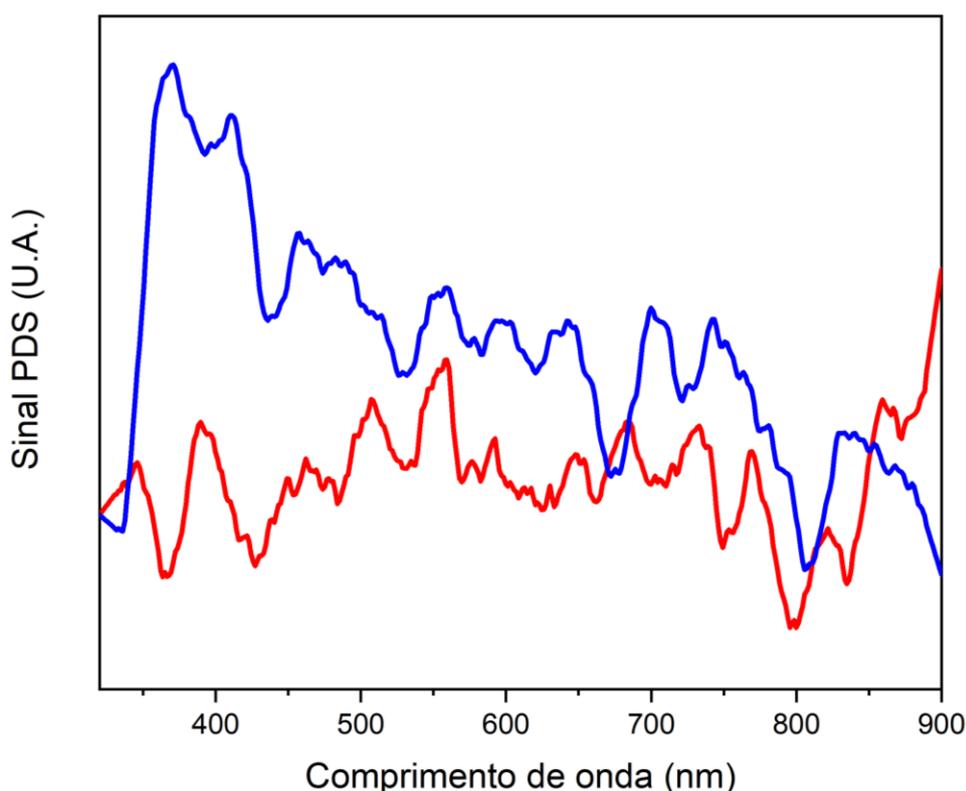
Figura 100 – Espectro PDS do corpo de prova impresso com a resina híbrida definitiva, RC\_MLGN2, após tratamento de suavização (*smooth*) em azul comprado aos dados brutos em preto (a) e o mesmo para a resina RC, representando a cultivar sem material gráfitico, em vermelho (b)



Fonte: Própria (2025).

Finalmente, a Figura 101 apresenta os espectros comparados após tratamento de dados, compreendendo remoção da linha de base e suavização (smooth), representando o resultado positivo da PoC.

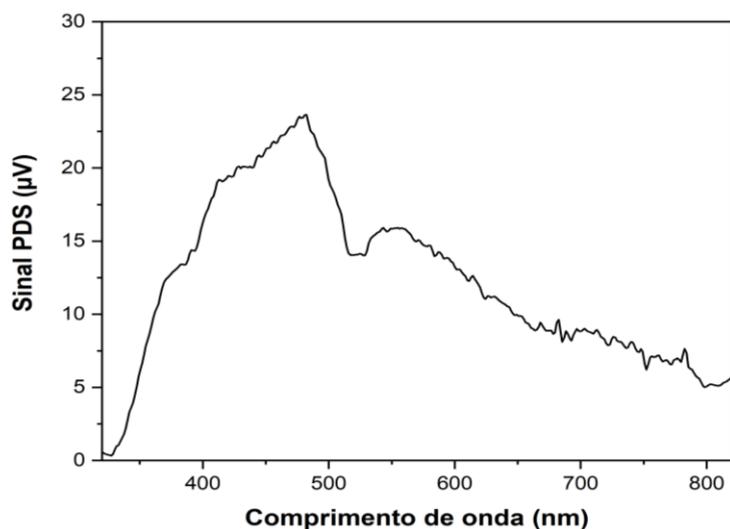
Figura 101 – Resultado positivo da PoC, representado pelos espectros PDS comparados do corpo de prova impresso com a resina híbrida definitiva, RC\_MLGN2 (em azul) em azul e com a resina RC, representando a cultivar sem material gráfico, em vermelho, após remoção de linha de base.



Fonte: Própria (2025).

Complementarmente, para subsidiar análises futuras nas perspectivas de continuidade deste trabalho, a Figura 102 traz a análise do espectro PDS do material gráfico puro, obtido por partilhamento em prensa hidráulica sob carga de 10 toneladas, que resultou em material muito frágil, sendo possível registrar o espectro na cubeta de fragmentos imersos em acetonitrila, resultando porém em forte sinal de deflexão fototérmica, considerando-se de tratar de material puro, em contraste com as concentrações utilizadas nos corpos de prova impressos em 3D, em que as baixas concentrações são compatíveis com os objetivos da PoC.

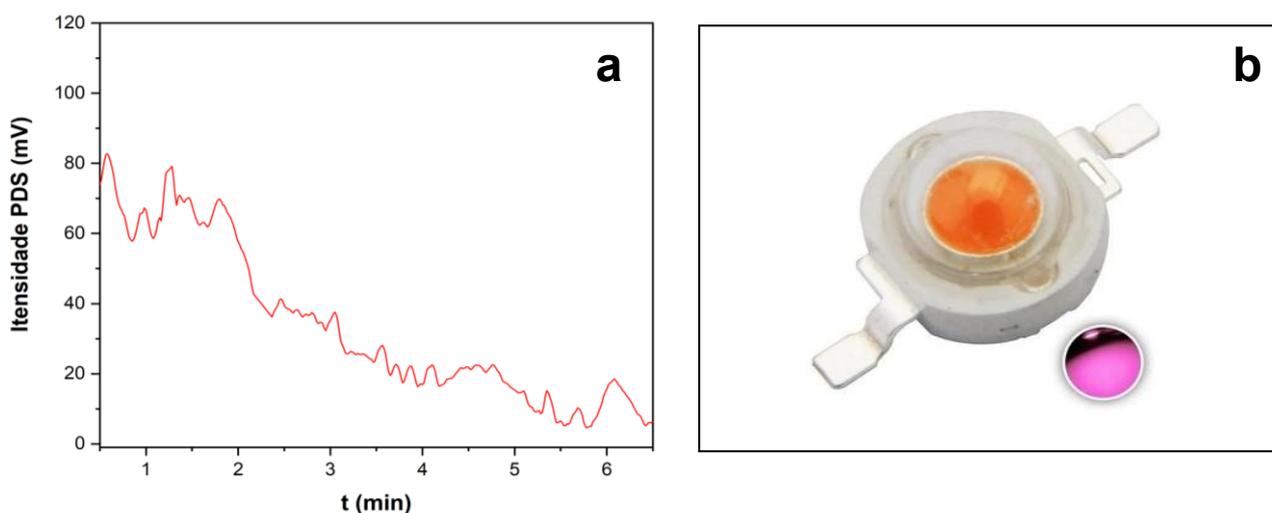
Figura 102 – Espectro PDS de disco de grafite prensado



Fonte: Própria (2025).

Ainda complementarmente, para subsidiar trabalhos futuros em que se pretende avaliar a liberação do nitrogênio transportado à cultivar pelo material gráfico, concluiu-se o trabalho com resultados promissores da evolução temporal do sinal PDF (Figura 103 a) do corpo de prova irradiado com fonte pulsada LED GROW (Figura 103 b). O LED, emite em dois comprimentos de onda máximos da absorção da clorofila a com alta luminância ( $\approx 200$  lm), e a cor magenta observada (ao lado da imagem) é resultante da síntese aditiva dos dois picos de emissão.

Figura 103 – Evolução temporal PDS (a) em função do tempo de irradiação por LED Grow (b)



Fonte: Própria (2025).

Esses resultados complementares preliminares serão analisados em trabalhos futuros.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Partindo-se da motivação inicial de se contribuir com a segurança do uso de material grafitico na agricultura, considerando o uso já bem estabelecido do pó de grafite como lubrificante de sementes em plantadeiras e novos materiais funcionalizados no laboratório LandFoton para se agregar a função de entrega de macronutrientes pela esfoliação mecanoquímica sob atmosfera controlada, a presente dissertação demonstrou a viabilidade de um processo inovador para rastrear materiais grafiticos em cultivares, estabelecendo bases metodológicas para aplicações voltadas à segurança alimentar.

O objetivo central foi alcançado por meio do desenvolvimento de compósitos híbridos imprimíveis em impressoras 3D de estereolitografia por máscara (MSLA), formulados a partir de três fases principais: a clorofila extraída de um cultivar modelo (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench, variedade Santa Cruz 47); o grafeno de múltiplas camadas (MLG) obtido por esfoliação mecanoquímica sob atmosfera de N<sub>2</sub>, (nitrogênio como macronutriente modelo); e uma matriz fotopolimerizável compatível com impressão 3D de alta precisão, que permitisse impressão de corpos de prova com superfícies planas e lisas, compatíveis com a Espectroscopia de Deflexão Fototérmica (PDS), técnica proposta como solução inovadora para rastreamento do material grafitico.

O processo de esfoliação mecanoquímica foi usado conforme trabalhos já desenvolvidos Grupo de Pesquisa deste projeto, e MLG funcionalizado foi produzido por esfoliação mecanoquímica de pó de grafite sob 2 bar de N<sub>2</sub>. A funcionalização com marcadores luminescentes de Eu<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup>, embora confirmada do ponto de vista espectroscópico, mostrou-se inviável devido à fitotoxicidade observada na germinação de sementes plantadas em estufa no laboratório, ao contrário das vantagens observadas com o material grafitico nitrogenado. Essa limitação direcionou a pesquisa para rotas alternativas de rastreabilidade, culminando na exploração da espectroscopia de deflexão fototérmica (PDS).

A prova de conceito (PoC) com PDS consistiu em irradiar corpos de prova impressos em 3D, imersos em acetonitrila, cujas superfícies planas e lisas possibilitaram a tangência do laser-sonda sem contato direto. O uso da acetonitrila, com elevado coeficiente termo-óptico, amplificou o efeito miragem da PDS, gerando sinais robustos de deflexão fototérmica com as amostras produzidas com o compósito híbrido proposto. A análise comparativa dos espectros obtidos confirmou diferenças consistentes entre corpos de prova contendo o material grafitico funcionalizado e aqueles sem a fase grafitica, estabelecendo evidências sólidas da viabilidade do método. Complementarmente, o monitoramento da evolução temporal do sinal sob excitação pulsada por LED Grow, em comprimentos de onda coincidentes com a absorção da

clorofila, indicou potencial para estudos futuros da dinâmica de interação entre o material grafitico e a matriz vegetal, para estudos da liberação do macronutriente para a cultivar.

Com base nesses resultados, pode-se concluir que a dissertação atingiu seus objetivos:

- ao validar a preparação de compósitos híbridos imprimíveis, incorporando clorofila do cultivar obtida por extração etanólica das folhas plantadas em estufa no laboratório, grafeno nitrogenado por mecanoquímica à alta pressão em dispositivo projetado no grupo, e fase fotopolimerizável selecionada pela compatibilidade com a técnica de PDS e líquido de imersão;
- ao confirmar a inviabilidade de rastreadores fotônicos à base de íons lantanídeos em função de sua fitotoxicidade, e ao mesmo tempo trazer solução alternativa inédita;
- ao estabelecer a PDS como técnica inovadora para rastreabilidade espectroscópica de material grafitico em cultivares, mediante PoC positiva.

A partir dos processos alternativos iniciados neste trabalho, surgem algumas possibilidades para contribuição futura no avanço em ciência, tecnologia e inovação:

- Avaliação da liberação de nitrogênio transportado por material grafitico em plantas: a PDS poderá ser aplicada para monitorar a liberação do nitrogênio transportado por material grafitico na cultivar, investigando cinética, taxa de absorção e efeitos fisiológicos ao longo do desenvolvimento vegetal;
- Expansão para monitoramento de outros macronutrientes e cultivares: a estratégia pode ser adaptada para fósforo, potássio e outros nutrientes essenciais, bem como aplicada a cultivares de relevância estratégica para a dieta alimentar e segurança nutricional no Brasil e em outros contextos tropicais;
- Inovação tecnológica: os resultados abrem espaço para se avaliar o desenvolvimento de plataformas de monitoramento híbridas, nas quais a PDS possa ser associada com modificações observadas como viáveis ao longo deste trabalho.

Em síntese, esta dissertação consolidou a PDS como uma ferramenta inovadora e de altíssima sensibilidade para a rastreabilidade espectroscópica de materiais grafiticos em cultivares, propondo um caminho alternativo, viável e eficiente para avaliação de riscos

associados ao uso desses materiais em sistemas agrícolas. Também contribuiu para o estabelecimento de um novo processo, em que um corpo de prova é produzido em impressora 3D contendo características da cultivar para análise, ao mesmo tempo inaugurando um campo promissor de investigações que combinam ciência dos materiais, espectroscopia avançada e aplicações em segurança alimentar, em consonância com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável 2 e 3 da ONU.

## REFERÊNCIAS

- 7LAB. UTTD Workstation – Ultra-Turrax Tube Drive. 2023. Disponível em: <https://www.7lab.com.br/uttd-workstation>. Acesso em: janeiro de 2025.
- ADACHI, G.; SHIN-IKE; T., SHIOKAWA, J. Studies on the Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln: rare-earth elements)-SrO-V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, 1. **Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku**, Tóquio, Japão, v. 48(11), p. 617-622, 1980.
- ANDERSEN, J.; MACK, J. Mechanochemistry and organic synthesis: from mystical to practical. **Green Chemistry**, v. 20, n. 7, p. 1435–1443, fev. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C7GC03797J>.
- ARCE, C.; KRÁTÝ, L. Comparing the impact of knife and ball milling of beech chips on the particle size characteristics. **Waste and Biomass Valorization**, v. 16, n. 6, p. 2043–2054, 2025. <https://doi.org/10.1007/s12649-025-03119-0>.
- ASAMI, M. *et al.* Refining Photothermal Deflection Spectroscopy: Incorporating Reflectance for Enhanced Accuracy in Light-Absorption Measurements. **Phys. Status Solidi A**, v. 221, 2024. <https://doi.org/10.1002/pssa.202300585>.
- ASSIS, M. A. P. de. **Impressão 3D, modelos de negócios e os novos cenários para a propriedade intelectual**. 2018. Dissertação (Mestrado em Propriedade Intelectual e Inovação) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018. Disponível em: [https://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UFMG\\_8b417d07f70b85cbb03f45fa8116f5e4](https://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UFMG_8b417d07f70b85cbb03f45fa8116f5e4).
- BAKRI, M. H. *et al.* Potential of okra seed oil: A review. **Journal of Agricultural Science**, v. 13, n. 4, p. 90–99, 2021.
- BERNABÉ, H. S. **Efeito miragem resolvido no tempo: teoria e experimentos**. 2012. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.
- BARROS, N. G. DE. **Óxido de grafeno: estratégias de síntese e de redução e sua incorporação em compostos de EPDM**. 2022. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022. Disponível em <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-12072023-141444/>.
- BENCHARESI, F. M. Quiabo. In: FILGUEIRA, F. A. R. **Novo manual de olericultura**. 3. ed. Viçosa: UFV, 2012. p. 395–398.
- BIALKOWSKI, S. E. **Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis**. New York: Wiley, 1996.
- BOCCARA, A. C.; FOURNIER, D.; BADOZ, J. Thermo-optical spectroscopy: Detection by the “mirage effect”. **Applied Physics Letters**, v. 36, 1980. <http://dx.doi.org/10.1063/1.91395>.

BOHREN, C. F.; CLOTHIAUX, E. E. **Fundamentals of Atmospheric Radiation: an Introduction with 400 Problems**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.

BOHNERT, B.; FAUBEL, W.; ACHE, H. J. Use of photothermal deflection spectrometry (PDS) for studies of analytes in aqueous solutions. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 338, p. 695-698, 1990. <https://doi.org/10.1007/BF00323407> .

BROSEGHINI, M. *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.

BÜNZLI, J.-C. G. Lanthanide luminescence: from a mystery to rationalization, understanding, and applications. In: BÜNZLI, J.-C. G.; KAUZLARICH, S. M. (ed.). **Handbook on the physics and chemistry of rare earths**. Amsterdã: Elsevier, 2016. v. 67, cap. 287, p. 141-176. <https://doi.org/10.1016/bs.hpcr.2016.08.003> .

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

CAMARGOS, J. S. F.; SEMMER, A. O.; SILVA, S. N. Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, Viçosa, v. 3, n. 8, p. 1118–1130, 2017. <https://doi.org/10.18540/jcecvl3iss8pp1118-1130>

CARGILLE LABORATORIES. *Refractive Index Liquids Data Sheets*. Cedar Grove, NJ, 2023. Disponível em: <https://www.cargille.com> . Acesso em: junho de 2025.

CHAKRAVARTY, D.; ERANDE, M. B.; LATE, D. J. Graphene quantum dots as enhanced plant growth regulators: effects on coriander and garlic plants. **Journal of Science of Food and Agriculture**, [S. l.], v. 95, n. 13, 2015. <https://doi.org/10.1002/jsfa.7106> .

CHEN, S. *et al.* High-performance, stretchable graphene-based transparent strain sensor. **ACS Nano**, v. 14, n. 5, p. 5565–5574, 2020.

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. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0244856> .

COSETI, M. C. **Como funciona uma impressão 3D**. Tecnoblog, 2018. Disponível em: <https://bit.ly/2ZmciZT>. Acesso em: abril de 2025.

COUCH, B.; MEYER, A.; HELLER, B.; JOHNSON S. L. Absolute fluorescence quantum yield determined by photothermal deflection spectroscopy. **Methods and Applications in Fluorescence**, v. 7, 2019. <https://doi.org/10.1088/2050-6120/aae9c9> .

CRUZ, D. R. C. **Métodos de Quebra de dormência em sementes de Quiabo**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Agronomia) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, Campus Ceres, Ceres, 2019.

Disponível em: <https://repositorio.ifgoiano.edu.br/handle/prefix/746> . Acesso em: julho de 2025.

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. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06726> .

EIVAZZADEH-KEIHAN, R. *et al.* Effects of mechanical properties of carbon-based nanocomposites on scaffolds for tissue engineering applications: a comprehensive review. **Nanoscale Advances**, v. 6, n. 2, p. 337–366, 2024. <https://doi.org/10.1039/D3NA00554B>.

FERREIRA, C. I. **Preparação e caracterização de nanocompósitos pp/grafite esfoliado**. 2008. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/14372> Acesso em: janeiro de 2025.

GAMEIRO, C.; ACHETE, C. A.; SIMAO, R. A.; SILVA JR., E. F.; SANTA-CRUZ, P. A. Molecular UV dosimeters of lanthanide complex thin films: AFM as a function of ultraviolet exposure. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 344, n. 1-2, p. 385-388, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00390-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00390-0) .

GAZZATO, L.; FRASCONI, M. Carbon nanotubes and their composites for flexible electrochemical biosensors. **Analysis & Sensing**, v. 5, art. e202400038, 2024. <https://doi.org/10.1002/anse.202400038>.

GEIM, A.; NOVOSELOV, K. A ascensão do grafeno. **Nature Materials**, v. 6, p. 183–191, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nmat1849>.

GOMOLLÓN-BEL, F. 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, abr. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/ci-2019-0203>.

GONÇALVES, ALISON ARANTES. **Estudo da condutividade térmica de cristais fonônicos em temperaturas sub-Kelvin**. 2016. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufjf.br/jspui/handle/ufjf/1769>. Acesso em: junho de 2025.

GREEN, M. A. Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300 K including temperature coefficients. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Amsterdam, v. 92, n. 11, p. 1305-1310, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.06.009> .

GUEDES, J. M. *et al.* Avaliação do valor nutritivo do quiabo. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 4, n. 2, p. 135–140, 1998.

GUINHOS, F.; NÓBREGA, P. C.; SANTA-CRUZ, P. A. Compositional dependence of up-conversion process in Tm<sup>3+</sup>–Yb<sup>3+</sup> codoped oxyfluoride glasses and glass-

ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, Holanda, v. 323-324, p. 358-361, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01036-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01036-2) .

HASEGAWA, M.; OHMAGARI, H.; TANAKA, H.; MACHIDA, K. Luminescence of lanthanide complexes: From fundamental to prospective approaches related to water- and molecular-stimuli. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 50, 2022, 100484. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2022.100484> .

HASHMI, G.; HASANUZZAMAN, M.; BASHER, M.K. *et al.* Texturization of as-cut p-type monocrystalline silicon wafer using different wet chemical solutions. **Appl. Phys. A**, v. 124, n. 415, 2018. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-1818-8> .

HE, Y.; HU, R.; ZHONG, Y.; ZHAO, X.; CHEN, Q.; ZHU, H. Graphene oxide as a water transporter promoting germination of plants in soil. **Nano Research**, [S. l.], v. 11, p. 1928-1937, 2018. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1810-1> .

HOLLVEG, S. D. S.; ZONATTO, P. A. F.; NORA, L. D. D.; FAGAN, S. B. Grafeno e seus derivados: propriedades, processos de síntese e aplicações em diferentes áreas. **Revista Eletrônica Multidisciplinar UNIFACEAR**, v. 1, n. 12, p. 1–20, 2024. Disponível em: <https://revista.unifacear.edu.br/rem/article/view/602>. Acesso em: março de 2025.

HOWARD, J. L.; CAO, Q.; BROWNE, D. L. Mechanochemistry as an emerging tool for molecular synthesis: what can it offer? **Chemical Science**, v. 9, n. 12, p. 3080–3094, 2018. <https://doi.org/10.1039/C7SC05371A> .

HUPFER, M. L.; HERRMANN-WESTENDORF, F.; DIETZEK, B.; PRESSELT, M. In situ photothermal deflection spectroscopy revealing intermolecular interactions upon self-assembly of dye monolayers. **Analyst**, Cambridge, v. 146, n. 16, p. 4835-4842, 2021. <https://doi.org/10.1039/D1AN00582K> .

IUPAC - INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Compendium of Chemical Terminology**. 2. ed. Estados Unidos da América, 2019. Disponível em: <https://goldbook.iupac.org>. Acesso em: abril de 2025.

JACKSON, W. B.; AMER, N. M.; BOCCARA, A. C.; FOURNIER, D. Photothermal deflection spectroscopy and detection. **Applied Optics**, v. 20, n. 8, p. 1333-1344, 1981. DOI: <https://doi.org/10.1364/AO.20.001333> .

JAMES, S. L. *et al.* Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 1, p. 413–447, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C1CS15171A>.

JANOT, R.; GUÉRARD, D. Ball-milling in liquid media: Applications to the preparation of anodic materials for lithium-ion batteries. **Progress in Materials Science**, v. 50, n. 1, p. 1–92, 2005. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(03\)00050-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(03)00050-1) .

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. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03268-z>

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. <https://doi.org/10.1038/srep02260>.

JIA, Y.; CHENG, Z.; WANG, G.; SHUANG, S.; ZHOU, Y.; DONG, C.; DU, F. Nitrogen doped biomass derived carbon dots as a fluorescence dual-mode sensing platform for detection of tetracyclines in biological and food samples. **Food Chemistry**, v. 402, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134245>.

JONES, F. O grafeno chega ao mercado. **Revista Pesquisa FAPESP**, São Paulo, edição 345, nov. 2024. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/o-grafeno-chega-ao-mercado/>. Acesso em: 13 maio 2025.

JOUDEH, N.; LINKE, D. Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 20, p. 262, 7 jun. 2022. <https://doi.org/10.1186/s12951-022-01477-8>.

JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical Review**, v. 127, n. 3, p. 750–761, 1962. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.750>.

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. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b07890>.

KAHIMBI, H.; HONG, S. B.; YANG, M.; CHOI, B. G. Simultaneous synthesis of NiO/reduced graphene oxide composites by ball milling using bulk Ni and graphite oxide for supercapacitor applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [S. l.], v. 786, p. 14–19, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.01.013>.

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=We sNidW0mC&sig=aM7MjE1PUj pzHM0ahhq4pfXKQJs&redir\\_esc=y#v=onepage&q=Kharisov %20et%20al.%2C%202019&f=false](https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=O0OCDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR6&dq=Kharisov+et+al.,+2019&ots=We sNidW0mC&sig=aM7MjE1PUj pzHM0ahhq4pfXKQJs&redir_esc=y#v=onepage&q=Kharisov %20et%20al.%2C%202019&f=false).

KLINGSHIRN, C. F. **Semiconductor Optics**. 3. ed. Berlin: Springer, 2007. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-38347-5>.

KODAMA, H. Automatic method for fabricating a three-dimensional plastic model with photo-hardening polymer. **Review of Scientific Instruments**, v. 52, n. 11, p. 1770–1773, 1981. <https://doi.org/10.1063/1.1136492>.

KRAUSE, G. H.; WEIS, E. Chlorophyll fluorescence and photosynthesis: the basics. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, v. 42, p. 313–349, 1991. <https://doi.org/10.1146/annurev.pp.42.060191.001525>.

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

KUMAR, Rajesh *et al.* Heteroatom doped graphene engineering for energy storage and conversion. **Today**, v. 39, p. 47-65, 2020. <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. <https://doi.org/10.3390/ma14164590>.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3. ed. New York: Springer, 2006.

LESZ, S.; KAROLUS, M.; GABRYŚ, A.; KREMBER, M. Influence of milling time on phase composition and product structure of Mg–Zn–Ca–Ag alloys obtained by mechanical synthesis. *Materials (Basel)*, v. 15, n. 20, p. 7333, 20 out. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma15207333>.

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

LIMA, R. A. C. **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>. Acesso em: 17 jun. 2025.

LIMA, T. S. **Desenvolvimento de superfície ativo-passiva bioinspirada na microestrutura da flor *Huernia penzigii* com nanocompósitos de cobre para superfícies imprimíveis autodescontaminantes**. Tese (Doutorado em Ciências de Materiais) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2025. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/65328>. Acesso em: agosto de 2025.

LONDRES, C. A história da impressora 3D: da prototipagem rápida à fabricação aditiva. **Esculpir**, 1 mar. 2017. Disponível em: <https://bit.ly/2XdHhER>. Acesso em: 17 jun. 2025.

LONJON, C. **The history of 3D printer: from rapid prototyping to additive fabrication**. Sculpteo Blog, 1 mar. 2017. Disponível em: <https://www.sculpteo.com/blog/2017/03/01/the-history-of-3d-printer-from-rapid-prototyping-to-additive-fabrication/>. Acesso em: junho de 2025.

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

MARTINELLI, L. H.; GUIMARÃES, R. M.; MORO, F. V.; SILVA, C. O. Morpho-anatomical of fruit, seed e seedling abelmoschus esculentus (L.) Moench – malvaceae. **Research, Society and Development**, [S. l.], v. 11, n. 12, 2022. <https://doi.org/10.33448/rsd-v11i12.34293> .

MARTINS, C. A. S.; LOPES, J. C.; MACEDO, C. M. P. Tratamentos pré-germinativos em sementes de quiabo em diferentes estádios de maturação do fruto. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 32, n. 4, p. 1759-1770, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.5433/1679-0359.2011v32n4Sup1p1759>.

MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. **Compendium of Chemical Terminology: IUPAC Recommendations**. 2. ed. Oxford: Blackwell Science, 1997. ISBN 0-86542-6848.

MOJICA-SÁNCHEZ, L.C.; VAZ, E. C. R.; OLIVEIRA, R. A. P. ; SANTA-CRUZ, P. A. Luminescence enhancement by gamma irradiation of nanocomposites for UV dosimetry devices. **Radiation Measurements**, v. 71, p. 201-204, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.radmeas.2014.01.008> .

MONTEIRO, J. H. S. K. Recent advances in luminescence imaging of biological systems using lanthanide(III) luminescent complexes. **Molecules**, v. 25, n. 9, p. 2089, 2020. <https://doi.org/10.3390/molecules25092089> .

MORANDINI, M. M.; DEL VECHIO, G. H. 3D Printing, Types And Possibilities: a review of their characteristics, processes, uses and trends. **Interface Tecnológica**, Taquaritinga, v. 17, n. 2, 2020. <https://doi.org/10.31510/infa.v17i2.866> .

MOUTZOURIS, K. *et al.* Refractive, dispersive and thermo-optic properties of twelve organic solvents in the visible and near-infrared. **Applied Physics B**, v. 116, p. 617–622, 2014. <https://doi.org/10.1007/s00340-013-5744-3> .

MULLER, C. H. **Utilização de oleaginosas não convencionais na alimentação humana**. São Paulo: Ícone, 1982.

NARKSITIPAN, S.; THONGTEM, S. Synthesis and characterization of transparent graphene oxide nanosheets. **Ferroelectrics Letters Section**, v. 41, n. 4–6, p. 94–99, 2014.

OCEAN OPTICS. **USB4000 Fiber Optic Spectrometer**: Installation and Operation Manual. Dunedin: Ocean Optics, 2008.

OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, n. 3, p. 511–520, 1963. 10.1063/1.1733652. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1733652>.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Transformando nosso mundo: a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável**. Brasília: ONU, c2025. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs> . Acesso em: 20 ago. 2025.

OUYANG, W. *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. <https://doi.org/10.1038/s41570-020-00249-y>.

PALIK, E. D. (ed.). **Handbook of optical constants of solids**. Orlando: Academic Press, 1985. ISBN 978-0125444156.

PANDA, D.; NANDI, A.; DATTA, S. K.; SAHA, H.; MAJUMDAR, S. Preparation of nitrogen and sulphur co-doped reduced graphene oxide (rGO–NS) using N and S heteroatoms of thiourea. **RSC Advances**, Cambridge, v. 6, n. 34, p. 28640–28652, 2016.

PANDEY, A. C. *et al.* Influence of graphene and graphene oxide on plant growth. In: ALIOFKHAZRAEI, M. (org.). **Graphene science handbook: applications and industrialization**. Boca Raton: CRC Press, 2019.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 22, p. 3533–3539, 1963. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja00905a001>.

PENZ, João. Projeto e modelagem 3D para impressão. 2. ed. São Paulo: Editora XYZ, 2022. 250 p.

PHIRI, J.; GANE, P.; MALONEY, T. C. General overview of graphene: production, properties and application in polymer composites. **Materials Science and Engineering**, v. 215, p. 9–28, 2017.

QUIRINO, W.; REYES, R.; LEGNANI, C.; NÓBREGA, P. C.; SANTA-CRUZ, P. A.; CREMONA, M. Eu- $\beta$ -diketonate complex OLED as UV portable dosimeter. **Synthetic Metals**, p. 964-968, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.03.001>.

RAHMAN, M. A.; HASNAIN, S. M.; PARAMASIVAM, P.; AYANIE, A. G. Advancing thermal management in electronics: a review of innovative heat sink designs and optimization techniques. **RSC Advances**, v. 14, n. 43, p. 31291–31319, 2024. <https://doi.org/10.1039/d4ra05845c>.

REN, S.; RONG, P.; YU, Q. Preparations, properties and applications of graphene in functional devices: A concise review. **Ceramics International**, v. 44, n. 11, p. 11940–11955, 2018.

REVISTA PESQUISA FAPESP. O grafeno chega ao mercado. Revista Pesquisa FAPESP, São Paulo, n. 345, p. 32-37, nov. 2024. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/o-grafeno-chega-ao-mercado/>. Acesso em: junho de 2025.

RÍOS-REINA, R.; AZCARATE, S. M. How chemometrics revives the UV-Vis spectroscopy applications as an analytical sensor for spectralprint (nontargeted) analysis. **Chemosensors**, v. 11, n. 1, p. 8, 2022.

ROBERTS, J. *et al.* The use of UV-Vis spectroscopy in bioprocess and fermentation monitoring. **Fermentation**, v. 4, n. 1, p. 18, 2018.

ROCHA-FILHO, R. C.; CHAGAS, A. P. Sobre os nomes dos elementos químicos, inclusive dos transférmios. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 22, n. 5, p. 11–13, nov. 1999.

ROCHEVA, V. V. *et al.* High-resolution 3D photopolymerization assisted by upconversion nanoparticles for rapid prototyping applications. **Scientific Reports**, Londres, ed. 8, n. 3663, 2018.

ROSA, H. G. **Estudo das propriedades ópticas do grafeno e sua aplicação como absorvedor saturável em lasers à fibra dopada com érbio**. 2015. 128 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2015. Disponível em: <http://dspace.mackenzie.br/handle/10899/24262>. Acesso em: maio de 2025.

ROSA, P. C. C. **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>. Acesso em: abril de 2025.

RUMBLE, J. R. (ed.). **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 103. ed. Boca Raton: CRC Press, 2022.

SÁ, G.; MALTA, O. L.; DONEGÁ, C.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; SILVA JUNIOR, E. F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, Holanda, v. 196, n. 1, p. 165-195, 2000.

SACCO, L. N.; VOLLEBREGT, S. Overview of engineering carbon nanomaterials such as carbon nanotubes (CNTs), carbon nanofibers (CNFs), graphene and nanodiamonds and other carbon allotropes inside porous anodic alumina (PAA) templates. **Nanomaterials**, v. 13, n. 2, p. 260, 2023. <https://doi.org/10.3390/nano13020260>.

SAIK, P.; SYBIR, A.; VORONA, I.; ISAIIEVA, O.; YUKHYMCHUK, V.; TRACHEVSKY, V.; BURCHAK, O.; HUBYNSKYI, I.; LOZYNSKYI, V. Pesquisa sobre grafitação de alta temperatura de antracito usando espectroscopia de ressonância paramagnética Raman e eletrônica. **Frontiers in Earth Science**, v. 13, 2025. <https://doi.org/10.3389/feart.2025.1540335>.

SANTA-CRUZ, P. A. **Dosímetro Imprimível para Radiação Ultravioleta**. 2010. Brasil: Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI. Patente: Privilégio de Inovação. Nº PI10030263. Depósito: 06 ago. 2010. Concessão: 21 set. 2021.

SANTA-CRUZ, P.; MALTA, O. L.; DE SÁ, G. F. Montagem de um espectrômetro de deflexão fototérmica baseado no “Efeito Miragem”. *In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA*, 36, 1984, Universidade de São Paulo, 1984. **Anais da SBPC** [...], São Paulo, 1984.

SANTA-CRUZ, P. A.; MOJICA-SÁNCHEZ, L. C. **Dispositivo polimérico para monitoramento ambiental acoplado sensor fotônico nanoestruturado a reconhecimento molecular e respectivo processo de obtenção**. 2018. Brasil: Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI. Patente: Privilégio de Inovação. Nº BR1020180142836. Depósito: 12 jul. 2018. Concessão: 24 abr. 2025.

SCHIO, A. L. **Síntese mecanoquímica nanopartículas de óxido de cobre (II) para a redução catalítica de nitroarenos em meio aquoso**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ucs.br/xmlui/handle/11338/6724>. Acesso em: fevereiro de 2025.

SCHNEIDER, R.; SCHREINER, W. H.; SANTA-CRUZ, P. A. Hybrid assembly of double nanofilm as active media for photonic devices. **Journal of Luminescence**, v. 136, p. 172-177, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.10.037>.

SCHRADER, W.; FARMANI, Z.; VETERE, A.; PFÄNDER, N.; LEHMANN, C. W. Naturally occurring allotropes of carbon. **Analytical Chemistry**, v. 96, n. 7, p. 2968–2974, 2024. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.3c04662>.

SCHWAB, K. **A quarta revolução industrial**. São Paulo: Edipro, 2016.

SEITZ, M.; OLIVER, A. G.; RAYMOND, K. N. The lanthanide contraction revisited. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 36, p. 11153–11160, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja072750f>.

SERRA, O. A. Terras Raras e a Tragédia do Abandono Nacional: da Liderança Global à dependência estrangeira. **Jornal da Ciência**, 7 ago. 2025. Disponível em: [https://www.jornaldaciencia.org.br/edicoes/?url=http://jcnoticias.jornaldaciencia.org.br/27-terras-raras-e-a-tragedia-do-abandono-nacional-da-lideranca-global-a-dependencia-estrangeira/&utm\\_smid=11729489-1-1](https://www.jornaldaciencia.org.br/edicoes/?url=http://jcnoticias.jornaldaciencia.org.br/27-terras-raras-e-a-tragedia-do-abandono-nacional-da-lideranca-global-a-dependencia-estrangeira/&utm_smid=11729489-1-1). Acesso em: 21 ago. 2025

SHIN, M. *et al.* Carbon-based nanocomposites for biomedical applications. **RSC Advances**, v. 14, p. 7142–7156, 2024. <https://doi.org/10.1039/D3RA08946K>.

STOKES, G. G. On the change of refrangibility of light. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 142, p. 463–562, 1852.

SILVA, E. H. C.; FRANCO, C. A.; CÂNDIDO, W. dos S.; BRAZ, L. T. Morphoagronomic characterization and genetic diversity of a Brazilian okra [*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench] panel. **Genetic Resources and Crop Evolution**, v. 68, p. 371–380, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10722-020-00992-7>.

SILVA, J. E. C.; SÁ, G. F.; SANTA-CRUZ, P. A. Red, green and blue light generation in fluoride glasses controlled by double excitation. **Journal of Alloys and Compounds**, Holanda, v. 323-324, p. 336-339, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01033-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01033-7)

SILVA, R. T. **Qualidade de sementes de quiabeiro (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench.) submetidas à termoterapia**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Agronomia) – Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências Agrárias, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/14815> . Acesso em: junho de 2025.

SOPORI, B.; CHEN, W.; MADJDPOUR, J.; RAVINDRA, N. M. Calculation of emissivity of Si wafers. **Journal of Electronic Materials**, v. 28, n. 12, p. 1385-1389, 1999. <https://doi.org/10.1007/s11664-999-0126-7> .

SOUSA, J. L. S. **Síntese mecanoquímica de grafeno nitrogenado: impacto em cultivar modelo na administração de macroelementos**. 2023. 110 f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2023. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/54342>. Acesso em: maio de 2025.

SOUSA, J. L. S. ; LIMA, T. S. ; MAKIYAMA, L. A. ; ALBUQUERQUE, A. S. ; VIEIRA, A. G. ; SANTA-CRUZ, P. A. Síntese mecanoquímica de grafeno nitrogenado para plantio mecanizado: impacto em cultivar modelo. *In*: 10º Congresso Brasileiro de Carbono, 2023, Ilhéus, Bahia. **Anais do 10º Congresso Brasileiro de Carbono**. Jacareí, São Paulo: Associação Brasileira de Carbono, 2023. v. 1. p. 1-107.

SOUSA, F. L. N.; MOJICA-SÁNCHEZ, L. C.; GAVAZZA, S.; FLORENCIO, L.; VAZ, E. C. R.; SANTA-CRUZ, P. A. Printable UV personal dosimeter: sensitivity as a function of DoD parameters and number of layers of a functional photonic ink. **Materials Research Express**, v. 3, p. 045701, 2016. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/4/045701>.

SPEAR, JONATHAN D.; KLUNDER, GREGORY L.; RUSSO, Richard E. Photothermal deflection spectroscopy of an aqueous sample in a narrow bore quartz capillary. **Review of Scientific Instruments**, v. 69, n. 6, p. 2259–2267, 1 jun. 1998.

STRUHATSKA, M. B. *et al.* Structural and photoluminescence properties of lanthanide (III) complexes with carbacylamidophosphate ligand and  $\alpha,\alpha'$ -bipyridine. **Inorganica Chimica Acta**, v. 563, 2024, 121909. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121909> .

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

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying: a critical review. **Materials Research Letters**, v. 10, n. 10, p. 619–647, 2022. <https://doi.org/10.1080/21663831.2022.2075243> .

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

TIAN, HONG ER; GAO, YONG SHENG; ZENG, FU LI. Efeitos dos íons de európio ( $\text{Eu}^{3+}$ ) na distribuição e nas atividades biológicas relacionadas aos elementos nas raízes de *Lathyrus sativus* L.. *Biological Trace Element Research*, v. 93, p. 257–270, 2003. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1385/BTER%3A105%3A1-3%3A257>. Acesso em: julho de 2025.

TOMASZEWSKI, P.E.; CAHN, R. W.; Jan Czochralski and his Method of Pulling Crystals. *MRS Bulletin* v. 29, p. 348–349, 2004. <https://doi.org/10.1557/mrs2004.105>.

VAZ, E. C. R. **Nanotubos de carbono funcionalizados como Dispositivos Nanoestruturados Conversores de Luz (DNCL)**. 2015. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/17382>. Acesso em: janeiro de 2025.

VAZ, E. C. R.; DOMINGUES, T.; CAVALCANTE SANTOS, T. E.; MOURA, L.; TAVARES, T.; MELO, L. F.; HENRIQUES, D.; DE BARROS MELO, S.; SANTA-CRUZ, P. Personal monitoring of cutaneous vitamin D3 production through a printable UV molecular dosimeter. **Brazilian Journal of Radiation Sciences**, v. 10, p. 1-16, 2022. <https://doi.org/10.15392/bjrs.v10i2a.2032>

VIEIRA, A. G. **Nanocompósito magnético fotopolimerizável para nanotexturização arte-inspirada em impressões 3D : desenvolvimento da superfície "Beam Drop Inhotim" visando autodescontaminação viral**. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2025. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/65115> Acesso em: agosto de 2025.

VOLPATO, N. **Manufatura aditiva: tecnologias e aplicações da impressão 3D**. São Paulo: Blucher, 2017.

WANG, Y.; ZHOU, Y.; LIN, L.; CORKER, J.; FAN, M. Overview of 3D additive manufacturing (AM) and corresponding AM composites Author links open overlay panel. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, [S. l.], v. 139, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106114>

WYPYCH, G. Mechanisms of UV stabilization. In: **Handbook of UV Degradation and Stabilization**. 2. ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2015. p. 37–65.

XUAN, MINGJUN *et al.* The Mechanochemical Synthesis and Activation of Carbon-Rich  $\pi$ - Conjugated Materials. **Advanced Science**, v. 9, n. 19, p. 2105497, 2022. <https://doi.org/10.1002/adv.202105497>.

YU, C. *et al.* Facile Access to Graphene Oxide from Ferro-Induced Oxidation. **Scientific Reports** 6, n. 17071, 2016. <https://doi.org/10.1038/srep17071> .

ZANETTI-RAMOS, B. G.; CRECZYNSKI-PASA, T. B. O desenvolvimento da nanotecnologia: cenário mundial e nacional de investimentos. **Revista Brasileira de Farmácia**, Florianópolis, v. 89, n. 2, p. 95–101, jun. 2008.

ZEISS Microscopy. **Immersion Oils for Microscopy**. Catálogo técnico, 2023. Disponível em: <https://www.zeiss.com/microscopy> . Acesso em: junho de 2025.

ZHANG, H. *et al.* Supercritical CO<sub>2</sub> assisted mechano exfoliation process. **Nature Communications**, v. 15, art. 9329, 2024. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-53810-4>.

ZHANG, M.; GAO, B.; CHEN, J.; LI, Y. Effects of graphene on seed germination and seedling growth. *Journal of Nanoparticle Research*, [S. l.], v. 17 2015. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-2885-9> .

ZHANG, Z.; YANG, S.; ZHAO, R.; CHEN, J.; WANG, S.; CHOO, J.; CHEN, L. Recyclable surface-enhanced Raman scattering substrate-based sensors for various applications. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 11, n. 4, p. 1278–1293, 2023. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c05291> .

ZHAO, X *et al.* In-situ electrospun aligned and maize-like AgNPs/PVA@Ag nanofibers for surface-enhanced Raman scattering on arbitrary surface. **Nanophotonics**, [S. l.], v. 8, n. 10, p. 1719–1729, 2019. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0124> .

ZHENG, S. *et al.* Carbon nanomaterials for drug delivery and tissue engineering. **Frontiers in Chemistry**, 12 set. 2022. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.990362>.

ZHENG, N. **3D Printing of Ceramics with Masked Stereolithography (mSLA) and Volumetric Printing Techniques**. 2025. Tese (Doutorado) – Universidade Central da Flórida, 2025. Disponível em: <https://stars.library.ucf.edu/etd2024/248>. Acesso em: maio de 2025.

ZHOU, Y.; LIU, F.; SHI, Q.; SUN, Z.; YANG, B.; ZHAO, L.; CUI, F.; NIE, Z. Water-soluble carbon dots with AIE characteristics for latent fingerprints recognition and information encryption. **Journal of Luminescence**, v. 286, 2025, e121335. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2025.121335> .

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

ZOU, S; MA, LIGWEI; LI, J; LIU, Y; ZHAO, D; ZHANG, Z. Ag nanorods-based surface-enhanced Raman scattering: synthesis, quantitative analysis strategies, and applications. *Frontiers in Chemistry*, [S. l.], v. 7, 2019. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00376> .