



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Jean Valdir Uchôa Teixeira

Investigação de Compostos Baseados em Dopamina: Seus usos  
em diferentes configurações

Bauru  
2024

**Jean Valdir Uchôa Teixeira**

**Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"**

**Faculdade de Ciências**

**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de  
Materiais**

**Investigação de Compostos Baseados em Dopamina: Seus usos  
em diferentes configurações**

Defesa de Tese apresentado como requisito  
à obtenção do Título de Doutor em Ciên-  
cia e Tecnologia de Materiais Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de  
Materiais, da Universidade Estadual Paulista  
"Júlio de Mesquita Filho", sob orientação do  
Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho.

**Orientador: Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho**

**Bauru  
2024**

|       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| T266i | <p>Teixeira, Jean Valdir Uchôa</p> <p>Investigação de Compostos Baseados em Dopamina : Seus usos em diferentes configurações / Jean Valdir Uchôa Teixeira. -- Bauru, 2024<br/>141 p.</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências, Bauru<br/>Orientador: Paulo Noronha Lisboa-Filho</p> <p>1. Polidopamina. 2. Óxido de grafeno reduzido. 3. Compósito. I.<br/>Título.</p> |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru



**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE JEAN VALDIR UCHÔA TEIXEIRA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.**

Aos 19 dias do mês de dezembro do ano de 2024, às 9h, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de JEAN VALDIR UCHÔA TEIXEIRA, intitulada **Investigação de Compostos baseados em Dopamina: Seus usos em diferentes configurações**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - Unesp/Câmpus de Bauru, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. CIBELY DA SILVA MARTIN SONVESSO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - Unesp, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> CECILIA DE CARVALHO CASTRO E SILVA (Participação Virtual) do(a) Universidade Presbiteriana Mackenzie - São Paulo, Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - Unesp/Câmpus de Bauru, Prof. Dr. AROLDO GERALDO MAGDALENA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - Unesp/Câmpus de Bauru. Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO



Documento assinado digitalmente  
PAULO NORONHA LISBOA FILHO  
Data: 20/12/2024 15:45:33-0300  
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>



## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar agradeço a Deus. Agradeço aos meus pais Wilma e Valdir, que apesar das dificuldades enfrentadas, sempre incentivaram meus estudos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho que jamais deixou de me incentivar. Sem a sua orientação, dedicação e auxílio, esta tese não seria possível.

Ao professor Carlos Alberto Fonzar por seu auxílio nos experimentos e seus ensinamentos.

A minha estimada amiga Fernanda Malato Praxedes, por todo apoio durante estes 12 anos de amizade.

As minhas queridas amigas adquiridas durante o doutorado Adriana Santos e Natália Ginizeli.

À Sonia Maria Zanetti por seu empenho nas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Aos meus companheiros de laboratório Guilherme Capelin, Laura Nunes e Nayrim Bizuelo por toda a ajuda nos experimentos e trocas de conhecimento.

Ao grupo de física aplicada à medicina e nanotecnologia, na forma de todos os seus integrantes, sejam eles atuais ou já formados, por todos os momentos de reflexão e descontração durante esses anos.

Aos servidores da faculdade de ciências por sua ajuda nos problemas diários de um laboratório de pesquisa.

## Resumo

A polidopamina é material sintético derivado da dopamina, produzida em laboratório através da oxidação e polimerização da dopamina, resultando em um polímero escuro, semelhante a melanina sintética. Sua descrição na natureza remete a compostos presentes em moluscos, capazes de fornecer sua capacidade de adesão nas mais diferentes superfícies. Em função de suas propriedades físico-químicas únicas e possibilidade de modificações estruturais, a polidopamina tem sido amplamente estudada e aplicada em diferentes frentes da ciência e tecnologia de materiais. Tal versatilidade está baseada na presença de grupos amino e hidroxilas em diferentes configurações dentro de suas subunidades. No entanto, existe ainda uma considerável controvérsia em relação à organização dessas moléculas e à disponibilidade dos grupos funcionais no material final, dependendo das modificações no processo de síntese. Tais questionamentos se tornam ainda mais proeminentes quando tentamos projetar compósitos baseados nesses compostos. Nesse sentido, a presente tese se propõe a investigar as propriedades finais da polidopamina modificada por meio de técnicas de pré e pós-modificação e seu efeito na obtenção de um compósito baseado no sistema óxido de grafeno e polidopamina (OGR/PDA). Os compostos individuais do sistema OGR/PDA foram investigados inicialmente isoladamente. Inicialmente, a síntese de polidopamina foi modificada por meio de metodologias de pré e pós-modificação, com utilização de D-glucose, nitrato de ítrio e cloreto de ferro II, sendo possível desenvolver um protocolo de auto-oxidação de dopamina para posterior uso na fabricação do compósito. Na sequência, foram investigadas as propriedades físico-químicas do óxido de grafeno reduzido utilizando diferentes protocolos de redução. Por fim, apresenta-se um novo compósito mesoporoso formado pela interação entre núcleo de óxido de grafeno reduzido e polidopamina, fase utilizada para ancoragem de compostos de zinco. Esse material apresenta uma estrutura ordenada mesoporosa com reatividade superficial, demonstrando a capacidade de criar materiais por meio da interação com os grupos funcionais provenientes da polidopamina, podendo ser aplicados futuramente em revestimentos multifuncionais e na área biomédica e ambiental.

**Palavras-chave:** Compósito, Polidopamina, Modificação Físico-Química, Caracterização de Superfície.

## Abstract

Polydopamine is a synthetic material derived from dopamine. It is produced in the laboratory through the oxidation and polymerization of dopamine, which results in a dark polymer that resembles synthetic melanin. In nature, polydopamine is associated with compounds found in mollusks, which provide adhesion to various surfaces. Due to its unique physicochemical properties and the potential for structural modifications, polydopamine has been extensively studied and applied across different fields of materials science and technology. This versatility is attributed to the presence of amino and hydroxyl groups in various configurations within their subunits. However, there is considerable controversy regarding the organization of these molecules and the availability of functional groups in the final material, which can vary based on modifications made during synthesis. These issues become particularly relevant when designing composites that incorporate polydopamine. In this context, the present thesis aims to investigate the final properties of polydopamine modified through pre- and post-modification techniques and to evaluate its effect on developing a composite system based on graphene oxide and polydopamine (GO/PDA). The individual components of the GO/PDA system were initially studied separately. Initially, the synthesis of polydopamine was modified using pre- and post-modification methodologies involving D-glucose, yttrium nitrate, and iron (II) chloride. This led to the development of a dopamine auto-oxidation protocol for subsequent composite fabrication. Next, the physicochemical properties of reduced graphene oxide were investigated using various reduction protocols. Finally, a new mesoporous composite is introduced, formed by the interaction between a reduced graphene oxide core and polydopamine, with the latter serving as a phase for anchoring zinc compounds. This material displays an ordered mesoporous structure with enhanced surface reactivity, highlighting its ability to form new materials through interactions with the functional groups derived from polydopamine. It shows promises for potential applications in multifunctional coatings as well as in biomedical and environmental fields.

**Keywords:** Composite, Polydopamine, Physicochemical Modification, Surface Characterization.

## Lista de ilustrações

|                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 – Representação esquemática de possíveis aplicações de materiais baseados em dopamina. . . . .                                                                                                           | 17 |
| Figura 2 – Representação esquemática de propriedades passíveis de modificação em materiais baseados em polidopamina . . . . .                                                                                     | 19 |
| Figura 3 – Representação do processo de polimerização da molécula de dopamina                                                                                                                                     | 21 |
| Figura 4 – Representação das diferentes populações de moléculas em função do pH                                                                                                                                   | 21 |
| Figura 5 – Representação do mecanismo de deprotonação proposto por Sanches et al                                                                                                                                  | 22 |
| Figura 6 – Efeito do pH na oxidação de dopamina. . . . .                                                                                                                                                          | 25 |
| Figura 7 – Evolução do processo de eletro-oxidação da dopamina. . . . .                                                                                                                                           | 28 |
| Figura 8 – Quantitativo de publicações com os temas “graphene oxide” e “reduced graphene oxide” no título (a) e “graphene oxide reduction” e “reduced graphene oxide composite” no título (b) . . . . .           | 29 |
| Figura 9 – Exemplificação das variações entre os derivados do grafeno. . . . .                                                                                                                                    | 30 |
| Figura 10 – Esquema representativo da primeira abordagem metodológica. . . . .                                                                                                                                    | 36 |
| Figura 11 – Representação dos estágios iniciais e finais de oxidação de dopamina. .                                                                                                                               | 37 |
| Figura 12 – Exemplificação do processo de acompanhamento utilizando microeletrodos de carbono, com superfície seca acima e em contato com a solução de dopamina abaixo. . . . .                                   | 38 |
| Figura 13 – Esquema representativo da segunda abordagem metodológica. . . . .                                                                                                                                     | 40 |
| Figura 14 – Célula eletroquímica de eletro-oxidação de dopamina após o processo de voltametria cíclica. . . . .                                                                                                   | 42 |
| Figura 15 – Representação do processo da célula eletroquímica utilizada para as medidas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica.                                                      | 45 |
| Figura 16 – Esquema representativo da terceira abordagem metodológica. . . . .                                                                                                                                    | 45 |
| Figura 17 – Esquema representativo da quarta abordagem metodológica. . . . .                                                                                                                                      | 49 |
| Figura 18 – Representação do processo de oxidação e posterior redução do grafeno.                                                                                                                                 | 50 |
| Figura 19 – voltametria cíclica do processo de eletro-oxidação de hidrocloreto de dopamina. . . . .                                                                                                               | 58 |
| Figura 20 – Estruturas otimizadas, índices de função de Fukui condensados e mapas de potencial eletrostático molecular (MEP). . . . .                                                                             | 59 |
| Figura 21 – . . . . .                                                                                                                                                                                             | 61 |
| Figura 22 – Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier e refletância total atenuada das amostras sintetizadas de DA e 50 DA 50 GLU e dos espectros esperados para as moléculas de DC e LDC. . . . . | 63 |
| Figura 23 – Voltametria cíclica das amostras DA e 50 DA 50 GLU em 10 mM KCl em 75 mV/s. . . . .                                                                                                                   | 64 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 24 – Difração de raios X da amostra de DA e 50 DA 50 GLU com incorporação de Zn <sup>2+</sup> após calcinação. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 65 |
| Figura 25 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras de DA e 50 DA 50 GLU após incorporação de Zn <sup>2+</sup> (A e B), e após calcinação (C e D). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 66 |
| Figura 26 – . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 71 |
| Figura 27 – . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 73 |
| Figura 28 – Análise termogravimétrica (TGA) e sua primeira derivada (DTG) das amostras obtidas por oxidação tradicional (T5YPDA), com eletro-oxidação (E5YPDA), oxidação tradicional com camada de ferro (T5YPDA-Fe) e com eletro-oxidação e camada de ferro (E5YPDA-Fe). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                     | 77 |
| Figura 29 – . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 79 |
| Figura 30 – . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 80 |
| Figura 31 – . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 81 |
| Figura 32 – Espectros UV-Vis registrados durante o processo de oxidação, com cada etapa correspondendo a um banho de ultrassom de 10 minutos seguido por 10 minutos de agitação. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 87 |
| Figura 33 – Análise espectral de UV-Vis do comprimento de onda máximo e intensidade durante a redução de NaOGR (a), KOGR (b), e as composições das diferentes soluções por 60 minutos (c). As amostras diferem de acordo com a adição do volume total (750 $\mu$ L) ou pequenas porções (150 $\mu$ L) de alcalino durante o processo, identificadas como pontos triangulares (terminação O) e quadrados (terminação S), respectivamente e (d) sendo uma representação esquemática do processo de redução durante a sonicação. . . . . | 88 |
| Figura 34 – Espectros UV de OG sintetizado, OG reduzido com NaOH (NaOGR) e KOH (KOGR) com suas respectivas bandas de energia no retângulo de início. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 90 |
| Figura 35 – Espectros ATR-FTIR das amostras derivadas de grafeno, linha preta = óxido de grafeno como referência, linha azul = óxido de grafeno reduzido (OGR) reduzido com NaOH (NaOGR) e linha vermelha = OGR reduzido com KOH (KOGR). Os retângulos coloridos correspondem à variação das ligações C-O, C-O-C e -OH. . . . .                                                                                                                                                                                                       | 92 |
| Figura 36 – Análise termogravimétrica das amostras derivadas de grafeno. Linha preta = óxido de grafeno como referência, linha azul = óxido de grafeno reduzido (OGR) reduzido com NaOH (NaOGR) e linha vermelha = OGR reduzido com KOH (KOGR). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                               | 94 |
| Figura 37 – Padrão de difração do OG, OGR reduzido com NaOH denominado NaOGR, e OGR reduzido com KOH denominado KOGR. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 95 |
| Figura 38 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 98 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 39 – Resultados da Espectroscopia Eletroquímica de Impedância (EIE). . .                                                                                                                                                                                                                     | 99  |
| Figura 40 – Espectros de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) com C1s e O1s, juntamente com suas respectivas deconvoluções, para as amostras OG, KOGR e NaOGR. . . . .                                                                                                                   | 101 |
| Figura 41 – Microscopia eletrônica de varredura e raios-X de dispersão de energia de óxido de grafeno reduzido (A), óxido de grafeno reduzido revestido com dopamina (B), óxido de grafeno reduzido modificado com dopamina e zinco (C) e a composição elementar das amostras analisadas (D). . . . | 108 |
| Figura 42 – Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier de reflexão total atenuada (ATR-FTIR) de óxido de grafeno reduzido (A, Preto), óxido de grafeno reduzido revestido com dopamina (B, Vermelho), óxido de grafeno reduzido modificado com dopamina e zinco (C, Azul). . . .      | 109 |
| Figura 43 – Difração de raios X do óxido de grafeno reduzido (A, Preto), óxido de grafeno reduzido revestido com dopamina (B, Vermelho) e óxido de grafeno reduzido modificado com dopamina e zinco (C, Azul). . . . .                                                                              | 110 |
| Figura 44 – Espectros de espectroscopia UV/Visível do óxido de grafeno reduzido (Preto), óxido de grafeno reduzido revestido com dopamina (Vermelho), óxido de grafeno reduzido modificado com dopamina e zinco (Azul). . .                                                                         | 112 |
| Figura 45 – Análise de Brunauer–Emmett–Teller (BET) do óxido de grafeno reduzido (A, Preto), óxido de grafeno reduzido revestido com dopamina (B, Vermelho), óxido de grafeno reduzido modificado com dopamina e zinco (C, Azul). . . . .                                                           | 114 |
| Figura 46 – Representação esquemática da formação dos compósitos de OGR/DA/Zn.                                                                                                                                                                                                                      | 119 |

## Lista de tabelas

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 1 – Relação de proteínas tipo Mefp encontradas no molusco <i>Mytilus edulis</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 20  |
| Tabela 2 – Lista de abordagens baseadas em agentes redutores verdes . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 33  |
| Tabela 3 – Sumarização dos valores de pico anódico ( $P_a$ ), pico catódico ( $P_c$ ),<br>coeficiente angular da variação do pico anódico ( $CA_{Pa}$ ), coeficiente<br>angular da variação do pico catódico ( $CA_{Pc}$ ) com seus respectivos<br>valores de confiabilidade do resultado ( $x^2$ ) e variação dos potenciais de<br>oxidação e redução ( $\Delta P$ ). . . . . | 81  |
| Tabela 4 – Bandgap óptica derivada da extrapolação da transição indireta no<br>gráfico de Tauc. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                        | 91  |
| Tabela 5 – Parâmetros cristalográficos obtidos a partir dos resultados de difração.                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 95  |
| Tabela 6 – Composição química das amostras analisadas. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 98  |
| Tabela 7 – Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos resultados experimentais.                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 100 |
| Tabela 8 – Dados de espectroscopia de fotoelétrons X (XPS) das amostras OG,<br>KOGR, e NaOGR. Obs1: A amostra de OG apresenta a presença de<br>1,5% atômico de enxofre (S). Obs2: A amostra de NaOGR apresenta a<br>presença de 0,5% atômico de sódio (Na). . . . .                                                                                                            | 102 |
| Tabela 9 – Parâmetros cristalográficos obtidos a partir dos resultados experimentais<br>para as amostras OGR, OGR/DA, e OGR/DA/Zn. . . . .                                                                                                                                                                                                                                     | 110 |
| Tabela 10 – Valores de Bandgap (eV) para as amostras OGR, OGR/DA, e OGR/DA/Zn.                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 112 |
| Tabela 11 – Dados de área superficial BET, volume de poros BJH e tamanho médio<br>de poros BJH. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                        | 114 |
| Tabela 12 – Composição atômica das amostras (% at). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 116 |
| Tabela 13 – Energia de ligação (eV) das amostras. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 117 |

## Lista de abreviaturas e siglas

|       |                                                             |
|-------|-------------------------------------------------------------|
| Ag    | Prata                                                       |
| AgCl  | Cloreto de prata                                            |
| Ce    | Cério                                                       |
| Cu    | Cobre                                                       |
| DA    | Dopamina                                                    |
| DC    | Dopaminocromo                                               |
| DQ    | Dopaminoquinona                                             |
| DRX   | Difração de raios X                                         |
| MEV   | Microscopia Eletrônica de Varredura                         |
| DTG   | Primeira derivada da análise termogravimétrica              |
| EIE   | Espectroscopia de impedância eletroquímica                  |
| Fe    | Ferro                                                       |
| FTIR  | Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier |
| GLU   | Glucose                                                     |
| KOGR  | Óxido de grafeno reduzido com potássio                      |
| LDC   | Leucodopamonicromo                                          |
| NaOGR | Óxido de grafeno reduzido com sódio                         |
| NP    | Nanopartículas                                              |
| OG    | Óxido de Grafeno                                            |
| OGR   | Óxido de grafeno reduzido                                   |
| PDA   | Polidopamina                                                |
| Pt    | Platina                                                     |
| TGA   | Análise termogravimétrica                                   |
| UV    | Ultravioleta                                                |



|          |       |
|----------|-------|
| V        | Volt  |
| Y        | Ítrio |
| Zn       | Zinco |
| $\Delta$ | Delta |
| $\Omega$ | Ohm   |
| $\mu$    | Micro |

## Sumário

|          |                                                                                   |           |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO</b>                                                                 | <b>17</b> |
| <b>2</b> | <b>REVISÃO DA LITERATURA</b>                                                      | <b>20</b> |
| 2.1      | Polidopamina                                                                      | 20        |
| 2.1.1    | Modificação dos sistemas baseados em dopamina                                     | 22        |
| 2.1.1.1  | Polidopamina como plataforma para incorporação de compostos adjacentes            | 22        |
| 2.1.1.2  | Métodos alternativos para fabricação de materiais baseados em polido-<br>pamina   | 27        |
| 2.2      | Materiais baseados em grafeno                                                     | 29        |
| 2.2.1    | Grafeno e seus derivados                                                          | 30        |
| 2.2.2    | Óxido de grafeno reduzido: aspectos básicos e aplicações em compósitos<br>RGO/PDA | 30        |
| <b>3</b> | <b>OBJETIVOS</b>                                                                  | <b>35</b> |
| 3.1      | OBJETIVOS GERAIS                                                                  | 35        |
| <b>4</b> | <b>DESENHO METODOLÓGICO</b>                                                       | <b>36</b> |
| 4.1      | Primeira abordagem metodológica                                                   | 36        |
| 4.1.1    | Síntese de polidopamina e acompanhamento do processo de oxidação                  | 36        |
| 4.1.2    | Acompanhamento do processo de síntese                                             | 37        |
| 4.1.3    | Simulação numérica                                                                | 38        |
| 4.1.4    | Caracterização do material particulado                                            | 38        |
| 4.1.4.1  | UV/Visível                                                                        | 38        |
| 4.1.4.2  | ATR-FTIR                                                                          | 39        |
| 4.1.4.3  | Voltametria cíclica                                                               | 39        |
| 4.1.5    | Ancoragem de $Zn^{2+}$                                                            | 39        |
| 4.1.5.1  | DRX                                                                               | 39        |
| 4.1.5.2  | MEV                                                                               | 40        |
| 4.2      | Segunda abordagem metodológica                                                    | 40        |
| 4.2.1    | síntese de polidopamina                                                           | 40        |
| 4.2.1.1  | Oxidação da Dopamina - Rota 1 - Química                                           | 40        |
| 4.2.1.2  | Oxidação da Dopamina - Rota 2 - Eletroquímica                                     | 41        |
| 4.2.2    | Modificação com Fe                                                                | 41        |
| 4.2.3    | Caracterização                                                                    | 42        |
| 4.2.3.1  | UV/Visível                                                                        | 42        |
| 4.2.3.2  | ATR-FIR                                                                           | 42        |

|          |                                                                                                                                   |           |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.2.3.3  | DRX . . . . .                                                                                                                     | 42        |
| 4.2.3.4  | XPS . . . . .                                                                                                                     | 43        |
| 4.2.3.5  | Análise termogravimétrica . . . . .                                                                                               | 43        |
| 4.2.3.6  | Potencial Zeta e diâmetro hidrodinâmico . . . . .                                                                                 | 43        |
| 4.2.3.7  | Voltametria cíclica e Espectroscopia de impedância eletroquímica . . . . .                                                        | 43        |
| 4.3      | Terceira abordagem metodológica . . . . .                                                                                         | 45        |
| 4.3.1    | Síntese de Óxido de Grafeno . . . . .                                                                                             | 46        |
| 4.3.1.1  | Acompanhamento do processo de oxidação . . . . .                                                                                  | 46        |
| 4.3.2    | Redução do óxido de grafeno . . . . .                                                                                             | 46        |
| 4.3.2.1  | Acompanhamento do processo de Redução . . . . .                                                                                   | 47        |
| 4.3.3    | Caracterização do material obtido . . . . .                                                                                       | 47        |
| 4.3.3.1  | Espectroscopia UV-Visível (UV-Vis) . . . . .                                                                                      | 47        |
| 4.3.3.2  | ATR-FTIR . . . . .                                                                                                                | 47        |
| 4.3.3.3  | Análise termogravimétrica . . . . .                                                                                               | 48        |
| 4.3.3.4  | Difração de raios X . . . . .                                                                                                     | 48        |
| 4.3.3.5  | Microscopia eletrônica de varredura . . . . .                                                                                     | 48        |
| 4.3.3.6  | Espectroscopia de impedância eletroquímica . . . . .                                                                              | 48        |
| 4.3.3.7  | XPS . . . . .                                                                                                                     | 48        |
| 4.4      | Quarta abordagem metodológica . . . . .                                                                                           | 49        |
| 4.4.1    | Obtenção do óxido de grafeno reduzido . . . . .                                                                                   | 49        |
| 4.4.2    | Obtenção do sistema OGR/DA . . . . .                                                                                              | 51        |
| 4.4.3    | Obtenção do compósito OGR/DA/Zn . . . . .                                                                                         | 51        |
| 4.4.4    | Caracterização do material . . . . .                                                                                              | 51        |
| 4.4.4.1  | MEV . . . . .                                                                                                                     | 51        |
| 4.4.4.2  | ATR-FTIR . . . . .                                                                                                                | 51        |
| 4.4.4.3  | DRX . . . . .                                                                                                                     | 51        |
| 4.4.4.4  | UV/Visível . . . . .                                                                                                              | 52        |
| 4.4.4.5  | BET . . . . .                                                                                                                     | 52        |
| 4.4.4.6  | XPS . . . . .                                                                                                                     | 52        |
| <b>5</b> | <b>RESULTADOS . . . . .</b>                                                                                                       | <b>53</b> |
| <b>6</b> | <b>PRIMEIRA ABORDAGEM: O PAPEL DA GLUCOSE NA<br/>OXIDAÇÃO DA DOPAMINA E SUA APLICAÇÃO COMO<br/>SISTEMA DE ANCORAGEM . . . . .</b> | <b>54</b> |
| 6.1      | Introdução . . . . .                                                                                                              | 54        |
| 6.2      | Materiais e métodos . . . . .                                                                                                     | 55        |
| 6.2.1    | Síntese . . . . .                                                                                                                 | 55        |
| 6.2.2    | Caracterização . . . . .                                                                                                          | 56        |
| 6.2.3    | Métodos computacionais . . . . .                                                                                                  | 56        |

|          |                                                                                                                                                                                                                  |           |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 6.3      | Resultados e discussão parcial . . . . .                                                                                                                                                                         | 56        |
| 6.3.1    | voltametria cíclica (VC) . . . . .                                                                                                                                                                               | 56        |
| 6.3.2    | Simulação numérica . . . . .                                                                                                                                                                                     | 59        |
| 6.3.3    | Espectroscopia UV/Visível . . . . .                                                                                                                                                                              | 60        |
| 6.3.4    | espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com reflec-<br>tância total atenuada (ATR-FTIR) . . . . .                                                                                            | 62        |
| 6.3.5    | Voltametria cíclica . . . . .                                                                                                                                                                                    | 63        |
| 6.3.6    | Calcinação . . . . .                                                                                                                                                                                             | 64        |
| 6.4      | Conclusões parciais . . . . .                                                                                                                                                                                    | 66        |
| <b>7</b> | <b>SEGUNDA ABORDAGEM: MAXIMIZANDO A REATIVI-<br/>DADE SUPERFICIAL: O IMPACTO DA OXIDAÇÃO ELE-<br/>TROQUÍMICA COMO ETAPA DE MODIFICAÇÃO DA PO-<br/>LIDOPAMINA PARA POSTERIOR MODIFICAÇÃO COM<br/>FE . . . . .</b> | <b>67</b> |
| 7.1      | Introdução . . . . .                                                                                                                                                                                             | 67        |
| 7.2      | Materiais e métodos . . . . .                                                                                                                                                                                    | 68        |
| 7.2.1    | Síntese . . . . .                                                                                                                                                                                                | 68        |
| 7.2.2    | Caracterização . . . . .                                                                                                                                                                                         | 69        |
| 7.3      | Resultados e discussão parcial . . . . .                                                                                                                                                                         | 70        |
| 7.3.1    | voltametria cíclica . . . . .                                                                                                                                                                                    | 70        |
| 7.3.2    | Caracterização . . . . .                                                                                                                                                                                         | 71        |
| 7.3.3    | Estabilidade térmica . . . . .                                                                                                                                                                                   | 74        |
| 7.3.4    | Tamanho hidrodinâmico e potencial Zeta . . . . .                                                                                                                                                                 | 77        |
| 7.3.5    | Caracterização eletroquímica . . . . .                                                                                                                                                                           | 79        |
| 7.3.6    | Conclusões parciais . . . . .                                                                                                                                                                                    | 82        |
| <b>8</b> | <b>TERCEIRA ABORDAGEM: ÓXIDO DE GRAFENO PAR-<br/>CIALMENTE REDUZIDO PRODUZIDO POR D-GLUCOSE<br/>EM CONDIÇÕES ALCALINAS USANDO SONICAÇÃO DE<br/>SONDA: O PAPEL DA BASE NA REDUÇÃO . . . . .</b>                   | <b>83</b> |
| 8.1      | Introdução . . . . .                                                                                                                                                                                             | 83        |
| 8.2      | Materiais e métodos . . . . .                                                                                                                                                                                    | 84        |
| 8.2.1    | Materiais . . . . .                                                                                                                                                                                              | 84        |
| 8.2.2    | Síntese de Óxido de Grafeno . . . . .                                                                                                                                                                            | 84        |
| 8.2.3    | Redução de óxido de grafeno . . . . .                                                                                                                                                                            | 85        |
| 8.2.4    | Espectroscopia UV-Visível (UV-Vis) . . . . .                                                                                                                                                                     | 85        |
| 8.2.5    | Caracterização . . . . .                                                                                                                                                                                         | 85        |
| 8.3      | Resultados e discussão parcial . . . . .                                                                                                                                                                         | 86        |
| 8.3.1    | Oxidação do Grafite . . . . .                                                                                                                                                                                    | 86        |

|           |                                                                                                                           |            |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 8.3.2     | Redução do Óxido de Grafeno (OG) . . . . .                                                                                | 87         |
| 8.3.3     | Espectroscopia UV-Vis . . . . .                                                                                           | 89         |
| 8.3.4     | espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com reflec-<br>tância total atenuada (ATR-FTIR) . . . . .     | 91         |
| 8.3.5     | Análise Termogravimétrica . . . . .                                                                                       | 93         |
| 8.3.6     | Difração de Raios X (DRX) . . . . .                                                                                       | 95         |
| 8.3.7     | Caracterização por microscopia . . . . .                                                                                  | 97         |
| 8.3.8     | Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) . . . . .                                                                | 98         |
| 8.3.9     | Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) . . . . .                                                                 | 100        |
| 8.4       | Conclusões parciais . . . . .                                                                                             | 103        |
| <b>9</b>  | <b>QUARTA ABORDAGEM: COMPÓSITO DE ÓXIDO DE GRA-<br/>FENO REDUZIDO/ZINCO MULTI-ESTRUTURADO AUTO-<br/>MONTADO . . . . .</b> | <b>105</b> |
| 9.1       | Introdução . . . . .                                                                                                      | 105        |
| 9.2       | Materiais e métodos . . . . .                                                                                             | 106        |
| 9.2.1     | Síntese do nanocompósito . . . . .                                                                                        | 106        |
| 9.2.2     | Caracterização . . . . .                                                                                                  | 107        |
| 9.3       | Resultados e discussão parcial . . . . .                                                                                  | 107        |
| 9.3.1     | Microscopia eletrônica de varredura (MEV) . . . . .                                                                       | 107        |
| 9.3.2     | espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com reflec-<br>tância total atenuada (ATR-FTIR) . . . . .     | 108        |
| 9.3.3     | Difração de Raios X (DRX) . . . . .                                                                                       | 109        |
| 9.3.4     | Espectroscopia UV-Vis . . . . .                                                                                           | 111        |
| 9.3.5     | Área superficial por Brunquer-Emmett-Teller (BET) . . . . .                                                               | 113        |
| 9.3.6     | Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) . . . . .                                                                 | 115        |
| 9.3.7     | Mecanismo de formação . . . . .                                                                                           | 117        |
| 9.4       | Conclusões parciais . . . . .                                                                                             | 119        |
| <b>10</b> | <b>CONCLUSÃO . . . . .</b>                                                                                                | <b>121</b> |
| <b>11</b> | <b>DEMAIS CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS . . . . .</b>                                                                         | <b>123</b> |
| 11.1      | Artigos publicados . . . . .                                                                                              | 123        |
| 11.2      | Artigos em submissão . . . . .                                                                                            | 123        |
| 11.3      | coorientação . . . . .                                                                                                    | 123        |
|           | <b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>                                                                                              | <b>124</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

As demandas atuais de funcionamento e performance de materiais têm impulsionado o desenvolvimento de uma gama de novos compostos multifuncionais. Neste contexto, a síntese de materiais em escala nanométrica, os quais consistem em compostos com pelo menos uma dimensão variando entre 0 e 100 nm tem atraído grande interesse (ABID et al., 2022). Isso se dá devido às suas propriedades únicas, influenciadas principalmente pela elevada área superficial desta classe de materiais.

Um dos materiais mais promissores desta classe diz respeito ao grupo das melaninas sintéticas, comumente denominadas de polidopamina, dopamina tipo melanina ou PDA. Um fator principal pelo seu interesse diz respeito à sua capacidade de utilização em diferentes configurações, como evidenciado na Figura 1. Nela é demonstrada a utilização da polidopamina na forma de partículas, filmes, hidrogéis ou constructos e compósitos.

Nesse contexto de versatilidade de aplicações, materiais baseados em polidopamina já foram amplamente investigados em projetos experimentais (ALMEIDA et al., 2021; CHA et al., 2014; CHANG; YU; LIANG, 2018; NADOR et al., 2017; TEIXEIRA et al., 2021) e analisados comparativamente em diversas revisões bibliográficas (ACTER et al., 2023; DENG; SHANG; PENG, 2018; QI et al., 2019; RYU; MESSERSMITH; LEE, 2018; TANG et al., 2021a; WANG et al., 2020).

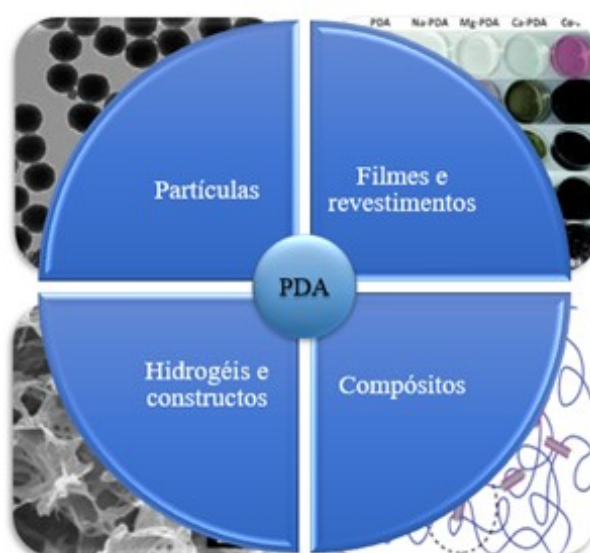


Figura 1 – Representação esquemática de possíveis aplicações de materiais baseados em dopamina.

Fonte: O autor.

Entretanto, é importante destacar a conclusão de Ryu e colaboradores (2018) (RYU; MESSERSMITH; LEE, 2018), em seu texto intitulado Polydopamine surface

chemistry: a decade of Discovery. No texto, os autores defendem que, apesar dos grandes avanços alcançados no decorrer de uma década da primeira demonstração do potencial científico da polidopamina, este material e seus análogos ainda possuem grande potencial de investigação e modificação para aplicações em campos diversos, tais como biomedicina, energia, produtos consumíveis, agricultura e militar. Tal versatilidade de aplicações é baseada em dois pressupostos fundamentais. O primeiro diz respeito ao processo de oxidação espontânea do hidrocloreto de dopamina em meio básico. Já o segundo baseia-se na presença de grupos hidroxila e amina nestas moléculas derivadas, passíveis de interação e reação com diversos compostos, facilitando assim o processo de formação de novos materiais.

Com relação ao processo de oxidação, o mesmo apresenta uma aparente simplicidade, sendo assim um meio barato, reprodutível e modificável de produção de materiais baseados em polidopamina, por meio da sua auto-oxidação controlada pelo ajuste do pH reacional, assim como o uso de tampões no processo (PATEL *et al.*, 2018). Outras alternativas também dizem respeito à modificação da rota tradicional por meio de corrente elétrica (STÖCKLE *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2014), radiação (BAI *et al.*, 2018; LEE *et al.*, 2016) e cavitação (MEI *et al.*, 2021; YEROSLAVSKY *et al.*, 2013). No que diz respeito à presença de grupos funcionais, o foco se encontra na modificação do produto final por meio da inserção de novas moléculas no material. Tais processos de modificação são categorizados como pré e pós modificações (MAVRIDI-PRINTEZI *et al.*, 2023). Sendo o primeiro identificado pela utilização de compostos durante o processo inicial de auto-oxidação e formação de núcleos oligoméricos, e o segundo caracterizado pela formação de cascas ou camadas externas nos núcleos já formados.

Ambos os pressupostos mencionados anteriormente podem ser investigados separadamente ou em convergência, utilizando assim as técnicas que tanto modifiquem o ambiente reacional, assim como introduzam novos compostos, consequentemente impactando no produto final, podendo assim gerar novos materiais “tipo polidopamina”, com modulações de várias propriedades, conforme demonstrado na Figura 2.



Figura 2 – Representação esquemática de propriedades passíveis de modificação em materiais baseados em polidopamina

Fonte: O autor.

Com base nas informações expostas e como uma continuação dos temas previamente investigados durante o curso de mestrado, foi então estabelecida a proposta de investigação para o processo de doutoramento, a qual está organizada na forma de abordagens de problemas específicos, cada um destes com seus resultados dispostos em seções nas quais são discutidos aspectos da síntese e caracterização físico-química de compostos derivados da dopamina e sua intersecção com compostos baseados em óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido como agente de modificação das propriedades finais dos compósitos baseados nesse sistema, gerando assim o seguinte questionamento "**Como a utilização de metodologias de pré e pós modificações pode afetar as propriedades de materiais baseados em dopamina tipo melanina e sua posterior utilização em compósitos OGR/DA?** "



## 2 Revisão da literatura

### 2.1 Polidopamina

A polidopamina é uma substância sintética composta por uma série de moléculas em estágios intermediários de oxidação. Esses compostos têm uma variedade de aplicações em diversas áreas, que vão desde a indústria naval até a biomedicina, onde podem ser utilizados como carreadores de fármacos ou revestimentos protetivos.

A origem do uso da polidopamina pode ser explicada por duas vertentes diferentes, dependendo da ótica adotada. Na primeira vertente, podemos associar a polidopamina aos neurotransmissores, como a dopamina, e às melaninas neurais, como a neuromelanina, e outras classes de melaninas, como a eumelanina e a feomelanina. Em todos esses casos, esses compostos têm origem em uma série de processos químicos que ocorrem no corpo humano, conforme descrito por (LIEBSCHER, 2019).

A outra vertente está relacionada à associação das moléculas que formam a polidopamina com as proteínas encontradas na parte posterior dos bisco de moluscos, que são responsáveis pela capacidade adesiva desses animais. Essa relação foi primeiramente descrita por (WAITE; TANZER, 1981), quando os pesquisadores atribuíram a capacidade adesiva do molusco *Mytilus edulis* à presença de proteínas denominadas mefp (*Mytilus edulis* foot protein). Essas proteínas apresentam uma alta concentração de 3,4-dihidroxifenilamina (DOPA), especialmente as mefp 3 e 5, como evidenciado na Tabela 1.

| Proteína      | Massa (KDa) | DOPA mol% | Localização |
|---------------|-------------|-----------|-------------|
| <i>Mefp 1</i> | 108         | 10-15     | Cutícula    |
| <i>Mefp 2</i> | 45          | 5         | Bisso       |
| <i>Mefp 3</i> | 5-7         | 10-20     | Bisso       |
| <i>Mefp 4</i> | 90          | 2         | Bisso       |
| <i>Mefp 5</i> | 9           | 30        | Bisso       |
| <i>Mefp 6</i> | 11          | 2         | Bisso       |

Tabela 1 – Relação de proteínas tipo Mefp encontradas no molusco *Mytilus edulis*  
Fonte: (WAITE; TANZER, 1981)

O efeito adesivo atribuído à DOPA é resultado da presença de grupos catecol e amina, como mencionado por (BALL, 2018). Com base nessas observações, foram empreendidos esforços para desenvolver compostos com propriedades semelhantes por meio de rotas sintéticas. Nesse contexto, surgiram metodologias fundamentadas no processo de oxidação de diversas moléculas. Entre essas opções, a dopamina se destacou como a principal fonte de polidopamina, devido à sua acessibilidade econômica e à facilidade de oxidação em condições alcalinas (com pH superior a 8,5).

O mecanismo simplificado de formação, apresentado de forma esquemática na Figura 3, se baseia na desidrogenação da dopamina pelo oxigênio presente no meio alcalino, resultando na formação da dopaminoquinona, um composto do tipo o-quinona. Tal processo, quando realizado em meio levemente alcalino, propicia a presença de compostos em diferentes estágios de deprotonação, como evidenciado na Figura 4.

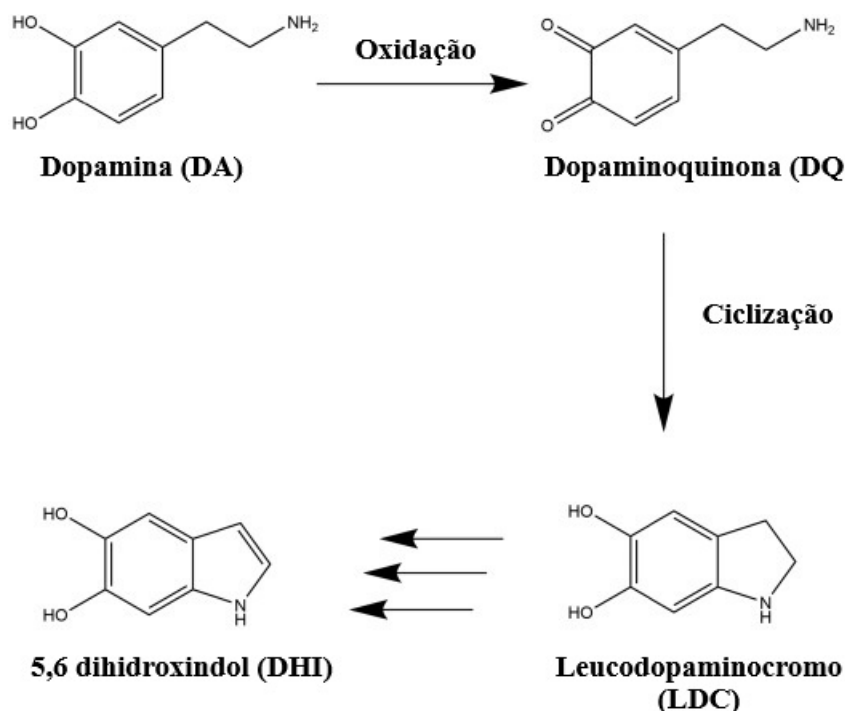


Figura 3 – Representação do processo de polimerização da molécula de dopamina (COSKUN et al., 2018)

Com base nos estudos de (SÁNCHEZ-RIVERA et al., 2003), pode-se destacar primeiramente a dissociação das hidroxilas ( $pK_{a1}$  8,61), seguido pela dissociação da amina com o aumento do pH ( $pK_{a2}$  9,95), finalizando com a conversão da segunda hidroxila ( $pK_{a3}$  12,04). Com isso, pode-se perceber a presença das diferentes espécies em distintos graus de deprotonação reagindo entre si durante o processo de síntese. Essas moléculas podem interagir entre si por meio de pontes de hidrogênio, interações de van der Waals

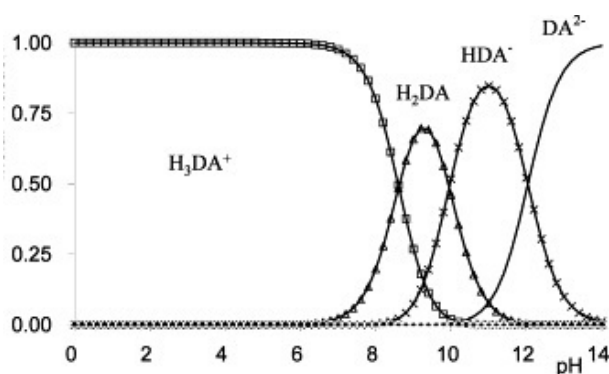


Figura 4 – Representação das diferentes populações de moléculas em função do pH (SÁNCHEZ-RIVERA et al., 2003)

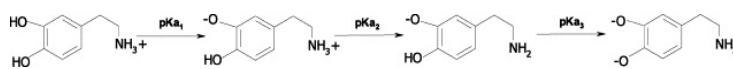


Figura 5 – Representação do mecanismo de deprotonação proposto por Sanches et al (SÁNCHEZ-RIVERA et al., 2003)

e ligações covalentes, contribuindo proporcionalmente para as propriedades finais dos compostos sintetizados, comumente referidos como "polidopamina".

É importante ressaltar que, do ponto de vista estrutural, o composto formado não se baseia na repetição uniforme de um único monômero. Em vez disso, é constituído pela presença de diversos aglomerados oligoméricos, cada um com sua própria constituição. Devido à semelhança desse processo de oxidação com a biossíntese de moléculas de melanina no corpo humano (DENG; SHANG; PENG, 2018; MENICHETTI et al., 2023), algumas vezes, é mais apropriado descrever o conjunto de moléculas sintetizado durante a oxidação da dopamina como "moléculas derivadas de dopamina, semelhantes à melanina", corrigindo assim o equívoco de utilizar o prefixo "poli", comumente associado a polímeros. No entanto, devido às convenções e à história da designação, autores também continuam a se referir a esse material com o prefixo "poli".

Dada a aparente dicotomia entre a simplicidade da auto-oxidação das moléculas de hidrocloreto de dopamina e a complexidade na explicação do processo e de seus intermediários formados, diversos pesquisadores tem se dedicado a encontrar maneiras de modificar esse processo. Isso visa garantir a compatibilidade das propriedades específicas dos materiais obtidos, seja na forma de partículas ou filmes.

### 2.1.1 Modificação dos sistemas baseados em dopamina

De acordo com as informações apresentadas na literatura, os processos de modificação podem ser classificados em relação à inclusão de elementos externos no conjunto oligomérico final, ou na variação do processo de oxidação, conforme apresentado a seguir.

#### 2.1.1.1 Polidopamina como plataforma para incorporação de compostos adjacentes

Dentro desta classificação estão envolvidas todas as possíveis modificações de materiais baseados em polidopamina por meio da incorporação de algum composto adjacente em algum momento dos sucessivos processos necessários para a obtenção destes materiais. Neste ponto da tese focaremos na incorporação de cátions como forma de modificação destes materiais.

Como discutido por (LI et al., 2019), a incorporação de íons metálicos tem por finalidade a modificação das propriedades finais do material. Assim como a obtenção de estruturas oligoméricas mais estáveis (WANG et al., 2020). Dentre as possíveis abordagens

de incorporação de cátions metálicos, podemos destacar uma subclassificação desse processo em função da etapa na qual ocorre sua introdução, sendo dividida em pré e pós modificação, as quais se justificam em função do princípio de modificação adotado para sua incorporação.

Nos processos de pré-modificação, os cátions são geralmente incluídos com o objetivo de modificar a cinética de formação dos compostos baseados em polidopamina, podendo assim, obter vantagens como, por exemplo, a diminuição do tempo de reação e/ou a maior uniformidade na formação de particulados, com consequentemente filmes com espessura mais homogênea.

Em estudo realizado por (HAN; TANG; JIN, 2018) com o uso de diferentes cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ ), os autores identificaram um efeito significativo da presença destes metais no processo de auto-oxidação da dopamina em meio básico, com uso de tris(hidroximetil)aminometano (TRIS) como tampão em pH 8.8. Em suas descobertas, os autores determinaram que o processo de formação dos filmes pode ser fortemente influenciado em função do cátion utilizado, com sódio não apresentando efeito significativo, magnésio e cálcio apresentando uma pequena diminuição na cinética de formação dos filmes, e cobalto afetando fortemente a formação dos filmes de dopamina, com formação de uma camada com coloração marrom, característica dos filmes de polidopamina logo após 5 minutos de oxidação.

Adicionalmente, dados de espectroscopia UV/Visível permitiram observar variações nas espécies intermediárias do progresso de auto-oxidação da dopamina, com o aparecimento de compostos com coloração púrpura e com absorbância em 580 nm, indicativos da formação de novos dímeros durante a auto-oxidação mediada pela presença de  $\text{Mg}^{2+}$ .

Em outro estudo, desta vez investigando o uso de  $\text{Cu}^{2+}$  como catalizador do processo de oxidação de dopamina, (BALL et al., 2013) conseguiu observar uma relação entre a concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  e diferentes aspectos da formação de polidopamina em pH 4,5. Em primeiro lugar, os autores constataram que o uso de cobre como agente oxidante em um ambiente desoxigenado propiciou a formação de compostos distintos, quando comparados com a rota tradicional, com a possibilidade de formação de compostos baseados na formação de complexos de cobre. Adicionalmente, ao investigar o tamanho hidrodinâmico médio do material particulado, os autores também constataram uma relação inversa entre a concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  e o tamanho final do material, o qual foi associado a presença de excesso de íons de cobre para formação de complexos, o que poderia prevenir a aglomeração e consequente crescimento do material particulado.

Outros estudos também avaliaram o efeito de cátions na formação de compostos baseados em polidopamina em condições diferentes da usual auto-oxidação em meio básico (acima de 8,5). Como exemplo, podemos citar os trabalhos de Salomaki e colaboradores.

Em sua primeira abordagem (SALOMÄKI et al., 2016) investigou o uso de  $\text{Ce}^{4+}$

como agente oxidante na produção de polidopamina em ambiente ácido (1,5 e 4,5) e desoxigenado. Nesta abordagem os autores identificaram a formação de moléculas intermediárias por meio da técnica de espectroscopia UV/Visível e ionização por electrospray acoplado a espectrômetro de massas. Em suas observações na produção de filmes, os autores determinaram que em pH mais ácido, ocorre a redução do  $\text{Ce}^{4+}$  para  $\text{Ce}^{3+}$ , com oxidação parcial da dopamina, impossibilitando assim a formação completa de dopaminoquinona e subsequente formação das demais moléculas intermediárias. Ao se aumentar o pH para 4,5, houve uma variação na cinética de oxidação com a completa oxidação de dopamina para dopaminoquinona, assim como posterior ciclização para leucodopaminocromo e aminocromo, espécies precursoras de DHI.

No caso da investigação das soluções com relação DA/Ce em 10:1, os autores investigaram o processo de oxidação com variação do pH reacional. Assim como observado nos filmes, em pH 1,5 foi observado absorvâncias relacionadas a espécies de dopaminoquinonas, em função do consumo de  $\text{Ce}^{4+}$ . Conforme houve o aumento do pH pela adição de base até 5,0, ocorre a formação visual de material particulado associado à formação de óxido de cério. Ao se elevar ainda mais o pH até 8,0, foi possível observar a formação de novos picos de absorvância em 300 nm e 480 nm, associados a formação de aminocromo e DHI, ambos com absorvâncias sobrepostas. Com isso, os autores conseguiram concluir que a utilização de  $\text{Ce}^{4+}$  permitiu etapas iniciais de oxidação limitada em meio ácido, podendo acelerar posteriormente a formação de polidopamina após ajuste do pH em 8,0, quando comparado com o processo de estabilização de pH sem a inclusão de  $\text{Ce}^{4+}$ .

Em outro estudo, este publicado em 2018, (SALOMÄKI *et al.*, 2018) estendeu sua investigação para  $\text{Fe}^{(3+/2+)}$ , e  $\text{Cu}^{(2+/1+)}$ . Neste estudo, os autores investigaram o processo de oxidação de dopamina mediado pela presença dos 3 metais de transição variando o pH entre 1,5 e 10,0, com e sem a presença de oxigênio. Neste caso, pode ser observado um efeito sinérgico entre a presença de oxigênio e do metal de transição. Nesse estudo, Salomaki indicou a formação de espécies intermediárias de polidopamina em pH abaixo de 4,5, com e sem a presença de oxigênio quando se utiliza  $\text{Ce}^{4+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , enquanto a utilização de  $\text{Cu}^{2+}$  resultou na manutenção das absorvâncias relativas à dopamina em ambas as condições, indicando assim sua limitada ação no processo de oxidação de dopamina.

Um exemplo comparativo é apresentado na figura 6, onde os autores mostraram o aumento no sinal de absorvância em 480 nm, associado ao aminocromo/DHI após 20 h de reação em diferentes valores de pH. Nessa figura é possível observar a formação destas estruturas em pH abaixo de 4,5 com intensidade similar para  $\text{Ce}^{4+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , divergindo significativamente em intensidade acima de 4,5, onde começa também a aparecer a absorvância relativa à formação de aminocromo/DHI com o uso de  $\text{Cu}^{2+}$ . Complementarmente, conforme já estabelecido na literatura, há a formação destas moléculas apenas em meio alcalino com o uso somente de  $\text{O}_2$  como agente oxidante.

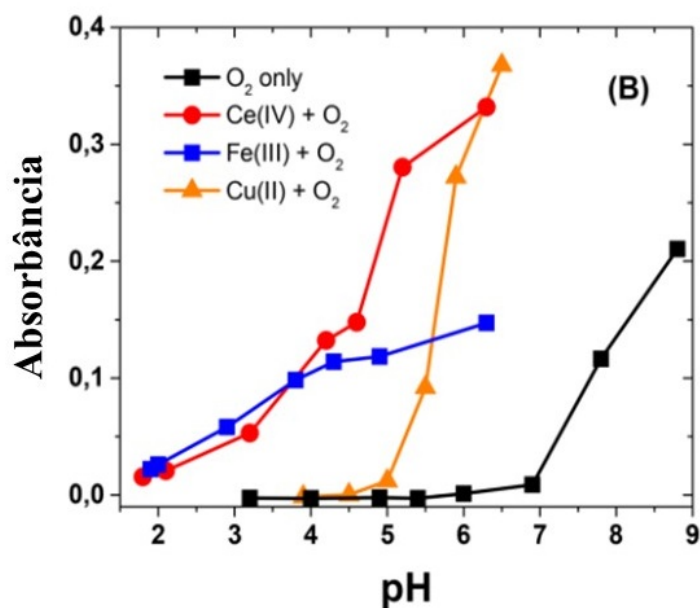


Figura 6 – Efeito do pH na oxidação de dopamina.

Fonte: (SALOMÄKI et al., 2018)

Tendo em vista a limitação da análise condizente à solução, podendo pegar sinal tanto de nanopartículas oligoméricas, quanto de moléculas solúveis não ligadas. Para cobrir tal limitação, Salomaki e colaboradores publicaram em 2019 (SALOMÄKI et al., 2019) um estudo avaliando a produção de nanopartículas de polidopamina com o uso dos metais já citados nos estudos anteriores, além de incluir  $Mn^{6+}$ , obtidas a partir da síntese em pH 4,5 por 17 h, seguida de diálise para obtenção do material particulado.

Neste estudo, os autores avaliaram a estabilidade do diâmetro hidrodinâmico, carga de superfície e composição química. Com relação à estabilidade de dispersão do particulado, os autores confirmaram um comportamento semelhante para todos os grupos avaliados, com e sem uso dos íons metálicos, com baixa dispersão em pH abaixo de 3, o que se justifica pela presença de cargas de superfície levemente positivas, próximas de zero. Acima deste valor, todos os compostos apresentaram elevada dispersão, devido à presença de cargas negativas acima de -30 mV até pH 12, o que indica principalmente uma influência direta do pH na estabilidade do particulado, possibilitando assim compreender como possíveis interações de superfície possam ocorrer.

Como forma de complementar essa análise de superfície, espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) foi realizada. Por meio dela, foi possível determinar a presença de sinais clássicos atribuídos às espécies de carbono em polidopamina em todos os materiais particulados, indicando assim uma possível rota de oxidação completa. As principais variações ocorreram apenas na presença de oxigênio, possivelmente devido à presença dos diferentes complexos possíveis para cada cátion utilizado, segundo os autores.

Tal versatilidade do processo de modificação da dopamina também se estende para

o processo de pós modificação, com a possibilidade de utilização de diferentes compostos de acordo com a finalidade do material. Pode-se citar como exemplo a modificação superficial de materiais baseados em polidopamina para aplicações biomédicas, por meio da incorporação de biomoléculas (HUANG et al., 2016; DING; FLOREN; TAN, 2016; YAMAN et al., 2022) e cátions metálicos (VEGA et al., 2018), e mais recentemente em campos correlatos como, por exemplo, a bioeletrônica (JIN et al., 2021; XIE et al., 2020).

Em uma investigação da possibilidade de modulação da citotoxicidade de nanopartículas, Vega e colaboradores (VEGA et al., 2018) avaliaram o efeito da pós modificação destas partículas a partir da incorporação de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ . Ao colocar estes materiais em contato com células saudáveis (NIH3T3) e células tumorais (BT474), os autores observaram morte celular em ambos os grupos, entretanto a extensão de tal efeito variou com o tipo de metal, sempre com valores de mortalidade acima dos obtidos pela polidopamina de forma isolada. Tais achados indicaram o efeito direto do cátion metálico escolhido na modificação do potencial citotóxico do material, sendo esse um fator importante no desenvolvimento de novos materiais baseados em polidopamina com interesse biológico.

Tendo em vista a ampla possibilidade de modificações de superfície baseadas no processo de pós modificação e na fabricação de compostos com interesse biológico, trabalhos como o de Arroquia e colaboradores (ARROQUIA; ACOSTA; ARMADA, 2020) tem atraído grande interesse da comunidade científica, por sua investigação de aspectos relacionados a reatividade de superfície de materiais baseados em dopamina com modificação por metais, com vista a aplicações em bioeletrônica.

Arroquia e colaboradores (2020) desenvolveram um sistema baseado na incorporação de ouro em nanopartículas de dopamina sintetizadas pelo método da auto-oxidação em meio alcalino. Nesse sistema, eletrodos impressos de carbono foram revestidos com partículas de polidopamina recobertas com ouro metálico. Com base em experimentos eletroquímicos, os autores determinaram um ganho efetivo na reatividade de superfície do eletrodo após a deposição do material, com aumento da efetividade de transferência de carga no eletrodo, assim como a capacidade de determinação simultânea de ácido ascórbico, dopamina, ácido úrico e triptofano em amostras com pH 3, 6 e 8, podendo servir como plataforma para determinação de compostos em amostras biológicas futuramente.

Em outra abordagem, (ZHAN et al., 2023) desenvolveu um sensor de epinefrina através de um processo de agulhas de acupuntura com PDA/Au. Nesse abordagem, os autores utilizaram a técnica de voltametria cíclica para primeiramente depositar polidopamina na superfície das agulhas, e em seguida proceder com a incorporação de nanopartículas de ouro. Em seus experimentos, os autores conseguiram identificar com sucesso epinefrina proveniente da liberação de células PC12. Entretanto, vale destacar neste estudo a limitação de detecção devido a possíveis interferências com moléculas de dopamina, norepinefrina e



L-dopa, como demonstrado na investigação de Zhan.

Com base nestes achados reportados na literatura, é possível estabelecer a versatilidade do processo de pré e pós modificação como uma alternativa interessante de obtenção de novas estruturas na forma particulada ou de filmes em diversas aplicações, com especial ênfase em possíveis aplicações em biomateriais e sistemas de bioeletrônica e biossensores.

### 2.1.1.2 Métodos alternativos para fabricação de materiais baseados em polidopamina

Conforme evidenciado no tópico anterior, materiais baseados em polidopamina são altamente versáteis, podendo ser sintetizados em diferentes rotas. Nesta seção, a tese focará na discussão do processo de eletrooxidação, uma alternativa ao tradicional método da auto-oxidação em meio alcalino.

Relatos na literatura utilizando processos de eletro-oxidação de filmes de polidopamina podem ser observados a partir de 2006, com a descrição de um sensor de nicotina baseado em eletrodos de polidopamina depositada em ouro (LIU et al., 2006). Nos anos seguintes, diversos autores propuseram diferentes abordagens para o processo de eletro-oxidação de dopamina. Dentre os principais motivos, há relatos de melhora na uniformidade do material formado, possibilidade de diminuição do tempo de reação e diminuição da dispersão de diferentes compostos intermediários no produto final (ALMEIDA et al., 2019b; ALMEIDA et al., 2019a).

O processo de eletro-oxidação em meio alcalino se dá em múltiplos passos (ALMEIDA et al., 2021; BATOOL et al., 2023; BACIL et al., 2020), iniciando com a conversão de dopamina (DA) em dopaminoquinona (DQ) com a variação do potencial no sentido anódico (Ia). Ao se mudar o deslocamento de potencial no sentido catódico, há o aparecimento de um pico de redução correspondente à transição entre dopaminoquinona e dopamina (Ic). Após a realização de sucessivos ciclos, começa a ocorrer o aparecimento de um novo par de picos anódicos e catódicos, geralmente em potenciais abaixo dos estabelecidos para a conversão DA/DQ, os quais são atribuídos ao processo de conversão dos compostos intermediários de dopaminocromo (DC) e Leucodopaminocromo (LDC) (IIa/IIc), conforme apresentado na figura 7, com a conversão DA/DQ representada por I e DC/LDC por II.

Em estudos recentes, diferentes metodologias de deposição baseada em eletro-oxidação têm sido investigadas. Em uma análise realizada em 2021, (KUND et al., 2021) investigaram a aplicação de duas diferentes metodologias de deposição de filmes baseados em polidopamina em substratos de ouro, comparando a já estabelecida voltametria cíclica com a voltametria pulsada. Ambas em solução tampão com pH 7,0. Em suas observações, os autores conseguiram observar diferenças significativas na cinética de transferência



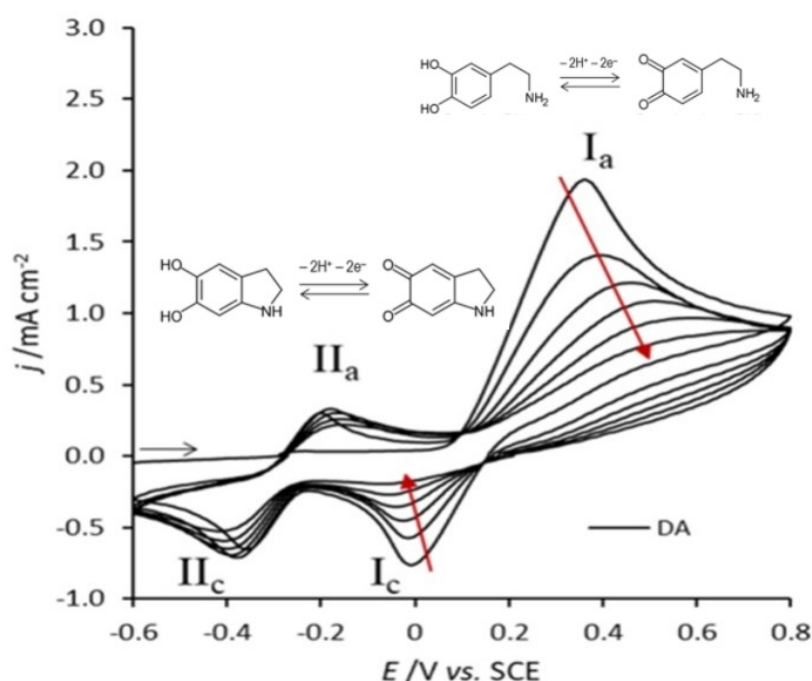


Figura 7 – Evolução do processo de eletro-oxidação da dopamina.

Fonte: (ALMEIDA et al., 2021)

eletrônica na superfície dos materiais, assim como na força de adesão dos revestimentos em função do pH da solução, o qual é medido a partir da aplicação de um sobrepotencial positivo ou negativo na superfície revestida. Tais informações indicam a necessidade de se observar não somente condições de deposição, mas também as condições de aplicação do material final para a escolha do melhor processo de eletro-oxidação.

Contribuindo para o tema, (BATOOL et al., 2023) propusera um sistema em camadas para a obtenção de filmes de polidopamina com óxido de cério. Em sua proposta, os pesquisadores inicialmente depositaram polidopamina em tecido de carbono por eletro-oxidação utilizando voltametria cíclica, seguindo de uma segunda etapa de eletro-oxidação em solução de nitrato de cério hexa-hidratado, para assim obter uma estrutura de tecido de carbono/polidopamina/CeO<sub>2</sub>. Em seus achados, os pesquisadores relataram um ganho significativo na reatividade de superfície, podendo posteriormente ser utilizado como sensor não enzimático de etanol, garantindo seletividade na identificação do analito mesmo na presença de alguns contaminantes comuns em amostras de cerveja, tais como glicose, metanol, acetona e outros.

Tais achados abrem a possibilidade de mesclar tanto formas de eletro-oxidação de dopamina como também a possibilidade de incorporação de novos compostos no material, podendo assim, aliar os processos de controle de oxidação e reatividade de superfície na construção de sistemas complexos baseados em polidopamina, seja de forma isolada ou em adição em superfícies de carbono, tais como óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.

## 2.2 Materiais baseados em grafeno

Materiais derivados das formas oxidadas e reduzidas do grafeno têm despertado um interesse considerável em diversas áreas de estudo, abrangendo campos como física, química, biologia e engenharia. Esse amplo espectro de aplicação tem se refletido em um crescimento substancial de publicações ao longo dos últimos anos. Essa tendência é notável ao observarmos o aumento significativo do número de artigos dedicados a esses temas.

Realizando uma pesquisa utilizando os termos "graphene oxide", "reduced graphene oxide", "graphene oxide reduction" e "reduced graphene oxide composite" nos títulos de publicações científicas por meio da plataforma "Web of Science" na data de 17/10/2023, pode-se discernir um padrão ascendente até o ano de 2019, conforme ilustrado na Figura 8 (a e b). Aparecendo inicialmente em 2006, o termo "graphene oxide" em três artigos, seguido por "reduced graphene oxide" e "graphene oxide reduction" em 2007, presentes em um artigo cada. Finalizando em 2010, com o termo "reduced graphene oxide composite" aparecendo em cinco artigos.

Através dessa análise, é possível constatar o aumento substancial das publicações até o ano de 2019, atingindo um total de 47.552 artigos relacionados ao termo "graphene oxide", que se destaca como o mais recorrente nas buscas. No entanto, termos como "graphene oxide reduction" e "reduced graphene oxide composite" apresentam uma quantidade substancialmente menor, com 2.170 e 2.806 publicações, respectivamente.

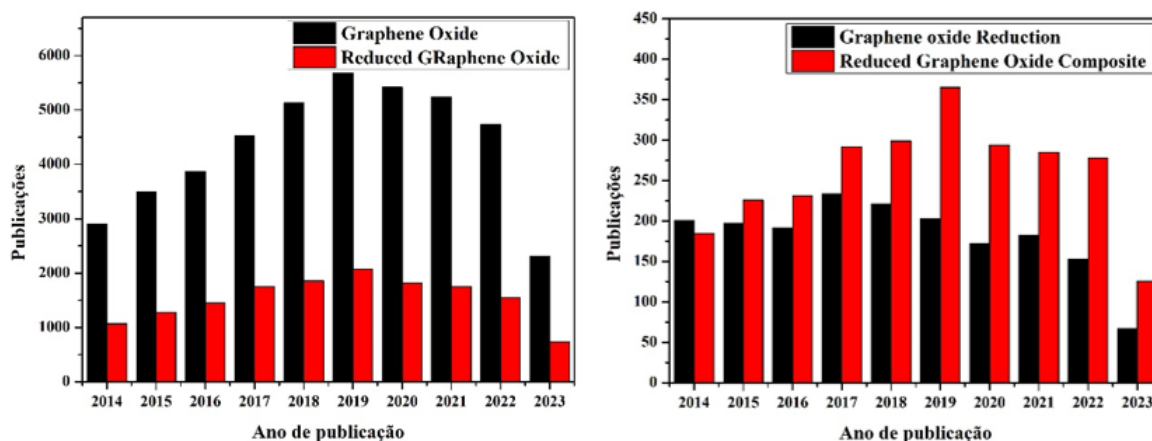


Figura 8 – Quantitativo de publicações com os temas “graphene oxide” e “reduced graphene oxide” no título (a) e “graphene oxide reduction” e “reduced graphene oxide composite” no título (b)

Fonte: O autor.

Tais observações nos permitem observar assim, uma possibilidade de contribuição para o conhecimento científico a partir do estudo de campos que envolvam o processo de redução do óxido de grafeno, além de sua utilização na fabricação de materiais compósitos, podendo ser utilizados em concomitância com a polidopamina. Mas vale destacar que

para a correta construção de estruturas baseadas em derivados de grafeno e dopamina, é necessário o conhecimento prévio das características intrínsecas do material carbonáceo escolhido.

### 2.2.1 Grafeno e seus derivados

Podemos definir inicialmente o grafeno como um arranjo bidimensional de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  formando placas com arranjos atômicos hexagonais (BAPTISTA, 2024), sendo considerado atualmente um dos materiais mais finos e resistentes, além de possuir elevada condutividade e bandgap teórico igual a zero (YU et al., 2020; MBAYACHI et al., 2021). Apesar de suas vantagens, tal material tem um elevado custo de obtenção, fazendo com que seus derivados na forma de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido possam se apresentar como candidatos economicamente viáveis para aplicações industriais (YU et al., 2020).

Suas formas derivadas podem ser obtidas a partir da modificação química da estrutura principal do grafeno, geralmente empilhada na forma de grafite. Suas formas distintas são apresentadas na figura 9. A partir da inclusão de ligações químicas com oxigênio, ocorre a formação de grupos funcionais oxigenados, os quais dão origem ao óxido de grafeno. A partir do óxido de grafeno, podemos modular a quantidade de grupos funcionais distorcendo a estrutura original do grafeno, podendo assim obter estruturas com restauração parcial desta configuração, as quais são designadas óxido de grafeno reduzido.



Figura 9 – Exemplificação das variações entre os derivados do grafeno.

Fonte: (BELLIER et al., 2022)

Por serem predominantemente utilizados nos próximos capítulos desta tese como base para a construção de compósitos Carbono/Polidopamina, neste ponto da tese focaremos na descrição do óxido de grafeno reduzido.

### 2.2.2 Óxido de grafeno reduzido: aspectos básicos e aplicações em compósitos RGO/PDA

Como citado acima, o óxido de grafeno reduzido é obtido a partir da diminuição do conteúdo de grupos funcionais presentes no óxido de grafeno. E para tanto, autores têm apresentado diversas formas de redução, passando por processos físicos, químicos,

eletroquímicos e fotoquímicos (GUTIÉRREZ-CRUZ et al., 2022; RAZAQ et al., 2022). Cada abordagem tem como objetivo a adequação de um conjunto de propriedades finais do óxido de grafeno reduzido, dentre elas, tais como condutividade elétrica e térmica, área específica e mobilidade de carreadores de cargas (THEJAS et al., 2024).

Dentre as rotas possíveis, a redução química mediada pelo uso de hidrazina é apresentada na literatura como o método mais eficiente e eficaz para obtenção de estruturas de elevada redução, sendo considerado um material com estrutura “quase idêntica” ao grafeno (GUTIÉRREZ-CRUZ et al., 2022; AGARWAL; ZETTERLUND, 2021). Entretanto, apesar de sua alta eficácia, a elevada toxicidade da hidrazina a torna um agente redutor indesejado no desenvolvimento de processos industriais mais sustentáveis, o que fez com que nos últimos anos houvesse a busca por agentes redutores alternativos, sempre procurando aliar a diminuição do grau de oxidação do grafeno com as propriedades finais da aplicação desejada, como exemplificado na Tabela 2.

Dentre as alternativas apresentadas na literatura, a abordagem baseada no uso de agentes redutores verdes tem atraído grande interesse tecnológico, seja pelo uso de uma fonte renovável e mais ambientalmente amigável, como também pela capacidade de se obter materiais com propriedades moduladas de acordo com o composto escolhido, tais como elevada condutividade para eletrônica, biocompatibilidade para aplicações biomédicas, capacidade adsortiva para remediação ambiental e outras (AGARWAL; ZETTERLUND, 2021).

Esses métodos químicos alternativos de redução abriram caminho para o desenvolvimento de novos materiais compósitos baseados na modulação das propriedades de superfície através de uma possível disponibilidade de moléculas remanescentes dos agentes redutores, como demonstrado pelo uso da dopamina (XU et al., 2010; DONG et al., 2014; HU et al., 2014). Com base nesse pressuposto, diferentes abordagens têm sido adotadas na literatura nos últimos anos, com aplicabilidade dos materiais obtidos nas mais diversas áreas.

Em uma sua investigação publicada em 2015, (DONG et al., 2015) propuseram o desenvolvimento de um sistema de adsorção baseado em um sistema de óxido de grafeno parcialmente reduzido por polidopamina com incorporação de polietilenoimina na forma de um aerogel. Nessa abordagem, os autores confirmam a capacidade da polidopamina de, ao mesmo tempo, reduzir o suporte de óxido de grafeno, servir como ponte para a ancoragem de polietilenoimina, possibilitando assim a construção de um sistema capaz de interagir com metais pesados em amostras aquosas, sendo confirmada no trabalho a efetiva remoção de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$ . Podendo esse sistema ter extensa aplicação em remediação ambiental, um tópico de extrema importância industrial e social.

Em outra abordagem, (SONG et al., 2017), utilizaram o sistema óxido de grafeno/polidopamina como plataforma para redução de nanopartículas de cobre, com diâmetros variando entre 10 e 15 nanômetros para aplicação como aditivo de fluido lubrificante. Em seus achados, eles observaram que a interação entre dopamina e óxido de grafeno, além de possibilitar uma redução parcial do derivado do grafeno, também possibilitou uma maior estabilidade coloidal do sistema em óleo de soja, possibilitando assim agir como agente lubrificante de interfaces em atrito, além de possibilitar servir como plataforma para nanopartículas auto-lubrificantes, tal como cobre metálico. Tais achados reforçaram a capacidade do sistema baseado em derivados do grafeno com polidopamina como plataforma para o desenvolvimento de compósitos com estruturas complexas em diversas fases, obtendo assim a intersecção entre as melhores propriedades individuais de cada componente.

Mais recentemente, diversos estudos investigaram a construção de novos compósitos baseados nesta premissa de redução parcial com ancoragem de moléculas mediadas pela presença de espécies oxidadas de dopamina (Sistema OGR/DA), principalmente com foco

Tabela 2 – Lista de abordagens baseadas em agentes redutores verdes

| Agente redutor                | Método                                                                                                                                                                           | Principal achado                                                                                                                                  | Ref.                   | Índice de redução |
|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------|
| Ácido ascórbico               | Solução dispersa com ponteira ultrassônica e posteriormente agitada em 60°C por 6h.                                                                                              | Melhoria da condutividade elétrica de nanocompósitos de quitosana e óxido de grafeno reduzido.                                                    | (COBOS et al., 2018)   | ID/IG 1,23        |
| Ácido ascórbico               | Solução de ácido ascórbico e óxido de grafeno (1:5 em volume) foi mantida em agitação, com adição lenta de amônia e reação por 1 hora.                                           | O método proposto possibilitou a fabricação de filmes de óxido de grafeno reduzido com resistividade controlada em função do processo de redução. | (AIMON et al., 2024)   | ID/IG 1,74        |
| Glucose (GLU)                 | Solução de OG e Glu foram mantidas em agitação em pH 7,0 na presença de uma folha de ferro como catalisador.                                                                     | Diminuição da citotoxicidade do material em terapia foto-termal, com eficiência semelhante ao material produzido com hidrazina.                   | (AKHAVAN et al., 2012) | ID/IG 1,18        |
| Glucose (GLU)                 | Solução de Glu e OG sob agitação com e sem a adição de amônia com pH em 9,0 por 2h em 95°C.                                                                                      | Material obtido com o uso de amônia apresentou boa estabilidade coloidal, com condutividade de 3,15 S/cm.                                         | (ZHU et al., 2010)     | -                 |
| Extrato de eucalipto (EE)     | Solução de OG e EE foi mantida em 80 °C.                                                                                                                                         | Obtenção de uma solução estável do material reduzido, com aumento da reatividade de superfície em comparação com o OG.                            | (LI et al., 2017)      | ID/IG 1,10        |
| Extrato de grão de café (EGC) | 20 mg de óxido de grafeno foi agitado em 20 ml de EGC e 30 ml de água. Posteriormente foi adicionado 1 M de NaOH para manter o pH e mantido em temperatura de 80°C por 10 horas. | Possibilitou a formação de folhas com poucas camadas e extensa capacidade de adsorção .                                                           | (ISLAM et al., 2024)   | ID/IG 1,02        |
| Dopamina (DA)                 | Solução de DA com OG em pH 8,5 sob agitação por 24h a 60°C.                                                                                                                      | Obtenção de material reduzido com capacidade de servir de plataforma para ancoragem e outras moléculas devido a presença de polidopamina.         | (XU et al., 2010)      | -                 |

em áreas como biomedicina e bioeletrônica.

Um exemplo que pode ser citado diz respeito ao estudo de (CHATURVEDI et al., 2023), no qual os pesquisadores adotaram o sistema discutido acima como plataforma para incorporação de nanopartículas de ouro e uma molécula alvo de DNA específica para identificação de *Mycobacterium tuberculosis*, patógeno causador da tuberculose. Nesta proposta, o compósito sintetizado foi utilizado com sucesso para detecção de DNA de *Mycobacterium tuberculosis*, atingindo um limite de detecção de  $0,1 \times 10^{-7} \mu\text{M}$ , possibilitando seu uso no diagnóstico de tuberculose.

Em outra abordagem, (LINH et al., 2023) desenvolveram um compósito baseado em OGR/DA com incorporação de nanopartículas de ouro de aproximadamente 75 nm, o qual foi depositado em substratos de óxido de estanho dopado com flúor. Esse sistema multifásico proposto foi avaliado para um possível uso na detecção de células tumorais de pulmão (A-549) por técnicas eletroquímicas, baseadas na modulação da cinética de transferência de cargas no compósito. Quando em contato com uma solução fisiológica (PBS) contaminada com as células tumorais, o dispositivo apresentou um aumento na resistência à transferência de cargas na superfície do material, proporcional à concentração de células, com limite de detecção calculado em 2 células por ml, 14 vezes menor que o limite do substrato isoladamente, o que abre a possibilidade de uso desse sistema em outras linhagens celulares específicas.

Ampliando as possibilidades de construção de sistemas baseados em OGR/DA, (KONDAVEETI et al., 2024) desenvolveram um hidrogel de poli(ácido acrílico) com incorporação de OGR/DA para aplicação como dispositivo sensor vestível. Em sua abordagem, o material sintetizado se apresentou como um constructo altamente aderente, com adequada resistência mecânica, capacidade regenerativa e estabilidade de condutividade elétrica, mesmo após dano mecânico (e subsequente regeneração). Esse material poderia ser utilizado, segundo os autores, para a detecção de movimentos, podendo servir para acompanhar eventos cotidianos, tais como respiração, caminhadas, corrida, agachamentos, exercícios de força e outros, com velocidade de resposta na ordem de menos de 200 ms, baseados na variação da resistência elétrica do dispositivo com estes movimentos.

Tais dados disponíveis na literatura evidenciam a versatilidade de sistemas baseados na interação entre compostos derivados de grafeno, principalmente na forma de óxido de grafeno reduzido, o tornando um excelente candidato para a investigação proposta nesta tese, conforme os objetivos listados a seguir.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVOS GERAIS

Tendo como motivação as considerações previamente mencionadas e a necessidade do desenvolvimento de novos materiais, foi então estabelecida uma proposta de investigação cujo objetivo geral foi consolidado na forma da seguinte pergunta de tese: **Como a utilização de metodologias de pré e pós modificações pode afetar as propriedades de materiais baseados em dopamina tipo melanina e sua posterior utilização em compósitos OGR/DA?** Como forma de atender parcialmente à pergunta de pesquisa de tese, este texto foi subdividido de maneira a responder questões secundárias, estabelecidas pelo estudo de 4 sistemas baseados em dopamina e/ou óxido de grafeno reduzido.

Na primeira etapa de investigação foram propostas duas abordagens distintas baseadas no uso de dois agentes de pré modificação. No primeiro foi utilizada a molécula de D-glucose como forma de controlar a cinética de formação de polidopamina, assim como sua posterior modificação com  $\text{Zn}^{2+}$ . Em uma segunda abordagem, foi adotada a utilização de nitrato de ítrio (fonte de  $\text{Y}^{3+}$ ) na produção de materiais de dopamina tipo melanina na forma particulada, com posterior pós modificação com o uso de cloreto ferro(II) tetra-hidratado (fonte de  $\text{Fe}^{2+}$ ).

Na segunda etapa da investigação, foi investigado o uso de materiais derivados do grafeno, na forma oxidada e reduzida, e sua aplicação em compósitos com uma das fases baseadas em dopamina. Novamente, o texto é subdividido em duas abordagens, sendo a primeira centrada na modulação dos grupos funcionais superficiais por meio dos processos de oxidação e redução do grafeno, e o segundo no processo de pós modificação de polidopamina com  $\text{Zn}^{2+}$  ancorada em um núcleo de óxido de grafeno reduzido.

Com base nessas metodologias, pretende-se atingir o objetivo geral **obter um compósito do sistema OGR/DA com incorporação de compostos lamelares de zinco na sua superfície.**



## 4 Desenho metodológico

Como forma de atingir os objetivos propostos nesta tese, a abordagem metodológica foi dividida em 4 partes. Cada uma dando origem a um artigo publicado ou em processo de publicação, os quais compõem o arcabouço científico necessário para o desenvolvimento do sistema proposto.

### 4.1 Primeira abordagem metodológica

Nesta abordagem, foi investigado o potencial de interação entre dopamina e D-glucose, um conhecido agente redutor, como modulador do processo de auto-oxidação e capacidade de ancoragem do material final obtido. Posteriormente, foi utilizado zinco como teste para compreender como o processo de modificação adotado poderia afetar a formação de estruturas cristalinas, posteriormente.

Nesta investigação foi adotada a seguinte sequência metodológica:

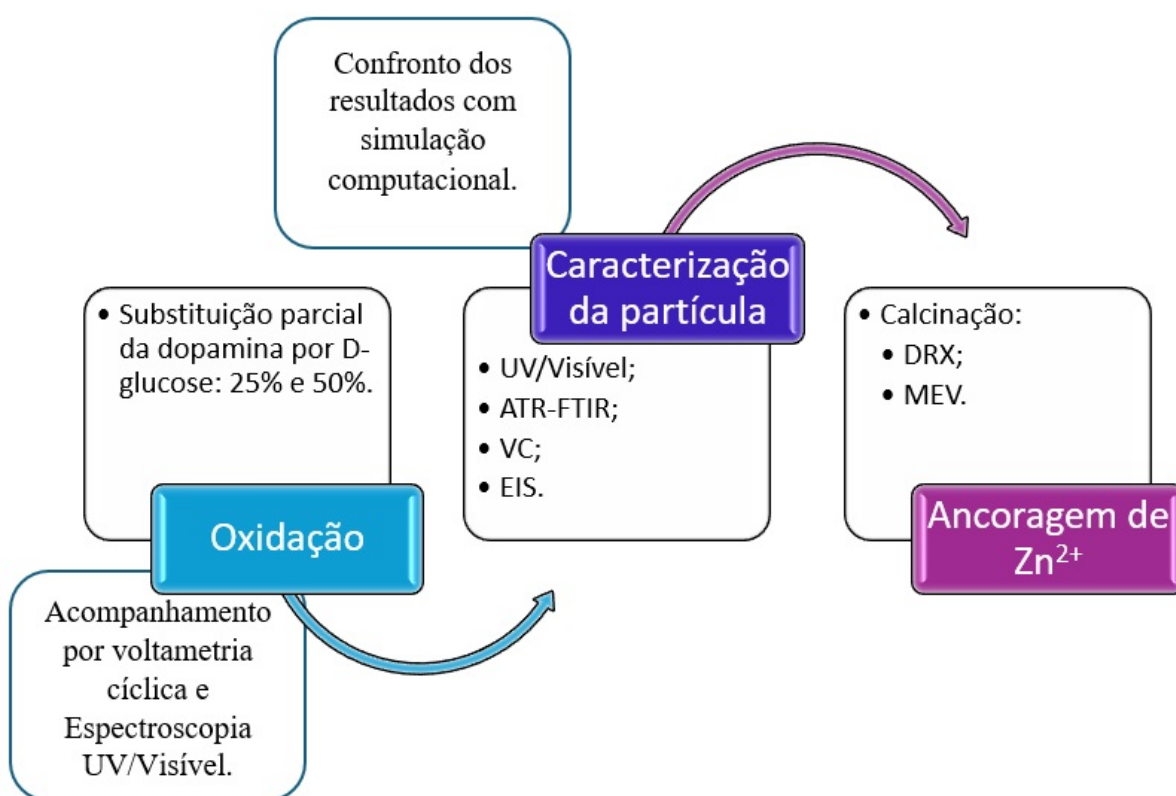


Figura 10 – Esquema representativo da primeira abordagem metodológica.

#### 4.1.1 Síntese de polidopamina e acompanhamento do processo de oxidação

Inicialmente foi feita uma solução de hidrocloreto de dopamina (Sigma Aldrich, CAS 62-31-7) a 2 g/L (0,013 M) em água ultrapura. Em seguida, o pH da solução foi

ajustado para 9,0 com o auxílio de uma solução de NaOH (Dinâmica, CAS 7647-14-5) a 1 M. Para obter as soluções com substituição por D-glucose (Sigma Aldrich, CAS 50-99-7), foram preparadas soluções de hidrocloreto de dopamina a 1,5 g/L (0,009 M) e 0,5 g/L (0,002 M) de D-glucose, além de uma terceira solução de 1,0 g/L (0,006 M) e 1,0 g/L (0,005 M) de D-glucose, resultando nas partículas denominadas 75 DA 25 GLU e 50 DA 50 GLU, respectivamente. O pH dessas soluções foi então ajustado com auxílio de pHmetro (Orion 310) para 9,0, e o processo de oxidação foi realizado sob agitação a 60°C por 6 horas, onde em todos os casos a solução apresentou uma coloração final escura (apresentada na Figura 11), típica dos compostos baseados em melanina. A etapa de oxidação foi finalizada por meio de centrifugação da solução a 8000 RPM por 10 minutos e coleta do material precipitado, com subsequente secagem por 12 horas a 60°C.

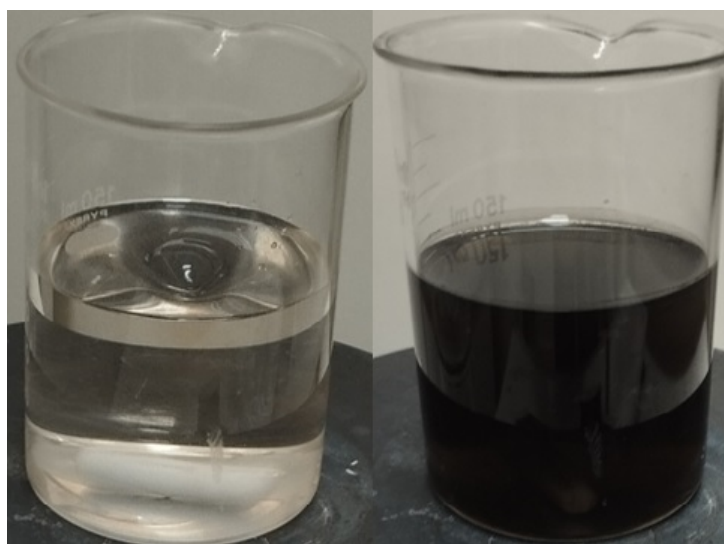


Figura 11 – Representação dos estágios iniciais e finais de oxidação de dopamina.

#### 4.1.2 Acompanhamento do processo de síntese

O acompanhamento do processo de síntese foi conduzido utilizando duas técnicas: voltametria cíclica (VC) em um equipamento Autolab 302N (Metrohm) e espectroscopia UV-Visível (UV-Vis) em um equipamento UV-1800 (Shimadzu). A VC envolveu a deposição de 100  $\mu$ L da solução em microeletrodos de carbono (Drop Sens 110, Metrohm) com área geométrica de 0,11 cm<sup>2</sup>, conforme mostrado na Figura 12. A varredura foi realizada de -1,5 V até 1,5 V, com uma velocidade de varredura de 20 mV/s. Para esse acompanhamento, foram coletadas amostras imediatamente após a formação da solução, sem ajuste de pH, após o pH ter sido estabilizado em 9 e ao final do período de oxidação de 6 horas, sempre com o uso de novos eletrodos.



Figura 12 – Exemplificação do processo de acompanhamento utilizando microeletrodos de carbono, com superfície seca acima e e contato com a solução de dopamina abaixo.

A espectroscopia UV-Vis foi realizada em equipamento Shimadzu modelo UV-1800. Foi realizada a diluição de 100  $\mu\text{L}$  das soluções em 1000  $\mu\text{L}$  de água ultrapura, sendo feita a análise logo após o ajuste de pH para 9,0 e após 6 horas de oxidação em água ultrapura. Os espectros de absorção foram registrados na faixa entre 500 nm e 220 nm, com uma taxa de varredura de 0,5 nm. Com base nos achados nesta etapa da investigação, optou-se por continuar a caracterização do material particulado nas amostras DA e 50 DA 50 GLU.

#### 4.1.3 Simulação numérica

Para compreender como poderia ocorrer o reordenamento das moléculas ciclizadas no material final, foi adotada a análise por simulação numérica de dopaminocromo e leucodopaminocromo. Todas as estruturas foram construídas com o auxílio do pacote computacional Gaussview e otimizadas no âmbito da teoria do funcional da densidade (DFT) pelo software Gaussian 16. O funcional híbrido de troca e correlação B3LYP e o conjunto de base polarizada 6-31G (d, p) foram empregados. Como as moléculas estudadas são comumente testadas em meios aquosos, a presença de solvente (água) foi simulada em todos os cálculos via o modelo contínuo polarizável (PCM). Apesar de sua simplicidade, o PCM apresenta uma interessante relação custo-benefício, sendo empregado com sucesso em diversos tipos de estudos.

#### 4.1.4 Caracterização do material particulado

##### 4.1.4.1 UV/Visível

O espectro de absorbância UV-Vísível foi obtido utilizando o equipamento UV-1800 da Shimadzu. Primeiramente, 1 mg do material foi disperso em 10 mL de água ultrapura.

Em seguida, 1 mL de alíquota da solução foi coletado para a obtenção dos espectros na faixa de comprimento de onda entre 600 nm e 220 nm, com uma taxa de varredura de 0,5 nm.

#### 4.1.4.2 ATR-FTIR

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com refletância total atenuada (ATR-FTIR) foi realizada no equipamento Vertex 70 da Bruker, com varredura na faixa de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  e 32 repetições para cada medida da amostra particulada, realizada sem o uso de pastilha de brometo de potássio (KBr).

#### 4.1.4.3 Voltametria cíclica

Testes de voltametria cíclica foram realizados para caracterizar a resposta eletroquímica dos materiais sintetizados. Inicialmente, o material particulado foi disperso em água ultrapura na concentração de 1 g/L, sendo então depositados 50  $\mu\text{L}$  desta dispersão no substrato de trabalho de microeletrodos de platina (Drop Sens 55. 0, Metrohm) com área geométrica de  $0,11\text{ cm}^2$ , sendo então o eletrodo reservado em dessecador por 24 horas para evaporação do solvente e deposição do particulado. Os experimentos foram realizados pela imersão dos eletrodos em uma solução de 10 mM de cloreto de potássio (KCl com pH 7,2). Voltametria cíclica foi realizada variando o potencial de 0,1 V até 0,4 V, com 5 repetições, até alcançar um perfil estável de voltametria.

#### 4.1.5 Ancoragem de $\text{Zn}^{2+}$

Para entender como os materiais caracterizados poderiam interagir com uma pós modificação, utilizou-se zinco. Para tanto, 100 mg do composto 50 DA 50 GLU foi disperso em 100 mL de uma solução contendo 50 mM de cloreto de zinco hexahidratado (Sigma Aldrich, CAS 7646-85-7) e agitado por 24 horas à temperatura ambiente. Após a conclusão do processo, o material foi centrifugado a 8000 RPM por 10 minutos e submetido a uma secagem de 12 horas a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , seguida por calcinação a  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 120 minutos, com uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , sem o uso de controle de atmosfera.

##### 4.1.5.1 DRX

A difração de raios X (DRX) foi executada com uma fonte de raios X de cobre no difratômetro D/Max (Rigaku). Nesse procedimento, aproximadamente 10 mg de cada material foram depositados em um suporte para difração pelo método do pó. A varredura foi realizada de  $10^{\circ}$  a  $80^{\circ}$ , com um passo de 0,02, à temperatura ambiente. O tamanho do cristalito foi calculado conforme o protocolo utilizando um parâmetro de forma de 0,9, conforme adotado por (RASHID et al., 2021).

#### 4.1.5.2 MEV

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no material calcinado depositado em suporte de carbono e com posterior revestimento com ouro, sendo então analisado utilizando o equipamento FEI, HELIOS Nano-Lab 600i.

### 4.2 Segunda abordagem metodológica

Nesta abordagem, foi investigado um novo processo de pré-modificação, atrelando a incorporação de um íon metálico com o processo de eletro-oxidação. Tendo em vista a busca por materiais na forma particulada, foi então realizado o processo de auto-oxidação em meio alcalino para obter aglomerados passíveis de centrifugação com os equipamentos disponíveis. De forma complementar, foi investigado o processo de pós-modificação com ferro, por meio da incorporação de  $\text{Fe}^{2+}$ , visando assim compreender como esse processo pode afetar a reatividade de superfície do material.

Nesta investigação foi adotada a seguinte sequência metodológica:

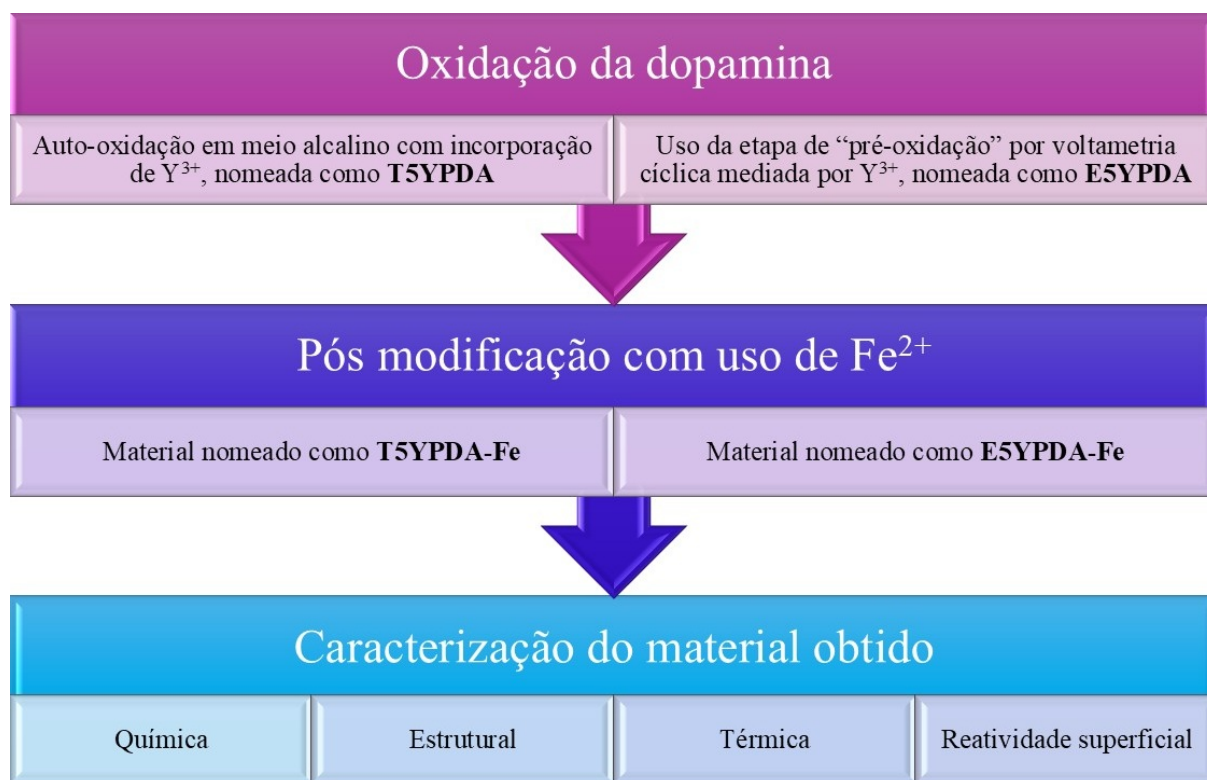


Figura 13 – Esquema representativo da segunda abordagem metodológica.

#### 4.2.1 síntese de polidopamina

##### 4.2.1.1 Oxidação da Dopamina - Rota 1 - Química

A primeira rota de síntese seguiu o método previamente descrito por (TEIXEIRA, 2020), com modificações. Inicialmente, 13 mM de hidrocloreto de dopamina (Sigma Aldrich,

62-31-7) foi adicionado em 100 mL de uma solução de nitrato de ítrio 5 mM (Sigma Aldrich, CAS 13494-98-9); em seguida, o pH foi ajustado de 5,25 para 9,0 com pHmetro (Orion 310) pela adição de uma solução de NaOH 1 M (Dinâmica, CAS 7647-14-5). Após agitação por 24 horas, a solução foi centrifugada a 9000 rpm por 10 minutos, seguida de 2 lavagens sucessivas em água ultrapura por mais 10 minutos a 9000 rpm para separação do precipitado. O material decantado foi seco em estufa por 24 horas a 60 °C e armazenado em um dessecador até uso posterior. As amostras obtidas foram denominadas T5YPDA.

#### 4.2.1.2 Oxidação da Dopamina - Rota 2 - Eletroquímica

A segunda rota foi desenvolvida em uma célula eletroquímica utilizando um potenciostato Autolab (302N, Metrohm) no modo de voltametria cíclica. A varredura começa em 0 V, com aumento do potencial até 1,5 V, em seguida retornando a um potencial mais baixo de 0,8 V. Esse processo foi repetido por 50 ciclos com velocidade de varredura de 20 mV/s. Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente ( $25 \pm 1$  °C) usando eletrodo de trabalho e contra-eletrodo em platina (6.09395.024, Metrohm) com um diâmetro de 3 mm e referência em Ag/AgCl(aq) (6.0726.100, Metrohm). Para o processo de eletro-oxidação foi disperso 0,2 g de hidrocloreto de dopamina (Sigma Aldrich, 62-31-7) e 0,05 g de NaCl (Dinâmica, 7647-14-5) em 100 mL de uma solução de 5 mM de nitrato de ítrio (Sigma Aldrich, CAS 13494-98-9). Em seguida, a solução foi mantida sob agitação a 400 rpm para evitar o acúmulo de material no eletrodo de trabalho. Sendo então realizado o processo de voltametria cíclica, sem ajuste do pH inicial (em 5,25), conforme exemplificado na Figura 14. Após a finalização dos 50 ciclos, a solução de pH foi ajustada para 9 com uma solução 1 M de NaOH (Dinâmica, CAS 7647-14-5) e aferição em pHmetro (Orion 310) e subsequente oxidação em meio alcalino por 24 horas, de acordo com o protocolo descrito acima para a primeira rota. As amostras obtidas foram denominadas E5YPDA.

#### 4.2.2 Modificação com Fe

Para o processo de pós modificação, foi adotado o mesmo procedimento para ambas as amostras T5YPDA e E5YPDA. Inicialmente, 100 mg de T5YPDA e E5YPDA foram dispersos separadamente em uma solução de 1 g/L de  $\text{Fe}^{2+}$ , obtido a partir de cloreto de ferro (II) tetrahidratado (Sigma Aldrich, CAS 13478-10-9) disperso em água. A incorporação foi realizada por agitação mecânica a 400 rpm por 24 horas em temperatura ambiente, com posterior centrifugação do material a 9000 rpm, seguida de 2 lavagens sucessivas em água ultrapura por mais 10 minutos a 9000 rpm para completa separação do material particulado. Finalmente, o material decantado foi seco por 24 horas em uma estufa a 60 °C e armazenado em um dessecador até uso posterior. As amostras obtidas neste processo foram denominadas T5YPDA-Fe e E5YPDA-Fe.



Figura 14 – Célula eletroquímica de eletro-oxidação de dopamina após o processo de voltametria cíclica.

### 4.2.3 Caracterização

#### 4.2.3.1 UV/Visível

A espectroscopia UV-Visível foi realizada utilizando o equipamento UV-1800 (Shimadzu) com a dispersão do material particulado em água ultrapura na concentração de 0,1 g/L. O material foi então analisado em cubeta de quartzo dentro da faixa de comprimento de onda de 220 nm a 600 nm, em um passo de 0,5 nm.

#### 4.2.3.2 ATR-FIR

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com reflectância total atenuada (ATR-FTIR) foi realizada no equipamento Vertex 70 da Bruker, com varredura na faixa de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  e 32 repetições para cada medida da amostra particulada, realizada sem o uso de pastilha de Brometo de potássio (KBr).

#### 4.2.3.3 DRX

A difração de raios X (XRD) foi executada com uma fonte de raios X de cobre no difratômetro D/Max (Rigaku, Japão). Nesse procedimento, 50 mg de cada material foram prensados em um suporte para difração pelo método do pó, sendo então a varredura executada varrendo de  $5^\circ$  a  $80^\circ$ , com um passo de 0,2.



#### 4.2.3.4 XPS

As análises de espectroscopia de fotoemissão de raios X (XPS) foram adquiridas para todos os materiais sintetizados em espectrômetro Scienta Omicron ESCA, com espectros de alta resolução de 0 eV a 800 eV em passos de 0,5 eV. Os dados foram analisados usando o software CasaXPS®.

#### 4.2.3.5 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada utilizando o equipamento STA 449 F3 (NETZSCH). Para tanto, 5 mg para cada amostra foram aquecidas a uma taxa de 10 °C/min e atmosfera de ar (50 mL/min), iniciando o processo em 30 °C e finalizando em 900 °C.

#### 4.2.3.6 Potencial Zeta e diâmetro hidrodinâmico

As medições de tamanho de partícula e potencial Zeta foram realizadas dispersando o material particulado em água ultrapura, com uma concentração inicial de 0,01 g/L no equipamento Litisizer 500 (Anton Paar, Áustria), com temperatura controlada a 25°C. Vale destacar que para cada análise, inicialmente se realizou a aferição do diâmetro hidrodinâmico, sendo posteriormente a alíquota recolhida e depositada na cubeta apropriada para análise do potencial Zeta.

#### 4.2.3.7 Voltametria cíclica e Espectroscopia de impedância eletroquímica

Para realização da análise eletroquímica da reatividade superficial, foram adotadas as técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica dos materiais particulados obtidos. Para isso, 50  $\mu$ L de uma solução de 1 g/L de material particulado foi depositada em eletrodo de carbono impresso (Drop Sens 110, Metrohm) com uma área geométrica de 0,11 cm<sup>2</sup>. O eletrodo foi então acondicionado em um dessecador por 24 horas para evaporação do solvente. Por fim, o eletrodo modificado foi acoplado a um potenciostato Autolab 302N (Metrohm). As análises foram realizadas imergindo o eletrodo em 10 mL de uma solução de 5 mM K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> (Dinâmica, CAS 13746-66-2) e 100 mM KCl (Dinâmica, CAS 7447-40-7). A voltametria cíclica foi realizada variando o potencial do eletrodo de -0,6 V a 0,6 V e com as seguintes taxas de varredura: 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 e 300 mV/s. Os dados obtidos foram extraídos e analisados utilizando o software Nova 2.1. A espectroscopia de impedância eletroquímica foi obtida a partir de eletrodos de platina impressos (Drop Sens 550, Metrohm) modificados com 50  $\mu$ L de uma solução de 1 g/L de material particulado, conforme protocolo explicado acima. A análise foi realizada imergindo o eletrodo em 10 mL de uma solução salina fosfato (PBS) (Sigma Aldrich, produto 524650) com pH 7,4 e uma temperatura de 36,0°C  $\pm$  2,0°C, conforme



exemplificado na Figura 15. Com frequência da perturbação variando entre  $10^5$  e  $10^{-2}$  Hz a um potencial de circuito aberto e amplitude de pulso de 10 mV.



Figura 15 – Representação do processo da célula eletroquímica utilizada para as medidas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

### 4.3 Terceira abordagem metodológica

Com o objetivo de compreender o papel do estágio de oxidação e redução em materiais baseados em grafeno, nesta terceira abordagem foi proposta a investigação do processo de redução de óxido de grafeno utilizando metodologia ambientalmente amigável, com substituição da hidrazina pela ação redutora da D-glucose, um agente redutor verde, amplamente relatado na literatura. Nesse ponto, investigou-se o efeito da base escolhida nas propriedades do óxido de grafeno reduzido obtido, variando-se o processo entre hidróxido de sódio e potássio.

Nesta investigação foi adotada a seguinte sequência metodológica:

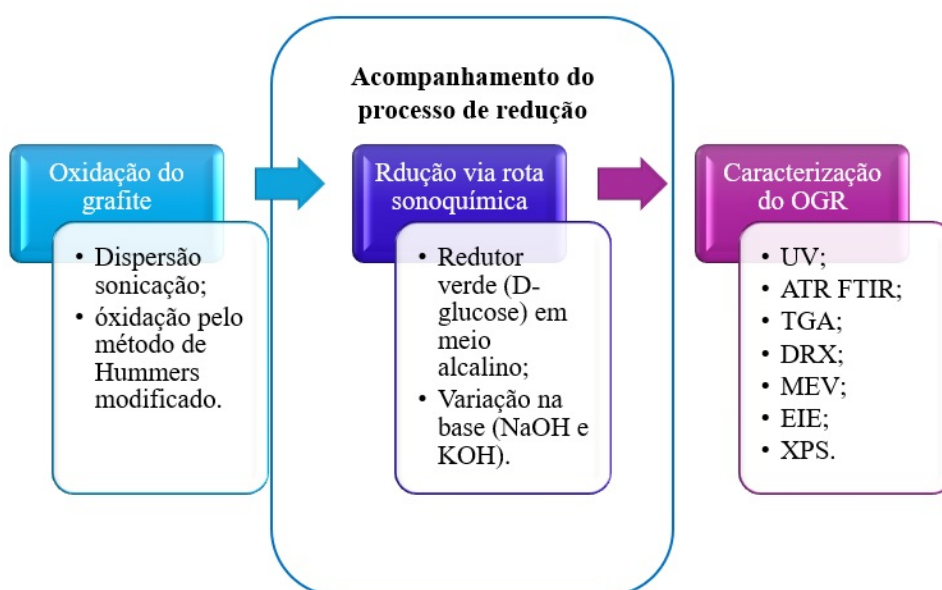


Figura 16 – Esquema representativo da terceira abordagem metodológica.

### 4.3.1 Síntese de Óxido de Grafeno

O método Hummers modificado foi aplicado para a esfoliação e oxidação do grafite. Primeiramente, 3 g de pó de grafite (Sigma, CAS 7782-42-5) foram colocados em um béquer com 100 mL de água ultrapura. A solução foi dispersa por uma ponta ultrassônica durante 10 minutos, usando 40% da potência total a  $20 \text{ kHz} \pm 50 \text{ Hz}$ . Em seguida, o material particulado foi centrifugado a 8000 RPM em uma solução de água:álcool (4:1 v/v) e seco a  $60^\circ\text{C}$  por aproximadamente 16 horas.

O material seco (3 g) foi disperso em 90 mL de ácido sulfúrico (Moderna, CAS: 7664-93-9) e agitado por 20 minutos. Então, 7,5 g de permanganato de potássio (Sigma Aldrich, CAS: 7722-64-7) foram adicionados lentamente enquanto a solução estava sob agitação e em um banho de gelo, com temperatura mantida abaixo de  $10^\circ\text{C}$  durante toda a adição. Após isso, a solução foi agitada por 30 minutos para a completa homogeneização.

A solução foi mantida em temperatura ambiente (cerca de  $30^\circ\text{C}$ ) e agitada por mais 10 minutos, seguida por sonicação em banho ultrassônico com gelo por mais 10 minutos. O processo foi concluído após 15 ciclos de agitação e sonicação, de acordo com dados obtidos pelo acompanhamento via espectroscopia UV-Visível (descrito abaixo). Para finalizar o processo, foram adicionados 100 mL de água ultrapura enquanto a solução estava em banho de gelo, com o objetivo de minimizar a liberação de calor excessiva nesse processo. Após a finalização dessa etapa, o béquer com a solução diluída foi mantido em sonicação em banho ultrassônico por 120 minutos. Por fim, a solução foi deixada em repouso por aproximadamente 12 horas para efetiva decantação do material particulado. A finalização da obtenção do material particulado foi então obtida a partir da centrifugação do precipitado em água ultrapura a 8000 RPM, até que a solução atingisse pH 5, medido com pHmetro (Orion 310). Por fim, o material precipitado foi seco a  $60^\circ\text{C}$  em estufa por aproximadamente 12 horas. O material obtido foi nomeado como OG.

#### 4.3.1.1 Acompanhamento do processo de oxidação

Para compreender como ocorre o processo de oxidação do grafite, e assim determinar a quantidade de ciclo ideal, foi então realizado o acompanhamento do processo por meio de espectroscopia UV-Visível. Para tanto, alíquotas de 50  $\mu\text{L}$  foram retiradas a cada 3 ciclos de agitação e sonicação, sendo então adicionados 5 mL de água ultrapura. Por fim, foi coletado 500  $\mu\text{L}$  para leitura de absorbância em espectrofotômetro UV-1800 Shimadzu, com leitura na faixa de 600 a 200 nm, com uma taxa de varredura de 0,5 nm.

### 4.3.2 Redução do óxido de grafeno

A redução do OG foi realizada por meio de rota química assistida por sonicação usando D-glucose em ambiente alcalino. Primeiramente, 50 mg de OG foram colocados em um béquer, e 100 mL de uma solução aquosa de 15 g/L de D-glucose (Sigma Aldrich,

CAS 50-99-7). A solução foi então sonicada por uma ponta ultrassônica por 20 minutos, usando 40% da potência total a  $20 \text{ kHz} \pm 50 \text{ Hz}$ . Em seguida, 150  $\mu\text{L}$  de uma solução de NaOH (Synth, CAS 1310-73-2) ou KOH (Moderna, CAS 1310-58-3), ambas em 1M, foram adicionadas a cada 10 minutos, por um período total de 50 minutos, enquanto o béquer estava sob sonicação. Depois disso, a solução ficou por mais 10 minutos sem a adição de base. Por fim, o material foi centrifugado a 8000 RPM por 10 minutos, e o precipitado foi lavado duas vezes com etanol e uma terceira vez com água ultrapura, sendo posteriormente seco em um dessecador por 48 horas. De forma complementar, o processo foi repetido isoladamente com o uso apenas de D-glucose, NaOH e KOH para compreender a função de cada composto no processo de redução. Os materiais obtidos nesta etapa foram nomeados como NaOGR (obtido usando NaOH) e KOGR (obtido usando KOH).

#### 4.3.2.1 Acompanhamento do processo de Redução

Para compreender como ocorre o processo de redução do óxido de grafeno, e assim determinar a quantidade ideal de base, foi então realizado o acompanhamento do processo por meio de espectroscopia UV-Visível. Medidas de absorção por espectroscopia visível (UV-Vis) foram realizadas a cada 10 minutos após a adição da base para monitorar o processo de redução do OG.

#### 4.3.3 Caracterização do material obtido

##### 4.3.3.1 Espectroscopia UV-Visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção UV-Visível foram registrados usando um espectrofotômetro UV-Vis (UV-1800 Shimadzu) na faixa de 600 a 200 nm, com passo de varredura de 0,5 nm. Para cada amostra, 0,5 mg do particulado foi disperso em 1 mL de água ultrapura, sendo posteriormente coletados 50  $\mu\text{L}$  da mistura para posterior diluição em 950  $\mu\text{L}$  de água ultrapura. Todas as medições foram realizadas com um par de cubetas de quartzo e utilizando água ultrapura como branco. Medidas complementares foram realizadas para determinar a energia de bandgap, conforme metodologia de extrapolação por gráfico de Tauc.

##### 4.3.3.2 ATR-FTIR

A análise de espectroscopia infravermelha foi realizada no modo de reflexão total atenuada (ATR-FTIR) em equipamento Vertex 70 da Bruker, na faixa de  $400 \text{ cm}^{-1}$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$  em modo de transmissão, com 32 medições por amostra. Para tanto, foi utilizado aproximadamente 10 mg de cada material prensado diretamente sobre o detector, sem a utilização de brometo de potássio.

#### 4.3.3.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento STA 449 F3 da marca NETZSCH. Para tanto, usou-se 5 mg de cada amostra em atmosfera de ar (50 mL/min), com varredura da temperatura de 30 °C a 700 °C, a uma taxa de 10 °C/min.

#### 4.3.3.4 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) foi executada com uma fonte de raios X de cobre no difratômetro D/Max (Rigaku). Nesse procedimento, aproximadamente 10 mg de cada material foram depositados em um suporte para difração pelo método do pó. A varredura foi realizada de 0° a 80°, com um passo de 0,02, à temperatura ambiente. O tamanho do cristalito foi calculado por meio do método de Scherrer, utilizando parâmetros de forma de 1,82 e 0,9 para os planos 002 e 100, respectivamente.

#### 4.3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada tanto para o OG, como para NaOGR e KOGR, todos depositados em suporte de carbono e com posterior revestimento com ouro, sendo então analisados utilizando o equipamento FEG-MEV (JEOL, 7500F), com módulo de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X para obtenção de dados semi-quantitativos de composição das amostras.

#### 4.3.3.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi executada utilizando PBS a pH 7,4 como eletrólito em temperatura ambiente. A EIE foi registrada em frequências variando de  $10^5$  Hz a  $10^{-1}$  Hz, com amplitude de perturbação de 10 mV contra o valor de potencial de circuito aberto, adquirindo 10 pontos por década em equipamento Autolab (302N, Metrohm). Os dados de EIE foram analisados com o software NOVA (versão 2.1). Para a obtenção dos dados, o material particulado foi disperso em água ultrapura na concentração de 1 g/L, sendo então depositados 50  $\mu$ L desta dispersão no substrato de trabalho de microeletrodos de platina (Drop Sens 550, Metrohm) com área geométrica de 0,11 cm<sup>2</sup>, sendo então o eletrodo reservado em dessecador por 24 horas para evaporação do solvente e deposição do particulado.

#### 4.3.3.7 XPS

A composição química dos materiais preparados foi obtida usando a espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS, Scienta Omicron ESCA), com um EA125, monochromator Xm1000 e fonte de raios-X Al K $\alpha$  (1486,7 eV). Espectros de pesquisa foram coletados usando uma energia de passagem de 50 eV e um passo de energia de 0,5 eV. Espectros de

alta resolução foram obtidos com uma energia de passagem de 50 eV e um passo de energia de 0,05 eV. Os espectros XPS foram analisados usando o software CasaXPS; a energia de ligação foi corrigida usando o sinal C1s de espécies de hidrocarbonetos alifáticos em 285,0 eV. A concentração superficial atômica foi avaliada com base no fator de sensibilidade relativa (RSF) de Scofield.

#### 4.4 Quarta abordagem metodológica

Com base nas informações obtidas nas abordagens anteriores, neste momento foi proposto um processo de síntese de material compósito baseado no sistema OGR/DA, como plataforma para ancoragem de estruturas de zinco, investigando o efeito do processo proposto nas propriedades de superfície finais do material.

Nesta investigação foi adotada a seguinte sequência metodológica:

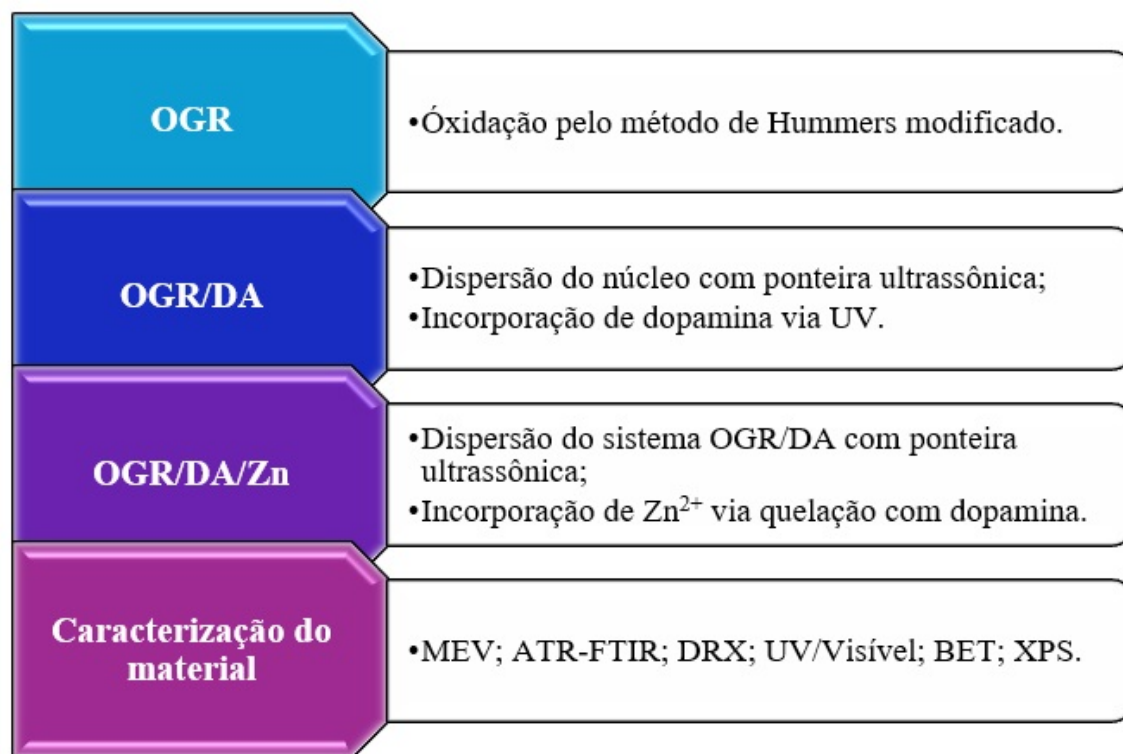


Figura 17 – Esquema representativo da quarta abordagem metodológica.

##### 4.4.1 Obtenção do óxido de grafeno reduzido

Inicialmente, para a fabricação do compósito partiu-se de uma plataforma de OGR, a qual foi obtida de acordo com o método previamente descrito por (PRAXEDES et al., 2022) e exemplificado na Figura 18.

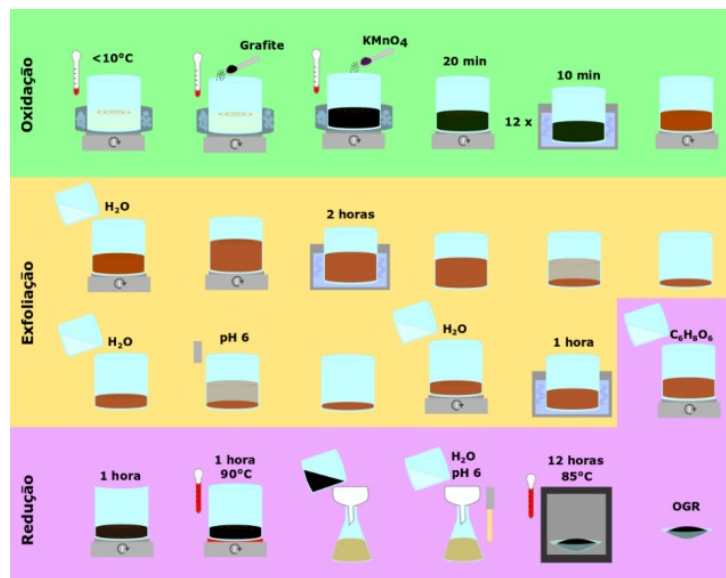


Figura 18 – Representação do processo de oxidação e posterior redução do grafeno.

Fonte: (PRAXEDES, 2021)

Inicialmente, 5 g de grafite (Sigma, CAS 7782-42-5) sem prévio tratamento foi adicionados a 250 mL de ácido sulfúrico (Dinâmica, CAS 7664-93-9) sob agitação vigorosa em banho de gelo. Na sequência, foram adicionados 15 g de permanganato de potássio (Sigma Aldrich, CAS 7722-64-7) aos poucos, evitando temperaturas acima de  $10^\circ\text{C}$ , sempre em banho de gelo. Ao fim desta etapa, a mistura permaneceu em agitação por 20 minutos, sendo levada para agitação em banho ultrassônico por outros 10 minutos. Esta sequência de agitação seguida por banho ultrassônico foi repetida por 12 vezes. Ao fim do processo, 500 mL de água deionizada foram adicionados lentamente ao béquer em agitação. Na sequência, a mistura retornou para o banho ultrassônico, permanecendo por mais 2 horas, sem controle de temperatura. Ao fim desse processo foram efetuadas lavagens sucessivas por decantação até atingir o pH na faixa entre 5 e 6, medido com o uso de fitas de pH. Ao fim do processo foi obtido o material designado OG. Na sequência, o material obtido foi reduzido por rota química auxiliada por ácido ascórbico (synth, CAS 50-81-7) como agente redutor. Para tanto, uma solução contendo OG foi mantida sob agitação em banho ultrassônico por 1 hora. Em seguida, foi adicionado 100 g de ácido ascórbico dissolvido em 500 mL de água deionizada. O processo de homogeneização ocorreu por 1 hora em temperatura ambiente. Em seguida, a solução foi aquecida até  $95^\circ\text{C}$ , permanecendo em agitação por mais 1 hora. Ao fim desse tempo, o material obtido foi filtrado e lavado com água deionizada várias vezes, até que fosse alcançado pH em cerca de aproximadamente 6, aferido com fita de pH. O material filtrado foi aquecido por 12 horas a  $85^\circ\text{C}$ , obtendo-se ao fim o material denominado OGR.

#### 4.4.2 Obtenção do sistema OGR/DA

Após a obtenção da plataforma de OGR, 100 mg do mesmo foram dispersos em água ultrapura e agitados por ponteira ultrassônica (Sonics, vertex 750, ponta micro com 40%) por 5 minutos. Em seguida, o hidrocloreto de dopamina foi adicionado à solução, mantendo a concentração em 13 mM de dopamina. Na sequência, a solução sob agitação foi exposta à radiação UV-C (lâmpada Osram, comprimento de onda de 254 nm) por 4 horas. O material final foi mantido em repouso por um dia para decantação do material sólido da solução de dopamina. Na sequência, o material compósito foi seco a 60 °C por 12 horas em estufa. Esse material obtido foi denominado como OGR/DA.

#### 4.4.3 Obtenção do compósito OGR/DA/Zn

Por fim, 100 mg do sistema OGR/DA foram adicionados a 50 mL de água ultrapura e agitados por 5 minutos para completa dispersão do particulado. Em seguida, uma solução de nitrato de zinco hexahidratado (Sigma, CAS 10196-18-6) foi adicionada à mistura, mantendo a concentração final da mistura em 50 mM de nitrato de zinco. A solução foi então mantida sob agitação por 14 horas. Posteriormente, o material sólido foi obtido de forma semelhante ao material OGR/DA, sendo nomeado como compósito OGR/DA/Zn.

#### 4.4.4 Caracterização do material

##### 4.4.4.1 MEV

Os compósitos obtidos foram caracterizados utilizando microscopia eletrônica de varredura, com o microscópio FEG-MEV 7500F (JEOL, Tóquio, Japão), juntamente com um módulo de raios X de dispersão de energia Ultra Dry (Thermo Fisher Scientific, Waltham, Estados Unidos) para aquisição de informações sobre a composição química das amostras.

##### 4.4.4.2 ATR-FTIR

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com reflectância total atenuada (ATR-FTIR) foi realizada no equipamento Vertex 70 da Bruker, com varredura na faixa de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$  e 32 repetições para cada medida amostra particulada, realizada sem o uso de pastilha de brometo de potássio (KBr).

##### 4.4.4.3 DRX

A estrutura cristalina dos materiais foi investigada com difração de raios X, utilizando método do pó, variando os ângulos de incidência de 10° a 80°, com um passo de 0,02 e uma fonte de raios X de cobre em um difratômetro D/Max (Rigaku, Tóquio, Japão). O



tamanho do cristalito foi calculado por meio do método de Scherrer, utilizando parâmetros de forma de 1,82 e 0,9 para os planos 002 e 100, respectivamente.

#### 4.4.4.4 UV/Visível

Os espectros de absorção no UV-Vis foram registrados usando um espectrofotômetro UV-Vis (UV-1800 Shimadzu) no modo de absorbância na faixa de 220 nm a 600 nm. Informações complementares de bandgap foram obtidas de acordo com a análise da extrapolação do gráfico de Tauc.

#### 4.4.4.5 BET

A análise da área superficial foi avaliada com um analisador BET (BetASAP-2020 (Micromeritics, Norcross, Estados Unidos), utilizando o método de adsorção de N<sub>2</sub>, sendo calculados dados de área superficial e distribuição de poros nas amostras de OGR, OBRA/DA e OGR/DA/Zn.

#### 4.4.4.6 XPS

A composição dos compósitos foi acessada usando espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) (Scienta Omicron, Taunusstein, Alemanha), com um monocromador EA125, Xm1000 e fonte de raios X Al K $\alpha$  (1486,7 eV). Os espectros XPS foram analisados usando o software CasaXPS, com a energia de ligação corrigida usando o sinal C1s de espécies hidrocarbonetos alifáticos em 285,0 eV.

## 5 Resultados

Neste capítulo da tese são apresentados os resultados experimentais obtidos a partir de cada abordagem adotada para a investigação da pergunta de tese **Como a utilização de metodologias de pré e pós modificações pode afetar as propriedades de materiais baseados em dopamina tipo melanina e sua posterior utilização em compósitos OGR/DA?**

A ordem de apresentação destes resultados está baseada na configuração de artigos, os quais já se encontram em processo de publicação ou efetivamente publicados (link indexado via DOI logo abaixo dos títulos das abordagens três e quatro).

## 6 Primeira abordagem: O papel da glucose na oxidação da dopamina e sua aplicação como sistema de ancoragem

(Em submissão)

### 6.1 Introdução

Materiais baseados em polidopamina têm sido extensivamente estudados devido às suas diversas propriedades, tais como proteção UV (LU et al., 2021; SHENG et al., 2015; TANG et al., 2021b), capacidade quelante (CHEN et al., 2019; MIAO et al., 2015; XU et al., 2022), capacidade adesiva (FEINBERG; HANKS, 2022; LIANG et al., 2020), biocompatibilidade (MENG et al., 2023; TEIXEIRA et al., 2021; ZHOU et al., 2020) e capacidade de transporte (WANG et al., 2020; WANG; DUAN; DUAN, 2018). Essas propriedades podem ser ajustadas por meio de modificações simples na rota original de auto-oxidação do hidrocloreto de dopamina (LIEBSCHER, 2019).

Nesse contexto, variações no processo de formação da polidopamina podem ser obtidas em etapas intermediárias, como ajustes nos parâmetros de oxidação da dopamina para formar a dopaminoquinona (DQ). Além disso, modificações podem ocorrer nas etapas de ciclização e na formação dos agregados oligoméricos que constituem a polidopamina, conforme demonstrado por pesquisas anteriores (JU et al., 2021; LI et al., 2017; WANG et al., 2021; YANG et al., 2018b). Em abordagens computacionais, pesquisadores têm proposto diferentes mecanismos de interação destas moléculas intermediárias, as quais ajudam a elucidar como controlar tais produtos finais (CHEN; BUEHLER, 2018; JABBAR, 2021), resultando assim em novos materiais híbridos com propriedades inovadoras ou melhoradas em relação às configurações tradicionais de síntese.

Em um estudo recente, (HU et al., 2021) atrelou técnicas experimentais e de simulação molecular para entender como diferentes espécies envolvidas no processo de oxidação da dopamina poderiam influenciar em fibras de poliimida. Em sua abordagem, os autores confrontaram simulações de técnicas como espectroscopia FTIR das moléculas simuladas com dados experimentais, indicando assim a possibilidade de direcionar a auto-oxidação na direção de maximizar as interações de pontes de hidrogênio com o substrato.

Em outra abordagem, (RUPPEL; LI; LIANG, 2023) exploraram o uso de D-glucose em diferentes concentrações como agente modificador da cinética de oxidação de filmes de polidopamina. Os pesquisadores observaram que as moléculas de D-glucose podem influenciar a cinética de formação dos agregados de polidopamina e modificar a carga de superfície. Isso favoreceu a criação de superfícies super-hidrofóbicas e ajustou

a citotoxicidade, abrindo assim novas perspectivas para a utilização dessa molécula na síntese de materiais baseados em dopamina.

Com base no exposto e na carência de informações detalhadas sobre a interação entre moléculas de dopamina e D-glucose durante o processo de oxidação, esta investigação científica propõe-se a examinar a influência da substituição em massa da dopamina por D-glucose durante a auto-oxidação em meio alcalino. O foco da pesquisa será a formação de espécies ciclizadas que compõem os agregados oligoméricos e sua subsequente aplicação na ancoragem de íons metálicos e na formação de estruturas cristalinas nanoestruturadas.

## 6.2 Materiais e métodos

### 6.2.1 Síntese

Inicialmente, soluções de hidrocloreto de dopamina a 2 g/L foram preparadas em água ultrapura. Em seguida, o pH da solução foi ajustado para 9,0 com o auxílio de uma solução de NaOH a 1 M. Para obter as soluções com substituição por D-glucose, foram preparadas soluções de hidrocloreto de dopamina a 1,5 g/L e 1,0 g/L, às quais foram adicionados 0,5 g/L e 1,0 g/L de D-glucose, resultando nas partículas denominadas 75 DA 25 GLU e 50 DA 50 GLU, respectivamente. O pH dessas soluções foi então ajustado para 9,0, e o processo de oxidação foi realizado a 60 °C por 6 horas. A etapa de oxidação foi finalizada por meio de centrifugação do material precipitado a 8000 RPM por 10 minutos e subsequente secagem por 12 horas a 60 °C.

O acompanhamento do processo de síntese foi conduzido utilizando duas técnicas: voltametria cíclica potenciodinâmica (VC) em um equipamento Autolab 302N (Metrohm) e espectroscopia UV/Visível (UV/Vis) em um equipamento UV-1800 (Shimadzu). A VC envolveu a deposição de 100 µL da solução em microeletrodos de carbono (Drop Sens 110, Metrohm) com área geométrica de 0,11 cm<sup>2</sup>. A varredura foi realizada de -1,5 V até 1,5 V, com uma velocidade de varredura de 20 mV/s. Foram coletadas amostras imediatamente após a formação da solução, sem ajuste de pH, após o pH ter sido estabilizado em 9 e ao final do período de oxidação de 6 horas. A espectroscopia UV/Vis foi conduzida por meio da diluição de 100 µL das soluções de dopamina logo após o ajuste de pH para 9,0 e após 6 horas de oxidação em água ultrapura. Os espectros de absorção foram registrados na faixa entre 500 nm e 220 nm, com uma taxa de varredura de 0,5 nm.

Posteriormente, 100 mg do composto 50 DA 50 GLU foi disperso em 100 mL de uma solução contendo 50 mM de nitrato de zinco hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Sigma) e agitado por 24 horas à 30°C. Após a conclusão do processo, o material foi centrifugado a 8000 RPM por 10 minutos e submetido a uma secagem de 12 horas a 60 °C, seguida por uma calcinação a 850 °C por 120 minutos, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

### 6.2.2 Caracterização

O espectro de absorbância UV foi obtido utilizando o equipamento UV-1800 da Shimadzu. Primeiramente, 1 mg do material foi disperso em 10 mL de água ultrapura. Em seguida, 1 mL de alíquota da solução foi coletado para a obtenção dos espectros na faixa de comprimento de onda entre 600 nm e 220 nm, com uma taxa de varredura de 0,5 nm. A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com reflectância total atenuada (ATR-FTIR) foi realizada no equipamento Vertex 70 da Bruker. A varredura ocorreu na faixa de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , com 32 repetições por amostra. A difração de raios X (DRX) foi executada com uma fonte de raios X de cobre no difratômetro D/Max da Rigaku. A varredura foi realizada de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , com um passo de 0,02. O tamanho do cristalito foi calculado conforme o protocolo estabelecido previamente por (TEIXEIRA et al., 2023), utilizando um parâmetro de forma de 0,9, conforme adotado por (RASHID et al., 2021). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no material calcinado utilizando o equipamento EVO-LS15 da Carl Zeiss.

### 6.2.3 Métodos computacionais

Todas as estruturas foram construídas com o auxílio do pacote computacional Gaussview e otimizadas no âmbito da teoria do funcional da densidade (DFT) pelo software Gaussian 16. O funcional híbrido de troca e correlação B3LYP e o conjunto de base polarizada 6-31G (d, p) foram empregados. Como as moléculas estudadas são comumente testadas em meios aquosos, a presença de solvente (água) foi simulada em todos os cálculos via o modelo contínuo polarizável (PCM). Apesar de sua simplicidade, o PCM apresenta uma interessante relação custo-benefício, sendo empregado com sucesso em diversos tipos de estudos.

## 6.3 Resultados e discussão parcial

### 6.3.1 voltametria cíclica (VC)

As análises de voltametria cíclica proporcionaram informações valiosas sobre as variações no processo de auto-oxidação da dopamina na presença de moléculas de D-glucose. Os resultados são apresentados na Figura 19.

Observa-se inicialmente algumas mudanças significativas entre as amostras analisadas. Quando as amostras foram submetidas à voltametria cíclica antes do ajuste do pH, foi possível identificar a presença de dois picos principais. Estes picos correspondem ao processo de oxidação durante a varredura anódica, que está relacionado à conversão da dopamina (DA) em dopaminoquinona (DQ), liberando  $2\text{H}^+$  (KANYONG; RAWLINSON; DAVIS, 2016).

Durante a varredura catódica, pode-se observar o pico principal de redução, associado à conversão em dopaminocromo (DC) e à subsequente ciclização da molécula. Em uma etapa subsequente, ocorre a conversão em leucodopaminocromo (LDC) (KANYONG; RAWLINSON; DAVIS, 2016). Essas conversões são altamente influentes na formação dos oligômeros resultantes, com predominância da conversão em DC em detrimento de LDC (ALMEIDA et al., 2021; ZANGMEISTER; MORRIS; TARLOV, 2013).

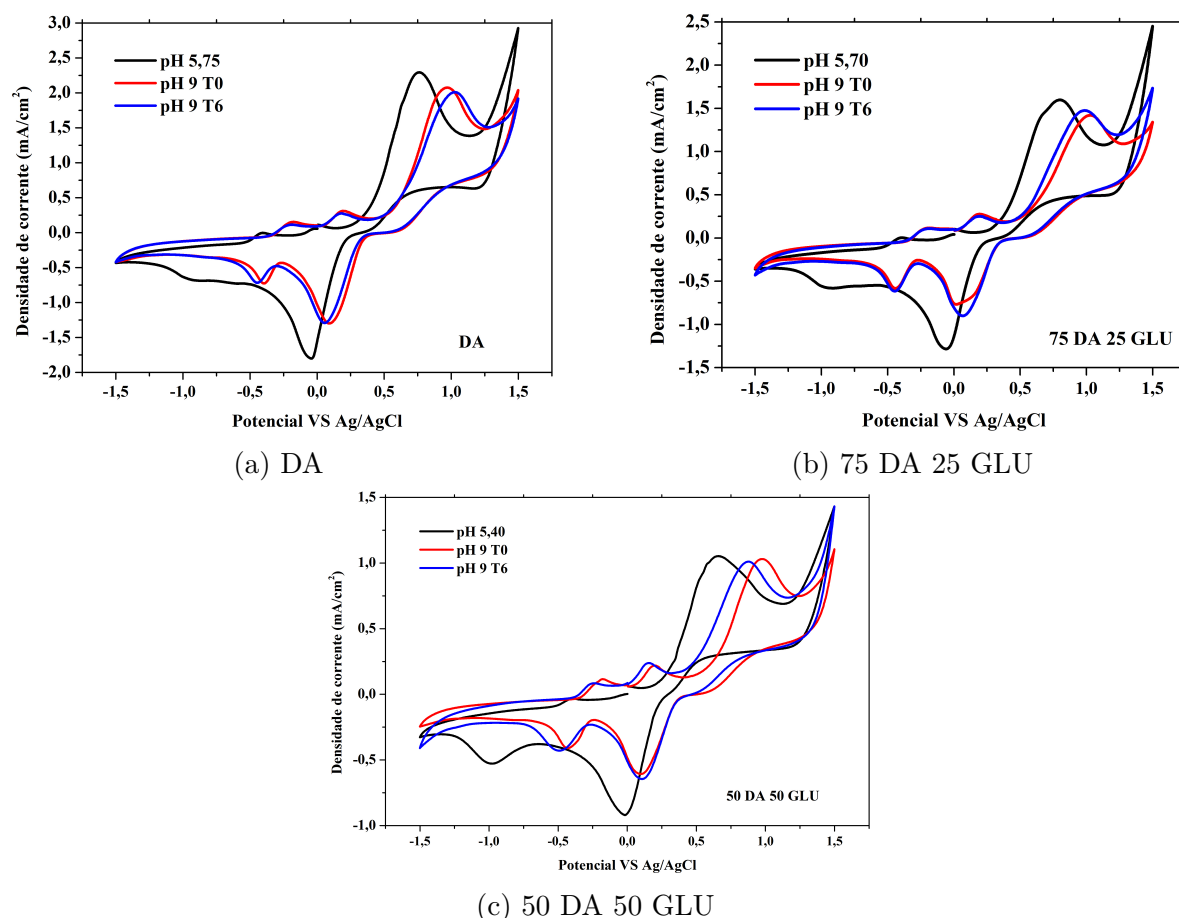


Figura 19 – voltametria cíclica do processo de eletro-oxidação de hidrocloreto de dopamina. Fonte: O autor.

Durante a varredura no sentido positivo até 0 V, também foram observados dois pequenos picos relacionados à conversão em moléculas mais complexas, 5,6-dihidroxiindole e 5,6-hidroquinona, embora com intensidade muito menor em comparação com o pico central anódico de conversão em DQ (WANG et al., 2014).

Ao analisar os resultados para T0, sem ajuste de pH e com ajuste (tempo zero), além de T6 (seis horas), foram observados os mesmos picos característicos mencionados anteriormente. No entanto, houve algumas variações em termos de intensidade de corrente e potencial de reação, com decréscimo das correntes máximas de acordo com o aumento da disponibilidade de dopamina devido à sua substituição por D-glucose. Notavelmente, o pico anódico de DQ apresentou um deslocamento de potencial de reação, passando de 0,76 V em T0 (pH 5,75) para 1,03 V em T6 nas amostras de dopamina. Esse deslocamento semelhante foi observado nas amostras com substituição parcial por D-glucose, com deslocamentos de 0,79 V para 0,99 V na amostra 75 DA 25 GLU e de 0,66 V para 0,88 V na amostra 50 DA 50 GLU, ambas as amostras com uma diferença entre os potenciais iniciais e finais menores que na amostra de DA.

Cenário semelhante é observado no pico catódico referente à conversão em DC, com deslocamento dos potenciais de reação para valores positivos após o ajuste do pH,

indo de -0,04 V para DA sem ajuste de pH, para 0,06 V ao fim do tempo de síntese. Com variações também nas amostras com D-glucose, indo de -0,06 V para 0,07 V na amostra 75 DA 25 GLU e -0,02 V para 0,11 V na amostra 50 DA 50 GLU.

Por fim, é importante ressaltar a variação apresentada no pico de conversão de LDC, o qual apresentou um aumento na intensidade após o ajuste do pH, indicando assim uma condição mais favorável para a conversão de dopamina em leucodopaminocromo em ambiente alcalino, conforme já relatado extensivamente na literatura (SALOMÄKI et al., 2019; BATOOL et al., 2023; BACIL et al., 2020), indicando assim que o uso de D-glucose possivelmente não interferiu nas etapas finais de ciclização.

### 6.3.2 Simulação numérica

Os resultados na Figura 20 mostram os Mapas de Potencial Eletrostático Molecular (MEP) e também os Índices de Fukui Condensados aos Átomos (CAFI) para a Leucodopaminocromo e Dopaminocromo. Os índices indicam os sítios moleculares mais suscetíveis a interagir com reatividades envolvendo agentes externos nucleofílicos (f+) e eletrofílicos (f-). A escala de cores RGB é a mesma para ambas as espécies, representando regiões inertes em azul e com alta reatividade em vermelho para o CAFI. Para os MEPs, o azul representa regiões carregadas positivamente e o vermelho regiões carregadas negativamente.

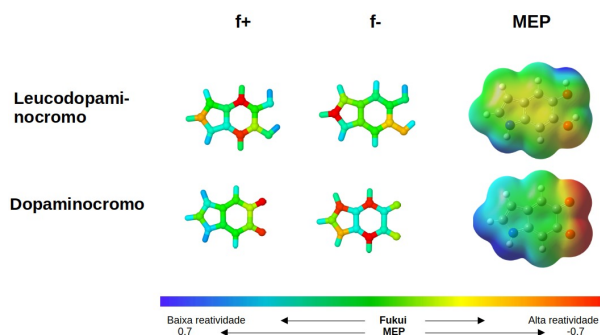


Figura 20 – Estruturas otimizadas, índices de função de Fukui condensados e mapas de potencial eletrostático molecular (MEP).

Fonte: O autor.

Analisando o resultado para ambas as moléculas, é possível notar uma diferença significativa tanto nas reatividades quanto nos MEPs. Para a LDC, observa-se mais áreas reativas nos carbonos em ambos os f+ e f-. Isso muda para a DC, onde em f+ (nucleofílico) as regiões mais reativas se deslocam para os dois oxigênios, e em f- (eletrofílico) se deslocam para três outros carbonos do grupo indol, sendo que dois desses são os mais reativos para f+ da LDC, ou seja, há uma inversão na reatividade em diferentes espécies.

Esse deslocamento da reatividade para os oxigênios no DC pode indicar a susceptibilidade da molécula a se protonar facilmente com mudanças de pH, revertendo sua forma para LDC. Além disso, a distribuição de cargas mostrada pelos MEPs parece estar mais polarizada para essa estrutura, o que facilitaria a atração com outras moléculas



polarizadas, como as moléculas de água. Esses resultados reforçam o que foi observado nos resultados de CV, onde, após o processo de ciclagem de DC, ela é convertida em LDC.

### 6.3.3 Espectroscopia UV/Visível

As análises de espectroscopia UV foram conduzidas para compreender as possíveis variações nas configurações das moléculas durante o processo de oxidação na presença de D-glucose. Os resultados são apresentados na Figura 21.

Na Figura 21a, observa-se um pico intenso em 280 nm, que corresponde à absorbância da molécula de DA (CHIBAC et al., 2017; LIN et al., 2015) presente nas soluções de DA e 75 DA 25 GLU, com um deslocamento do pico para 283 nm após 6 horas de oxidação em meio alcalino. Importante notar que, mesmo após esse período de oxidação, os picos permanecem nos mesmos comprimentos de onda, além da presença de um pico menos intenso e mais amplo de absorbância em 402 nm, que está relacionado às formas ciclizadas da dopamina na amostra com 50% de D-glucose.

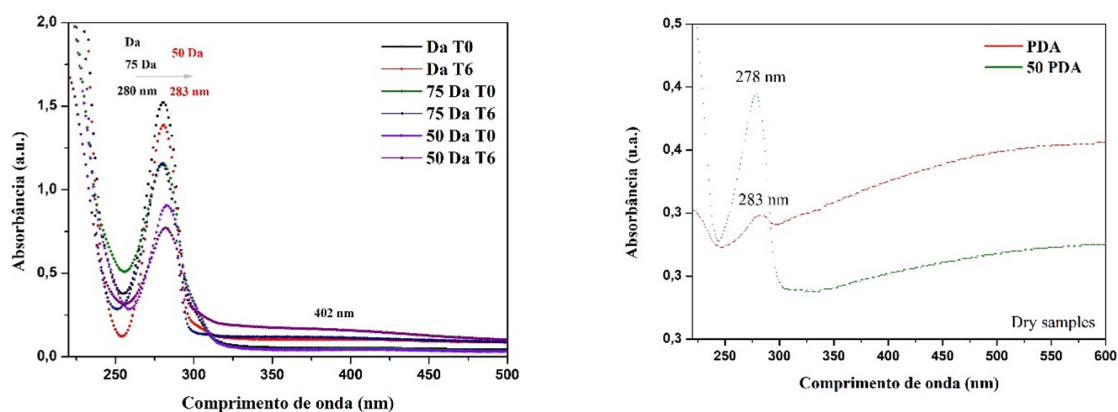
É relevante destacar a relação entre a substituição parcial do hidrocloreto de dopamina no processo reacional e as intensidades dos picos identificados. Quanto maior a substituição por D-glucose, menor é a intensidade inicial do pico em 281 nm. Por outro lado, quando há menos dopamina na amostra, a intensidade do pico amplo em 402 nm, relacionado à presença das moléculas ciclizadas, aumenta, indicando assim uma maior quantidade de sítios de absorbância na amostra com 50% de D-glucose.

Medidas adicionais de espectroscopia UV/Vis foram realizadas no material seco e redisperso em água ultrapura para entender a relação entre as intensidades apresentadas e a presença de D-glucose. Esses resultados são mostrados na Figura 21b, onde podem ser observadas distinções significativas entre a amostra contendo apenas dopamina e a amostra com 50% de D-glucose. Há a presença de picos centrados em 278 nm na amostra de dopamina e 283 nm na amostra 50 DA 50 GLU, com um pico significativamente mais intenso na amostra com D-glucose.

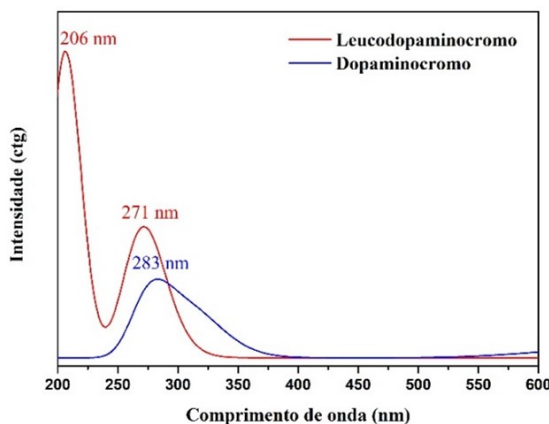
Adicionalmente, também é possível notar uma maior intensidade de absorbância na região compreendida entre 300 nm e 500 nm na amostra contendo apenas dopamina, indicando diferenças de absorbância entre os dois materiais sintetizados e a capacidade de modificação do processo de síntese e, consequentemente, das propriedades finais do material obtido.

A Figura 21c apresenta os espectros das moléculas de LDC (leucodopaminocromo) e DC (dopaminocromo). Ambas as moléculas exibem um pico central em 271 nm para LDC e 283 nm para DC, além de um pico adicional em 206 nm para a molécula de LDC. Esses espectros fornecem informações importantes sobre as características das moléculas formadas durante o processo de oxidação.

As simulações numéricas coincidem com os espectros obtidos tanto para a solução quanto para a redispersão do material seco, indicando a presença das formas ciclizadas de dopamina. Nas amostras da solução após 6 horas de reação, foi identificado o pico central referente à presença de DC em solução com 50% de D-glucose. No entanto, após o processo de secagem e redispersão, é possível observar algumas mudanças nos espectros.



- (a) Espectroscopia UV das soluções de dopamina com diferentes graus de substituição de GLU durante o processo de oxidação logo após o início da reação (T0) e após 6 horas de reação (T6). (b) Partículas coletadas após o fim do processo de síntese redispersas em água ultrapura.



- (c) Espectros UV simulados para as moléculas ciclizadas de dopaminocromo e leucodopaminocromo.

Figura 21  
Fonte: O autor.

Na amostra contendo apenas dopamina, houve um deslocamento do pico de 280 nm para 283 nm após o processo de secagem e redispersão. Esse evento indica a deprotonação durante o processo de secagem. Por outro lado, na amostra com maior substituição de D-glucose, houve o deslocamento do pico principal para valores menores de comprimento de onda, o que pode ser um possível indício da conversão de DC para LDC. O perfil é semelhante ao projetado para a molécula, apesar de um pequeno deslocamento, possivelmente indicando a presença residual de DC.

Essas observações sugerem que o processo de oxidação na presença de D-glucose pode influenciar a configuração das moléculas, levando à formação de formas ciclizadas da dopamina e à possível conversão entre DC e LDC durante o processo de secagem e redispersão. Essas alterações nas configurações das moléculas podem ter um impacto significativo nas propriedades finais do material sintetizado.

#### 6.3.4 espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com reflectância total atenuada (ATR-FTIR)

Para compreender as variações nos grupos funcionais das moléculas sintetizadas com a adição de D-glucose (GLU), foram realizadas medidas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier no material particulado, com Dopamina (DA) pura e com 50% de GLU, além da comparação com os espectros esperados para as moléculas de dopaminoquinona (DQ) e leucodopaminocromo (LDC). Os resultados obtidos estão disponíveis na Figura 22.

Ao analisar os dados dos compostos sintetizados, é possível observar uma grande semelhança entre as duas amostras, apesar da adição de D-glucose. No gráfico, uma ampla banda na região entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  e  $3600\text{ cm}^{-1}$  é observada, relacionada à presença de hidroxilas e vapor de água adsorvido durante o armazenamento (YEGAPPAN et al., 2019).

Além disso, na análise do gráfico, pode-se observar uma série de três picos entre  $2968\text{ cm}^{-1}$  e  $2854\text{ cm}^{-1}$ , relacionados à presença de ligações C-H, possivelmente devido à presença de moléculas não totalmente ciclizadas. Isso justifica a não coerência com o esperado para a presença apenas das moléculas de DQ e LDC.

Na região mais representativa de resposta do material, podem ser observadas bandas em  $1718\text{ cm}^{-1}$ , referentes à interação C=O (ZHAO et al., 2021), com maior intensidade na amostra apenas com Da, o que pode ser atribuído à molécula DQ não ciclizada. Em seguida, há três bandas em  $1600\text{ cm}^{-1}$  e  $1458\text{ cm}^{-1}$ , tradicionalmente relatadas como representativas das interações C-C, e  $1500\text{ cm}^{-1}$  como C=C dentro do anel aromático. Além disso, há uma banda em  $1583\text{ cm}^{-1}$ , referente à presença de amina secundária derivada do processo de ciclização das moléculas oxidadas.

Na última região representativa, temos os picos entre  $1300\text{ cm}^{-1}$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$ , atribuídos à presença de interações C-OH ( $1295\text{ cm}^{-1}$ ), C-O ( $1245\text{ cm}^{-1}$  e  $1043\text{ cm}^{-1}$ ) e C-C ( $1160\text{ cm}^{-1}$ ) (THAKUR et al., 2018). Nessa região, é importante notar o decréscimo na intensidade relativa da banda em  $1043\text{ cm}^{-1}$  entre as amostras com e sem adição de GLU.

Adicionalmente, vale destacar que em nenhum dos casos o espectro se adequou ao projetado, indicando a possibilidade de coexistência de moléculas em diferentes graus de oxidação, em consonância com o indicado por trabalhos anteriores. Nesse sentido, a

utilização da molécula suporte de GLU pode ter servido apenas para deslocar o equilíbrio entre a formação de DQ e LDC.

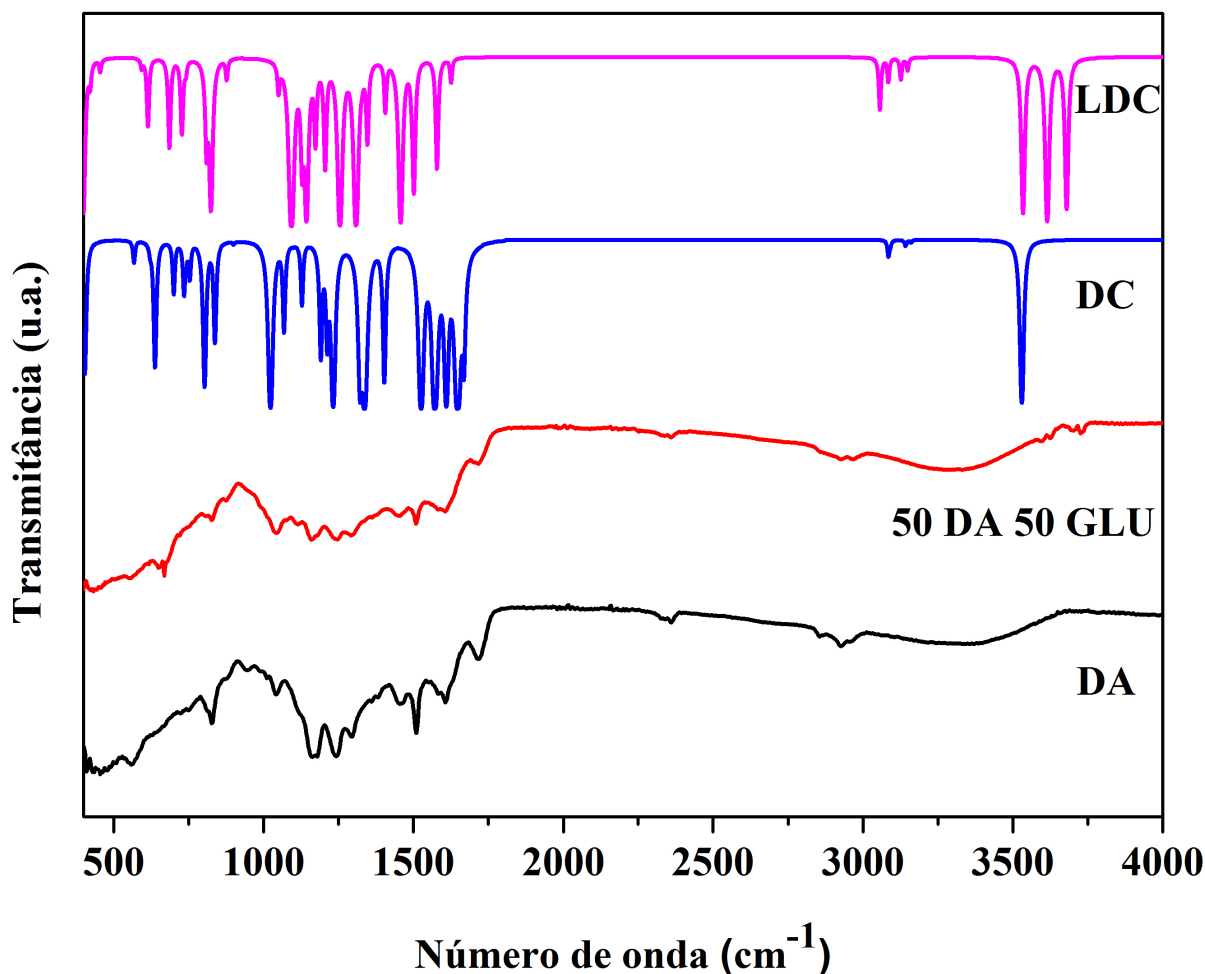


Figura 22 – Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier e refletância total atenuada das amostras sintetizadas de DA e 50 DA 50 GLU e dos espectros esperados para as moléculas de DC e LDC.

Fonte: O autor.

### 6.3.5 Voltametria cíclica

Uma investigação eletroquímica foi realizada em 10 mM KCl (pH 7,4) para compreender a influência dos processos de oxidação na atividade da superfície do material. A Figura 23 apresenta voltametria cíclica realizada a 75 mV/s, com PDA apresentando comportamento capacitivo semelhante ao eletrodo não revestido, enquanto a amostra 50 PDA 50 GLU apresentou um formato quase retangular, em concordância com polímeros pseudocapacitivos (ELANTHAMILAN et al., 2023). Adicionalmente, vale ressaltar o aumento significativo referente ao transporte de cargas na superfície do eletrodo com a amostra 50 DA 50 GLU, enquanto que o eletrodo revestido com DA permaneceu com comportamento semelhante ao eletrodo sem revestimento, possivelmente devido ao caráter isolante da polidopamina, conforme relatado na literatura para revestimentos protetivos em

metais, onde esse material é utilizado como barreira física para o processo corrosivo (LI et al., 2022; QIAN et al., 2019; DING et al., 2018). Tal observação pode indicar uma possível variação na distribuição dos compostos baseados em DC e LDC, como discutido acima para a reatividade observada na simulação numérica, possibilitando assim uma melhora na interação desta superfície com cations metálicos em etapas futuras de funcionalização em amostras de 50 DA 50 GLU, como discutido abaixo.

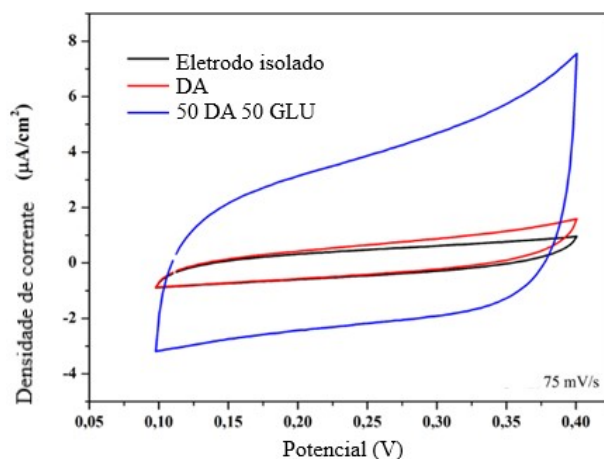


Figura 23 – Voltametria cíclica das amostras DA e 50 DA 50 GLU em 10 mM KCl em 75 mV/s.

Fonte: O autor.

### 6.3.6 Calcinação

Uma das principais aplicações de materiais à base de dopamina diz respeito à sua capacidade de ancorar compostos orgânicos e inorgânicos. Nesse sentido, para confirmar a possibilidade de substituição parcial de Da, a ancoragem de íons  $\text{Zn}^{2+}$  foi realizada utilizando a técnica de imersão do material particulado em uma solução rica no íon de interesse. Posteriormente, a capacidade de ancoragem e formação de compostos em sua superfície foi investigada por meio de calcinação e análise do óxido de zinco (ZnO) formado.

Os resultados de difração obtidos para o material calcinado estão apresentados na Figura 24. É possível observar a presença de picos bem definidos para ambos os materiais, identificados como ZnO de acordo com a ficha JCPDS 01-079-0207, referente ao óxido de zinco com estrutura hexagonal. Com base na indexação do plano (101), o tamanho do cristalito foi estimado, obtendo-se o valor de 46,4 nm para a fonte de PDA e 50,2 nm para 50 PDA 50 GLU.

Com base nessas observações, é possível verificar a capacidade das partículas sintetizadas com substituição parcial de GLU de servirem como modelos para a ancoragem de íons metálicos, permitindo assim a formação de estruturas nanocristalinas, podendo ser futuramente utilizada em aplicações tais como dispositivos bactericidas, anti-inflamatórios e/ou catalíticos (JIANG; PI; CAI, 2018; JIANG et al., 2023).

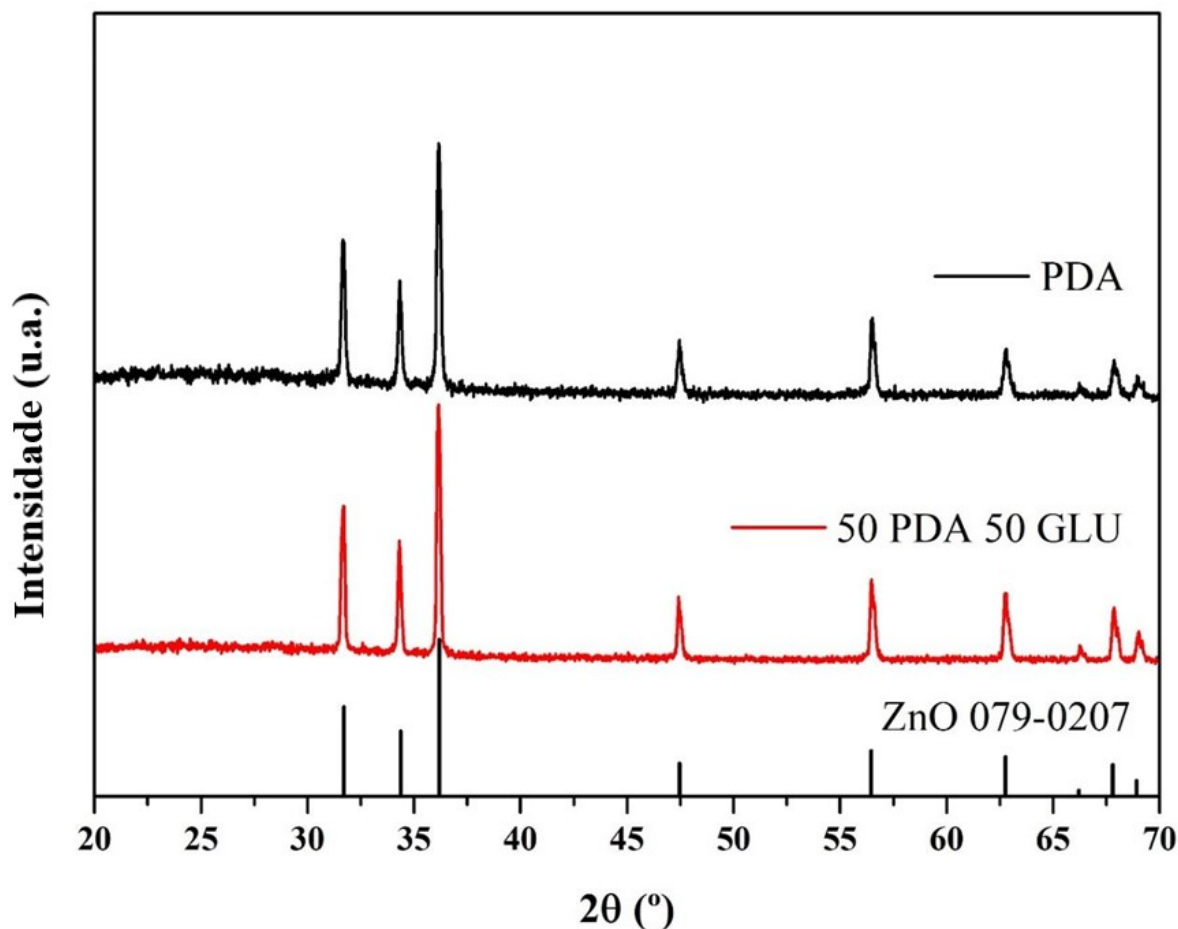


Figura 24 – Difração de raios X da amostra de DA e 50 DA 50 GLU com incorporação de  $Zn^{2+}$  após calcinação.

Fonte: O autor.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas para complementar a investigação da morfologia a aglomeração das partículas de ZnO obtidas após o processo de calcinação. Os resultados são apresentados na Figura 25.

É possível observar a presença de aglomerados de partículas antes do processo de calcinação, com uma ampla distribuição de tamanho de partículas e aparência porosa em ambos os modelos de polidopamina. Após o processo de calcinação, o ZnO obtido apresentou diferenças significativas em relação à morfologia das partículas, com a fonte de PDA mantendo a mesma morfologia agregada, enquanto a fonte de 50 PDA 50 GLU apresentou uma estrutura cristalina hexagonal, evidência do crescimento de cristalitos, conforme identificado anteriormente nos dados de DRX. No primeiro caso, ocorre a formação de uma "esponja" de ZnO, enquanto no segundo são apresentados cristais bem definidos, ambos com aspectos interessantes para futuras aplicações, como remediação ambiental e fotocatalise.

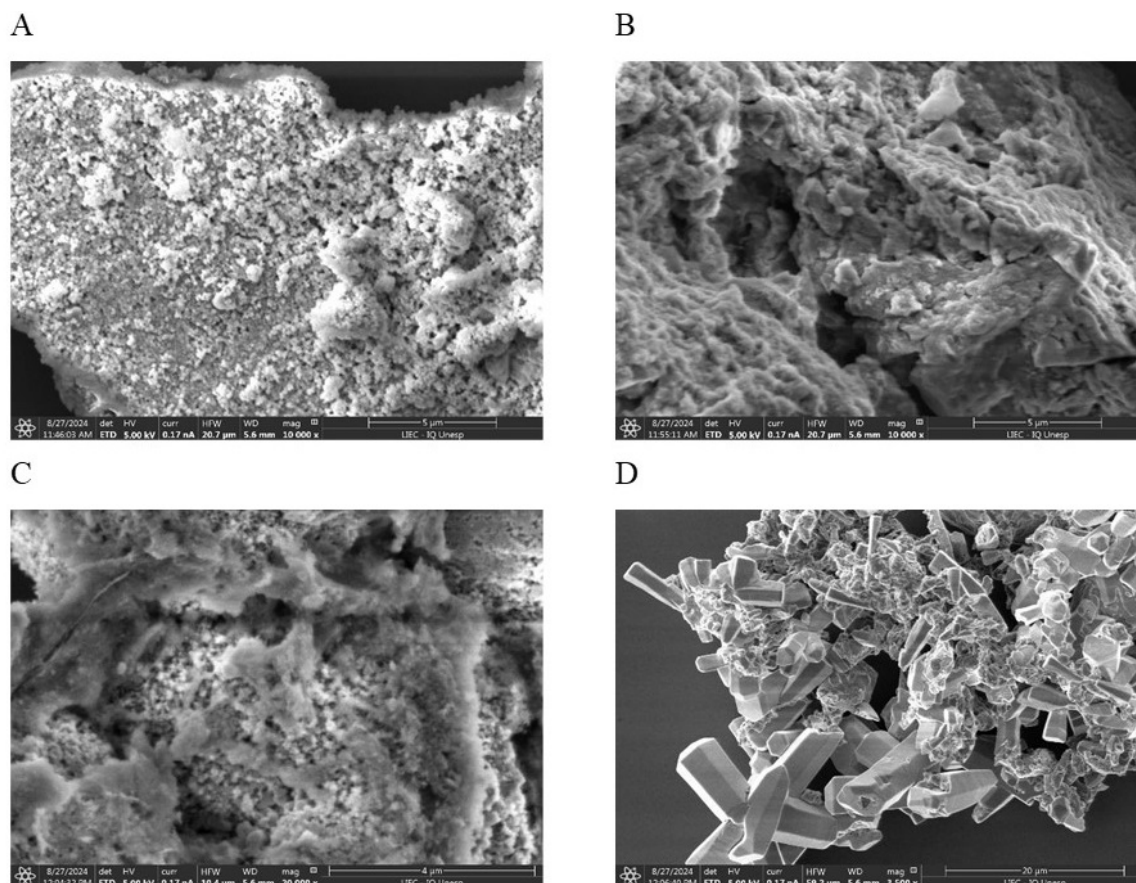


Figura 25 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras de DA e 50 DA 50 GLU após incorporação de  $\text{Zn}^{2+}$  (A e B), e após calcinação (C e D).

Fonte: O autor.

## 6.4 Conclusões parciais

Com base nos resultados obtidos e na comparação com os espectros esperados para as moléculas ciclizadas de dopaminocromo e leucodopaminocromo, pode-se inferir que a utilização de moléculas de D-glucose pode alterar a proporção das espécies intermediárias em grandes concentrações, mas ainda mantém grupos funcionais característicos de materiais baseados em polidopamina. Isso sugere uma possível modificação das moléculas oligoméricas formadoras finais durante o processo de oxidação.

Além disso, ao analisar o produto calcinado formado a partir da ancoragem de íons  $\text{Zn}^{2+}$  no material com 50% de substituição em massa por D-glucose, conclui-se que, mesmo com a substituição parcial de dopamina, o material ainda é adequado como modelo de ancoragem. Isso é evidenciado pela presença de grupos OH no espectro de ATR-FTIR, que são passíveis de interação, e pelos resultados de difração de raios-X, que indicam a formação de estruturas uniformes e nanocristalinas de óxido de zinco. Esses resultados demonstram que o material modificado pode ser útil para aplicações de ancoragem de íons metálicos e formação de estruturas cristalinas nanoestruturadas, mesmo com a presença de D-glucose em sua composição.



## 7 Segunda abordagem: Maximizando a reatividade superficial: O impacto da oxidação eletroquímica como etapa de modificação da polidopamina para posterior modificação com Fe

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.135744>

### 7.1 Introdução

Materiais baseados na forma sintética da melanina, comumente chamada de polidopamina (PDA) ou dopamina tipo melanina, têm atraído grande atenção desde sua descrição como um revestimento universal em 2007 por (LEE et al., 2007), considerado o primeiro relato desse material (ROCHA; HASIMOTO; SANTHIAGO, 2023; SZEWCZYK; AGUILAR-FERRER; COY, 2022). Sua grande atratividade decorre da presença de grupos amina e hidroxila, que podem interagir com moléculas positivamente e negativamente carregadas, proporcionando sítios de interação e a capacidade de modificar o material base, seja na forma de filmes ou partículas oligoméricas (ADEOSUN et al., 2020; SAHINER et al., 2018; SARDAREMELLI; HASANZADEH; SEIDI, 2021; ZANGMEISTER; MORRIS; TARLOV, 2013).

A relevância desse material está intrinsecamente ligada ao seu fácil processo de síntese, geralmente mediado pela auto-oxidação do hidrocloreto de dopamina (DA) em meio alcalino, geralmente acima de 8,5. Além disso, apresenta propriedades como proteção UV, capacidade quelante, biocompatibilidade, luminescência, atividade bactericida e capacidade anti-incrustante (CHENG et al., 2019; LIU et al., 2016; PATEL et al., 2018; RUPPEL; LIANG, 2022; SAHINER et al., 2018). Durante o processo de auto-oxidação, ocorre a deprotonação do DA, com a conversão subsequente em dopaminoquinona (DQ) e ciclização, resultando na formação de leucodopaminocromo (LDC) e 5,6 dihidroxiindole (DHI) (CHENG et al., 2019; ROCHA; HASIMOTO; SANTHIAGO, 2023; SAHINER et al., 2018; WANG et al., 2019). Esse processo de oxidação envolve a presença simultânea de mais de um tipo de molécula, levando à formação de interações supramoleculares e à subsequente formação de agregados oligoméricos (PINAR; YARDIM; ŞENTÜRK, 2018; ZANGMEISTER; MORRIS; TARLOV, 2013).

A complexidade na organização molecular das PDA sintetizadas pelo método da auto-oxidação pode resultar em materiais com diferentes propriedades, principalmente devido à distribuição das espécies ciclizadas e não ciclizadas no material final, o que continua sendo uma das principais desvantagens desse processo (YAKHLIFI; BALL, 2020; LI et al., 2023; XUE et al., 2021).

Para superar essa limitação, têm sido exploradas novas metodologias, como a



adição de moléculas secundárias (LIU et al., 2015; TAWIAH et al., 2018; WANG et al., 2019; WU et al., 2020), o uso de estabilizantes de pH (VECCHIA et al., 2014; GARCÍA-MAYORGA et al., 2023), o uso de íons catalisadores (ANG et al., 2016; HAN; TANG; JIN, 2018; LI et al., 2020) e a utilização de processos eletroquímicos (ALMEIDA et al., 2019b; ALMEIDA et al., 2021; EOM et al., 2022; SZEWCZYK; AGUILAR-FERRER; COY, 2022). Essas variações no processo de auto-oxidação podem resultar em materiais com maior uniformidade e propriedades ajustadas.

Com base em todas as possibilidades geradas por essas formas de modificação, abrem-se portas para a possibilidade de forçar as etapas de oxidação em meio ácido, seja pela presença de íons catalisadores (KANG et al., 2017; PONZIO et al., 2016; SALOMÄKI et al., 2018) ou pela aplicação de técnicas eletroquímicas (LIN et al., 2018). Nesse contexto, a presente pesquisa busca investigar uma nova forma de síntese, baseada na utilização de três métodos previamente descritos, proporcionando a oxidação em meio ácido mediada pela passagem de uma corrente em modo cíclico, bem como a catalisação por meio da presença de íons  $Y^{3+}$ , com a finalização do processo em meio básico. O processo é comparado com o método tradicional de auto-oxidação, com a presença de  $Y^{3+}$ , e posteriormente é investigada a capacidade de interação com novos íons por meio da formação de uma camada de  $Fe^{2+}$  e a subsequente reatividade de superfície.

## 7.2 Materiais e métodos

### 7.2.1 Síntese

Para a obtenção do material particulado, foram empregadas duas abordagens de síntese. A primeira rota seguiu o método descrito por Teixeira e colaboradores (2021), com algumas modificações. Inicialmente, foram adicionados 0,2 g de hidrocloreto de dopamina (Sigma Aldrich) em 100 mL de solvente. O pH da solução foi ajustado de 5,25 para 9,0, utilizando uma solução de NaOH 1M (Dinâmica). A solução foi então mantida sob agitação por 24 horas. Ao final desse período, o material particulado foi obtido por meio de centrifugação da solução a 9000 RPM por 10 minutos, seguida de lavagem com água ultrapura por mais 10 minutos a 9000 RPM. Por fim, o material decantado foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas e armazenado em um dessecador até ser utilizado posteriormente.

Para a segunda rota de síntese, foi introduzida uma etapa prévia de eletro-indução da oxidação do hidrocloreto de dopamina por meio da aplicação de uma diferença de potencial. Um potenciostato (Autolab 302N, Metrohm) foi utilizado em modo de voltametria cíclica, com uma varredura que começou em 0V, com potenciais superior e inferior de 1,5 V e 0,8 V, respectivamente. Foram realizados 50 ciclos utilizando um eletrodo de trabalho e um contra-eletrodo de platina com diâmetro de 3 mm, juntamente com um eletrodo de referência de Ag/AgCl.

Para a eletro-oxidação, foi preparada uma solução contendo 0,2 g de hidróclreto de dopamina em 100 mL de solvente, juntamente com 0,05 g de NaCl para aumentar a condutividade da solução. A agitação foi mantida a 400 RPM para evitar o acúmulo de material no eletrodo de trabalho, o que poderia resultar na formação de material particulado. Após os 50 ciclos, o pH da solução foi ajustado para 9,0 com o auxílio de uma solução de NaOH 1M e a oxidação continuou em meio alcalino por mais 24 horas, seguindo o mesmo protocolo descrito para a primeira rota.

Para a obtenção da camada de ferro, 100 g do material previamente sintetizado foram dispersos em uma solução contendo 1 g/L de  $\text{Fe}^{2+}$  obtido a partir de  $\text{FeCl}_2(4\text{H}_2\text{O})$  (Sigma Aldrich), disperso em água. A incorporação do ferro foi realizada por agitação mecânica a 400 RPM por 24 horas, seguida de centrifugação do material a 9000 RPM. Por fim, o material decantado foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas e armazenado em um dessecador até ser utilizado posteriormente.

### 7.2.2 Caracterização

Foram conduzidas análises eletroquímicas utilizando a técnica de voltametria cíclica. Inicialmente, 100 microlitros de solução, logo após o preparo, foram depositados em um eletrodo impresso de carbono (Drop Sens 110, Metrohm) com uma área geométrica de 0,11 cm<sup>2</sup>. A varredura de potencial foi realizada no intervalo de -0,8 V a 1,5 V, com uma velocidade de varredura de 20 mV/s. A espectroscopia UV/Visível foi executada utilizando um equipamento UV-1800 (Shimadzu). O material particulado foi disperso em água ultrapura com uma concentração de 0,1 g/L. A varredura foi realizada na faixa de 220 nm a 600 nm, com um passo de 0,5 nm. A difração de raios X (DRX) foi realizada com uma fonte de raios X de cobre no difratômetro D/Max (Rigaku). A faixa de varredura foi de 5° a 80° com um passo de 0,02. A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com reflectância total atenuada (ATR-FTIR) foi conduzida em um espectrofotômetro Vertex 70 (Bruker). A varredura foi realizada na faixa de 400 cm<sup>-1</sup> a 4000 cm<sup>-1</sup> com 32 varreduras por amostra. A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento STA 449 F3 (NETZSCH). Foram utilizados 5 mg de amostra para cada análise, com aquecimento a 10 °C/min e atmosfera de ar (50 mL/min), na faixa de temperatura de 30 a 1000 °C. As medidas de tamanho de partícula e potencial zeta foram realizadas com a dispersão do material particulado em água ultrapura, com uma concentração de 0,01 g/L, utilizando um equipamento Litisizer 500 (Anton Paar). A temperatura foi mantida a 25 °C. Para a análise eletroquímica da reatividade superficial, foi conduzida voltametria cíclica. Foram depositados 50 microlitros de solução contendo 1 g/L do material particulado em eletrodos impressos de carbono (Drop Sens 110, Metrohm) com área geométrica de 0,11 cm<sup>2</sup>. A análise foi realizada pela imersão do eletrodo em 10 mL de uma solução contendo 5 mM de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  + 100 mM de KCl. A varredura de potencial foi conduzida nas seguintes velocidades: 10 mV/s, 25 mV/s, 50 mV/s, 75 mV/s, 100 mV/s, 150 mV/s, 200

mV/s, 250 mV/s e 300 mV/s. Os dados foram extraídos utilizando o software Nova 2.1.

## 7.3 Resultados e discussão parcial

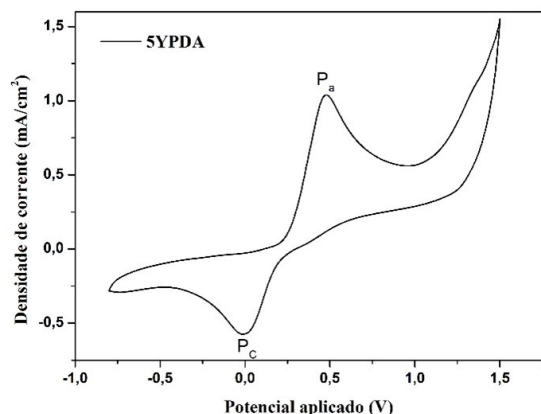
### 7.3.1 voltametria cíclica

Possíveis alterações no material sintetizado podem ser atribuídas à indução da formação de compostos específicos mediante a imposição de uma diferença de potencial. Portanto, realizamos a investigação dos parâmetros de eletro-oxidação utilizados neste estudo. Foram conduzidas oxidações em condição estacionária para identificar os picos de reação, bem como o processo de eletro-oxidação sob agitação para obter o material suspenso em solução. Os resultados são apresentados na Figura 26.

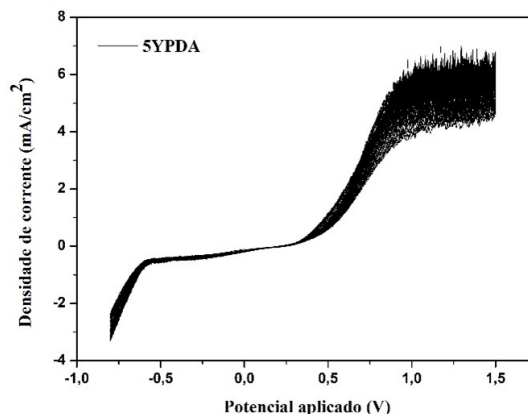
Na Figura 26a, podemos observar o voltamograma obtido para o regime estacionário, que exibe a presença de dois picos de corrente, denominados pico anódico (Pa) e pico catódico (Pc). O primeiro está relacionado ao processo de oxidação e conversão do hidrocloreto de dopamina (DA) em dopaminiquinona (DQ) (ALMEIDA et al., 2021), ocorrendo com a passagem de 2 elétrons e a consequente liberação de  $H^+$  em 0,47 V. O segundo pico, que ocorre no sentido de varredura inversa, está relacionado ao processo de ciclização e conversão de DQ em dopaminocromo (DC) (LEIBL et al., 2020; WANG et al., 2014), ocorrendo em -0,01 V.

É importante ressaltar que na configuração adotada, não foi possível observar os picos comumente associados ao processo de conversão de DC em leucodopaminocromo (LDC) e 5,6 dihidroxiindole (DHI) (OLEJNIK et al., 2022), que estão relacionados ao processo de auto-oxidação em meio alcalino e eletro-oxidação em meio alcalino. Isso indica um processo incompleto na formação dos oligômeros associados à polidopamina nesta etapa da síntese. A finalização da oxidação será realizada por meio do ajuste de pH para 9,0 com auxílio de NaOH.

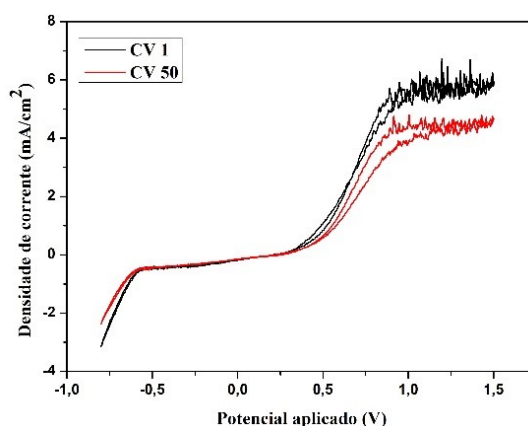
Na Figura 26b, apresentamos os dados obtidos no processo de eletro-oxidação da dopamina na presença de 5 mM de nitrato de ítrio sob agitação. Observa-se que, diferentemente do resultado em estado estacionário, quando há agitação, ocorre um deslocamento do pico anódico para aproximadamente 0,9 V, mantendo um regime de corrente estável em 5,7 mA e 4,0 mA até o final da varredura. No sentido negativo, também ocorre um deslocamento do início do pico catódico para -0,6 V, com a corrente crescendo no sentido negativo até o final do ciclo, variando entre -3,3 mA e -2,4 mA.



(a) Voltametria cíclica da solução de dopamina com ítrio em estado estacionário.



(b) Voltametria cíclica da solução de dopamina com ítrio sob agitação.



(c) Variação entre os ciclos 1 e 50 da solução de dopamina com ítrio sob agitação.

Figura 26  
Fonte: O autor.

É importante notar que à medida que os ciclos prosseguiram, houve um decréscimo na corrente em ambas as regiões anódicas e catódicas, como pode ser observado na Figura 26c. Nessa figura, é possível notar que a corrente anódica diminuiu de 5,7 mA no primeiro ciclo para aproximadamente 4,2 mA. De maneira semelhante, a corrente catódica apresentou uma variação de -3,3 mA para -2,4 mA. Esse decréscimo nas correntes está associado à variação na concentração de moléculas passíveis de oxidação, indicando assim a efetiva oxidação da dopamina na presença de ítrio, preparando-a para a subsequente oxidação em meio alcalino.

### 7.3.2 Caracterização

Para compreender os efeitos do método de síntese e possíveis variações nos materiais devido à adição de uma camada de  $\text{Fe}^{2+}$  nas partículas, foram realizadas análises de espectroscopia UV, difração de raios X (DRX) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com reflectância total atenuada (ATR-FTIR) com refletância total atenuada, com os resultados apresentados na Figura 27.

No gráfico exposto na Figura 27a estão apresentados os resultados da espectroscopia UV dos materiais sintetizados. Nele, é possível observar semelhanças entre as partículas com e sem a etapa de eletro-oxidação, com um perfil apresentando um leve ombro de absorbância centrado em aproximadamente 360 nm, possivelmente associado à presença de DC (BISAGLIA; MAMMI; BUBACCO, 2007; MAZARIO et al., 2014; SINGH et al., 2019). Um ombro semelhante também é observado nas amostras com adição de camada de Fe, além de um pico centrado em 230 nm, apenas no material EYPDA-Fe, indicando assim uma possível modificação estrutural das partículas de polidopamina após a interação com Fe.

Na Figura 27b, estão apresentados os resultados da difração de raios X dos materiais sintetizados. De forma semelhante ao observado na espectroscopia UV, ambas as amostras sem camada de ferro apresentaram um perfil semelhante, com a presença de um pico amorfo centrado em  $24,0^\circ$ , comumente associado ao ordenamento supramolecular de moléculas orgânicas de polidopamina (LUO et al., 2015; PAK; CHEN, 2023; SHI et al., 2022), com baixa intensidade, devido à elevada presença de defeitos e falta de uniformidade nos parâmetros de interação das moléculas (WU et al., 2022).

Após a formação da camada externa de Fe, os espectros apresentaram uma mudança, observada na formação de um segundo pico amorfo em aproximadamente  $42^\circ$ , indicando assim uma variação na interação intermolecular dos oligômeros formadores das partículas, corroborando a variação observada nas medidas de espectroscopia UV. Adicionalmente, vale destacar a ausência de picos referentes aos compostos cristalinos baseados em Fe, indicando a formação de complexos na superfície das partículas, conforme já relatado anteriormente por (VEGA et al., 2018).

Dando prosseguimento na análise estrutural, é apresentado na Figura 27c os espectros ATR-FTIR dos materiais sintetizados. No gráfico, é possível observar bandas de vibração características de materiais de polidopamina, comumente associados aos oligômeros formados no processo de oxidação do hidrocloreto de dopamina.

Na região compreendida entre  $2900\text{ cm}^{-1}$  e  $3650\text{ cm}^{-1}$ , é possível observar uma banda ampla associada à presença de interações em hidroxilas e água adsorvida nos materiais, com diminuição de sua intensidade após a quelação com  $\text{Fe}^{2+}$  em ambos os métodos de síntese.

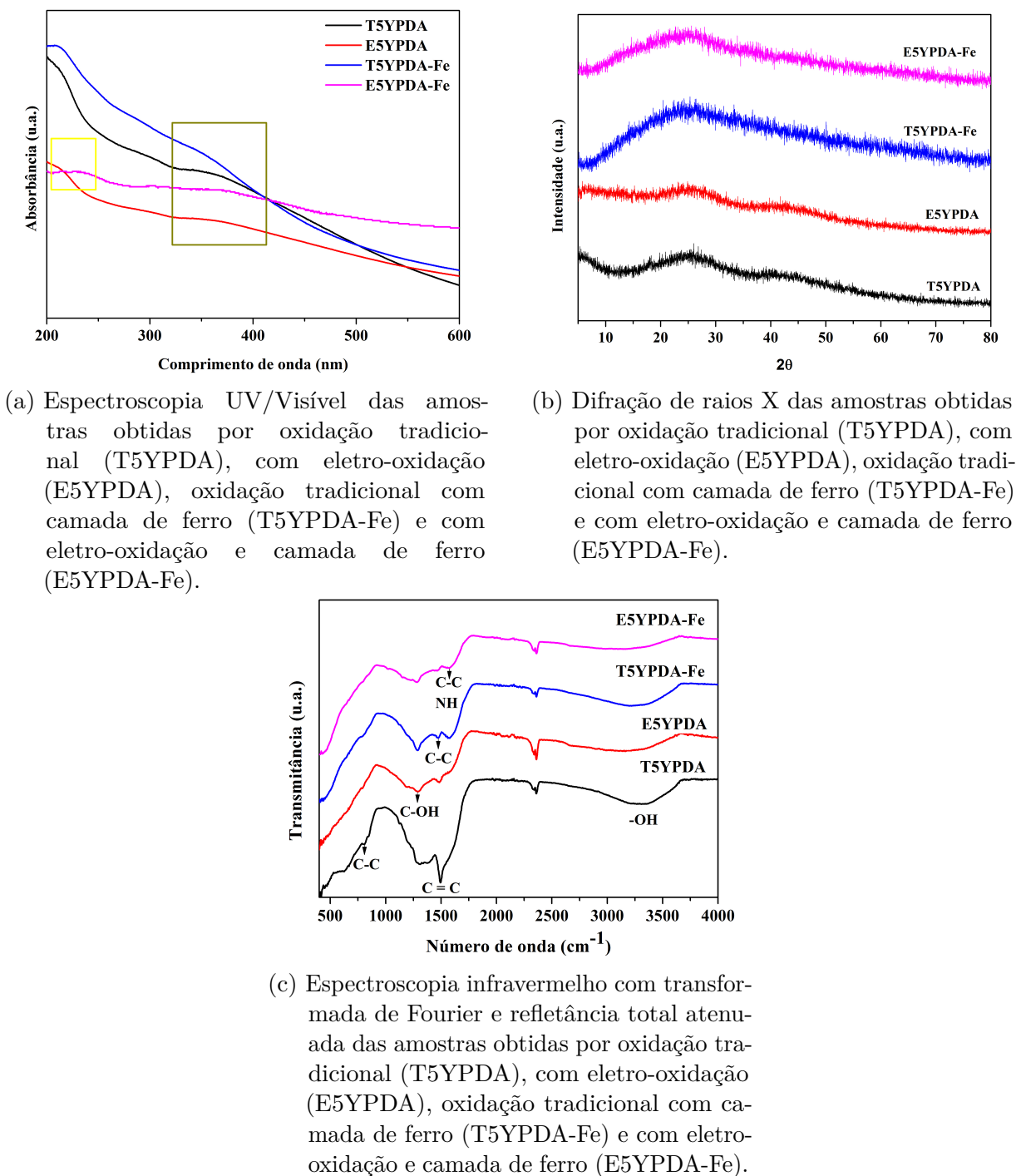


Figura 27  
Fonte: O autor.

Continuando a análise do espectro, é possível observar uma banda em aproximadamente  $1570\text{ cm}^{-1}$ , resultante da sobreposição da interação C-C no anel aromático e da interação N-H da amina ciclizada no material oxidado (KHOSRAVI; NADERI; RAMEZANZADEH, 2022; ZHAO et al., 2022). Essa interação está presente apenas nas amostras com incorporação de Fe.

Por outro lado, seguindo na análise dos espectros, é possível observar uma banda em  $1500\text{ cm}^{-1}$ , relacionada à presença de ligações C=C (KHOSRAVI; NADERI; RAME-

ZANZADEH, 2022). Essas ligações são encontradas apenas nas amostras sem a camada de Fe, com maior intensidade na amostra T5YPDA. Após a formação da camada, essa banda apresenta um deslocamento para  $1470\text{ cm}^{-1}$  em ambas as rotas de síntese adotadas.

Em números de onda menores, é possível observar uma banda em  $1280\text{ cm}^{-1}$ , relacionada às interações C-OH (KHOSRAVI; NADERI; RAMEZANZADEH, 2022; PAK; CHEN, 2023), presente em todas as amostras sintetizadas, com maior intensidade na amostra T5YPDA. Esse comportamento é semelhante ao observado na banda entre  $2900\text{ cm}^{-1}$  e  $3650\text{ cm}^{-1}$ , indicando uma maior presença de interações C-OH na amostra sem a etapa de eletro-oxidação.

Por fim, na região entre  $750$  e  $850\text{ cm}^{-1}$ , são observadas bandas fracas relacionadas às interações C-C e C=C no anel benzênico (KHOSRAVI; NADERI; RAMEZANZADEH, 2022). Nas amostras de T5YPDA e T5YPDA-Fe, há a presença de bandas em  $846\text{ cm}^{-1}$  e  $800\text{ cm}^{-1}$ . Já nas amostras de E5YPDA e E5YPDA-Fe, há a presença de apenas uma banda centrada em  $790\text{ cm}^{-1}$ , indicando variações no ordenamento supramolecular característico das moléculas de polidopamina (XU et al., 2021). Isso sugere não apenas variações na densidade de moléculas de LDC e DC, mas também distinções nas interações não covalentes que regem a formação dos agregados oligoméricos formadores das partículas.

### 7.3.3 Estabilidade térmica

Para entender como as variações no processo de síntese e revestimento das partículas com  $\text{Fe}^{2+}$  afetam as propriedades dos materiais, conduzimos análises termogravimétricas (TGA) e sua primeira derivada (DTG), cujos resultados são apresentados na Figura 28. Nessa figura, identificamos a presença de dois picos de degradação bem definidos, além de outros eventos térmicos de menor intensidade.

No primeiro evento térmico decorrente do desprendimento da umidade ocorre entre  $50^\circ\text{C}$  e  $150^\circ\text{C}$ , observamos um pico de degradação em  $91,0^\circ\text{C}$  para as amostras T5YPDA e  $88,8^\circ\text{C}$  para as amostras E5YPDA. Após a adição de Fe, houve um pequeno deslocamento para temperaturas mais elevadas em ambas as amostras, com picos em  $95,6^\circ\text{C}$  e  $92,5^\circ\text{C}$  para as amostras T5YPDA-Fe e E5YPDA-Fe, respectivamente. Isso representa uma perda de massa de 15,29%, 13,89%, 15,84% e 16,48%, respectivamente.

No segundo evento térmico, relacionado à carbonização das moléculas oligoméricas de polidopamina (TAWIAH et al., 2018; XU et al., 2021), observamos diferenças significativas entre as amostras, com um deslocamento do pico máximo de DTG de acordo com o processo de síntese adotado. Inicialmente, nas amostras sem camada, observamos picos máximos em  $310,7^\circ\text{C}$  para T5YPDA e  $441,7^\circ\text{C}$  para E5YPDA, indicando uma melhora na estabilidade térmica do material obtido por meio da utilização de uma etapa de eletro-oxidação.

Além do valor máximo da taxa de perda de massa, é importante observar a amplitude dos eventos térmicos. No caso da amostra T5YPDA, a perda principal tem uma amplitude de 314,6 °C, iniciando em 191,4 °C e finalizando em 506,0 °C, representando uma perda de massa de 49,2%. Em seguida, ocorre um segundo evento adjacente, indo de 506,0 °C até 621,5 °C, representando uma perda de 6,8%.

Para a amostra E5YPDA, observamos um evento sem pico definido iniciando em 196,9 °C e terminando em 367,4 °C, representando uma perda de 12,7%. Em seguida, há o evento principal com amplitude térmica de 140,2 °C, iniciando em 367,5 °C e finalizando em 507,6 °C, representando uma perda de massa de 43,8%. Por fim, ocorre um terceiro evento entre 507,6 °C e 607,0 °C, com uma perda de 9,2%.

Após a formação das camadas de Fe, ocorrem mudanças significativas em relação aos núcleos das partículas, com deslocamento dos picos principais de DTG para temperaturas mais baixas. Isso pode indicar uma perda de estabilidade das ligações covalentes e não covalentes que formam os aglomerados oligoméricos, possivelmente devido ao reordenamento dessas interações devido à formação de complexos com  $\text{Fe}^{2+}$  na superfície das partículas.

Para a amostra T5YPDA-Fe, observamos um deslocamento do pico para 254,1 °C, com amplitude térmica de 217,9 °C, iniciando em 168,0 °C e terminando em 385,9 °C, representando uma perda de 53,8%. Além disso, o segundo evento térmico sem pico definido desaparece, indicando uma possível deformação dessas estruturas devido à interação com os íons  $\text{Fe}^{2+}$ .

No caso da amostra E5YPDA-Fe, o perfil com três eventos permanece. O primeiro ocorre entre 186,7 °C e 328,4 °C, representando uma perda de 19,4%. O pico principal apresenta um deslocamento do valor máximo para 403,2 °C, com amplitude térmica de 138,4 °C, iniciando em 328,4 °C e terminando em 466,8 °C, representando uma perda de massa de 34%. Por fim, o último evento ocorre entre 466,8 °C e 536,9 °C, representando uma perda de 5,2%.

Ao atingir 1000 °C, todas as amostras exibem um comportamento estável, com resíduos representando 25,0%, 13,0%, 28,6% e 16,9% para T5YPDA, E5YPDA, T5YPDA-Fe e E5YPDA-Fe, respectivamente. Nesse ponto, observamos um aumento nos resíduos para ambas as amostras com camada de Fe, representando um aumento de 3,6% e 3,9% para a amostra na rota tradicional e com eletro-oxidação, respectivamente.

Para a amostra T5YPDA-Fe, observamos três eventos bem definidos: o primeiro evento térmico ocorre entre 186,7 °C e 328,4 °C, representando uma perda de 19,4% de massa. O pico principal apresenta um deslocamento do valor máximo para 403,2 °C, com amplitude térmica de 138,4 °C, iniciando em 328,4 °C e finalizando em 466,8 °C, representando uma perda de massa de 34%. O último evento ocorre entre 466,8 °C e 536,9



°C, representando uma perda de 5,2% de massa. Ao atingir 1000 °C, todas as amostras demonstram comportamento estável, com resíduos de massa significativos. Nota-se um aumento no resíduo para ambas as amostras com camada de  $\text{Fe}^{2+}$  em comparação com as amostras sem camada, indicando um aumento na estabilidade térmica devido à presença da camada de Fe.

Esses resultados sugerem que a adição da camada de  $\text{Fe}^{2+}$  afeta a estabilidade térmica das amostras, possivelmente devido à formação de complexos de  $\text{Fe}^{2+}$  que modificam as interações moleculares e as propriedades térmicas dos materiais.

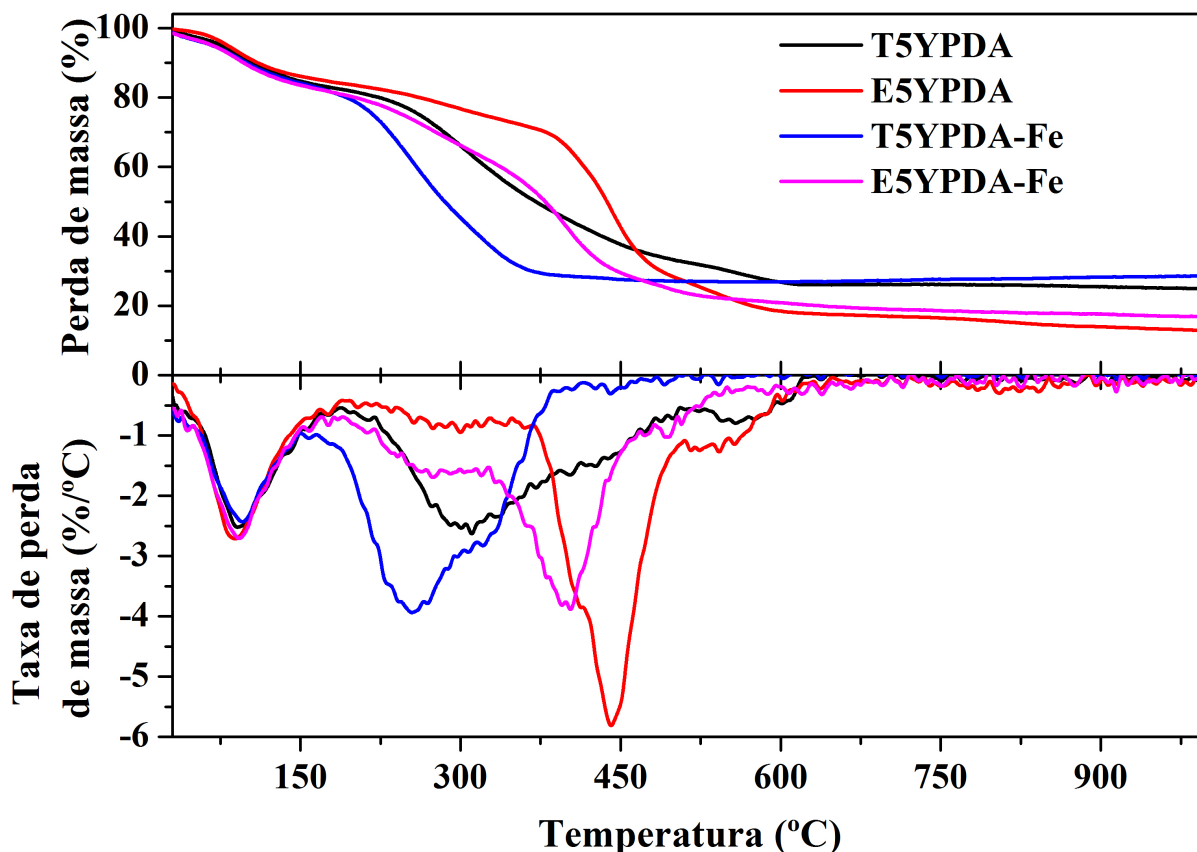


Figura 28 – Análise termogravimétrica (TGA) e sua primeira derivada (DTG) das amostras obtidas por oxidação tradicional (T5YPDA), com eletro-oxidação (E5YPDA), oxidação tradicional com camada de ferro (T5YPDA-Fe) e com eletro-oxidação e camada de ferro (E5YPDA-Fe).

Fonte: O autor.

#### 7.3.4 Tamanho hidrodinâmico e potencial Zeta

Parâmetros como o diâmetro hidrodinâmico (DH) e o potencial Zeta (PZ) desempenham um papel crucial na compreensão de como o processo de síntese e complexação com  $\text{Fe}^{2+}$  afetam as propriedades de superfície dos materiais, bem como a disponibilidade de cargas superficiais para interações em função do pH. Os resultados obtidos para o DH e PZ são apresentados na Figura 29.

Na Figura 29a, observamos variações significativas entre as amostras sintetizadas por auto-oxidação espontânea em meio alcalino e as amostras com a etapa de eletro-oxidação. No primeiro grupo, notamos um DH menor, indo de  $1,1 \times 10^3 \text{ nm}$  ( $\pm 237,3 \text{ nm}$ ) e  $558,1 \text{ nm}$  ( $\pm 102,2 \text{ nm}$ ) em pH 2 para as amostras T5YPDA e T5YPDA-Fe, respectivamente, para  $276,3 \text{ nm}$  ( $\pm 106,5 \text{ nm}$ ) e  $268,5 \text{ nm}$  ( $\pm 72,8 \text{ nm}$ ) em pH 9,5. Isso indica uma diminuição do DH à medida que o pH aumenta.

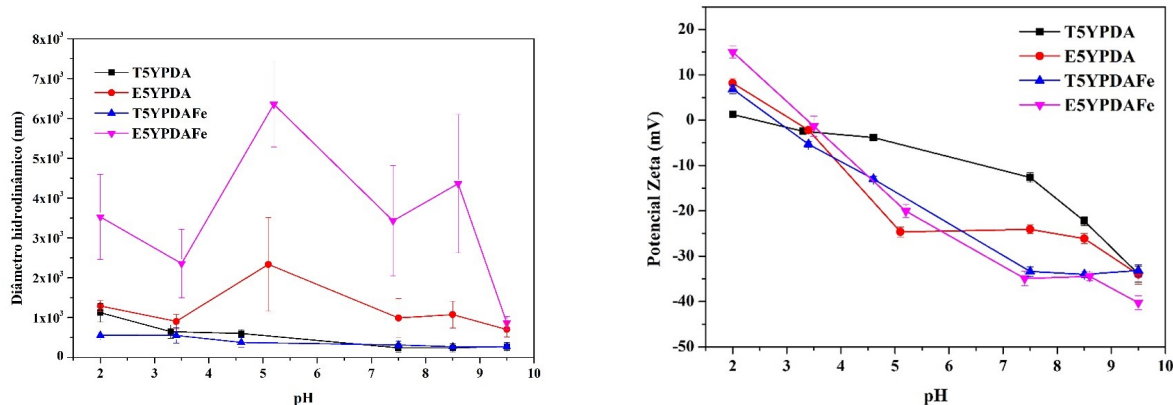
Por outro lado, nas amostras com etapa prévia de eletro-oxidação, observamos um aumento do DH das partículas, juntamente com um maior desvio padrão, possivelmente relacionado com um maior índice de polidispersividade da amostra analisada. Esse aumento

ocorre especialmente em pH 5,1, onde as partículas apresentam DH de  $2,3 \times 10^3$  nm ( $\pm 1,1 \times 10^3$  nm) e  $6,3 \times 10^3$  nm ( $\pm 1,0 \times 10^3$  nm) para as amostras T5YPDA e T5YPDA-Fe, respectivamente. Após esse pH, os materiais apresentam uma diminuição no DH, com valores menores em pH 9,5, semelhantes aos das partículas sem eletro-oxidação. Em pH 9,5, as partículas têm DH de 701,7 nm ( $\pm 186,7$  nm) e 866,0 nm ( $\pm 162,9$  nm), indicando uma diminuição geral dos DH em ambiente alcalino, possivelmente relacionada às forças de repulsão e à formação de soluções estáveis e pouco agregadas (CHO; KIM, 2015; WU et al., 2020).

Ao correlacionar os dados de DH com PZ (Figura 29b), observamos um padrão de deslocamento do PZ para todas as amostras. Em pH mais ácido, todas as amostras apresentam carga superficial positiva, com PZ de 1,23 mV ( $\pm 0,67$  mV) para a amostra T5YPDA e 8,15 mV ( $\pm 0,97$  mV) para a amostra E5YPDA. Após a formação da camada de Fe, houve um deslocamento positivo do PZ para 6,8 mV ( $\pm 0,95$  mV) e 15,0 mV ( $\pm 1,3$  mV) para T5YPDA-Fe e E5YPDA-Fe, respectivamente. Essa carga positiva ocorre devido à presença de espécies protonadas de amina na superfície das moléculas (FU et al., 2015), com maior densidade nas amostras com eletro-oxidação, o que também pode justificar os valores de DH superiores das mesmas.

À medida que o pH aumenta, todas as amostras alcançam o ponto isoelétrico (PIE) entre aproximadamente 2,5 e 3,5. As amostras sem eletro-oxidação alcançam valores nulos em pH 2,5 e 2,8 para T5YPDA e T5YPDA-Fe, respectivamente. Já as amostras E5YPDA e E5YPDA-Fe atingem o PIE em aproximadamente 3,1 e 3,4, respectivamente, passando a apresentar cargas negativas com o aumento do pH. Vale destacar que os valores apresentados pelas amostras sem eletro-oxidação estão abaixo dos valores relatados na literatura para materiais baseados em polidopamina, que geralmente se encontram entre 3 e 4 (ADNAN et al., 2018; AMIN et al., 2017; LIU et al., 2016).

À medida que o pH aumenta além desse ponto, todas as amostras apresentam potencial negativo decrescente, atingindo o valor máximo em pH 9,5. Os valores de PZ são -33,9 mV ( $\pm 1,8$  mV), -34,0 mV ( $\pm 2,2$  mV), -33,1 mV ( $\pm 1,3$  mV) e -40,3 mV ( $\pm 1,5$  mV) para as amostras T5YPDA, E5YPDA, T5YPDA-Fe e E5YPDA-Fe, respectivamente. Isso evidencia um deslocamento geral das cargas superficiais para valores mais negativos com a formação da camada de  $\text{Fe}^{2+}$  nas amostras com eletro-oxidação, indicando uma possível relação com a quelação de íons  $\text{Fe}^{2+}$  na superfície da amostra, devido ao caráter negativo tanto das hidroxilas derivadas do núcleo quanto do Fe (SCHWEGMANN; FEITZ; FRIMMEL, 2010).



(a) Diâmetro hidrodinâmico das amostras obtidas por oxidação tradicional (T5YPDA), com eletro-oxidação (E5YPDA), oxidação tradicional com camada de ferro (T5YPDA-Fe) e com eletro-oxidação e camada de ferro (E5YPDA-Fe), com medidas obtidas em água ultrapura em 25°C.

(b) Potencial Zeta das amostras obtidas por oxidação tradicional (T5YPDA), com eletro-oxidação (E5YPDA), oxidação tradicional com camada de ferro (T5YPDA-Fe) e com eletro-oxidação e camada de ferro (E5YPDA-Fe), com medidas obtidas em água ultrapura em 25°C.

Figura 29  
Fonte: O autor.

### 7.3.5 Caracterização eletroquímica

Realizamos análises eletroquímicas para avaliar o impacto das variações no processo de síntese e formação da camada de  $\text{Fe}^{2+}$  na reatividade superficial dos materiais. Utilizamos eletrodos revestidos com T5YPDA, E5YPDA, T5YPDA-Fe e E5YPDA-Fe, submersos em uma solução de 5 mM de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  em 100 mM de KCl como eletrólito de suporte.

Os resultados, apresentados nas Figuras 30,31 e na Tabela 3, revelam variações na reatividade de superfície entre cada composto sintetizado. Ao analisar o efeito da velocidade de varredura no processo redox para todos os compostos (Figuras 27A-D), podemos notar que o composto sem a etapa de eletro-oxidação apresentou menores correntes de pico anódico (Pa) e pico catódico (Pc), com um aumento significativo nos valores para as demais amostras. Isso indica claramente o efeito benéfico da etapa de oxidação eletroquímica na reatividade de superfície.

Um outro ponto relevante a ser observado é a formação de uma camada de  $\text{Fe}^{2+}$  em ambas as rotas de síntese. Na rota tradicional, essa formação ocorre devido às ligações não covalentes entre as hidroxilas do núcleo e o  $\text{Fe}^{2+}$  disponível. No entanto, ao analisarmos a amostra com camada de  $\text{Fe}^{2+}$  (Figura 30c), notamos um aumento significativo nos valores de Pa e Pc em todas as velocidades de varredura adotadas. Por exemplo, o Pa passa de 20,34  $\mu\text{A}$  para 105,22  $\mu\text{A}$  em T5YPDA, ambos medidos a 300 mV/s. Além disso, observamos uma diminuição na variação do potencial de oxirredução ( $\Delta P$ ), que cai de 176 mV para 149 mV, associada a uma redução da resistência relacionada ao processo de transferência de elétrons na superfície do eletrodo (MEHMANDOUST et al., 2022).

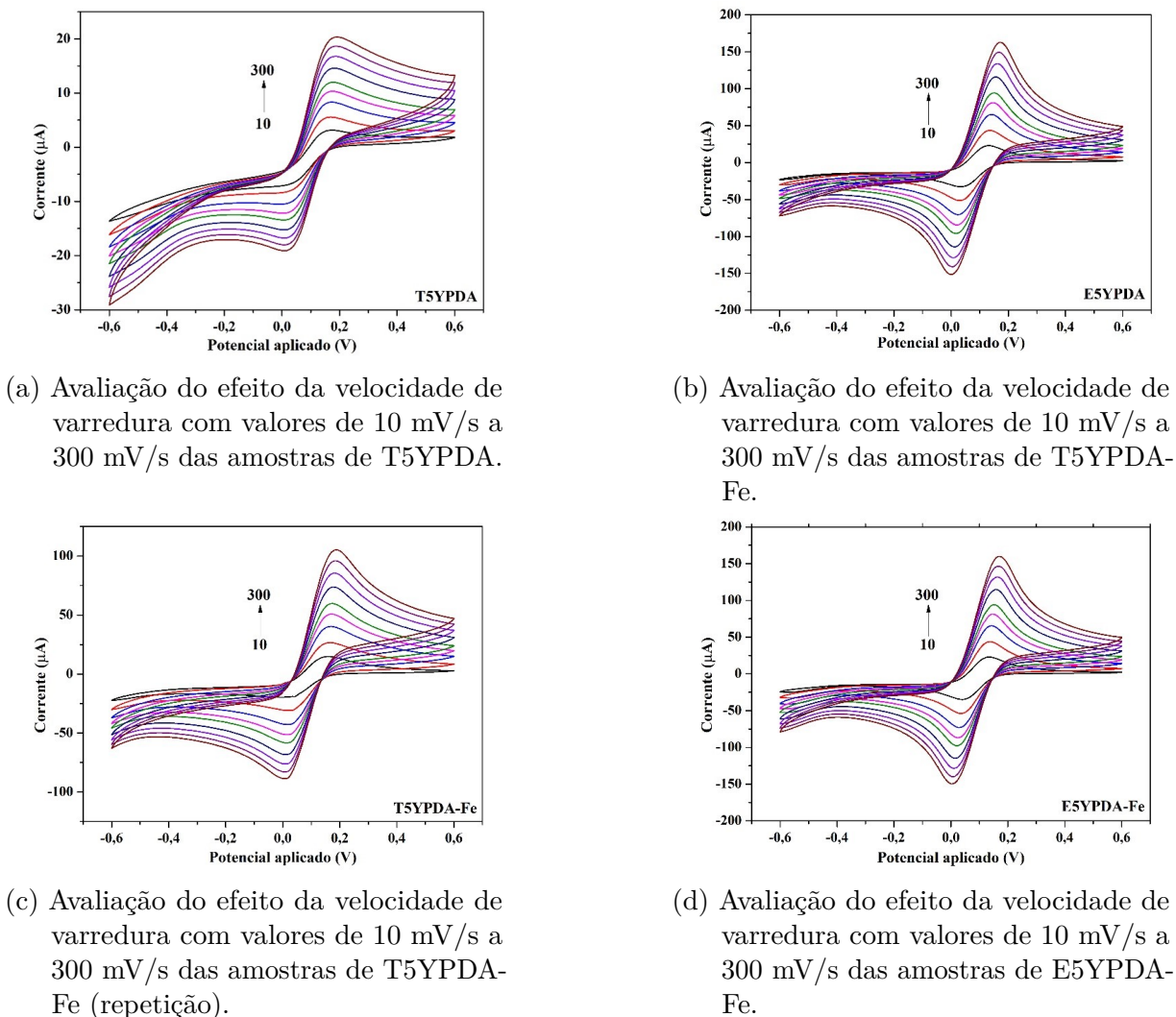


Figura 30  
Fonte: O autor.

No caso das amostras E5YPDA (Figura 30b) e E5YPDA-Fe (Figura 30d), não identificamos um incremento significativo nas correntes de pico, como indicado na Tabela 3. Essas amostras mantiveram valores de Pa 162,90  $\mu\text{A}$  e Pc de -151,55  $\mu\text{A}$  para E5YPDA e Pa de 159,79  $\mu\text{A}$  e Pc de -149,54  $\mu\text{A}$  para a velocidade de varredura de 300 mV/s. Mesmo com essa pequena variação negativa nas amostras eletro-oxidadas, ainda ocorreu uma leve diminuição do  $\Delta P$ , de 120 mV para 112 mV. Ambos os valores permaneceram abaixo dos obtidos pelas amostras sem a etapa de eletro-oxidação, indicando assim uma diminuição da barreira energética para o transporte eletrônico.

Para obter uma visão mais detalhada sobre o comportamento eletroquímico e o efeito da velocidade de varredura no processo de oxirredução, conduzimos ciclos a 10 mV/s, 25 mV/s, 50 mV/s, 75 mV/s, 100 mV/s, 150 mV/s, 200 mV/s, 250 mV/s e 300 mV/s. Em todas as amostras, observamos um aumento gradual da corrente de pico com o aumento da velocidade de varredura, acompanhado de um deslocamento positivo para o Pa e um deslocamento negativo para o Pc, com maiores valores de corrente obtidos na velocidade

de varredura de 300 mV/s (Figura 31a).

Ao plotar os valores de Pa e Pc em função de  $\sqrt{v}$  (Figura 31b) e analisar os coeficientes angulares (CA) e os valores de  $x^2$  (conforme mostrado na tabela 1), notamos que, em todos os casos, há uma correlação linear entre a velocidade de varredura e o crescimento do potencial. A amostra T5YPDA apresenta um aumento nos valores de CA para Pa e Pc após a formação da camada de Fe, como explicado anteriormente. Por outro lado, observamos um efeito inverso na amostra E5YPDA, com uma leve diminuição nos valores de CA para Pa e Pc após a formação da camada externa.

Tais evidências demonstram um aumento na cinética de transporte eletrônico em função do método de síntese. Esta tendência também foi observada anteriormente na literatura, com resultados de corrente de pico obtidos nesse trabalho acima dos valores observados por (VAROL et al., 2023; KARASU et al., 2024). Podendo este ser um indicativo da eficácia do processo de maximização do transporte eletrônico na superfície do particulado proposto.

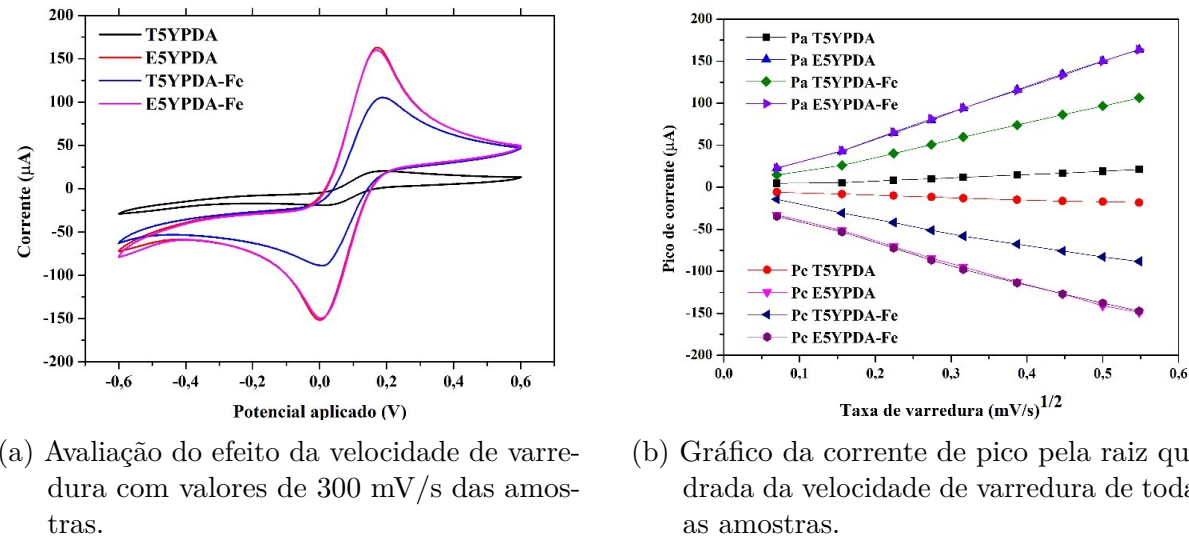


Figura 31  
Fonte: O autor.

|           | Pa ( $\mu\text{A}$ ) | Pc ( $\mu\text{A}$ ) | $\text{CA}_{Pa}$ | $x^2$  | $\text{CA}_{Pc}$ | $x^2$  | $\Delta P$ (mV) |
|-----------|----------------------|----------------------|------------------|--------|------------------|--------|-----------------|
| T5YPDA    | 20,34                | -19,13               | 0,0364           | 0,9837 | 0,0267           | 0,9928 | 176             |
| E5YPDA    | 162,90               | -151,55              | 0,3023           | 0,9986 | -0,2497          | 0,9983 | 120             |
| T5YPDA-Fe | 105,22               | -88,68               | 0,1975           | 0,9970 | -0,1536          | 0,9919 | 149             |
| E5YPDA-Fe | 159,79               | -149,54              | 0,2993           | 0,9990 | -0,2400          | 0,9962 | 112             |

Tabela 3 – Sumarização dos valores de pico anódico (Pa), pico catódico (Pc), coeficiente angular da variação do pico anódico ( $\text{CA}_{Pa}$ ), coeficiente angular da variação do pico catódico ( $\text{CA}_{Pc}$ ) com seus respectivos valores de confiabilidade do resultado ( $x^2$ ) e variação dos potenciais de oxidação e redução ( $\Delta P$ ).

Fonte: O autor.

Portanto, podemos concluir que em todos os casos há uma correlação linear entre a velocidade de varredura e o crescimento do potencial, demonstrando um comportamento típico de sistemas com adsorção de espécies redox, com um aumento na tendência do processo redox na amostra T5YPDA e uma leve diminuição na cinética de adsorção na amostra E5YPDA após a formação da camada externa.

### 7.3.6 Conclusões parciais

No presente estudo foram sintetizadas partículas de polidopamina catalisadas pela adição de 5 mM de nitrato de ítrio, além de posterior formação de camada externa de ferro, por meio da imersão das duas amostras particuladas em solução contendo 1 g/L de  $\text{Fe}^{2+}$ , para assim compreender como o processo de síntese pode influenciar nas propriedades finais de superfície dos materiais baseados em dopamina.

Com base nos resultados obtidos nesta pesquisa, foi possível executar a eletro-oxidação inicial do hidrocloreto de dopamina, mediado pela presença do nitrato de ítria sem a necessidade de ambiente alcalino, com posterior finalização do processo de acordo com metodologia em ambiente alcalino, em solução contendo não apenas Da, mas também DQ e DC.

Com relação ao produto formado, foi possível determinar que em ambas as amostras apresentaram estrutura semelhante, comumente associada à presença de agregados oligoméricos de moléculas em diferentes graus de oxidação. Entretanto, ao se analisar a estabilidade térmica, foi possível observar a maior estabilidade da amostra E5YPDA, com diminuição das temperaturas de degradação após formação da camada externa.

Resultado com tendência semelhante também foi observado na análise eletroquímica dos materiais, com as amostras com etapa de eletro-oxidação apresentando maior corrente de redox, a despeito do maior tamanho de partículas, o que teoricamente tenderia a levar as amostras denominadas T5YPDA, com maior superfície específica para reação.

Com base nestes expostos, podemos concluir que foi possível otimizar a produção do material baseado em polidopamina com a utilização de uma etapa de eletro-oxidação em meio ácido, produzido assim materiais capazes de realizar a quelação de moléculas em sua superfície, assim como reatividade superficial superior, em detrimento do uso do método tradicional que consiste somente na oxidação espontânea em meio básico.



## 8 Terceira abordagem: Óxido de grafeno parcialmente reduzido produzido por D-glucose em condições alcalinas usando sonicação de sonda: O papel da base na redução

<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.07.211>

### 8.1 Introdução

O grafeno é um material bidimensional composto por uma camada de átomos de carbono dispostos em hibridização  $sp^2$ , formando uma estrutura hexagonal semelhante a um favo de mel (KUMAR; SRIVASTAVA, 2018; LIU; SPERANZA, 2021). Quando várias camadas são empilhadas, este material é chamado de grafite. O grafeno pode ser usado para obter nanomateriais por meio de métodos como o método de esfoliação física com fita adesiva Scotch (LEMINE et al., 2018; ZHOU et al., 2019) ou técnicas de oxidação química (OLORUNKOSEBI et al., 2021; ZHU et al., 2022). Além disso, processos posteriores de redução podem ser usados para obter um material com restauração parcial em sua estrutura hexagonal de carbono, mas com interações residuais, o que confere propriedades interessantes de acordo com as condições de redução (ZHU et al., 2010).

Diferentes abordagens estão disponíveis para promover a redução do óxido de grafeno (OG), sendo que as primeiras reduções químicas geralmente realizadas com monidrato de hidrazina, um potente agente redutor (AGARWAL; ZETTERLUND, 2021). No entanto, uma desvantagem desse processo é a toxicidade desse composto para o meio ambiente e a saúde humana, sendo atualmente rejeitado para esse fim (AGARWAL; ZETTERLUND, 2021; THAKUR; KARAK, 2015). Portanto, a comunidade científica tem buscado por alternativas novas, seguras e ecologicamente corretas, chamadas de métodos de redução química "verde" (ARIAS et al., 2020; AUNKOR et al., 2016; SILVA et al., 2017; HE et al., 2014; MUTHOOSAMY et al., 2015).

O uso de açúcares como redutores fracos para produzir óxido de grafeno parcialmente reduzido (OGR) tem sido investigado. Soluções estáveis de OGR têm sido aplicadas no campo biomédico, atuando como suporte na terapia do câncer (AKHAVAN et al., 2012; ALEMI et al., 2020; HU et al., 2016; LIMA-SOUSA et al., 2018), eletrocatalise (MUKHERJEE et al., 2018; ZHU et al., 2010), formulação de tintas condutoras (JI et al., 2018; STEMPIEN et al., 2019; XU et al., 2015) e fabricação de compósitos baseados em OGR (PRAXEDES et al., 2022; SHARMA et al., 2018). Isso se dá devido principalmente à interação entre as camadas de grafeno e as moléculas de D-glucose oxidada em cadeia aberta (SILVA et al., 2017). Além disso, essa abordagem “verde” baseada na oxidação da D-glucose pode produzir materiais com diferentes graus de restauração do carbono, com variações consequentes nas proporções C-C/C-O e no bandgap do material, que são



características importantes para aplicações posteriores.

com base nas informações disponíveis na literatura, apresentamos uma síntese de OGR usando D-glucose em condições alcalinas, empregando NaOH e KOH como bases para promover a redução do óxido de grafeno, ao contrário de relatos anteriores que utilizaram ajustes de pH com solução de amônia (VELASCO-SOTO et al., 2015; XU et al., 2015). O processo, auxiliado por sonicação por ponteira, alcançou diferentes níveis de oxidação de acordo com a base escolhida, com impactos no transporte eletrônico confirmados por parâmetros de bandgap e impedância, e no conteúdo de hidroxila ligada, devido às interações consequentes com moléculas de D-glucose oxidada.

## 8.2 Materiais e métodos

### 8.2.1 Materiais

Foi utilizado pó de grafite (CAS: 7782-42-5; tamanho de partícula  $< 20 \mu\text{m}$ ), permanganato de potássio (CAS: 7722-64-7;  $\text{KMnO}_4$ ) e D-(+)-D-glucose (CAS: 50-99-7,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) foram adquiridos da Sigma Aldrich. Ácido sulfúrico (CAS: 7664-93-9;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e hidróxido de potássio (CAS: 1310-58-3; KOH) foram obtidos da Química Moderna. Hidróxido de sódio (CAS: 1310-73-2; NaOH) foi adquirido da Synth. Todos os produtos químicos foram utilizados sem purificação adicional.

### 8.2.2 Síntese de Óxido de Grafeno

Um método Hummers modificado foi aplicado para a esfoliação e oxidação do grafite (PRAXEDES et al., 2022). Primeiramente, 3 g de pó de grafite foram colocados em um béquer, e 100 mL de água ultrapura foram adicionados. O produto foi sonicado por uma ponta ultrassônica durante 10 minutos, usando 40% da potência total a  $20 \text{ kHz} \pm 50 \text{ Hz}$ . Em seguida, o material foi centrifugado a 8000 RPM em uma solução de água:álcool (4:1 v/v) e seco a  $60^\circ\text{C}$  durante a noite.

O material seco (3 g) foi disperso em 90 mL de ácido sulfúrico e agitado por 20 minutos. Então, 7,5 g de permanganato de potássio foram adicionados lentamente em um banho de gelo. Após isso, a solução foi agitada por 30 minutos. A solução foi mantida em  $30^\circ\text{C}$  e agitada por mais 10 minutos, seguida por sonicação em banho de gelo por mais 10 minutos. Logo após alíquotas de  $50 \mu\text{L}$  foram retiradas a cada 3 ciclos de agitação e sonicação para investigar o processo de oxidação por espectroscopia UV. O processo foi concluído após 15 ciclos. Depois disso, 100 mL de água ultrapura foram adicionados à solução no banho de gelo, e a solução final foi sonicada em banho de ultrassom por 120 minutos, com decantação posterior durante a noite e centrifugação em água ultrapura a 8000 RPM, até que a solução atingisse pH 5. Por fim, o material precipitado foi seco a  $60^\circ\text{C}$  durante a noite.

### 8.2.3 Redução de óxido de grafeno

A redução do OG foi realizada por meio da redução química usando D-glucose em condições alcalinas. Primeiramente, 50 mg de OG foram colocados em um béquer, e 100 mL de uma solução aquosa de D-glucose a 0,1 M foram adicionados. A mistura foi sonicada por uma ponta ultrassônica por 20 minutos, usando 40% da potência total a  $20\text{ kHz} \pm 50\text{ Hz}$ . Em seguida, 150  $\mu\text{L}$  de uma solução de NaOH ou KOH a 1 M foram adicionados a cada 10 minutos durante 50 minutos, enquanto o béquer estava sob sonicação. Depois disso, a solução ficou por mais 10 minutos sem a adição de base. Medidas de absorção por espectroscopia visível (UV-Vis) foram realizadas a cada 10 minutos após a sonicação para monitorar o processo de redução do OG. Por fim, o material foi centrifugado a 8000 RPM por 10 minutos, e o precipitado foi lavado duas vezes com etanol e uma terceira vez com água ultrapura, sendo posteriormente seco em um dessecador por 48 horas.

### 8.2.4 Espectroscopia UV-Visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção UV-Vis foram registrados usando um espectrofotômetro UV-Vis (UV-1800 Shimadzu) na faixa de 600 a 200 nm. Para a amostra, 50  $\mu\text{L}$  da mistura foram diluídos em 950  $\mu\text{L}$  de água deionizada, usando 1 mL de água deionizada como branco. Em seguida, o pó do material foi diluído em água deionizada (0,5 mg/mL) para medições de banda proibida e sonificado por 30 segundos. Todas as medições foram realizadas com um par de cubetas de quartzo.

### 8.2.5 Caracterização

A análise de espectroscopia infravermelha foi realizada no modo de reflexão total atenuada (ATR-FTIR) (Vertex 70, Bruker) na faixa de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  em modo de transmissão, com 32 medições por amostra. A análise termogravimétrica foi realizada no STA 449 F3 (NETZSCH), com 5 mg para cada amostra, aquecimento a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e atmosfera de ar (50 mL/min), a 30 a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A difração de raios X (DRX) foi realizada variando de  $5^{\circ}$  a  $80^{\circ}$ , com um passo de 0,02 e uma fonte de raios X de cobre em um equipamento Rigaku D/Max. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada usando a microscopia FEG-MEV (JEOL, 7500F). A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi aplicada em PBS a pH 7,4 como eletrólito. A EIE foi registrada em frequências variando de 105 a 0,1 Hz, com uma variação de 10 mV nas frequências, adquirindo 10 pontos por década. Os dados de EIE foram analisados com o software NOVA da Metrohm Autolab potenciostat (versão 2.1). A composição química dos materiais preparados foi acessada usando a espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS, Scienta Omicron ESCA), com um EA125, monochromator Xm1000 e fonte de raios-X Al  $K\alpha$  (1486,7 eV). Espectros de pesquisa foram coletados usando uma energia de passagem de 50 eV e um passo de energia de 0,5 eV. Espectros de alta resolução foram obtidos com uma energia de passagem

de 50 eV e um passo de energia de 0,05 eV. Os espectros XPS foram analisados usando o software CasaXPS; a energia de ligação foi corrigida usando o sinal C1s de espécies hidrocarbonetos alifáticos em 285,0 eV. A concentração superficial atômica foi avaliada com base no fator de sensibilidade relativa (RSF) de Scofield.

### 8.3 Resultados e discussão parcial

Os achados desta pesquisa são apresentados para demonstrar as modificações nos materiais à base de grafeno após cada etapa de síntese, seguidas pela caracterização do OGR obtido em cada condição.

#### 8.3.1 Oxidação do Grafite

A evolução da oxidação pode ser observada na Figura 32. Os espectros UV-Vis mostram as etapas de 0 a 15, que incluem a adição de  $\text{KMnO}_4$  e a agitação por 20 minutos, seguida pelo processo sucessivo de banho de ultrassom e agitação.

Após a etapa 9, foi observada uma resposta de oxidação com um amplo pico de absorção em 265 nm e um ombro em 285 nm, atribuídos às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$ . No entanto, o aspecto amplo do pico deve-se à presença de flocos com diferentes graus de oxidação na solução. Após a etapa 15, notou-se um aumento na absorção em 265 nm, indicando possível esfoliação e oxidação adicional dos flocos de grafite.

Assim, o pico de absorção em 265 nm foi adotado como referência padrão para a redução subsequente e caracterização. Esses resultados destacam a evolução do processo de oxidação do grafite ao longo das etapas de síntese, preparando o terreno para a obtenção do OGR.

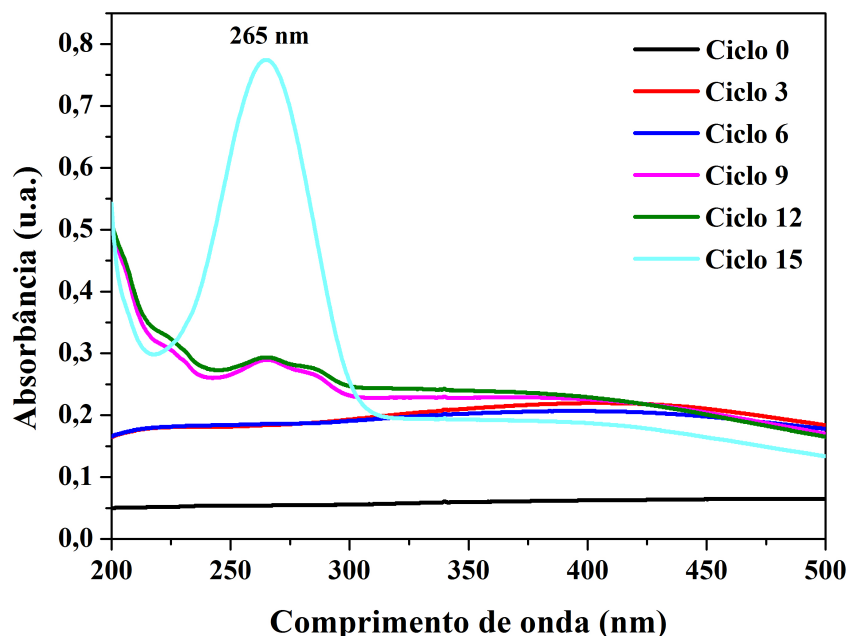


Figura 32 – Espectros UV-Vis registrados durante o processo de oxidação, com cada etapa correspondendo a um banho de ultrassom de 10 minutos seguido por 10 minutos de agitação.

Fonte: O autor.

### 8.3.2 Redução do Óxido de Grafeno (OG)

A reação foi conduzida sob diferentes condições e monitorada através de análises periódicas de UV/Vis. Neste trabalho, consideramos o produto como reduzido quando o pico de absorção máxima relacionado às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  alcança comprimentos de onda maiores ou iguais a 260 nm, sendo este um valor referente à obtenção de material parcialmente reduzido.

As Figuras 29a e 29b mostram os diferentes comportamentos observados ao adicionar o volume total (750  $\mu\text{L}$ ) ou pequenas porções (150  $\mu\text{L}$ ) de base durante o processo, identificados como pontos triangulares (terminação O) e quadrados (terminação S), respectivamente. No último caso, seguimos o procedimento relatado anteriormente, e em ambos os casos, o OG foi disperso em uma solução aquosa de D-glucose por 20 minutos.

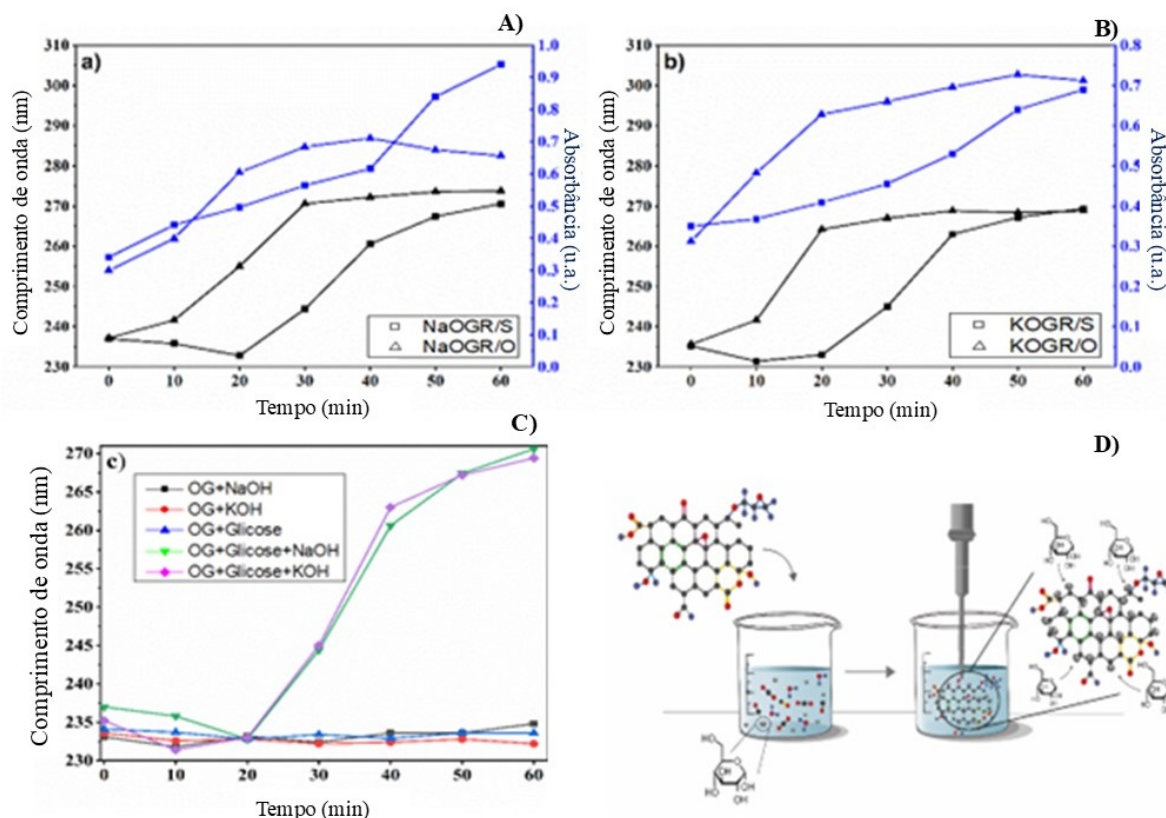


Figura 33 – Análise espectral de UV-Vis do comprimento de onda máximo e intensidade durante a redução de NaOGR (a), KOGR (b), e as composições das diferentes soluções por 60 minutos (c). As amostras diferem de acordo com a adição do volume total ( $750 \mu\text{L}$ ) ou pequenas porções ( $150 \mu\text{L}$ ) de alcalino durante o processo, identificadas como pontos triangulares (terminação O) e quadrados (terminação S), respectivamente e (d) sendo uma representação esquemática do processo de redução durante a sonicação.

Fonte: O autor.

Quando o volume total de hidróxido foi adicionado, observou-se um deslocamento batocrômico do pico máximo em torno de  $230 \text{ nm}$  logo após a adição da base, e o produto reduzido foi obtido após 20 e 30 minutos de sonicação com as bases KOH e NaOH, respectivamente. Esse comportamento indica que a redução ocorre de maneira mais rápida e eficiente quando o volume total de base é adicionado. Esses resultados fornecem informações importantes sobre a otimização do processo de redução do OG para obter o OGR desejado.

Observou-se que a absorbância desse pico aumentou nos primeiros 40 minutos de sonicação usando NaOH e 50 minutos usando KOH, diminuindo seu valor após esse período, possivelmente devido à degradação do agente de capeamento derivado da D-glucose (THAKUR; KARAK, 2015). Isso resultou na aglomeração parcial do OGR, formando um precipitado preto (PEI; CHENG, 2012).

Por outro lado, ao adicionar o mesmo volume em pequenas porções durante o

processo, o deslocamento máximo começou após 20 minutos, com um produto reduzido obtido após 50 minutos. Nesse caso, o valor máximo de absorbância aumentou no início e após 40 minutos, especialmente para NaOGR. Esse aumento, para ambas as bases, ocorre mesmo com uma leve variação no comprimento de onda máximo. Com NaOH, a absorbância apresenta um valor maior que o volume total adicionado. No entanto, após 60 minutos de sonicação, a dispersão ficou instável e houve aglomeração do produto formado, reduzindo a absorbância usando ambas as bases. Com base nesses comportamentos, selecionamos NaOGR/S e KOGR/S (com S referindo-se à adição do volume total (750  $\mu$ L) em frações) como os produtos de interesse, e então renomeamos como NaOGR e KOGR, respectivamente.

Além disso, para enfatizar o efeito sinérgico dos agentes redutores, variamos outras condições de reação, conforme apresentado na Figura 29c. Os gráficos ilustram que o processo realizado apenas com base ou D-glucose como agente redutor não produz OGR, com o comprimento de onda máximo permanecendo constante em torno de 230 nm. Durante a preparação do óxido de grafeno parcialmente reduzido a partir do grafeno usando D-glucose em condições alcalinas envolvendo a sonicação por sonda, é possível produzir radicais livres durante a cavitação acústica, que por sua vez atuam como agentes redutores. No entanto, é importante enfatizar que, considerando a baixa potência aplicada ao sistema neste caso, há um efeito negligenciável na formação de espécies reativas de oxigênio durante a sonólise da água, um processo onde a redução do óxido de grafeno também poderia ocorrer sem a adição de uma base (PENG et al., 2022; YASUI, 2022).

A mudança batocrômica ocorre apenas com a dispersão de OG na presença de D-glucose e NaOH ou KOH, atingindo valores em torno de 270 nm e resultando em um produto reduzido. Esse achado pode ser devido à oxidação das moléculas de ácido glicônico em cadeia aberta, que interagem com os grupos oxigenados no grafeno, servindo como um catalisador no meio básico para a deoxigenação do OG (AGARWAL; ZETTERLUND, 2021; SILVA et al., 2017). Esses resultados destacam a influência significativa das condições de reação na obtenção do OGR e fornecem informações valiosas para o controle e otimização desse processo de redução.

### 8.3.3 Espectroscopia UV-Vis

Os espectros de UV-Vis das amostras de OGR e OG, após serem centrifugadas e redispersas, foram registrados para avaliar as propriedades ópticas do material obtido, conforme apresentado na Figura 34. Ambos os produtos (KOGR e NaOGR) apresentam comportamento semelhante.

No caso do OG, observa-se um pico de absorção típico em 233 nm, atribuído à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  das ligações aromáticas C=C. Além disso, um amplo ombro em torno de 300 nm é identificado, sendo relacionado às transições  $n \rightarrow \pi^*$  dos grupos carbonila

presentes. Esses grupos ocorrem em menor quantidade em relação às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ , o que explica o pico de absorbância mais baixo nessa região.

Após o processo de redução, o pico de absorbância em 233 nm se deslocou para 270 nm e 273 nm, para NaOGR e KOGR, respectivamente. Esse deslocamento sugere que a estrutura de carbono aromático  $sp^2$ , previamente afetada pelo processo de oxidação, foi parcialmente restaurada. Além disso, o amplo ombro de pico desapareceu após a redução, indicando a remoção de oxigênio da estrutura do OG. Essas descobertas são consistentes com a mudança visual na cor do grafeno, de amarelo-amarronzado para preto (ISMAIL, 2019).

A análise dos espectros de UV-Vis revela as mudanças estruturais significativas ocorridas durante o processo de redução, o que confirma a obtenção bem-sucedida do OGR a partir do OG inicial. Essas alterações nas propriedades ópticas fornecem uma compreensão valiosa das transformações que ocorreram durante a síntese e redução do grafeno, essenciais para a caracterização e aplicação desses materiais em diversos campos tecnológicos.

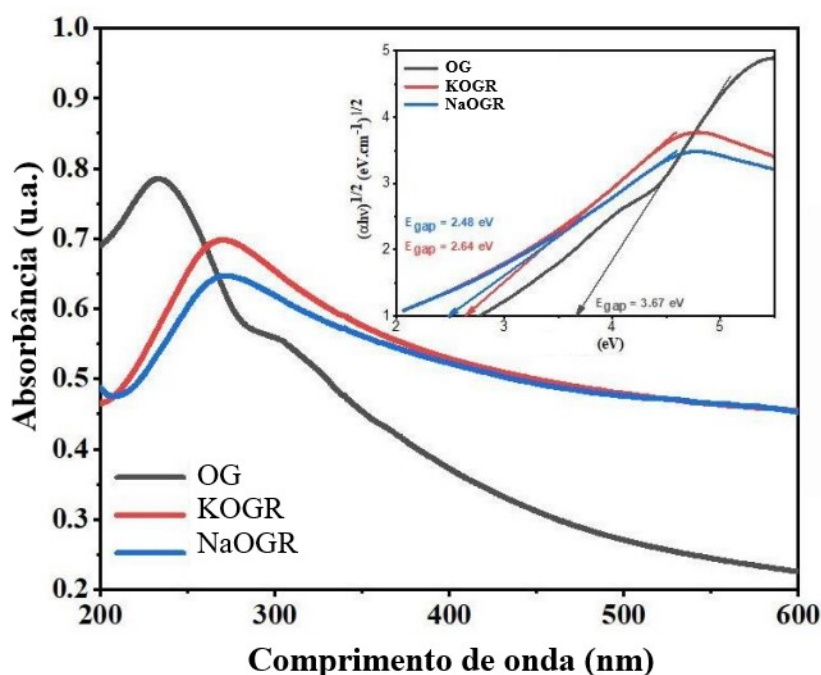


Figura 34 – Espectros UV de OG sintetizado, OG reduzido com NaOH (NaOGR) e KOH (KOGR) com suas respectivas bandas de energia no retângulo de início.

Fonte: O autor.

A partir dos espectros de UV, realizou-se a extrapolação do gráfico de Tauc para obter os valores das bandas ópticas, conforme apresentado na Tabela 4. Quando a estrutura conjugada é restaurada, os orbitais p se combinam novamente e a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO é reduzida. Esse fenômeno pode estar associado a variações na energia da banda do material, com valores variando desde o teórico 0 eV



em uma única camada de grafeno (NANDANAPALLI; MUDUSU; LEE, 2019; YANG et al., 2018a) até 3,67 eV no grafeno oxidado. Essas mudanças ocorrem devido à presença de ligações de oxigênio, que reduzem a distância percorrida pelos elétrons nos anéis de carbono, consequentemente aumentando o bandgap.

No processo de redução, ocorreu uma restauração parcial das ligações de carbono, diminuindo a distância entre a banda de valência e a banda de condução. Isso resultou na redução da banda de energia para 2,64 eV em NaOGR e 2,48 eV em KOGR, sendo essa discrepância atribuída à desoxigenação das ligações epóxi e hidroxila nas camadas, permitindo uma restauração parcial da mobilidade dos elétrons.

Essas mudanças nas bandas de energia fornecem informações importantes sobre as propriedades eletrônicas dos materiais, tornando-os relevantes para aplicações em eletrônica, fotonica e dispositivos optoeletrônicos. A análise das bandas de energia é fundamental para entender as alterações estruturais e propriedades ópticas dos materiais à base de grafeno após a redução, destacando sua aplicabilidade em diversas áreas tecnológicas.

| Material | Comprimento de onda (nm) | Bandgap (eV) |
|----------|--------------------------|--------------|
| OG       | 233                      | 3,67         |
| NaOGR    | 270                      | 2,64         |
| KOGR     | 273                      | 2,48         |

Tabela 4 – Bandgap óptica derivada da extrapolação da transição indireta no gráfico de Tauc.

Fonte: O autor.

#### 8.3.4 espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com reflectância total atenuada (ATR-FTIR)

Para compreender as variações nos grupos funcionais de oxigênio ligados às camadas de carbono após o processo de redução química, realizamos a espectroscopia ATR-FTIR, cujos resultados estão apresentados na Figura 35. Através da espectroscopia infravermelho, pudemos confirmar a presença dos grupos químicos esperados no OG e sua redução nos produtos reduzidos, com destaque para as regiões de  $1000\text{ cm}^{-1}$ ,  $1200\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{ cm}^{-1}$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$  até  $3600\text{ cm}^{-1}$ .

Essa análise fornece informações valiosas sobre as mudanças nas ligações químicas e nos grupos funcionais durante o processo de redução química do grafeno. As alterações nessas regiões específicas do espectro infravermelho revelam a remoção de oxigênio e a restauração parcial da estrutura de carbono do grafeno, reforçando os resultados obtidos nas análises de UV-Vis.

A região em torno de  $1000\text{ cm}^{-1}$  apresenta duas bandas identificadas em  $960,4\text{ cm}^{-1}$  e  $1056,9\text{ cm}^{-1}$  no OG, correspondendo às vibrações de alongamento C-H e C-OH, respectivamente. Essas bandas se convertem em uma única banda em  $1004,8\text{ cm}^{-1}$  no



NaOGR após a redução, enquanto no KOGR, a banda em  $1026,0\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração angular do hidrogênio no anel de carbono, com o desaparecimento da banda do grupo hidroxila ligado.

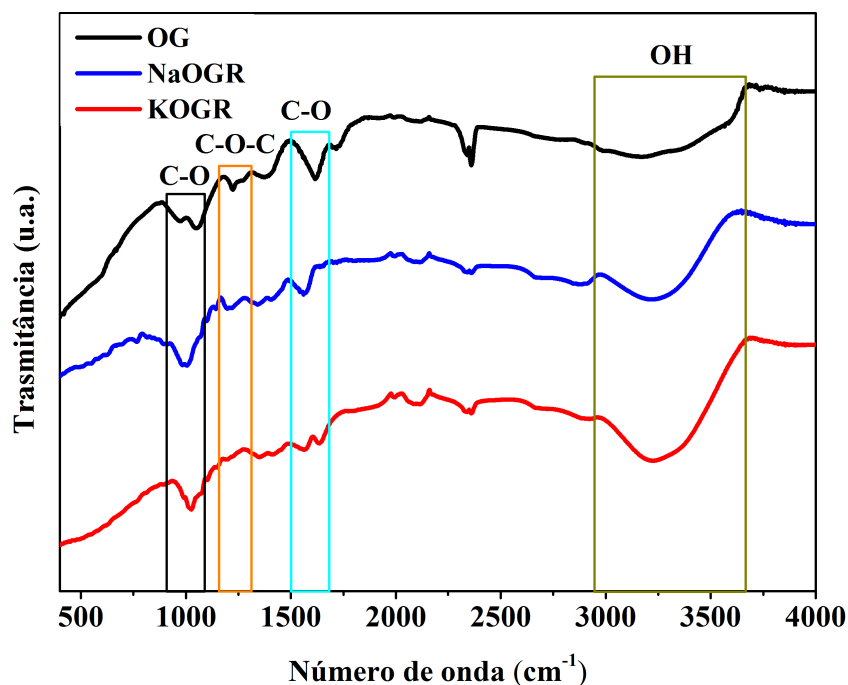


Figura 35 – Espectros ATR-FTIR das amostras derivadas de grafeno, linha preta = óxido de grafeno como referência, linha azul = óxido de grafeno reduzido (OGR) reduzido com NaOH (NaOGR) e linha vermelha = OGR reduzido com KOH (KOGR). Os retângulos coloridos correspondem à variação das ligações C-O, C-O-C e -OH.

Fonte O autor.

Em seguida, uma banda em  $1224,7\text{ cm}^{-1}$ , presente no OG derivado de grupos epóxi, é deslocada para  $1197,7\text{ cm}^{-1}$  no NaOGR devido ao estiramento C-O, mas está ausente no KOGR. Esse deslocamento pode ser atribuído à redução de oxigênio, substituindo a densidade de carbono no produto reduzido, com uma quebra nas cadeias e formação de grupos oxigenados nas bordas das folhas de grafeno.

Os espectros também apresentam uma banda característica em  $1616,2\text{ cm}^{-1}$  devido à presença de domínios não oxidados nas camadas de carbono do OG, corroborando relatos anteriores sobre OG obtido pelo método de Hummer e suas variações (KUILA et al., 2014; OMIDVAR et al., 2016). Além disso, a banda em  $1716,5\text{ cm}^{-1}$ , correspondente à vibração de estiramento do grupo carboxila, está ausente em ambas as amostras reduzidas. Já as novas bandas em  $1560,2\text{ cm}^{-1}$  e  $1635,6\text{ cm}^{-1}$  no KOGR indicam a redução dos grupos carboxila (LU et al., 2016). Esse deslocamento confirma a diminuição de grupos oxigenados nas camadas de carbono, com uma reconstrução parcial da configuração da cadeia de carbono.

Por fim, a banda larga entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  e  $3600\text{ cm}^{-1}$ , presente em todas as amostras,

é devido aos grupos hidroxila ligados à borda das camadas de carbono. Apesar da redução dos grupos carboxila e epóxi nas amostras reduzidas, a presença de resíduos de hidroxila pode ser explicada pela adsorção de água (MA et al., 2018) e pela ligação de compostos derivados da D-glucose, como discutido anteriormente. Essas informações são essenciais para entender as mudanças nas ligações químicas e grupos funcionais durante o processo de redução química do grafeno, fornecendo conhecimentos importantes para suas aplicações em diversas áreas tecnológicas.

### 8.3.5 Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica dos compostos sintetizados foi avaliada por meio da análise termogravimétrica em atmosfera de ar. Os resultados são apresentados na Figura 36(a,b). Todas as amostras exibem três zonas distintas de perda de massa, com variações nas taxas de perda de massa em cada uma delas. O primeiro evento ocorreu entre 40 e 100 °C e foi atribuído à presença de umidade e etanol adsorvido durante o processo de centrifugação, com um pico característico de 7,7 %/min a 68,8 °C na amostra KOGR, resultado semelhante ao observado por Kathuria et al. (KATHURIA et al., 2019). Por outro lado, o NaOGR apresentou uma taxa de perda de massa menor na mesma faixa de temperatura, mas ainda com a presença do mesmo evento.

É importante destacar que esse primeiro evento é comum em análises termogravimétricas e não está relacionado à degradação das amostras. Em vez disso, representa a remoção de componentes voláteis, como solventes residuais e umidade, que podem estar presentes nas amostras e interferir nos resultados das análises térmicas.

A segunda zona de evento térmico ocorreu entre 150,0 e 250,0 °C, com a decomposição dos grupos hidroxila, carboxila e epóxi (CHU; LEE; TAI, 2014; FARIVAR et al., 2021; SOME et al., 2013). Nesse intervalo, houve um deslocamento da taxa máxima de perda de massa de 210,5 °C no OG para 193,5 °C no NaOGR e 184,9 °C no KOGR. Notavelmente, o NaOGR apresentou a maior taxa de perda de massa nessa faixa de temperatura, atingindo 10,7 %/min.

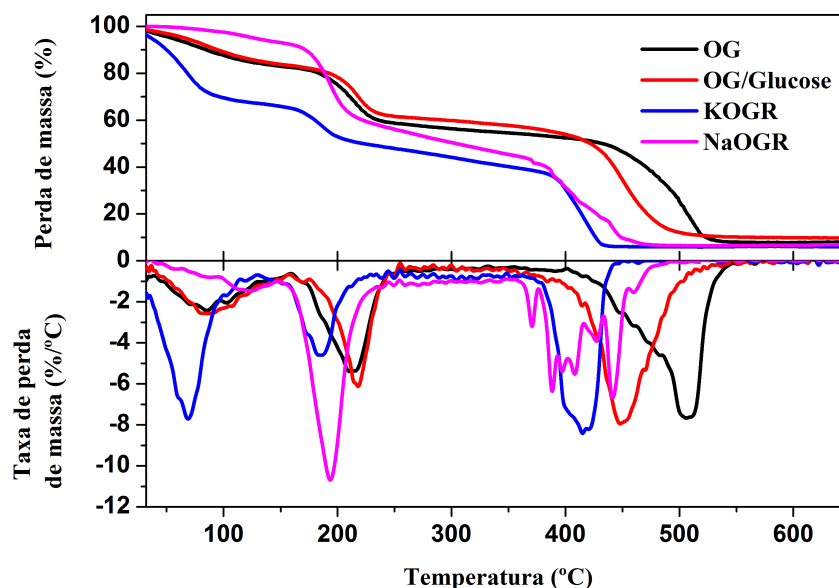


Figura 36 – Análise termogravimétrica das amostras derivadas de grafeno. Linha preta = óxido de grafeno como referência, linha azul = óxido de grafeno reduzido (OGR) reduzido com NaOH (NaOGR) e linha vermelha = OGR reduzido com KOH (KOGR).

Fonte: O autor.

O último evento de degradação ocorreu entre 350,0 e 550,0 °C e foi principalmente atribuído à quebra de ligações C-C e C=C nas camadas de grafeno. Verificou-se que o OG apresentou perda de massa em temperaturas mais elevadas em comparação às amostras reduzidas, sugerindo uma melhor estabilidade térmica das cadeias de carbono na forma oxidada. Tanto o NaOGR quanto o KOGR exibiram esse evento na mesma faixa de temperatura, no entanto, o NaOGR apresentou múltiplos picos de taxa de perda de massa, enquanto o KOGR mostrou um único pico mais amplo entre 369,8 e 447,8 °C.

Essas mudanças no último evento podem ser atribuídas à variação na densidade de grupos oxigenados e às diferenças entre as estruturas de carbono no OG e nas amostras reduzidas, incluindo deformações parciais nos planos devido ao processo de redução e sonicação. Além disso, a presença de espécies derivadas de D-glucose ligadas à superfície do material foi observada na Fig. 33b. Quando a análise térmica foi realizada para amostras de OG após serem dispersas em uma solução de D-glucose por 60 minutos, assim como nas amostras reduzidas, a taxa máxima de perda de peso foi reduzida de 506,6 °C no OG para 449,1 °C no OG revestido com D-glucose.

É importante ressaltar que, no último evento, o NaOGR e o KOGR exibiram diferenças significativas. As amostras reduzidas em NaOH apresentaram vários picos, atribuídos à presença de derivados de D-glucose na amostra e às deformações nas camadas de carbono causadas pelo processo de sonicação, conforme discutido abaixo nos resultados de difração. Essas informações são fundamentais para compreender a estabilidade térmica das amostras e suas implicações nas propriedades e aplicações dos materiais à base de

grafeno.

### 8.3.6 Difração de Raios X (DRX)

A estrutura dos compostos foi avaliada por meio da difração de raios X (DRX) para compreender como o processo de redução afeta as camadas de carbono no OG. Os resultados estão apresentados na Figura 37, e os parâmetros obtidos são listados na Tabela 5.

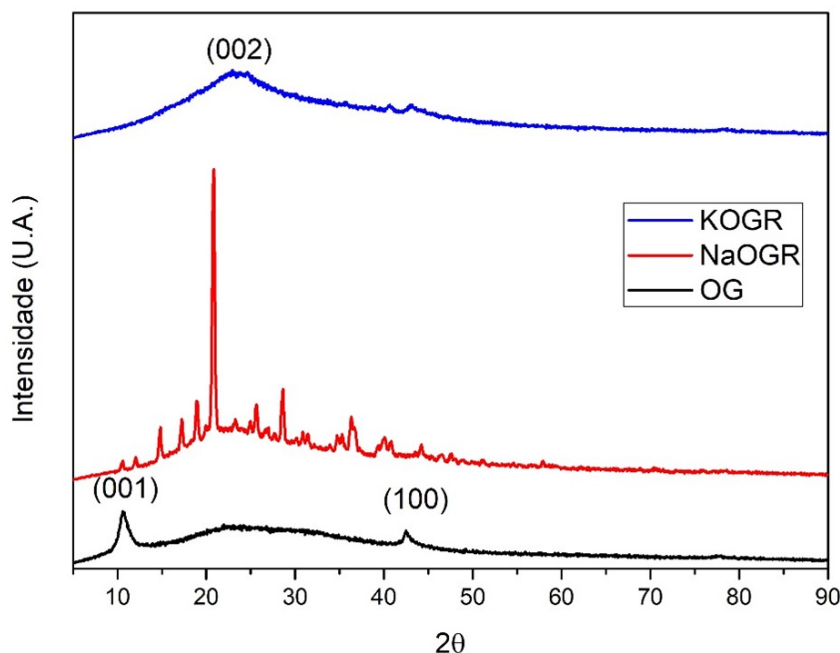


Figura 37 – Padrão de difração do OG, OGR reduzido com NaOH denominado NaOGR, e OGR reduzido com KOH denominado KOGR.

Fonte: O autor.

|       | $2\theta_{00}$ | $\text{FWHM}_{001}$ | $\text{FWHM}_{002}$ | $2\theta_{100}$ | $\text{FWHM}_{100}$ | D (nm) | Lc (nm) | La (nm) | $N_L$ |
|-------|----------------|---------------------|---------------------|-----------------|---------------------|--------|---------|---------|-------|
| OG    | 10,62          | 0,79                | -                   | 42,46           | 0,32                | 0,83   | 3,67    | 54,18   | 4,39  |
| NaOGR | 20,78          | -                   | 0,95                | 44,11           | 0,94                | 0,43   | 8,49    | 18,65   | 19,55 |
| KOGR  | 23,02          | -                   | 6,55                | 42,99           | 0,79                | 0,39   | 1,24    | 22,07   | 3,14  |

Tabela 5 – Parâmetros cristalográficos obtidos a partir dos resultados de difração.

Fonte: O autor.

$2\theta$  = ângulo dos picos em graus, FWHM = Largura à meia altura do pico de difração correspondente em graus, D = distância entre as camadas de carbono, Lc = empilhamento de camadas atômicas, La = comprimento do plano de carbono e  $N_L$  = número médio de camadas no material.

Os resultados revelam picos característicos atribuídos ao plano basal dos anéis de carbono. No OG, o pico principal correspondente ao plano (001) é observado em  $2\theta = 10,62^\circ$ , com uma distância interplanar de 0,83 nm, valor superior à espessura de uma única folha de grafeno esfoliado, que possui cerca de 0,337 nm (KUMAR; SRIVASTAVA, 2018).

A presença de grupos funcionais à base de oxigênio nos planos de cadeias de carbono e em suas bordas causa deformações no plano, resultando em um aumento da distância do plano (001). Com base na equação de Scherrer, foi determinado que o OG apresenta um Lc (tamanho cristalino) de 3,67 nm, uma largura média de 14,76 vezes a altura, totalizando 54,18 nm, e um empilhamento de aproximadamente 4,39 folhas por cristal.

Após o processo de redução, ambos os compostos apresentam diferenças significativas em relação ao OG e entre si. Primeiramente, eles exibem um deslocamento no pico principal, atribuído ao plano (002). Os novos compostos reduzidos apresentam um pico agudo e intenso em  $2\theta = 20,78^\circ$  para o NaOGR e um pico amplo em  $2\theta = 23,02^\circ$  para o KOGR. Além disso, somente o NaOGR apresenta vários picos atribuídos à presença de D-glucose residual (JCPDS 024-1964), que está relacionada à ligação de compostos à base de D-glucose na superfície do OGR durante o processo de redução e ao aumento do pH com NaOH. Esses resultados justificam o comportamento observado na análise termogravimétrica (TGA), com múltiplos picos na taxa de perda de peso entre  $350^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$ .

A análise de difração de raios X é fundamental para elucidar a estrutura cristalina dos materiais e compreender as mudanças que ocorrem durante o processo de redução química do OG. Esses resultados fornecem uma compreensão mais abrangente das propriedades e estrutura dos materiais à base de grafeno, o que é de extrema importância para aplicações em diversas áreas tecnológicas.

A redução no teor de oxigênio observada na diminuição do bandgap e na análise ATR-FTIR é corroborada pelos resultados de difração de raios X. A contração da distância interplanar para 0,43 nm no NaOGR e 0,39 nm no KOGR indica a restauração parcial das folhas de carbono  $\text{sp}^2$ . No entanto, os valores ainda são maiores do que os do grafeno esfoliado original, sugerindo a presença de ligações de oxigênio remanescentes. Outro fator que contribui para a diferença na distância interplanar é a possível deformação causada pelo processo de cavitação durante a redução assistida por ultrassom.

Além disso, outras mudanças são observadas nas dimensões das camadas de carbono. O aumento de Lc para 8,49 nm na amostra NaOGR reflete em um aumento no número de camadas de carbono para 19,55, enquanto a diminuição de La para 18,65 nm resulta em um comprimento que é agora 2,20 vezes a altura. No caso do KOGR, a altura reduziu para 1,24 nm, com o número médio de camadas de carbono reduzido para 3,24, e o comprimento reduzido para 22,07, com uma relação entre altura e comprimento de 17,80, o valor mais alto entre todas as amostras. Em todas as amostras reduzidas, pode ser observada uma redução no comprimento das camadas de carbono, associada a rupturas nas cadeias de carbono durante a redução do oxigênio ligado à estrutura da grade hexagonal.

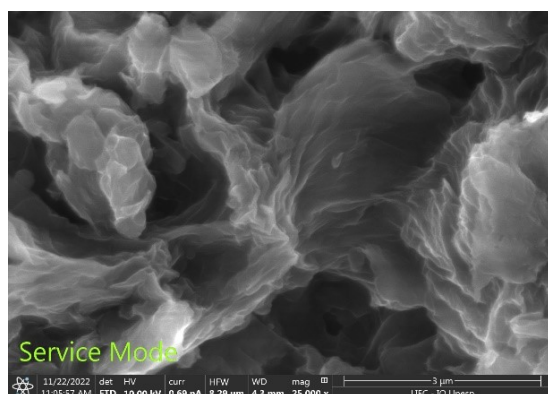
Essas alterações na estrutura cristalina indicam a ocorrência de processos complexos durante a redução do OG, com a restauração parcial das camadas de carbono e a presença de

grupos oxigenados residuais, o que afeta suas propriedades físicas e químicas. A combinação de várias técnicas analíticas, como difração de raios X, espectroscopia ATR-FTIR e análise de bandgap, fornece uma compreensão mais completa da evolução estrutural dos materiais reduzidos, e essas informações são fundamentais para aplicações em diversas áreas, como em dispositivos eletrônicos e nanocompósitos.

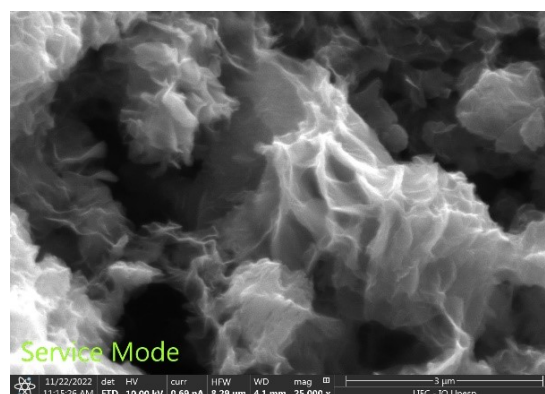
### **8.3.7 Caracterização por microscopia**

A morfologia e a composição química de todas as amostras sintetizadas foram analisadas por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e os resultados são apresentados na Figura 38. Na amostra OG, a estrutura empilhada em camadas apresentada é característica de materiais à base de grafeno. Após o processo de redução, as partículas mantêm a morfologia enrugada tanto nas amostras reduzidas com Na quanto com K, o que é semelhante à morfologia anteriormente apresentada por (AL-GAASHANI et al., 2019). Além disso, algumas camadas da estrutura empilhada podem ser observadas na amostra KOGR, o que está em acordo com os dados de difração.

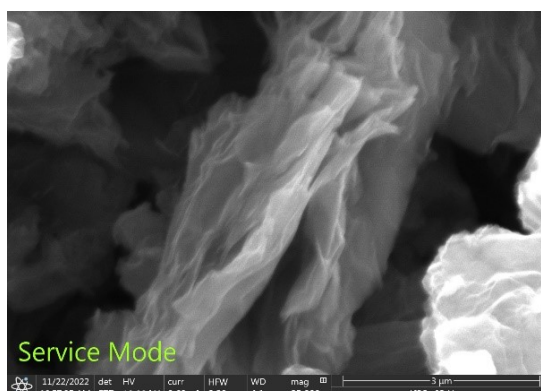
A respeito da composição química, os dados obtidos por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), apresentados na Tabela 6, demonstraram a presença de carbono e oxigênio como os principais componentes, conforme esperado em materiais à base de grafeno. Além disso, os dados espectrais também indicaram a presença de manganês em todas as amostras e enxofre no OG e no KOGR, resultado do uso de permanganato de potássio e ácido sulfúrico durante o processo de oxidação. Nos produtos reduzidos, a presença de potássio na amostra baseada em K e sódio na amostra baseada em Na é indicativa da incorporação da base utilizada no produto final.



(a) Óxido de grafeno.



(b) OGR reduzido com NaOH denominado Na-OGR.



(c) OGR reduzido com KOH denominado KOGR.

Figura 38 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Fonte: O autor.

|       | C (%) | O (%) | Mn (%) | S (%) | K (%) | Na (%) |
|-------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|
| OG    | 60,6  | 34,8  | 3,4    | 1,2   | 0,0   | 0,0    |
| NaOGR | 63,2  | 30,1  | 5,6    | 0,0   | 0,0   | 1,1    |
| KOGR  | 60,6  | 23,6  | 5,3    | 0,2   | 10,3  | 0,0    |

Tabela 6 – Composição química das amostras analisadas.

Fonte: O autor.

### 8.3.8 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Algumas das aplicações dos materiais à base de OG estão relacionadas à mobilidade eletrônica nas camadas de OG e OGR. Nesse contexto, a EIE pode ser usada para avaliar as propriedades da superfície do material quando submetido a um potencial externo, com a resposta analisada em diferentes frequências de perturbação. Neste estudo, as partículas sintetizadas foram revestidas em uma superfície de platina e analisadas entre  $1,0 \times 10^5$  e 0,1 Hz em PBS a pH 7,4. Os resultados obtidos estão na Figura 39, na forma de um gráfico de Nyquist, com o eixo imaginário Y e o eixo real X. Todas as amostras puderam ser ajustadas de acordo com circuitos equivalentes, cujos valores estão apresentados na Tabela 7.



A superfície de platina não revestida, utilizada como controle apresentou apenas um circuito equivalente tipo Randles simples, escrito como  $Rs(Rct2CPE2)$ , relacionado aos componentes resistivo ( $Rct$ ) e capacitivo ( $CPE$ ), com valores de  $1,44 \times 10^5 \Omega$  e  $3,44 \times 10^{-6} F$ , respectivamente. A amostra de platina revestida com OG apresentou mudanças significativas no gráfico de Nyquist, indicando a eficácia do processo de revestimento. O circuito ajustado foi  $Rs(Rct1CPE1)(Rcr2CPE2)$ , com o acréscimo de dois novos componentes devido à presença de óxido de grafeno na superfície do eletrodo, com valores de  $32,89 \Omega$  e  $25,90 \times 10^{-4} F$ , correspondendo a  $Rct1$  e  $CPE1$  do óxido de grafeno, e  $2,41 \times 10^5 \Omega$  e  $5,98 \times 10^{-6} F$ , correspondendo a  $Rct2$  e  $CPE2$  da camada e interface Pt.

Ambas as amostras reduzidas apresentaram circuitos equivalentes semelhantes ao OG, sendo representados pelo circuito  $Rs(Rct1CPE1)(Rcr2CPE2)$ . No entanto, diferentemente do OG, as amostras parcialmente reduzidas apresentaram um aumento na resistência  $Rct1$  da interface revestimento/solução, com valores de  $105,19 \Omega$  em NaOGR e  $149,68 \Omega$  em KOGR. Por outro lado, o  $CPE1$  diminuiu significativamente para  $2,77 \times 10^{-4} F$  e  $1,83 \times 10^{-4} F$  em NaOGR e KOGR, respectivamente.

Apesar da redução esperada na resistência de transferência de carga para o grafeno reduzido (BONANNI; PUMERA, 2013), ambas as amostras de OGR demonstraram um aumento significativo na  $Rct1$ . Isso pode ser explicado pelo ancoramento de compostos derivados da D-glucose, que podem impor uma barreira à transferência eletrônica na interface entre o revestimento e a solução (HUANG et al., 2019; LI et al., 2017). Essa modificação foi mais acentuada na amostra KOGR, possivelmente devido ao maior grau de redução associado à presença de moléculas derivadas da D-glucose, como discutido anteriormente em outros resultados. Da mesma forma, o KOGR também apresentou um valor menor para o  $CPE1$ , associado ao acúmulo de cargas devido à presença de uma camada dupla na superfície do eletrodo.

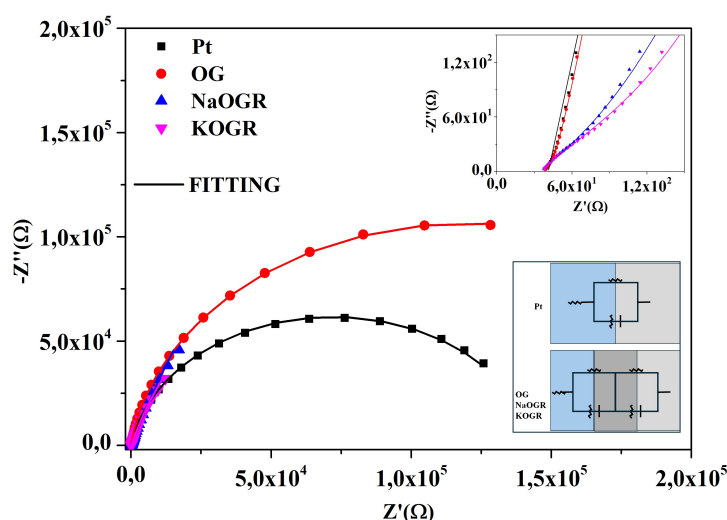


Figura 39 – Resultados da Espectroscopia Eletroquímica de Impedância (EIE).

Fonte: O autor.



|       | $R_s$ ( $\Omega$ ) | $R_{ct1}$ ( $\Omega$ ) | $CPE_1$ (F)            | $R_{ct2}$ ( $\Omega$ ) | $CPE_2$ (F)           |
|-------|--------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|
| Pt    | 41,13              | -                      | -                      | $1,44 \times 10^5$     | $3,44 \times 10^{-6}$ |
| OG    | 35,37              | 32,89                  | $25,90 \times 10^{-4}$ | $2,41 \times 10^5$     | $5,98 \times 10^{-6}$ |
| NaOGR | 34,14              | 105,19                 | $2,77 \times 10^{-4}$  | $11,1 \times 10^5$     | $30,2 \times 10^{-6}$ |
| KOGR  | 34,76              | 149,68                 | $1,83 \times 10^{-4}$  | $3,46 \times 10^5$     | $42,9 \times 10^{-6}$ |

Tabela 7 – Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos resultados experimentais.

Fonte: O autor.

### 8.3.9 Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)

Para compreender como o processo de redução afeta a estrutura do OG e sua possível reação com as moléculas de D-glucose, foi realizada a análise de XPS utilizando amostras centrifugadas apenas em água ultrapura e secas a 60 °C por 12 h. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 40 e na Tabela 8.

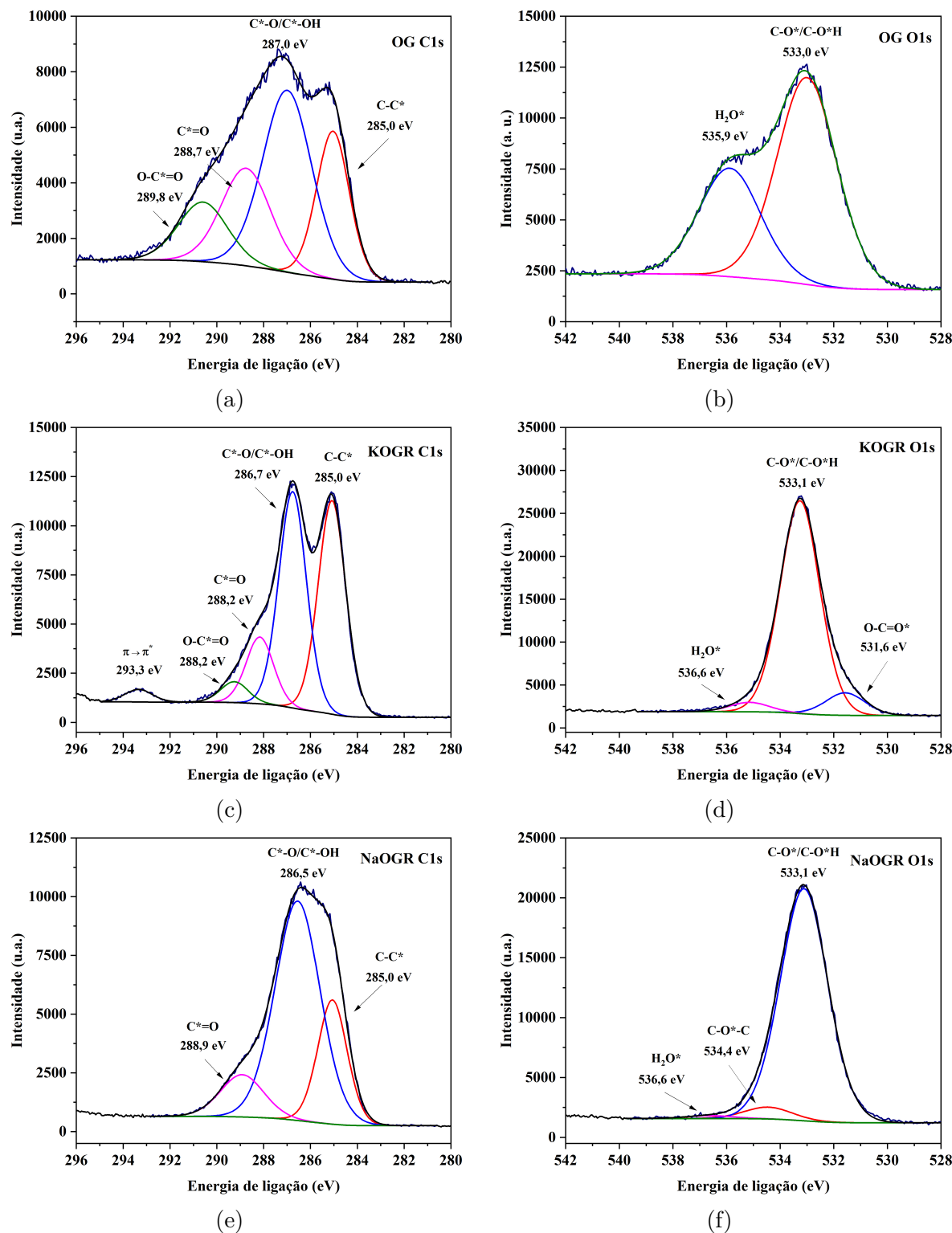


Figura 40 – Espectros de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) com C1s e O1s, juntamente com suas respectivas deconvoluções, para as amostras OG, KOGR e NaOGR.

Fonte: O autor.

| C1s          |              |          | O1s          |          |                  | At% / Área do Pico |      |              |     |
|--------------|--------------|----------|--------------|----------|------------------|--------------------|------|--------------|-----|
| Amostra      | Posição (eV) | Área (%) | Posição (eV) | Área (%) | Espécie          | C/O                | At%  | Área do Pico | C/O |
| <b>OG</b>    | 285,0        | 22,58    | 533,0        | 64,94    | C=O*/C-O*H       | 1,841              | 73,4 | 1692,73      | 2,9 |
|              | 287,0        | 41,57    | 535,9        | 35,06    | H <sub>2</sub> O | 0,986              | 25,1 | 1699,41      |     |
|              | 288,8        | 22,27    | -            | -        | -                | 0,602              |      |              |     |
|              | 290,6        | 13,59    | -            | -        | -                |                    |      |              |     |
| <b>KOGR</b>  | 285,0        | 47,28    | 531,7        | 21,00    | C=O*/O-C=O*      | 0,533              | 77,8 | 1357,62      | 3,5 |
|              | 286,3        | 25,20    | 533,2        | 88,87    | C-O*/C-O*H       | 0,339              | 22,2 | 1136,13      |     |
|              | 287,3        | 16,05    | 535,1        | 3,53     | H <sub>2</sub> O | 0,180              |      |              |     |
|              | 289,0        | 8,49     | -            | -        | -                |                    |      |              |     |
|              | 293,3        | 2,99     | -            | -        | -                |                    |      |              |     |
| <b>NaOGR</b> | 285,0        | 38,11    | 531,5        | 7,60     | C=O*/O-C=O*      | 1,087              | 68,4 | 1468,25      | 2,2 |
|              | 286,7        | 41,53    | 533,2        | 88,87    | C-O*/C-O*H       | 0,357              | 31,1 | 1953,46      |     |
|              | 288,0        | 13,62    | 535,3        | 1,15     | H <sub>2</sub> O | 0,177              |      |              |     |
|              | 289,1        | 6,74     | -            | -        | -                |                    |      |              |     |

Tabela 8 – Dados de espectroscopia de fotoelétrons X (XPS) das amostras OG, KOGR, e NaOGR.

Obs1: A amostra de OG apresenta a presença de 1,5% atômico de enxofre (S).

Obs2: A amostra de NaOGR apresenta a presença de 0,5% atômico de sódio (Na).

Fonte: O autor.

A amostra de OG apresenta um pico a 285,0 eV no espectro de alta resolução de C1s, atribuído às ligações C-C e C=C, o que é consistente com materiais à base de carbono. Os picos observados em 287,0 eV, 288,8 eV e 289,6 eV são atribuídos a grupos hidroxila C-OH e/ou epóxi C-O-C em 287,0 eV; carbonila C=O; e carboxila O-C=O, respectivamente. Além disso, o espectro de alta resolução de O1s apresenta um único pico a 533,0 eV, indicando a presença de material à base de carbono oxidado, o que é consistente com o OG (AL-GAASHANI et al., 2019; OSSONON; BÉLANGER, 2017).

A relação carbono/oxigênio e seus respectivos grupos são importantes para investigar o processo de oxidação e redução dos materiais à base de grafeno, e os valores estão apresentados na Tabela 4. A principal componente do OG, o carbono, está presente em 73,2% atômico, com uma relação C/O de 2,9, e 22,58% da área de deconvolução (A%) correspondente a C-C/C=C. Nesta amostra, o principal grupo de oxigênio corresponde a hidroxilas e/ou epóxi, com 41,57 At% e uma relação de 1,841 em relação a C-C/C=C. Em segundo lugar, as carbonilas representam 22,27 At%, com uma relação de 0,986 em relação a C-C/C=C. Finalmente, as carboxilas apresentam 13,59 At%, com uma relação de 0,602 em relação a C-C/C=C.

Após o processo de redução mediado pela oxidação da D-glucose, os espectros de C1s e O1s exibiram diferenças significativas em relação ao OG, com uma leve diminuição no conteúdo de carbono (at%) em NaOGR. Por outro lado, KOGR apresentou um aumento notável, com a relação C/O de 2,2 e 3,5. Além disso, a contribuição da área C-C/C=C aumentou em ambos os casos para 38,11 At% e 47,28 At% a 285,0 eV em NaOGR e KOGR, respectivamente.

Esse resultado indica uma redução parcial na estrutura do OG, com o restabelecimento de uma estrutura ordenada, apesar da presença de grupos de oxigênio remanescentes, o que está de acordo com relatos anteriores que utilizaram açúcares como agentes redutores (XU et al., 2015). Isso explica a redução observada nos resultados de bandgap, com maior C-C/C=C em KOGR obtendo o valor de menor bandgap de 2,48 eV.

As hidroxilas foram mantidas como o principal grupo de oxigênio nas amostras reduzidas, representando 41,53 A% a 286,7 eV em NaOGR e 25,20 At% a 286,3 eV em KOGR. O grupo O/C-C também apresentou diferenças significativas, mantendo-se em 1,087 e 0,533, indicando que NaOGR possui o dobro do conteúdo de hidroxilas em relação a KOGR em relação a C-C/C=C. Isso pode indicar a preferência pelo ataque de hidroxilas com o uso de KOH como base para a redução.

Outra diferença é observada nos outros grupos remanescentes. A presença de 13,62 At% de carbonilas/epóxi a 288,0 eV em NaOGR representa uma relação de 0,357 em relação a C-C/C=C. Por outro lado, KOGR apresenta epóxi remanescente de 16,05 At% a 287,3 eV, com uma relação de 0,339 em relação a C-C/C=C. A presença de ligações epóxi pode ser atribuída à interação química de OG e ácido glucônico durante o processo de redução (AKHAVAN et al., 2012). A possível sobreposição de satélites  $\pi \rightarrow \pi^*$  e sinal de K2p3/2 a 293,3 eV também é observada apenas em KOGR, representando 2,99 At%. Da mesma forma, a possível presença de Na em NaOGR representa 0,5 At% na amostra.

Outra indicação da ligação de ácido glucônico é observada em ambas as amostras reduzidas, consistindo na presença de 6,74 At% e 8,49 At% de carboxilas a 289,1 eV e 289,0 eV em NaOGR e KOGR, respectivamente. As razões O/C-C semelhantes, representando 0,177 e 0,180, também podem ser atribuídas à diferença no conteúdo de hidroxilas entre as amostras reduzidas com NaOH e KOH na redução parcial. No entanto, a ligação de compostos derivados da D-glucose na superfície do material indica uma maior quantidade em NaOGR, o que está de acordo com a presença de glucose derivada observada nos picos de DRX e em vários eventos termogravimétricos entre 350 e 550 °C.

## 8.4 Conclusões parciais

Este estudo investigou minuciosamente o impacto da escolha da base no processo de redução, auxiliado pela sonicação de sonda na presença de D-glucose como agente redutor. A utilização da redução baseada em D-glucose viabiliza a aderência de moléculas oxidadas de D-glucose ao OGR, desempenhando o papel de agente de capeamento. Isso, por sua vez, estabiliza as partículas em solução aquosa, preparando-as para aplicações posteriores.

Não obstante as informações anteriormente apresentadas em publicações científicas, este trabalho se distingue ao demonstrar a relação intrínseca entre a base selecionada

e o produto resultante da redução. Os distintos grupos de oxigênio remanescentes, de fato, foram confirmados por meio das discrepâncias no bandgap, que variou de 3,67 eV a 2,48 eV, na forma reduzida com o uso de KOH. Além disso, observou-se um espaçamento interplanar de 0,39 nm, ligeiramente superior ao do grafeno não tratado.

No contexto da capacidade de transferência de elétrons nas amostras parcialmente reduzidas propostas, chama a atenção que o material à base de sódio apresentou resistividade inferior quando comparado ao KOGR. Isso se evidenciou com valores de 105,19  $\Omega$  para o NaOGR e 149,68  $\Omega$  para o KOGR, sugerindo de forma inequívoca a influência da base nas propriedades de impedância das amostras parcialmente reduzidas.

Adicionalmente, os resultados observados indicam variações nas porcentagens de grupos de oxigênio presentes no material, destacando uma preferência pela ligação do ácido glucônico ao NaOGR, ao contrário do que ocorre com a amostra KOGR. Essa distinção foi reforçada não apenas por meio do perfil termogravimétrico, mas também pela análise das taxas O/C-C através de fotoelétrons de raios X.

Dessa forma, esse estudo proporciona insights valiosos ao determinar diferentes rotas de redução baseada em D-glucose, adaptadas às propriedades e aplicações desejadas. Tais aplicações englobam desde absorção UV-Vis e regulação da banda proibida para processos de catálise e eletrocatalise, até a relação entre as taxas C/O para aplicações de cunho biológico e a estabilidade térmica na quelação de moléculas para usos em alta temperatura.

## 9 Quarta abordagem: Compósito de óxido de grafeno reduzido/zinco multi-estruturado automontado

<https://doi.org/10.1007/s11051-024-06002-6>

### 9.1 Introdução

O carbono, sendo o sexto elemento da tabela periódica e um dos mais abundantes na Terra, é um átomo impressionantemente versátil que pode ser arranjado de diversas maneiras (COMPTON; NGUYEN, 2010). Um dos polimorfos do carbono é o grafeno, um material bidimensional baseado em folhas de carbono hibridizado  $sp^2$  dispostas em uma estrutura semelhante a favos de mel (ALEMI et al., 2020; JAKHAR; YAP; JOSHI, 2020; TOH et al., 2014), que pode ser modificado para formar óxido de grafeno (OG) e óxido de grafeno reduzido (OGR) (PEI; CHENG, 2012; TANG et al., 2019). Essa forma reduzida é um intermediário entre o grafeno isolado e a forma oxidada, com âncoras de oxigênio em carbonos  $sp^3$ , sendo uma maneira econômica de obter materiais com propriedades moduladas de acordo com o grau de redução (TARCAN et al., 2020).

A introdução de novos grupos funcionais e elementos no OGR promove a utilização de diferentes propriedades no material final, resultando em uma variedade de sistemas, como nanocompósitos (YU et al., 2020). Nesse contexto, os compósitos baseados em OGR com polidopamina (PDA), frequentemente denominados OGR/PDA, são empregados para diversos fins, como materiais de sensoriamento (PALANISAMY et al., 2016), atuadores (JI et al., 2014), bioestimulação elétrica (LI et al., 2021) e revestimentos autorregenerativos (YU et al., 2021).

A polidopamina pode ser descrita como um análogo da melanina, um grupo de pigmentos responsáveis por propriedades macromoleculares interessantes, como proteção contra raios UV, quelação de metais e propriedades adesivas fortes em diferentes superfícies (WANG et al., 2020; YAZDI et al., 2022; ZOU et al., 2020). A versatilidade da polidopamina está no fato de que, durante sua oxidação, a molécula final consiste em fragmentos de 3,4-di-hidroindol (DHI) e outras moléculas oxidadas derivadas da dopamina, ricas em grupos funcionais de quinona, catecol e amina, proporcionando interações físicas como ligações de hidrogênio, empilhamento  $\pi$ - $\pi$  e forças de van der Waals (HU et al., 2020; LEE et al., 2019; YAZDI et al., 2022). Isso permite que a molécula reaja com vários substratos, partículas e íons, sendo modificada de acordo com as condições de síntese (LIEBSCHER, 2019).

Compostos de zinco são amplamente utilizados para produzir materiais compósitos à base de grafeno, com aplicações como óxido (GUPTA et al., 2020; METI et al., 2018; SHU et al., 2022a), ferrita (AHMED; AHMED; MOHAMED, 2022; SHU et al., 2018; SHU

et al., 2022b) e hidróxidos em camadas (SHU et al., 2022b; YAN et al., 2019). O último composto, que representa uma opção promissora devido à sua estrutura em camadas, pode interagir com diversas aplicações, como transporte de medicamentos (NABIPOUR; HU, 2022), tratamento de água (FARIA et al., 2021) e supercapacitores (DU et al., 2021). Seu potencial reside na estrutura 2D, com uma relação volume-superfície elevada, baseada na estrutura tipo brucita, com a intercalação de coordenação octaédrica de zinco com seis íons OH e nitrato, que podem ser substituídos, sendo utilizados como trocadores de íons (SHIRIN et al., 2021; GORDEEVA et al., 2020; NABIPOUR; HU, 2022).

Até onde nosso conhecimento se estende, apesar das pesquisas anteriores sobre o uso de óxido de grafeno reduzido, polidopamina e compostos de zinco, ainda há uma lacuna na literatura quanto à síntese de nanocompósitos OGR/DA/Zn. Nesse contexto, o presente artigo explora uma rota simples para produzir compósitos baseados na capacidade quelante das moléculas de dopamina para promover a oxidação de íons de zinco na superfície do OGR, com a formação simultânea de estruturas de zinco em camadas.

## 9.2 Materiais e métodos

### 9.2.1 Síntese do nanocompósito

O OGR foi obtido de acordo com o método previamente descrito por Praxedes e colaboradores (PRAXEDES et al., 2022). Resumidamente, o grafite foi convertido para a forma de óxido usando a metodologia de Hummers, seguido pela redução do material mediada por ácido ascórbico sob agitação por 1 hora e posterior filtração e secagem a 85 °C por 12 horas para obter o óxido de grafeno reduzido (OGR), usado como modelo para a formação do compósito.

Primeiro, o OGR foi agitado por ultrassom (Sonics, vertex 750, ponta micro com 40%) por 5 minutos em água ultrapura. Em seguida, o cloridrato de dopamina foi adicionado à solução, mantendo a concentração em 2 g/L de dopamina, com agitação magnética subsequente por 5 minutos. Na sequência, a solução foi exposta à radiação UV-C (lâmpada Osram, comprimento de onda de 254 nm) por 4 horas. O material final foi mantido estático por um dia para separar o material sólido da solução devido à decantação. Depois disso, os compósitos foram secos a 60 °C por 12 horas. Esse material foi denominado como OGR/DA.

Na sequência, 100 mg do material seco foi adicionado a 50 mL de água ultrapura e agitado magneticamente por 5 minutos. Em seguida, uma solução de nitrato de zinco foi adicionada à mistura, mantendo a concentração final de nitrato de zinco em 50 mM. A solução foi mantida reagindo por 14 horas. Posteriormente, o material sólido foi obtido de forma semelhante ao material OGR/DA, sendo nomeado como compósito OGR/DA/Zn.

### 9.2.2 Caracterização

Os compósitos obtidos foram caracterizados utilizando microscopia eletrônica de varredura, com o microscópio FEG-MEV 7500F (JEOL, Tóquio, Japão), juntamente com um módulo de raios X de dispersão de energia Ultra Dry (Thermo Fisher Scientific, Waltham, Estados Unidos). As interações químicas foram investigadas com espectroscopia de reflexão total atenuada (ATR-FTIR) Vertex 70 (Bruker, Billerica, Estados Unidos) com uma faixa de  $500\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  no modo de transmitância, com 32 medições por amostra. A fase dos materiais foi avaliada variando de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , com um passo de  $0,02$  e uma fonte de raios X de cobre em um difratômetro D/Max (Rigaku, Tóquio, Japão). Os espectros de absorção no UV-Vis foram registrados usando um espectrofotômetro UV-Vis (UV-1800 Shimadzu) na faixa de 600-220 nm, e o bandgap foi obtido de acordo com análise da extrapolação do gráfico de Tauc. A análise da área superficial foi avaliada com um analisador BET ASAP-2020 (Micromeritics, Norcross, Estados Unidos). A composição dos compósitos foi acessada usando espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) (Scienta Omicron, Taunusstein, Alemanha), com um monocromador EA125, Xm1000 e fonte de raios X Al K $\alpha$  (1486,7 eV).

## 9.3 Resultados e discussão parcial

### 9.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com o objetivo de avaliar a morfologia das partículas e possíveis mudanças após a modificação superficial com dopamina e zinco, realizou-se a microscopia eletrônica de varredura com raios X de dispersão de energia acoplados. Não foram observadas diferenças significativas na morfologia das partículas, com o aparecimento das características folhas de materiais relacionados ao grafite, indicando a agregação de folhas de carbono em flocos de tamanho microscópico, apesar da modificação com dopamina, sugerindo que a ancoragem da dopamina provavelmente permanece na superfície do floco.

Ambos os compostos, OGR e dopamina, são compostos por moléculas de carbono e oxigênio, o que dificulta a discriminação entre os átomos dos dois compostos. No entanto, podemos investigar a presença de moléculas de dopamina usando a variação da proporção C/O com o tratamento de superfície, que aumenta de 5,65 para 5,16 após a incorporação da dopamina, devido ao maior teor de oxigênio em relação ao carbono nas moléculas de dopamina. Posteriormente, a proporção diminui para 4,75 após a ancoragem do zinco.



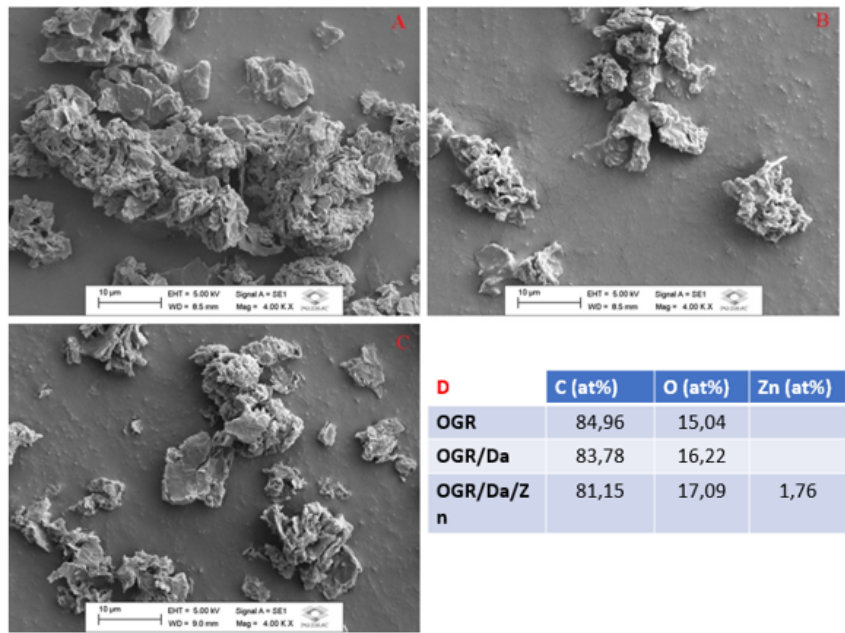


Figura 41 – Microscopia eletrônica de varredura e raios-X de dispersão de energia de óxido de grafeno reduzido (A), óxido de grafeno reduzido revestido com dopamina (B), óxido de grafeno reduzido modificado com dopamina e zinco (C) e a composição elementar das amostras analisadas (D).  
Fonte: O autor.

**9.3.2 espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com reflectância total atenuada (ATR-FTIR)**

Para compreender as possíveis novas interações na superfície das folhas de OGR, foi realizada a espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier nos materiais obtidos. É possível observar na Figura 42 quatro respostas principais, exibidas em  $763,7\text{ cm}^{-1}$ ,  $1164,9\text{ cm}^{-1}$ ,  $1542,9\text{ cm}^{-1}$  e  $1701,0\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, os resultados apresentam a contribuição do  $\text{CO}_2$  atmosférico e uma banda fraca em  $3400\text{ cm}^{-1}$ , relacionada à contribuição de hidroxilas nas amostras de OGR e OGR /Da.

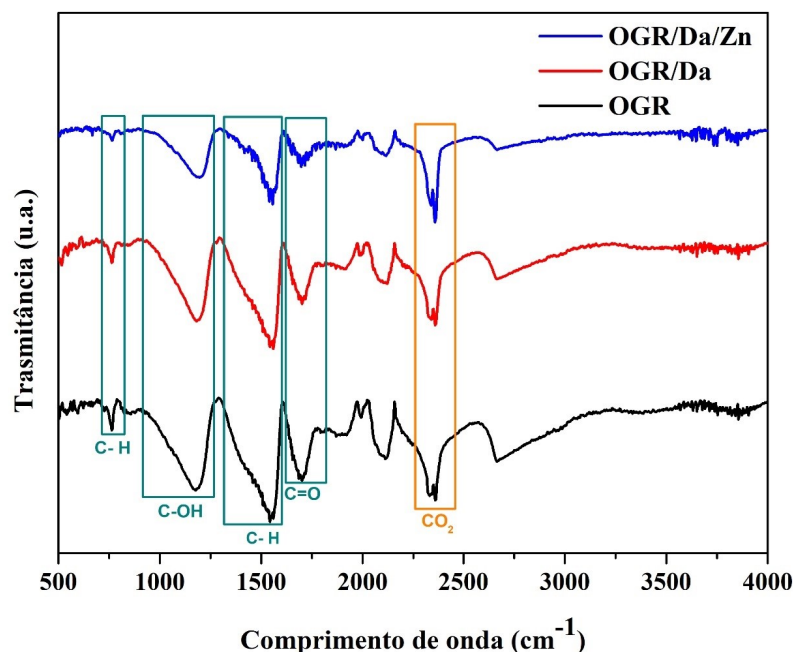


Figura 42 – Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier de reflexão total atenuada (ATR-FTIR) de óxido de grafeno reduzido (A, Preto), óxido de grafeno reduzido revestido com dopamina (B, Vermelho), óxido de grafeno reduzido modificado com dopamina e zinco (C, Azul).

Fonte: O autor.

O primeiro pico em  $763,7\text{ cm}^{-1}$  está associado à ligação C-H das folhas de OGR (SHARMA et al., 2020; VERMA; DUTTA, 2015), e sua intensidade diminui na superfície do compósito, possivelmente devido à formação de novas interações na interface da folha. A próxima banda em  $1164,9\text{ cm}^{-1}$  está associada às interações C-OH (GHADIM et al., 2013; GONG et al., 2015), com um pequeno deslocamento para  $1120,6\text{ cm}^{-1}$  na amostra de OGR/DA/Zn, possivelmente devido à variação do conteúdo de C-OH e novas interações com as moléculas de hidróxido de zinco (SHARMA et al., 2020). A terceira banda em  $1542,9\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração C-H, também correspondendo às vibrações do anel de carbono. Por fim, a última banda principal está em  $1701,0\text{ cm}^{-1}$ , atribuído a vibrações de carbonila de grupos oxigenados remanescentes na superfície do grafeno (GONG et al., 2015; VERMA; DUTTA, 2015).

Todas as bandas detectadas permanecem após a incorporação de Zn, indicando que a incorporação de dopamina e metal não afetou a estrutura básica do composto. Além disso, pode-se observar a ausência de novas bandas derivadas da dopamina, indicando novamente a manutenção da estrutura central durante o processo de síntese.

### 9.3.3 Difração de Raios X (DRX)

A amostra base apresenta picos característicos relacionados ao óxido de grafeno parcialmente reduzido, com um pico amplo centrado em  $25,54^\circ$  correspondendo ao plano 002 e outro pico em  $42,60^\circ$  correspondendo ao plano 100. A distância interplanar do plano

basal corresponde a 0,370 nm, um pouco maior do que a distância do grafeno de 0,34 nm (SILVA et al., 2017). Isso indica a presença de ligações de oxigênio que aumentam a distância interplanar original do grafeno, comum em óxido de grafeno parcialmente reduzido em ácido ascórbico (LI et al., 2014; SUI et al., 2011), e em concordância com os dados de ATR-FTIR. A altura média e a largura, parâmetros importantes para investigar materiais à base de grafeno, foram avaliadas, com valores de 4,33 nm de altura e 13,96 nm de largura e um número médio de folhas estimado em 11,70 por cristalito.

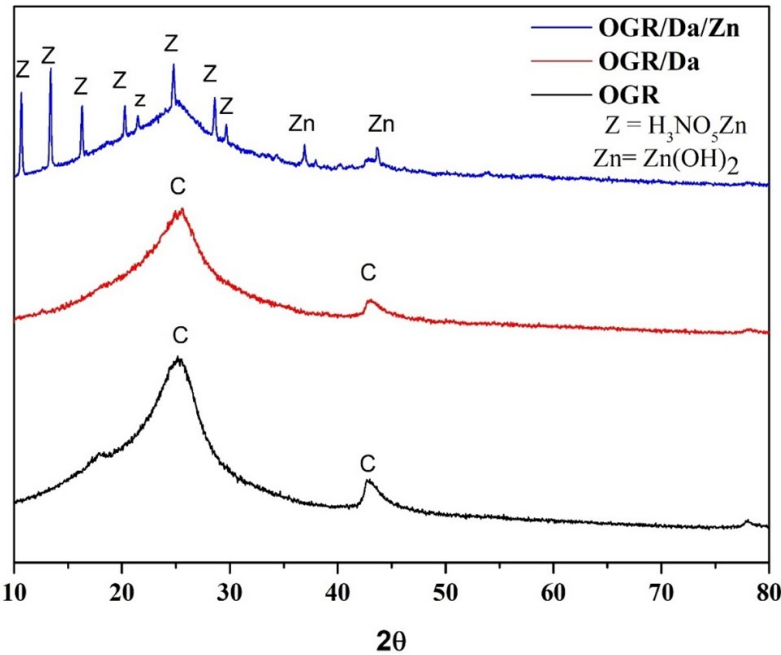


Figura 43 – Difração de raios X do óxido de grafeno reduzido (A, Preto), óxido de grafeno reduzido revestido com dopamina (B, Vermelho) e óxido de grafeno reduzido modificado com dopamina e zinco (C, Azul).  
Fonte: O autor.

| Amostra   | 002   |      | 100   |      | D <sub>002</sub> (nm) | Lc (nm) | La (nm) | Nc    |
|-----------|-------|------|-------|------|-----------------------|---------|---------|-------|
|           | θ     | β    | θ     | β    |                       |         |         |       |
| OGR       | 12,77 | 1,88 | 21,36 | 1,25 | 0,370                 | 4,33    | 13,96   | 11,70 |
| OGR/DA    | 12,82 | 1,42 | 21,33 | 1,10 | 0,347                 | 5,73    | 15,85   | 16,52 |
| OGR/DA/Zn | 12,46 | 0,94 | 21,66 | 1,57 | 0,358                 | 8,60    | 11,13   | 24,12 |

Tabela 9 – Parâmetros cristalográficos obtidos a partir dos resultados experimentais para as amostras OGR, OGR/DA, e OGR/DA/Zn.  
Fonte: O autor.

Após a adsorção de dopamina na superfície do OGR e posterior reação sob radiação UV, os espectros mantiveram os mesmos picos característicos centrados em 25,64° e 42,66°, semelhantes à amostra de OGR original, mas com pequenas diferenças nos parâmetros cristalinos, com uma diminuição na distância interplanar para 0,35 nm, indicando uma possível reação de redução, proporcionando um menor teor de oxigênio nas camadas de

grafeno. Por outro lado, a amostra apresentou um aumento nos outros parâmetros, com um aumento na altura para 5,73 nm e largura para 15,85 nm, com o consequente incremento no número de camadas para 16,52.

O compósito final apresentou constituintes de fase mista, compostos por picos característicos em  $24,92^\circ$  e  $43,32^\circ$ , com uma diminuição nos planos 002 e um aumento nos planos 100 do óxido de grafeno reduzido. Além disso, a amostra apresentou picos atribuídos ao zinco, presente na forma de hidróxido de zinco nitrato hidratado (JCPDS 084-1907) e hidróxido de zinco (JCPDS 089-0138), ambos compostos possivelmente derivados das interações de hidroxilas disponíveis a partir de compostos à base de dopamina e OGR com íons de zinco. Tal interação tende a promover a formação de hidróxidos de zinco, com subsequente intercalação de moléculas de nitrato (NABIPOUR; SADR; THOMAS, 2016; RUIZ; RODRIGUEZ-CASTELLON; GIRALDO, 2018).

#### 9.3.4 Espectroscopia UV-Vis

Os materiais à base de grafeno apresentam espectros representativos de acordo com sua oxidação ou redução. Os espectros representativos dos materiais sintetizados são apresentados na Figura 44 e suas respectivas energias de bandgap na Tabela 10. Modificações significativas podem ser observadas após a incorporação de dopamina e zinco na superfície do OGR.

A amostra de OGR apresenta um pico amplo centrado em 249,8 nm correspondente às transições  $\pi-\pi^*$ . A energia de bandgap calculada corresponde a 1,78 eV. Após a ancoragem da dopamina na superfície do OGR, pode-se observar um deslocamento na absorbância da transição  $\pi-\pi^*$  para valores mais altos, cerca de 279,8 nm. Esse fenômeno pode ser alcançado pela natureza redutiva intrínseca das moléculas de dopamina, que foi confirmada previamente na literatura (FLOUDA et al., 2019; LEE et al., 2013; XU et al., 2010) e também relacionada à excitação da lâmpada UV. Esse processo ocorre quando a catecol presente nas moléculas de dopamina encontra grupos remanescentes de epóxi e/ou hidroxila nas folhas de OGR, promovendo um ataque nucleofílico dessas ligações com a liberação de  $H_2O$  (YANG et al., 2019).

Todos esses eventos promovem uma segunda etapa de redução, que se reflete no deslocamento na absorbância UV e uma pequena diminuição na D002. Por outro lado, diferentemente do que se espera em relação à redução na energia de bandgap, a amostra revestida com dopamina apresentou um aumento significativo na energia de transição. Esse resultado ocorre como efeito colateral da ancoragem da dopamina nas folhas de OGR, que promove uma nova etapa de redução e agregação de partículas, além de distorções na estrutura  $sp^2$  das estruturas em formato de favo de mel do grafeno.

No caso do compósito final, os resultados dos espectros UV demonstraram modificações significativas na resposta do material, com a ausência da transição  $\pi-\pi^*$ , característica

da estrutura de carbono sp<sup>2</sup>, sugerindo uma interação efetiva entre as folhas de OGR e os compostos orgânicos e inorgânicos ancorados, como a dopamina, o hidróxido de zinco e o hidróxido de zinco nitrato hidratado.

Essa hipótese é corroborada pela análise da energia de bandgap apresentada e dos parâmetros de difração determinados. A aderência simultânea da dopamina às folhas de OGR e aos sítios de redução promove a nucleação do hidróxido de zinco. Essa arquitetura também promove a migração do nitrato presente na solução para as bordas do hidróxido de zinco, formando as fases de hidróxido de zinco nitrato hidratado.

Essa nova configuração de ligação promove um pequeno aumento na energia necessária para a transição de um elétron entre a banda de valência e a banda condutora. Outra consequência é o aumento no parâmetro d<sub>002</sub>, ambos os resultados ancorando a arquitetura de partículas proposta após o processo de síntese.

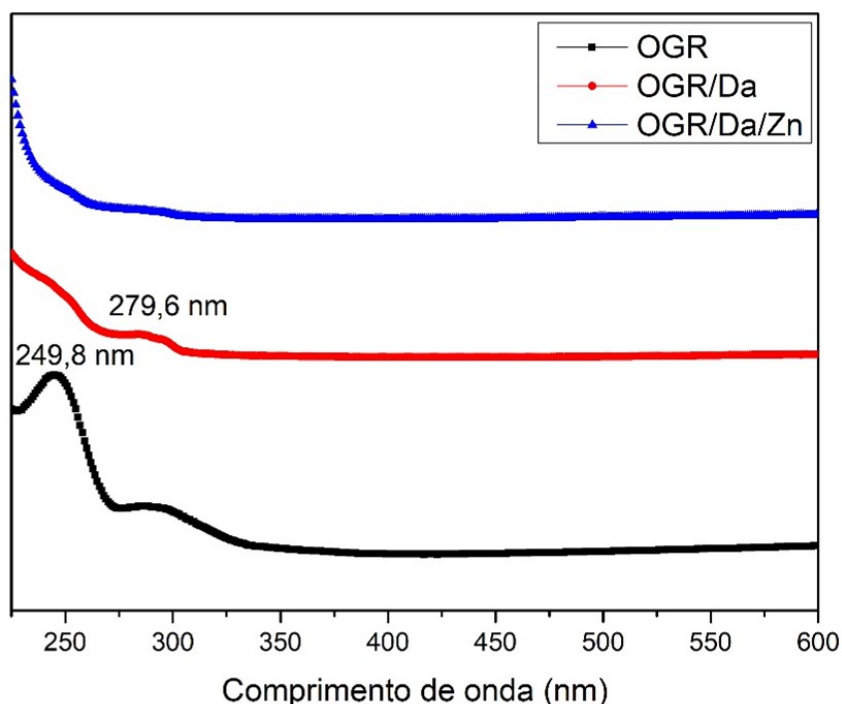


Figura 44 – Espectros de espectroscopia UV/Visível do óxido de grafeno reduzido (Preto), óxido de grafeno reduzido revestido com dopamina (Vermelho), óxido de grafeno reduzido modificado com dopamina e zinco (Azul).

Fonte: O autor.

| Amostra   | Bandgap (eV) |
|-----------|--------------|
| OGR       | 1,78         |
| OGR/DA    | 5,10         |
| OGR/DA/Zn | 5,13         |

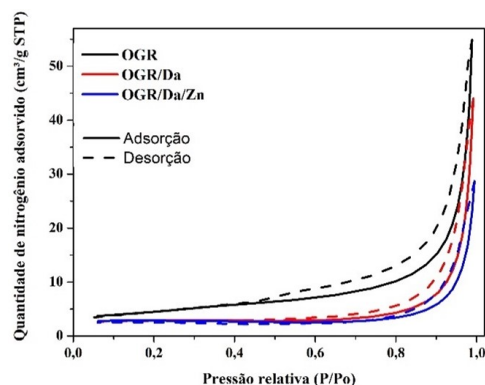
Tabela 10 – Valores de Bandgap (eV) para as amostras OGR, OGR/DA, e OGR/DA/Zn.

Fonte: O autor.

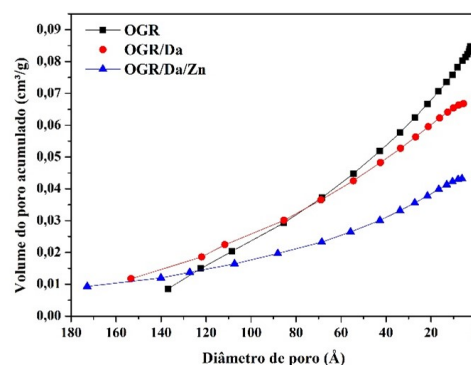
### 9.3.5 Área superficial por Brunauer-Emmett-Teller (BET)

O desenvolvimento hierárquico de compósitos à base de OGR pôde ser avaliado usando a técnica de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Os resultados obtidos estão dispostos na Figura 45(a-c). Na Figura 45a, os resultados de todas as amostras demonstram isotermas de adsorção-dessorção classificadas como tipo IV com histerese H3 de acordo com a designação da IUPAC (THOMMES et al., 2015). Essa classificação de loop IV é característica de adsorção de nitrogênio em materiais mesoporosos com poros com largura maior que 4 nm (RAHMAN et al., 2019). Além disso, uma histerese H3 corresponde à adsorção de nitrogênio em materiais em forma de placa com uma distribuição estreita de poros, possivelmente devido às irregularidades formadas na folha de grafeno durante o processo de redução (CYCHOSZ; THOMMES, 2018; OSSONON; BÉLANGER, 2017).

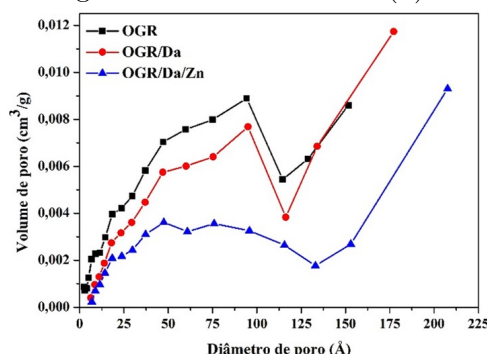
Com esses perfis, foi determinada a área de superfície total disponível, sendo que a amostra de OGR apresenta 15,837 m<sup>2</sup>/g, similar a um óxido de grafeno parcialmente reduzido relatado com 15 m<sup>2</sup>/g (NASIR et al., 2017), devido à agregação inerente das camadas de grafeno, reduzindo a área exposta efetiva (PARK et al., 2011), como pode ser observado na análise de microscopia e difração. Após os processos de incorporação sucessivos, essa área exposta diminui para 9,714 m<sup>2</sup>/g no OGR/DA e 9,576 m<sup>2</sup>/g no OGR/DA/Zn, indicando um preenchimento da área exposta vazia das moléculas recém-ancoradas.



(a) Adsorção e dessorção de nitrogênio.



(b) Volume acumulado de poros.



(c) Distribuição de poros durante a adsorção de nitrogênio.

Figura 45 – Análise de Brunauer–Emmett–Teller (BET) do óxido de grafeno reduzido (A, Preto), óxido de grafeno reduzido revestido com dopamina (B, Vermelho), óxido de grafeno reduzido modificado com dopamina e zinco (C, Azul).

Fonte: O autor.

| Amostra   | SA BET<br>(m <sup>2</sup> /g) | BJH Pore<br>Volume<br>(cm <sup>3</sup> /g) | BJH Average<br>Pore Size (Å) |
|-----------|-------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------|
| OGR       | 15.837                        | 0.085                                      | 235.576                      |
| OGR/DA    | 9.714                         | 0.067                                      | 445.810                      |
| OGR/DA/Zn | 9.576                         | 0.043                                      | 442.551                      |

Tabela 11 – Dados de área superficial BET, volume de poros BJH e tamanho médio de poros BJH.

Fonte: O autor.

Mais informações sobre a estrutura dos compósitos podem ser avaliadas com o volume de poros acumulado e a distribuição do volume de poros nas Figuras 45b e 45c, respectivamente. Após cada processo de síntese, a capacidade de adsorção da superfície diminuiu, representada nas variações do volume de poros acumulado de 0,085 cm<sup>3</sup>/g no OGR para 0,043 cm<sup>3</sup>/g no OGR/DA/Zn. Isso ocorre possivelmente devido ao ancoramento de moléculas baseadas em dopamina na superfície de OGR, preenchendo parcialmente os poros da folha do material e deslocando o volume de poros acumulado do OGR/DA para 0,067 cm<sup>3</sup>/g. Da mesma forma, como proposto para as moléculas de dopamina, o



ancoramento de hidróxido de zinco ocorre mediado por terminações de catecol, promovendo a diminuição do volume mesoporoso, como pode ser observado na Figura 45c.

A subsequente formação de estruturas de hidróxido de zinco nitrato hidratado não apenas ocupa os poros do OGR, mas também cria novos canais para estruturas de adsorção devido à intercalação de moléculas de hidróxido e nitrato, como pode ser assumido pelo aumento dos volumes de poros acima de 200 Å na Figura 45c. Para todos os casos analisados, a análise BET indica uma agregação durante o processo de síntese, com fases recém-formadas possivelmente preenchendo os poros da matriz de OGR.

### 9.3.6 Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)

A análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi empregada para investigar as modificações na superfície do OGR após a ancoragem de moléculas. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabelas 12 e 13.

A composição média de todas as amostras compostas apresenta a principal contribuição de carbono, derivado dos núcleos de óxido de grafeno reduzido e das moléculas de dopamina. A presença de Da contribui para o aumento do teor de oxigênio e nitrogênio devido à presença de grupos amina e hidroxila nas moléculas.

Em relação à amostra OGR/DA/Zn, a composição demonstra a incorporação de compostos à base de zinco, representando 0,7% em átomos, e um novo aumento do conteúdo de oxigênio de 13,7% em átomos para 15,7% em átomos, devido à formação de compostos de hidróxido de zinco e hidróxido de zinco nitrato hidratado.

De acordo com os dados obtidos nos experimentos de XPS, pode-se observar a presença das mesmas energias de ligação derivadas tanto dos núcleos de OGR quanto das moléculas relacionadas à dopamina. Essas energias ocorrem em 284,7 eV, 285,6 eV, 286,4 eV, 287,4 eV, 288,5 eV, 289,6 eV, correspondentes às ligações C=C, C-C/C-H, C-O/C-N, C-O-C, C=O e O-C=O, respectivamente, no OGR, e apresentando uma pequena alteração após a incorporação de Da, devido à presença de mesmas ligações nas moléculas de OGR e Da.

Essa afirmação é corroborada pelos dados de N 1s, com mudanças nas ligações identificadas, de C-NH<sub>2</sub> em 400,3 eV e C-N-O em 402,6 eV na amostra OGR, para C-N-C em 400,1 eV e C-NH<sub>2</sub> em 401,9 eV em OGR/DA, devido à presença de formas ciclizadas e não ciclizadas de moléculas de dopamina, devido à incidência de luz UV e à reação com grupos baseados em oxigênio reativo na superfície do OGR.

Em relação a OGR/DA/Zn, as mudanças podem ser observadas em O 1s e N 1s, além da presença de Zn. Nos espectros de O 1s, a energia de ligação em 532,1 eV corresponde tanto a C=O\* quanto a Zn-\*OH (DUCHOSLAV et al., 2014; TRAKULMUTUTA et al., 2022). Além disso, podem ser atribuídos dois novos picos em 404,0 eV e 407,3 eV,



correspondentes a  $\text{N-O}_2$  e  $\text{N}_3\text{-O}$ , respectivamente. Ambos são atribuídos à presença de compostos de hidróxido de zinco nitrato hidratado.

Para confirmar a presença de compostos de hidróxido de zinco nitrato, os espectros de Zn 2p foram analisados, que podem ser desconvolucionados em 1022,5 eV, 1023,3 eV, 1046,8 eV e 1049,8 eV, correspondentes a 2p  $3/2$  de ZnO, 2p  $3/2$  de  $\text{Zn(OH)}_x$ , 2p  $1/2$  de ZnO e 2p  $1/2$  de  $\text{Zn(OH)}_x$ . Geralmente ocorrendo como ligações de zinco em camadas de hidróxido de zinco intercalando átomos coordenados com íons de zinco como octaedros e tetraedros (ALMASRI et al., 2021; GORDEEVA et al., 2020). Resumindo, os resultados de XPS delimitaram as interações entre OGR, Da e Zn que ocorrem na superfície da folha, mediadas por grupos oxigenados remanescentes no composto central do OGR e nas moléculas ancoradas.

| Amostra   | C (% at) | O (% at) | N (% at) | Zn (% at) | Cl (% at) |
|-----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| OGR       | 86,6     | 13,3     | 0,1      | —         | —         |
| OGR/DA    | 86,0     | 13,7     | 0,3      | —         | —         |
| OGR/DA/Zn | 83,3     | 15,7     | 0,3      | 0,7       | —         |
| DA        | 73,2     | 15,0     | 5,3      | —         | 6,5       |

Tabela 12 – Composição atômica das amostras (% at).

Fonte: O autor.

| Amostra   | Energia de ligação (eV)                                                                |                                                               |                                                                  |                                                                                                                  |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|           | C 1s                                                                                   | O 1s                                                          | N 1s                                                             | Zn 2p                                                                                                            |
| Da        | 284,5 C=C<br>285,5 C-C/C-H<br>286,4 C-O/C-N                                            | 531,5 O-Cl<br>532,8 C-O*<br>533,7 H <sub>2</sub> O ads.       | 401,6 C-NH <sub>2</sub><br>402,5 C-N-O                           | —                                                                                                                |
| OGR       | 284,7 C=C<br>285,6 C-C/C-H<br>286,4 C-O/C-N<br>287,4 C-O-C<br>288,5 C=O<br>289,6 O-C=O | 532,1 C=O*<br>533,5 C-O*<br>534,9 H <sub>2</sub> O ads.       | 401,5 C-NH <sub>2</sub><br>402,6 C-N-O                           | —                                                                                                                |
| OGR/DA    | 284,6 C=C<br>285,3 C-C/C-H<br>286,1 C-O/C-N<br>286,9 C-O-C<br>288,0 C=O<br>289,1 O-C=O | 532,0 C=O*<br>533,3 C-O*<br>534,4 H <sub>2</sub> O ads.       | 400,1 C-N-C<br>401,9 C-NH <sub>2</sub>                           | —                                                                                                                |
| OGR/DA/Zn | 284,6 C=C<br>285,4 C-C/C-H<br>286,1 C-O/C-N<br>286,9 C-O-C<br>288,1 C=O<br>289,1 O-C=O | 532,1 C=O*/Zn-OH<br>533,3 C-O*<br>534,8 H <sub>2</sub> O ads. | 400,4 C-N-C<br>404,0 N-O <sub>2</sub><br>407,3 N <sub>3</sub> -O | 1022,5 2p 3/2 ZnO<br>1023,3 2p 3/2 Zn(OH) <sub>x</sub><br>1046,8 2p 1/2 ZnO<br>1049,8 2p 1/2 Zn(OH) <sub>x</sub> |

Tabela 13 – Energia de ligação (eV) das amostras.  
Fonte: O autor.

### 9.3.7 Mecanismo de formação

O mecanismo subjacente à formação do compósito envolve interações complexas entre materiais à base de grafeno, moléculas de dopamina e compostos de zinco, facilitados pela exposição à radiação UV. Esse processo é elucidado por meio de várias etapas, cada uma contribuindo para a estrutura única do compósito final.

#### 1. Redução e Oxidação Induzidas por UV:

Materiais à base de grafeno, quando expostos à radiação UV, passam por um processo de redução em que elétrons migram da banda de valência para a banda de condução, gerando radicais livres (SINGH et al., 2022; WANG et al., 2022). Em paralelo, moléculas de dopamina, quando expostas à radiação UV, sofrem oxidação de seus grupos catecol em quinonas. Esse passo inicial prepara o cenário para interações subsequentes.

#### 2. Adsorção e Interação da Dopamina:

O processo começa com a adsorção das moléculas de dopamina (DA) na superfície do óxido de grafeno reduzido (OGR) durante a agitação. Sob a influência da radiação UV-C,

radicais livres se formam na superfície do OGR, promovendo a oxidação da dopamina. Isso leva a interações entre a dopamina oxidada e o OGR, evidenciadas por pequenas mudanças nos sinais de ATR-FTIR e deslocamentos nos espectros UV/Vis. A ocupação de poros pequenos por moléculas adsorvidas resulta em uma redução na área superficial disponível, conforme indicado por alterações nos resultados do BET.

### 3. Interação com Solução de Nitrato de Zinco:

A dispersão de OGR/DA em uma solução de nitrato de zinco inicia interações impulsionadas pela capacidade de quelação inerente da dopamina (MENG et al., 2023; YUAN et al., 2023). Inicialmente, o zinco dissocia do nitrato para formar  $\text{Zn(OH)}$ , que então interage com os grupos catecol e quinona originados da dopamina oxidada. Essa interação leva ao ancoramento de núcleos de  $\text{Zn(OH)}$ , culminando na formação de hidróxido nitrato de zinco (SHARIF et al., 2020) nas moléculas de dopamina presas ao OGR.

### 4. Transformação Estrutural e Mudanças na Porosidade:

Essa incorporação de compostos de zinco desencadeia mudanças significativas na estrutura do material. O volume de poros na faixa de 0 a 100 Å diminui, indicando o preenchimento de poros pequenos. Novos poros surgem acima de 200 Å, semelhante à estrutura do hidróxido nitrato de zinco (HNZ), conforme relatado por Nabipour (2019) (NABIPOUR, 2019). O material compósito agora consiste em núcleos de OGR com uma camada de HNZ em sua superfície, exibindo uma combinação de micro e mesoporos derivados do OGR, bem como macroporos provenientes pelo HNZ. Essa porosidade intrincada permite interações diversas com várias moléculas.

Em conclusão, o mecanismo de formação envolve uma interação sinérgica de processos induzidos por UV, adsorção de dopamina e interações com compostos de zinco. O compósito resultante possui uma estrutura distinta que combina as propriedades do óxido de grafeno reduzido com as do nitrato de hidróxido de zinco, abrindo possibilidades para aplicações em diversos campos, conforme representado na Figura 46.

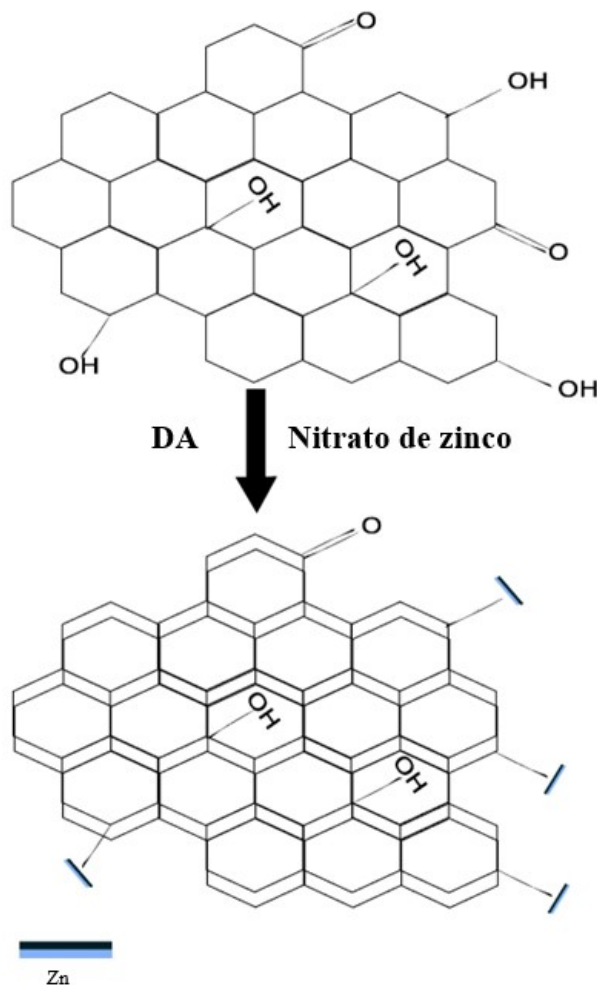


Figura 46 – Representação esquemática da formação dos compósitos de OGR/DA/Zn.  
Fonte: O autor.

#### 9.4 Conclusões parciais

O presente estudo teve como objetivo investigar a síntese de um material compósito constituído por um núcleo de óxido de grafeno reduzido (OGR) que incorpora zinco por meio da mediação de moléculas de dopamina sob radiação UV. O material resultante apresentou uma estrutura agregada composta por partículas de OGR revestidas com fases de hidróxido nitrato de zinco e hidróxido de zinco. A estrutura fundamental do núcleo de OGR permaneceu intacta, assim como suas ligações oxigenadas residuais.

A introdução dessas novas fases resultou em modificações significativas, notadamente incluindo uma redução na distância interplanar dos cristalitos, um aumento no bandgap devido à mobilidade reduzida de elétrons dentro das partículas de OGR, e um aumento na estrutura mesoporosa, resultando em maiores diâmetros de poros atribuídos à estrutura lamelar dos compostos de zinco. Além disso, a análise química evidenciou interações de ligação entre o núcleo de OGR e compostos de zinco, facilitadas por moléculas de dopamina ancoradas em funcionalidades oxigenadas na superfície do OGR.

Os achados coletivos sinalizam a bem-sucedida fabricação de um material compósito mesoporoso que incorpora zinco. O método empregado neste estudo é direto e reproduzível, com potencial para exploração adicional na criação de novos materiais compostos aplicáveis em uma ampla gama de campos.

## 10 CONCLUSÃO

Esta tese procurou responder a um questionamento específico, formulado como "Como a utilização de metodologias de pré e pós-modificações pode afetar as propriedades de materiais baseados em dopamina tipo melanina e sua posterior utilização em compósitos OGR/DA?", sendo o mesmo dividido em abordagens individualizadas, focando em possibilidades específicas de modificação e posterior formação de compósitos. Com base na investigação executada e no arcabouço teórico sobre o tema, chegaram-se aos seguintes achados.

Primeiramente, quando investigado o processo de oxidação de dopamina:

- Devido à sua versatilidade, o processo de síntese de polidopamina permite a incorporação de compostos orgânicos e inorgânicos, sendo possível agregar até mesmo agentes redutores, os quais podem influenciar na proporção final de DC e LDC, possibilitando assim modular a interação do material obtido com íons metálicos posteriormente, tal como sua quelação, e/ou posterior formação de estruturas cristalinas após calcinação.
- Complementarmente, também foi possível constatar a possibilidade de oxidação em meio ácido, quando mediado pela aplicação de uma diferença de potencial suficiente para alcançar a oxidação de DA em DQ, sendo possível assim ter soluções com espécies intermediárias do processo de formação de polidopamina, as quais podem passar por processos posteriores de oxidação e quelação, podendo assim obter-se materiais do tipo melanina com elevada reatividade de superfície, quando em comparação com a utilização do processo de auto-oxidação em meio alcalino, método tradicional para obtenção destes materiais.

Quando investigado o processo de formação de materiais baseados em grafeno:

- É possível realizar o processo de redução utilizando um agente redutor verde, com modulação das propriedades finais, tais como grau de redução, predominância de grupos oxigenados e reatividade de superfície, possibilitando assim obter núcleos de óxido de grafeno reduzido com características específicas de acordo com a necessidade dos processos posteriores necessários para a fabricação de compósitos OGR/DA.

Por fim, com base nos achados das primeiras abordagens, foi possível efetivamente obter um material compósito baseado no sistema OGR/DA, com posterior uso de processo de pós modificação para incorporação de Zn na forma de hidróxido duplo lamelar, sendo

este um material mesoporoso, passível de futuras modificações em sua estruturação devido à versatilidade de ambos OGR e DA.

## **11 Demais contribuições científicas**

### **11.1 Artigos publicados**

1 - Microstructural characterization, mechanical and microbiological properties of acrylic resins added with reduced graphene oxide - Sahm, B. D., Ferreira, I., Carvalho-Silva, J. M., Teixeira, A. B. V., Teixeira, J. V. U., Lisboa-Filho, P. N., Dos Reis, A. C. (2024). *Odontology*.

2 - Structure-properties correlation of acrylic resins modified with silver vanadate and graphene - Sahm, B. D., Ferreira, I., Carvalho-Silva, J. M., Teixeira, A. B. V., Teixeira, J. V. U., Lisboa-Filho, P. N., Alves, O. L. Dos Reis, A. C. (2024). *Heliyon*.

### **11.2 Artigos em submissão**

1 - Multicomponent Coatings for Titanium Implants: An Approach to Improve Corrosion Resistance and Wear - Capelin, G. R., Teixeira, J. V. U., Dias, G. H. B., Lisboa-Filho, P. N.

2 - Restorative potential of Bioglass/calcium phosphate/Graphene oxide hierarchically coating: Electrochemical investigation in simulated body fluid - Capelin, G. R., Teixeira, J. V. U., Lisboa-Filho, P. N.

### **11.3 coorientação**

1 - Iniciação científica PIBIC/CNPQ - Investigação por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica da Estabilidade de Filmes de Quitosana e Óxido de Grafeno - Laura Ferreira Nunes, Bacharelado em Física de Materiais.

2 - Iniciação científica PIBIC/CNPQ - Desenvolvimento de hidrogéis condutores: influência da dopagem de nitrogênio na fase condutora - Gabrieli Estefani Andriotti, Bacharelado em Física de Materiais.



## Referências

- ABID, N. et al. Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 300, p. 102597, 2022.
- ACTER, S. et al. Polydopamine nanomaterials for overcoming current challenges in cancer treatment. *Nanomaterials*, MDPI, v. 13, n. 10, p. 1656, 2023.
- ADEOSUN, W. A. et al. Enzymeless electrocatalytic detection of uric acid using polydopamine/polypyrrole copolymeric film. *ChemistrySelect*, Wiley Online Library, v. 5, n. 1, p. 156–164, 2020.
- ADNAN, N. N. M. et al. Exploiting the versatility of polydopamine-coated nanoparticles to deliver nitric oxide and combat bacterial biofilm. *Macromolecular rapid communications*, Wiley Online Library, v. 39, n. 13, p. 1800159, 2018.
- AGARWAL, V.; ZETTERLUND, P. B. Strategies for reduction of graphene oxide—a comprehensive review. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 405, p. 127018, 2021.
- AHMED, M. A.; AHMED, M. A.; MOHAMED, A. A. Facile adsorptive removal of dyes and heavy metals from wastewaters using magnetic nanocomposite of zinc ferrite@ reduced graphene oxide. *Inorganic Chemistry Communications*, Elsevier, v. 144, p. 109912, 2022.
- AIMON, A. H. et al. Simple and harmless fabrication of reduced graphene oxide-based transparent conductive film using l-ascorbic acid as reducing agent. *Arabian Journal for Science and Engineering*, Springer, p. 1–11, 2024.
- AKHAVAN, O. et al. The use of a glucose-reduced graphene oxide suspension for photothermal cancer therapy. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 27, p. 13773–13781, 2012.
- AL-GAASHANI, R. et al. Xps and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. *Ceramics International*, Elsevier, v. 45, n. 11, p. 14439–14448, 2019.
- ALEMI, F. et al. Graphene oxide and reduced graphene oxide: Efficient cargo platforms for cancer theranostics. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, Elsevier, v. 60, p. 101974, 2020.
- ALMASRI, D. A. et al. Layered zinc hydroxide as an adsorbent for phosphate removal and recovery from wastewater. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 48, p. 30172–30182, 2021.
- ALMEIDA, L. et al. Electrochemical deposition of bio-inspired laccase-polydopamine films for phenolic sensors. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 319, p. 462–471, 2019.
- ALMEIDA, L. C. et al. Electrosynthesis of polydopamine films-tailored matrices for laccase-based biosensors. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 480, p. 979–989, 2019.

- ALMEIDA, L. C. et al. Electrosynthesis of polydopamine-ethanolamine films for the development of immunosensing interfaces. *Scientific reports*, Nature Publishing Group UK London, v. 11, n. 1, p. 2237, 2021.
- AMIN, D. R. et al. Size control and fluorescence labeling of polydopamine melanin-mimetic nanoparticles for intracellular imaging. *Biomimetics*, MDPI, v. 2, n. 3, p. 17, 2017.
- ANG, J. M. et al. One-pot synthesis of Fe(III)-polydopamine complex nanospheres: morphological evolution, mechanism, and application of the carbonized hybrid nanospheres in catalysis and Zn-air battery. *Langmuir*, ACS Publications, v. 32, n. 36, p. 9265–9275, 2016.
- ARIAS, F. A. et al. The adsorption of methylene blue on eco-friendly reduced graphene oxide. *Nanomaterials*, MDPI, v. 10, n. 4, p. 681, 2020.
- ARROQUIA, A.; ACOSTA, I.; ARMADA, M. P. G. Self-assembled gold decorated polydopamine nanospheres as electrochemical sensor for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid and tryptophan. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 109, p. 110602, 2020.
- AUNKOR, M. et al. *The green reduction of graphene oxide. RSC Adv 6: 27807–27828*. 2016.
- BACIL, R. P. et al. Dopamine oxidation at gold electrodes: mechanism and kinetics near neutral pH. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 2, p. 607–614, 2020.
- BAI, Y. et al. Facile one-pot synthesis of polydopamine carbon dots for photothermal therapy. *Nanoscale research letters*, Springer, v. 13, p. 1–9, 2018.
- BALL, V. Polydopamine nanomaterials: Recent advances in synthesis methods and applications. *Frontiers in bioengineering and biotechnology*, Frontiers Media SA, v. 6, p. 109, 2018.
- BALL, V. et al. Comparison of synthetic dopamine-eumelanin formed in the presence of oxygen and Cu<sup>2+</sup> cations as oxidants. *Langmuir*, ACS Publications, v. 29, n. 41, p. 12754–12761, 2013.
- BAPTISTA, R. H. R. Desenvolvimento e otimização de óxido de grafeno reduzido para utilização como aditivo no material ativo negativo de baterias chumbo-ácido. Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2024.
- BATOOL, R. et al. Fabrication of polydopamine decorated carbon cloth as support material to anchor CeO<sub>2</sub> nanoparticles for electrochemical detection of ethanol. *Microchimica Acta*, Springer, v. 190, n. 5, p. 172, 2023.
- BELLIER, N. et al. Recent biomedical advancements in graphene oxide-and reduced graphene oxide-based nanocomposite nanocarriers. *Biomaterials research*, BioMed Central London, v. 26, n. 1, p. 65, 2022.
- BISAGLIA, M.; MAMMI, S.; BUBACCO, L. Kinetic and structural analysis of the early oxidation products of dopamine: Analysis of the interactions with  $\alpha$ -synuclein. *Journal of Biological Chemistry*, ASBMB, v. 282, n. 21, p. 15597–15605, 2007.

- BONANNI, A.; PUMERA, M. High-resolution impedance spectroscopy for graphene characterization. *Electrochemistry communications*, Elsevier, v. 26, p. 52–54, 2013.
- CHA, I. et al. Facile electrochemical synthesis of polydopamine-incorporated graphene oxide/pedot hybrid thin films for pseudocapacitive behaviors. *Synthetic metals*, Elsevier, v. 195, p. 162–166, 2014.
- CHANG, T.-L.; YU, X.; LIANG, J. F. Polydopamine-enabled surface coating with nano-metals. *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, v. 337, p. 389–395, 2018.
- CHATURVEDI, M. et al. Reduced graphene oxide-polydopamine-gold nanoparticles: A ternary nanocomposite-based electrochemical genosensor for rapid and early mycobacterium tuberculosis detection. *Biosensors*, MDPI, v. 13, n. 3, p. 342, 2023.
- CHEN, C.-T.; BUEHLER, M. J. Polydopamine and eumelanin models in various oxidation states. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 44, p. 28135–28143, 2018.
- CHEN, L. et al. Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> ions chelated with ultrasmall polydopamine nanoparticles induce ferroptosis for cancer therapy. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, ACS Publications, v. 5, n. 9, p. 4861–4869, 2019.
- CHENG, W. et al. Versatile polydopamine platforms: synthesis and promising applications for surface modification and advanced nanomedicine. *ACS nano*, ACS Publications, v. 13, n. 8, p. 8537–8565, 2019.
- CHIBAC, A. L. et al. Photocatalysis applications of some hybrid polymeric composites incorporating tio<sub>2</sub> nanoparticles and their combinations with sio<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Beilstein journal of nanotechnology*, Beilstein-Institut, v. 8, n. 1, p. 272–286, 2017.
- CHO, S.; KIM, S.-H. Hydroxide ion-mediated synthesis of monodisperse dopamine–melanin nanospheres. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 458, p. 87–93, 2015.
- CHU, H.-J.; LEE, C.-Y.; TAI, N.-H. Green reduction of graphene oxide by hibiscus sabdariffa l. to fabricate flexible graphene electrode. *Carbon*, Elsevier, v. 80, p. 725–733, 2014.
- COBOS, M. et al. Study on the effect of graphene and glycerol plasticizer on the properties of chitosan-graphene nanocomposites via in situ green chemical reduction of graphene oxide. *International Journal of Biological Macromolecules*, Elsevier, v. 114, p. 599–613, 2018.
- COMPTON, O. C.; NGUYEN, S. T. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. *small*, Wiley Online Library, v. 6, n. 6, p. 711–723, 2010.
- COSKUN, H. et al. Chemical vapor deposition-based synthesis of conductive polydopamine thin-films. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 645, p. 320–325, 2018.
- CYCHOSZ, K. A.; THOMMES, M. Progress in the physisorption characterization of nanoporous gas storage materials. *Engineering*, Elsevier, v. 4, n. 4, p. 559–566, 2018.
- DENG, Z.; SHANG, B.; PENG, B. Polydopamine based colloidal materials: synthesis and applications. *The Chemical Record*, Wiley Online Library, v. 18, n. 4, p. 410–432, 2018.

- DING, Y.; FLOREN, M.; TAN, W. Mussel-inspired polydopamine for bio-surface functionalization. *Biosurface and biotribology*, Elsevier, v. 2, n. 4, p. 121–136, 2016.
- DING, Z. et al. Polydopamine nanomembranes as adhesion layers for improved corrosion resistance in low carbon steel. *Advanced Engineering Materials*, Wiley Online Library, v. 20, n. 11, p. 1800621, 2018.
- DONG, Z. et al. Bio-inspired surface-functionalization of graphene oxide for the adsorption of organic dyes and heavy metal ions with a superhigh capacity. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 14, p. 5034–5040, 2014.
- DONG, Z. et al. Polydopamine-mediated surface-functionalization of graphene oxide for heavy metal ions removal. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 224, p. 88–93, 2015.
- DU, Y. et al. Sandwich-like ni-zn hydroxide nanosheets vertically aligned on reduced graphene oxide via mof templates towards boosting supercapacitive performance. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 417, p. 129189, 2021.
- DUCHOSLAV, J. et al. Xps study of zinc hydroxide as a potential corrosion product of zinc: Rapid x-ray induced conversion into zinc oxide. *Corrosion Science*, Elsevier, v. 82, p. 356–361, 2014.
- ELANTHAMILAN, E. et al. Fabrication of polydopamine/polyaniline decorated multiwalled carbon nanotube composite as multifunctional electrode material for supercapacitor applications. *Synthetic Metals*, Elsevier, v. 298, p. 117423, 2023.
- EOM, T. et al. Highly conductive polydopamine coatings by direct electrochemical synthesis on au. *ACS Applied Polymer Materials*, ACS Publications, v. 4, n. 8, p. 5319–5329, 2022.
- FARIA, J. M. de et al. Application of a hybrid material formed by layered zinc hydroxide chloride modified with spiropyran in the adsorption of  $Ca^{2+}$  from water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 631, p. 127738, 2021.
- FARIVAR, F. et al. Thermogravimetric analysis (tga) of graphene materials: effect of particle size of graphene, graphene oxide and graphite on thermal parameters. *C*, MDPI, v. 7, n. 2, p. 41, 2021.
- FEINBERG, H.; HANKS, T. W. Polydopamine: a bioinspired adhesive and surface modification platform. *Polymer International*, Wiley Online Library, v. 71, n. 5, p. 578–582, 2022.
- FLOUDA, P. et al. Highly multifunctional dopamine-functionalized reduced graphene oxide supercapacitors. *Matter*, Elsevier, v. 1, n. 6, p. 1532–1546, 2019.
- FU, J. et al. Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 259, p. 53–61, 2015.
- GARCÍA-MAYORGA, J. C. et al. Kinetic study of polydopamine sphere synthesis using tris: relationship between synthesis conditions and final properties. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 8, p. 5081–5095, 2023.

- GHADIM, E. E. et al. Adsorption properties of tetracycline onto graphene oxide: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *PLoS One*, Public Library of Science San Francisco, USA, v. 8, n. 11, p. e79254, 2013.
- GONG, Y. et al. Influence of graphene microstructures on electrochemical performance for supercapacitors. *Progress in Natural Science: Materials International*, Elsevier, v. 25, n. 5, p. 379–385, 2015.
- GORDEEVA, A. et al. Layered zinc hydroxide dihydrate,  $\text{Zn}_5(\text{OH})_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , from hydrothermal conversion of  $\varepsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$  at gigapascal pressures and its transformation to nanocrystalline ZnO. *ACS omega*, ACS Publications, v. 5, n. 28, p. 17617–17627, 2020.
- GUPTA, S. et al. Reduced graphene oxide/zinc oxide coated wearable electrically conductive cotton textile for high microwave absorption. *Composites Science and Technology*, Elsevier, v. 188, p. 107994, 2020.
- GUTIÉRREZ-CRUZ, A. et al. A review of top-down and bottom-up synthesis methods for the production of graphene, graphene oxide and reduced graphene oxide. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 57, n. 31, p. 14543–14578, 2022.
- HAN, X.; TANG, F.; JIN, Z. Free-standing polydopamine films generated in the presence of different metallic ions: the comparison of reaction process and film properties. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 33, p. 18347–18354, 2018.
- HE, D. et al. An efficient and eco-friendly solution-chemical route for preparation of ultrastable reduced graphene oxide suspensions. *AIChE Journal*, Wiley Online Library, v. 60, n. 8, p. 2757–2764, 2014.
- HU, J. et al. Polydopamine free radical scavengers. *Biomaterials Science*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 18, p. 4940–4950, 2020.
- HU, X. et al. Understanding the self-polymerization mechanism of dopamine by molecular simulation and applying dopamine surface modification to improve the interfacial adhesion of polyimide fibers with epoxy resin matrix. *High Performance Polymers*, SAGE Publications Sage UK: London, England, v. 33, n. 6, p. 601–614, 2021.
- HU, X. et al. Preparation and properties of dopamine reduced graphene oxide and its composites of epoxy. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library, v. 131, n. 2, 2014.
- HU, Y. et al. One-pot synthesis of dextran decorated reduced graphene oxide nanoparticles for targeted photo-chemotherapy. *Carbohydrate polymers*, Elsevier, v. 144, p. 223–229, 2016.
- HUANG, S. et al. Polydopamine-assisted surface modification for bone biosubstitutes. *BioMed research international*, Wiley Online Library, v. 2016, n. 1, p. 2389895, 2016.
- HUANG, Y. et al. Protein adsorption behavior on reduced graphene oxide and boron-doped diamond investigated by electrochemical impedance spectroscopy. *Carbon*, Elsevier, v. 152, p. 354–362, 2019.
- ISLAM, A. N. et al. Green coffee bean extract assisted facile synthesis of reduced graphene oxide and its dye removal activity. *Global Challenges*, Wiley Online Library, v. 8, n. 1, p. 2300247, 2024.

- ISMAIL, Z. Green reduction of graphene oxide by plant extracts: A short review. *Ceramics International*, Elsevier, v. 45, n. 18, p. 23857–23868, 2019.
- JABBAR, M. L. Computational studies on electronic and optical properties of dopamine derivatives structure: A dft study. *Journal of the Mechanical Behavior of Materials*, De Gruyter, v. 30, n. 1, p. 279–284, 2021.
- JAKHAR, R.; YAP, J. E.; JOSHI, R. Microwave reduction of graphene oxide. *Carbon*, Elsevier, v. 170, p. 277–293, 2020.
- JI, A. et al. Inkjet printed flexible electronics on paper substrate with reduced graphene oxide/carbon black ink. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 29, p. 13032–13042, 2018.
- JI, M. et al. Near-infrared light-driven, highly efficient bilayer actuators based on polydopamine-modified reduced graphene oxide. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 24, n. 34, p. 5412–5419, 2014.
- JIANG, J.; PI, J.; CAI, J. The advancing of zinc oxide nanoparticles for biomedical applications. *Bioinorganic chemistry and applications*, Wiley Online Library, v. 2018, n. 1, p. 1062562, 2018.
- JIANG, Z. et al. Research progresses in preparation methods and applications of zinc oxide nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 956, p. 170316, 2023.
- JIN, Z. et al. Flexible polydopamine bioelectronics. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 31, n. 30, p. 2103391, 2021.
- JU, L.-X. et al. Durable antibacterial finishing on kapok fibrous nonwovens with polydopamine/pei assisted immobilization of silver. *Fibers and Polymers*, Springer, v. 22, n. 9, p. 2440–2446, 2021.
- KANG, X. et al. Revealing the formation mechanism of insoluble polydopamine by using a simplified model system. *Polymer Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 5, p. 860–864, 2017.
- KANYONG, P.; RAWLINSON, S.; DAVIS, J. Fabrication and electrochemical characterization of polydopamine redox polymer modified screen-printed carbon electrode for the detection of guanine. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 233, p. 528–534, 2016.
- KARASU, T. et al. Pseudomonas aeruginosa imprinted polydopamine@ graphene-coated pencil graphite electrode for selective bacterial detection. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 681, p. 132788, 2024.
- KATHURIA, A. et al. Inclusion of ethanol in a nano-porous, bio-based metal organic framework. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, Springer, v. 95, p. 91–98, 2019.
- KHOSRAVI, H.; NADERI, R.; RAMEZANZADEH, B. Synthesis and application of molybdate-doped mussel-inspired polydopamine (mi-pda) biopolymer as an effective sustainable anti-corrosion substance for mild steel in nacl solution. *Biomass Conversion and Biorefinery*, Springer, p. 1–17, 2022.

- KONDAVEETI, S. et al. Mussel-inspired resilient hydrogels with strong skin adhesion and high-sensitivity for wearable device. *Nano Convergence*, Springer, v. 11, n. 1, p. 12, 2024.
- KUILA, A. et al. On the ph sensitive optoelectronic properties of amphiphilic reduced graphene oxide via grafting of poly (dimethylaminoethyl methacrylate): a signature of p-and n-type doping. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 38, p. 16039–16050, 2014.
- KUMAR, N.; SRIVASTAVA, V. C. Simple synthesis of large graphene oxide sheets via electrochemical method coupled with oxidation process. *ACS omega*, ACS Publications, v. 3, n. 8, p. 10233–10242, 2018.
- KUND, J. et al. Physicochemical and electrochemical characterization of electropolymerized polydopamine films: influence of the deposition process. *Nanomaterials*, MDPI, v. 11, n. 8, p. 1964, 2021.
- LEE, H. et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 318, n. 5849, p. 426–430, 2007.
- LEE, H. A. et al. Material-independent surface chemistry beyond polydopamine coating. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 52, n. 3, p. 704–713, 2019.
- LEE, M. et al. Microwave-accelerated rapid, chemical oxidant-free, material-independent surface chemistry of poly (dopamine). *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, v. 13, n. 4, 2016.
- LEE, W. et al. Simultaneous enhancement of mechanical, electrical and thermal properties of graphene oxide paper by embedding dopamine. *Carbon*, Elsevier, v. 65, p. 296–304, 2013.
- LEIBL, N. et al. Polydopamine-based molecularly imprinted thin films for electro-chemical sensing of nitro-explosives in aqueous solutions. *Bioelectrochemistry*, Elsevier, v. 135, p. 107541, 2020.
- LEMINE, A. S. et al. Graphene a promising electrode material for supercapacitors—a review. *International Journal of energy research*, Wiley Online Library, v. 42, n. 14, p. 4284–4300, 2018.
- LI, C. et al. A facile and green preparation of reduced graphene oxide using eucalyptus leaf extract. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 422, p. 469–474, 2017.
- LI, H. et al. Structural evolution and electrical properties of metal ion-containing polydopamine. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 54, n. 8, p. 6393–6400, 2019.
- LI, H. et al. Synthesis and catalytic performance of polydopamine supported metal nanoparticles. *Scientific reports*, Nature Publishing Group UK London, v. 10, n. 1, p. 10416, 2020.
- LI, J. et al. Flexible graphene fibers prepared by chemical reduction-induced self-assembly. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 18, p. 6359–6362, 2014.

- LI, N. et al. Recent advances in polydopamine and its derivatives assisted electrocatalysis and photocatalysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier, v. 48, n. 19, p. 7004–7018, 2023.
- LI, S. et al. Corrosion inhibition coating based on the self-assembled polydopamine films and its anti-corrosion properties. *Polymers*, MDPI, v. 14, n. 4, p. 794, 2022.
- LI, S. et al. One step electrochemical deposition and reduction of graphene oxide on screen printed electrodes for impedance detection of glucose. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 244, p. 290–298, 2017.
- LI, X.-P. et al. Electrical stimulation of neonatal rat cardiomyocytes using conductive polydopamine-reduced graphene oxide-hybrid hydrogels for constructing cardiac microtissues. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Elsevier, v. 205, p. 111844, 2021.
- LIANG, M. et al. A high-strength double network polydopamine nanocomposite hydrogel for adhesion under seawater. *Journal of Materials Chemistry B*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 36, p. 8232–8241, 2020.
- LIEBSCHER, J. Chemistry of polydopamine—scope, variation, and limitation. *European Journal of Organic Chemistry*, Wiley Online Library, v. 2019, n. 31–32, p. 4976–4994, 2019.
- LIMA-SOUSA, R. et al. Hyaluronic acid functionalized green reduced graphene oxide for targeted cancer photothermal therapy. *Carbohydrate polymers*, Elsevier, v. 200, p. 93–99, 2018.
- LIN, C. et al. Electroanalytical study of dopamine oxidation on carbon electrodes: from the macro-to the micro-scale. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 1, p. 148–157, 2018.
- LIN, J.-H. et al. Formation of fluorescent polydopamine dots from hydroxyl radical-induced degradation of polydopamine nanoparticles. *Physical chemistry chemical physics*, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 23, p. 15124–15130, 2015.
- LINH, N. D. et al. Electrochemical interface based on polydopamine and gold nanoparticles/reduced graphene oxide for impedimetric detection of lung cancer cells. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 15, p. 10082–10089, 2023.
- LIU, F. et al. Controllable synthesis of polydopamine nanoparticles in microemulsions with ph-activatable properties for cancer detection and treatment. *Journal of Materials Chemistry B*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 33, p. 6731–6739, 2015.
- LIU, K. et al. Application of a novel electrosynthesized polydopamine-imprinted film to the capacitive sensing of nicotine. *Analytical and bioanalytical chemistry*, Springer, v. 385, p. 724–729, 2006.
- LIU, M. et al. Recent developments in polydopamine: an emerging soft matter for surface modification and biomedical applications. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 38, p. 16819–16840, 2016.
- LIU, W.; SPERANZA, G. Tuning the oxygen content of reduced graphene oxide and effects on its properties. *ACS omega*, ACS Publications, v. 6, n. 9, p. 6195–6205, 2021.



- LIU, Y. et al. Surface-engineered polydopamine particles as an efficient support for catalytic applications. *Langmuir*, ACS Publications, v. 32, n. 51, p. 13675–13686, 2016.
- LU, J. et al. Engineering highly transparent uv-shielding films with disassembled polydopamine oligomers as light adsorber. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 550, p. 149284, 2021.
- LU, J. et al. Self-assembled platinum nanoparticles on sulfonic acid-grafted graphene as effective electrocatalysts for methanol oxidation in direct methanol fuel cells. *Scientific reports*, Nature Publishing Group UK London, v. 6, n. 1, p. 21530, 2016.
- LUO, H. et al. Facile synthesis of novel size-controlled antibacterial hybrid spheres using silver nanoparticles loaded with poly-dopamine spheres. *Rsc Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 18, p. 13470–13477, 2015.
- MA, J. et al. Solubility study on the surfactants functionalized reduced graphene oxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 538, p. 79–85, 2018.
- MAVRIDI-PRINTEZI, A. et al. Functionalization of and through melanin: Strategies and bio-applications. *International Journal of Molecular Sciences*, MDPI, v. 24, n. 11, p. 9689, 2023.
- MAZARIO, E. et al. One-pot electrochemical synthesis of polydopamine coated magnetite nanoparticles. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 89, p. 48353–48361, 2014.
- MBAYACHI, V. B. et al. Graphene synthesis, characterization and its applications: A review. *Results in Chemistry*, Elsevier, v. 3, p. 100163, 2021.
- MEHMANDOUST, M. et al. The determination of timolol maleate using silver/tannic acid/titanium oxide nanocomposite as an electrochemical sensor in real samples. *Electroanalysis*, Wiley Online Library, v. 34, n. 7, p. 1150–1162, 2022.
- MEI, H. et al. Ultrasound expands the versatility of polydopamine coatings. *Ultrasonics sonochemistry*, Elsevier, v. 74, p. 105571, 2021.
- MENG, L. et al. Fabrication of  $\text{Zn}^{2+}$ -loaded polydopamine coatings on magnesium alloy surfaces to enhance corrosion resistance and biocompatibility. *Coatings*, MDPI, v. 13, n. 6, p. 1079, 2023.
- MENICHETTI, A. et al. Polydopamine-based nanoprobe application in optical biosensing. *Biosensors*, MDPI, v. 13, n. 11, p. 956, 2023.
- METI, S. et al. Chemical free synthesis of graphene oxide in the preparation of reduced graphene oxide-zinc oxide nanocomposite with improved photocatalytic properties. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 451, p. 67–75, 2018.
- MIAO, Z.-H. et al. Intrinsically  $\text{Mn}^{2+}$ -chelated polydopamine nanoparticles for simultaneous magnetic resonance imaging and photothermal ablation of cancer cells. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 7, n. 31, p. 16946–16952, 2015.

- MUKHERJEE, A. et al. Nanostructured nickel ferrite embedded in reduced graphene oxide for electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *Materials today energy*, Elsevier, v. 8, p. 118–124, 2018.
- MUTHOOSAMY, K. et al. Exceedingly biocompatible and thin-layered reduced graphene oxide nanosheets using an eco-friendly mushroom extract strategy. *International journal of nanomedicine*, Taylor & Francis, p. 1505–1519, 2015.
- NABIPOUR, H. Design and evaluation of non-steroidal anti-inflammatory drug intercalated into layered zinc hydroxide as a drug delivery system. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, Springer, v. 29, n. 5, p. 1807–1817, 2019.
- NABIPOUR, H.; HU, Y. Layered zinc hydroxide as vehicle for drug delivery systems: a critical review. *Journal of Porous Materials*, Springer, p. 1–16, 2022.
- NABIPOUR, H.; SADR, M. H.; THOMAS, N. Synthesis, controlled release and antibacterial studies of nalidixic acid–zinc hydroxide nitrate nanocomposites. *New Journal of Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 40, n. 1, p. 238–244, 2016.
- NADOR, F. et al. Synthesis of polydopamine-like nanocapsules via removal of a sacrificial mesoporous silica template with water. *Chemistry–A European Journal*, Wiley Online Library, v. 23, n. 12, p. 2753–2758, 2017.
- NANDANAPALLI, K. R.; MUDUSU, D.; LEE, S. Functionalization of graphene layers and advancements in device applications. *Carbon*, Elsevier, v. 152, p. 954–985, 2019.
- NASIR, S. et al. Oil palm waste-based precursors as a renewable and economical carbon sources for the preparation of reduced graphene oxide from graphene oxide. *Nanomaterials*, MDPI, v. 7, n. 7, p. 182, 2017.
- OLEJNIK, A. et al. Multi-pathway mechanism of polydopamine film formation at vertically aligned diamondised boron-doped carbon nanowalls. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 409, p. 140000, 2022.
- OLORUNKOSEBI, A. A. et al. Optimization of graphene oxide through various hummers' methods and comparative reduction using green approach. *Diamond and Related Materials*, Elsevier, v. 117, p. 108456, 2021.
- OMIDVAR, A. et al. Metal-enhanced fluorescence of graphene oxide by palladium nanoparticles in the blue–green part of the spectrum. *Chinese Physics B*, IOP Publishing, v. 25, n. 11, p. 118102, 2016.
- OSSONON, B. D.; BÉLANGER, D. Synthesis and characterization of sulfophenyl-functionalized reduced graphene oxide sheets. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 44, p. 27224–27234, 2017.
- PAK, S.; CHEN, F. Functional enhancement of guar gum- based hydrogel by polydopamine and nanocellulose. *Foods*, MDPI, v. 12, n. 6, p. 1304, 2023.
- PALANISAMY, S. et al. A facile electrochemical preparation of reduced graphene oxide@ polydopamine composite: A novel electrochemical sensing platform for amperometric detection of chlorpromazine. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 1, p. 1–9, 2016.

- PARK, S. et al. Hydrazine-reduction of graphite-and graphene oxide. *carbon*, Elsevier, v. 49, n. 9, p. 3019–3023, 2011.
- PATEL, K. et al. Polydopamine films change their physicochemical and antimicrobial properties with a change in reaction conditions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 8, p. 5744–5755, 2018.
- PEI, S.; CHENG, H.-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, Elsevier, v. 50, n. 9, p. 3210–3228, 2012.
- PENG, K. et al. Production and dispersion of free radicals from transient cavitation bubbles: An integrated numerical scheme and applications. *Ultrasonics Sonochemistry*, Elsevier, v. 88, p. 106067, 2022.
- PINAR, P. T.; YARDIM, Y.; ŞENTÜRK, Z. Electrochemical oxidation of ranitidine at poly (dopamine) modified carbon paste electrode: Its voltammetric determination in pharmaceutical and biological samples based on the enhancement effect of anionic surfactant. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 273, p. 1463–1473, 2018.
- PONZIO, F. et al. Oxidant control of polydopamine surface chemistry in acids: a mechanism-based entry to superhydrophilic-superoleophobic coatings. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 28, n. 13, p. 4697–4705, 2016.
- PRAXEDES, F. et al. Interface matters: Design of an efficient  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -rgo photocatalyst. *Powder Technology*, Elsevier, v. 404, p. 117478, 2022.
- PRAXEDES, F. M. Estudo do comportamento óptico e elétrico de compósitos cerâmicos avançados de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ /óxido de grafeno reduzido. Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2021.
- QI, C. et al. Melanin/polydopamine-based nanomaterials for biomedical applications. *Science China Chemistry*, Springer, v. 62, p. 162–188, 2019.
- QIAN, B. et al. Mussel-inspired self-healing coatings based on polydopamine-coated nanocontainers for corrosion protection. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 11, n. 10, p. 10283–10291, 2019.
- RAHMAN, M. M. et al. A statistical approach to determine optimal models for iupac-classified adsorption isotherms. *Energies*, MDPI, v. 12, n. 23, p. 4565, 2019.
- RASHID, T. M. et al. Synthesis and characterization of  $\text{Au}$ :  $\text{ZnO}$  (core: shell) nanoparticles via laser ablation. *Optik*, Elsevier, v. 244, p. 167569, 2021.
- RAZAQ, A. et al. Review on graphene-, graphene oxide-, reduced graphene oxide-based flexible composites: From fabrication to applications. *Materials*, MDPI, v. 15, n. 3, p. 1012, 2022.
- ROCHA, J. F.; HASIMOTO, L. H.; SANTHIAGO, M. Recent progress and future perspectives of polydopamine nanofilms toward functional electrochemical sensors. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Springer, v. 415, n. 18, p. 3799–3816, 2023.
- RUIZ, C. V.; RODRIGUEZ-CASTELLON, E.; GIRALDO, O. Structural analysis and conduction mechanisms in polycrystalline zinc hydroxide nitrate. *Inorganic Chemistry*, ACS Publications, v. 57, n. 15, p. 9067–9078, 2018.

- RUPPEL, S. S.; LI, R.; LIANG, J. Glucose controlled surface coating with polydopamine. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 673, p. 131810, 2023.
- RUPPEL, S. S.; LIANG, J. Tunable properties of polydopamine nanoparticles and coated surfaces. *Langmuir*, ACS Publications, v. 38, n. 16, p. 5020–5029, 2022.
- RYU, J. H.; MESSERSMITH, P. B.; LEE, H. Polydopamine surface chemistry: a decade of discovery. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 10, n. 9, p. 7523–7540, 2018.
- SAHINER, N. et al. Polydopamine particles as nontoxic, blood compatible, antioxidant and drug delivery materials. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Elsevier, v. 172, p. 618–626, 2018.
- SALOMÄKI, M. et al. Effects of ph and oxidants on the first steps of polydopamine formation: a thermodynamic approach. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 122, n. 24, p. 6314–6327, 2018.
- SALOMÄKI, M. et al. Polydopamine nanoparticles prepared using redox-active transition metals. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 123, n. 11, p. 2513–2524, 2019.
- SALOMÄKI, M. et al. Preparation of thin melanin-type films by surface-controlled oxidation. *Langmuir*, ACS Publications, v. 32, n. 16, p. 4103–4112, 2016.
- SÁNCHEZ-RIVERA, A. et al. Spectrophotometric study on the stability of dopamine and the determination of its acidity constants. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 59, n. 13, p. 3193–3203, 2003.
- SARDAREMELLI, S.; HASANZADEH, M.; SEIDI, F. Enzymatic recognition of hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) in human plasma samples using hrp immobilized on the surface of poly (arginine-toluidine blue)- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles modified polydopamine; a novel biosensor. *Journal of Molecular Recognition*, Wiley Online Library, v. 34, n. 11, p. e2928, 2021.
- SCHWEGMANN, H.; FEITZ, A. J.; FRIMMEL, F. H. Influence of the zeta potential on the sorption and toxicity of iron oxide nanoparticles on *S. cerevisiae* and *E. coli*. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 347, n. 1, p. 43–48, 2010.
- SHARIF, S. N. M. et al. Surfactant-assisted imidacloprid intercalation of layered zinc hydroxide nitrate: synthesis, characterisation and controlled release formulation. *Journal of Porous Materials*, Springer, v. 27, p. 473–486, 2020.
- SHARMA, K. et al. Green synthesis of glucose-reduced graphene oxide supported ag-cu<sub>2</sub>O nanocomposites for the enhanced visible-light photocatalytic activity. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier, v. 138, p. 35–44, 2018.
- SHARMA, N. et al. A comparative study on gas-sensing behavior of reduced graphene oxide (rGO) synthesized by chemical and environment-friendly green method. *Applied Nanoscience*, Springer, v. 10, p. 517–528, 2020.
- SHENG, W.-b. et al. Study on the UV-shielding and controlled-release properties of a polydopamine coating for avermectin. *New Journal of Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 39, n. 4, p. 2752–2757, 2015.

- SHI, L. et al. Preparation and characterization of emamectin benzoate nanocapsules based on the dual role of polydopamine. *Pest Management Science*, Wiley Online Library, v. 78, n. 10, p. 4407–4416, 2022.
- SHIRIN, V. A. et al. Advanced drug delivery applications of layered double hydroxide. *Journal of Controlled Release*, Elsevier, v. 330, p. 398–426, 2021.
- SHU, R. et al. Facile construction of three-dimensional porous netlike reduced graphene oxide/zinc oxide composite aerogels as the lightweight, flame retardant, compression resilience and high-performance electromagnetic wave absorbers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Elsevier, v. 160, p. 107068, 2022.
- SHU, R. et al. Synthesis of hierarchical porous nitrogen-doped reduced graphene oxide/zinc ferrite composite foams as ultrathin and broadband microwave absorbers. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 608, p. 2994–3003, 2022.
- SHU, R. et al. Synthesis and high-performance microwave absorption of reduced graphene oxide/zinc ferrite hybrid nanocomposite. *Materials Letters*, Elsevier, v. 215, p. 229–232, 2018.
- SILVA, K. D. et al. Chemical reduction of graphene oxide using green reductants. *Carbon*, Elsevier, v. 119, p. 190–199, 2017.
- SINGH, N. et al. Polydopamine modified superparamagnetic iron oxide nanoparticles as multifunctional nanocarrier for targeted prostate cancer treatment. *Nanomaterials*, MDPI, v. 9, n. 2, p. 138, 2019.
- SINGH, R. et al. Synthesis of three-dimensional reduced-graphene oxide from graphene oxide. *Journal of Nanomaterials*, Wiley Online Library, v. 2022, n. 1, p. 8731429, 2022.
- SOME, S. et al. High-quality reduced graphene oxide by a dual-function chemical reduction and healing process. *Scientific reports*, Nature Publishing Group UK London, v. 3, n. 1, p. 1929, 2013.
- SONG, H. et al. Facile synthesis of copper/polydopamine functionalized graphene oxide nanocomposites with enhanced tribological performance. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 324, p. 51–62, 2017.
- STEMPIEN, Z. et al. In-situ deposition of reduced graphene oxide layers on textile surfaces by the reactive inkjet printing technique and their use in supercapacitor applications. *Synthetic Metals*, Elsevier, v. 256, p. 116144, 2019.
- STÖCKLE, B. et al. Precise control of polydopamine film formation by electropolymerization. In: WILEY ONLINE LIBRARY. *Macromolecular Symposia*. [S.l.], 2014. v. 346, n. 1, p. 73–81.
- SUI, Z. et al. Easy and green synthesis of reduced graphite oxide-based hydrogels. *Carbon*, Elsevier, v. 49, n. 13, p. 4314–4321, 2011.
- SZEWCZYK, J.; AGUILAR-FERRER, D.; COY, E. Polydopamine films: Electrochemical growth and sensing applications. *European Polymer Journal*, Elsevier, v. 174, p. 111346, 2022.

- TANG, S. et al. Effective reduction of graphene oxide via a hybrid microwave heating method by using mildly reduced graphene oxide as a susceptor. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 473, p. 222–229, 2019.
- TANG, Y. et al. Research progress on polydopamine nanoparticles for tissue engineering. *Frontiers in Chemistry*, Frontiers Media SA, v. 9, p. 727123, 2021.
- TANG, Z. et al. Mussel-inspired biocompatible polydopamine/carboxymethyl cellulose/polyacrylic acid adhesive hydrogels with uv-shielding capacity. *Cellulose*, Springer, v. 28, p. 1527–1540, 2021.
- TARCAN, R. et al. Reduced graphene oxide today. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 4, p. 1198–1224, 2020.
- TAWIAH, B. et al. Synthesis and application of synergistic azo-boron-bpa/polydopamine as efficient flame retardant for poly (lactic acid). *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, v. 152, p. 64–74, 2018.
- TEIXEIRA, J. V. U. Incorporação de gálio em partículas de polidopamina para aplicação biomédica. Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2020.
- TEIXEIRA, J. V. U. et al. Synthesis of mussel-inspired polydopamine-gallium nanoparticles for biomedical applications. *Nanomedicine*, Taylor & Francis, v. 16, n. 1, p. 5–17, 2021.
- TEIXEIRA, J. V. U. et al. Partially reduced graphene oxide produced by glucose in alkaline conditions using probe sonication: the role of the base in reduction. *Journal of materials research and technology*, Elsevier, v. 26, p. 1785–1797, 2023.
- THAKUR, A. et al. Synthesis of a pegylated dopamine ester with enhanced antibacterial and antifungal activity. *ACS omega*, ACS Publications, v. 3, n. 7, p. 7925–7933, 2018.
- THAKUR, S.; KARAK, N. Alternative methods and nature-based reagents for the reduction of graphene oxide: A review. *Carbon*, Elsevier, v. 94, p. 224–242, 2015.
- THEJAS, R. et al. A review on electrical and gas-sensing properties of reduced graphene oxide-metal oxide nanocomposites. *Biomass Conversion and Biorefinery*, Springer, v. 14, n. 12, p. 12625–12635, 2024.
- THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (iupac technical report). *Pure and applied chemistry*, De Gruyter, v. 87, n. 9-10, p. 1051–1069, 2015.
- TOH, S. Y. et al. Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 251, p. 422–434, 2014.
- TRAKULMUTUTA, J. et al. Effect of transformation temperature toward optical properties of derived cuo/zno composite from cu–zn hydroxide nitrate for photocatalytic ciprofloxacin degradation. *Optical Materials*, Elsevier, v. 133, p. 112941, 2022.
- VAROL, H. S. et al. Electropolymerization of polydopamine at electrode-supported insulating mesoporous films. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 35, n. 21, p. 9192–9207, 2023.

- VECCHIA, N. F. D. et al. Tris buffer modulates polydopamine growth, aggregation, and paramagnetic properties. *Langmuir*, ACS Publications, v. 30, n. 32, p. 9811–9818, 2014.
- VEGA, M. A. et al. Cytotoxicity of paramagnetic cations—loaded polydopamine nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Elsevier, v. 167, p. 284–290, 2018.
- VELASCO-SOTO, M. et al. Selective band gap manipulation of graphene oxide by its reduction with mild reagents. *Carbon*, Elsevier, v. 93, p. 967–973, 2015.
- VERMA, S.; DUTTA, R. K. A facile method of synthesizing ammonia modified graphene oxide for efficient removal of uranyl ions from aqueous medium. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 94, p. 77192–77203, 2015.
- WAITE, J. H.; TANZER, M. L. Polyphenolic substance of mytilus edulis: novel adhesive containing l-dopa and hydroxyproline. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 212, n. 4498, p. 1038–1040, 1981.
- WANG, J. et al. Reduced graphene oxide quantum dot light emitting diodes fabricated using an ultraviolet light emitting diode photolithography technique. *ACS Applied Materials & Interfaces*, ACS Publications, v. 14, n. 43, p. 48976–48985, 2022.
- WANG, J.-l. et al. Electropolymerization of dopamine for surface modification of complex-shaped cardiovascular stents. *Biomaterials*, Elsevier, v. 35, n. 27, p. 7679–7689, 2014.
- WANG, L.-S. et al. Facile fabrication of antibacterial and antiviral perhydrolase-polydopamine composite coatings. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group UK London, v. 11, n. 1, p. 12410, 2021.
- WANG, W. et al. Mussel-inspired polydopamine: the bridge for targeting drug delivery system and synergistic cancer treatment. *Macromolecular Bioscience*, Wiley Online Library, v. 20, n. 10, p. 2000222, 2020.
- WANG, X. et al. Size control synthesis of melanin-like polydopamine nanoparticles by tuning radicals. *Polymer Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 30, p. 4194–4200, 2019.
- WANG, Z.; DUAN, Y.; DUAN, Y. Application of polydopamine in tumor targeted drug delivery system and its drug release behavior. *Journal of Controlled Release*, Elsevier, v. 290, p. 56–74, 2018.
- WANG, Z. et al. Metal-containing polydopamine nanomaterials: catalysis, energy, and theranostics. *Small*, Wiley Online Library, v. 16, n. 18, p. 1907042, 2020.
- WU, L. et al. Development of a novel pullulan/polydopamine composite hydrogel adsorbent for dye removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 652, p. 129632, 2022.
- WU, M. et al. Adjustable synthesis of polydopamine nanospheres and their nucleation and growth. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 603, p. 125196, 2020.
- XIE, C. et al. Mussel-inspired hydrogels for self-adhesive bioelectronics. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 30, n. 25, p. 1909954, 2020.

- XU, C. et al. Fabrication and characteristics of reduced graphene oxide produced with different green reductants. *PloS one*, Public Library of Science San Francisco, CA USA, v. 10, n. 12, p. e0144842, 2015.
- XU, L. Q. et al. Dopamine-induced reduction and functionalization of graphene oxide nanosheets. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 43, n. 20, p. 8336–8339, 2010.
- XU, N. et al. Fe (iii)-chelated polydopamine nanoparticles for synergistic tumor therapies of enhanced photothermal ablation and antitumor immune activation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, ACS Publications, v. 14, n. 14, p. 15894–15910, 2022.
- XU, Y. et al. Effect of gas-condensed phase synergistic system of 9, 10-dihydro-9-oxo-10-phosphaphenanthrene-10-oxide and polydopamine on flame retardancy of epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library, v. 138, n. 3, p. 49698, 2021.
- XUE, J. et al. Construction of polydopamine-coated three-dimensional graphene-based conductive network platform for amperometric detection of dopamine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Elsevier, v. 886, p. 115133, 2021.
- YAKHLIFI, S. E.; BALL, V. Polydopamine as a stable and functional nanomaterial. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Elsevier, v. 186, p. 110719, 2020.
- YAMAN, Y. T. et al. Peptide nanotubes/self-assembled polydopamine molecularly imprinted biochip for the impedimetric detection of human interleukin-6. *Bioelectrochemistry*, Elsevier, v. 145, p. 108053, 2022.
- YAN, L. et al. One-step in situ synthesis of reduced graphene oxide/zn–al layered double hydroxide film for enhanced corrosion protection of magnesium alloys. *Langmuir*, ACS Publications, v. 35, n. 19, p. 6312–6320, 2019.
- YANG, G. et al. Structure of graphene and its disorders: a review. *Science and technology of advanced materials*, Taylor & Francis, v. 19, n. 1, p. 613–648, 2018.
- YANG, L. et al. Diels–alder dynamic crosslinked polyurethane/polydopamine composites with nir triggered self-healing function. *Polymer Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 16, p. 2166–2172, 2018.
- YANG, X. et al. Electrochemical chiral interface based on the michael addition/schiff base reaction of polydopamine functionalized reduced graphene oxide. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 319, p. 705–715, 2019.
- YASUI, K. Production of o radicals from cavitation bubbles under ultrasound. *Molecules*, MDPI, v. 27, n. 15, p. 4788, 2022.
- YAZDI, M. K. et al. Polydopamine biomaterials for skin regeneration. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, ACS Publications, v. 8, n. 6, p. 2196–2219, 2022.
- YEGAPPAN, R. et al. Nano polydopamine crosslinked thiol-functionalized hyaluronic acid hydrogel for angiogenic drug delivery. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Elsevier, v. 177, p. 41–49, 2019.
- YEROSLAVSKY, G. et al. Sonochemically produced polydopamine nanocapsules with selective antimicrobial activity. *Chemical Communications*, The Royal Society of Chemistry, v. 49, n. 51, p. 5721–5723, 2013.



- YU, C. et al. Nir light-triggered self-healing waterborne polyurethane coatings with polydopamine-coated reduced graphene oxide nanoparticles. *Progress in Organic Coatings*, Elsevier, v. 161, p. 106499, 2021.
- YU, W. et al. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 26, p. 15328–15345, 2020.
- YUAN, X. et al. Zinc oxide grown on boron nitride via polydopamine as nano-pigment to enhance the active/passive protective properties of silicone-epoxy coatings. *Progress in Organic Coatings*, Elsevier, v. 182, p. 107660, 2023.
- ZANGMEISTER, R. A.; MORRIS, T. A.; TARLOV, M. J. Characterization of polydopamine thin films deposited at short times by autoxidation of dopamine. *Langmuir*, ACS Publications, v. 29, n. 27, p. 8619–8628, 2013.
- ZHAN, S. et al. A novel epinephrine biosensor based on gold nanoparticles coordinated polydopamine-functionalized acupuncture needle microelectrode. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 437, p. 141468, 2023.
- ZHAO, H. et al. Preparation of mussel-inspired silver/polydopamine antibacterial biofilms on ti-6al-4v for dental applications. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 11, p. 6641–6648, 2022.
- ZHAO, J. et al. Zr-mofs loaded on polyurethane foam by polydopamine for enhanced dye adsorption. *Journal of Environmental Sciences*, Elsevier, v. 101, p. 177–188, 2021.
- ZHOU, Q. et al. Scotch-tape-like exfoliation effect of graphene quantum dots for efficient preparation of graphene nanosheets in water. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 483, p. 52–59, 2019.
- ZHOU, Z. et al. Corrosion resistance and biocompatibility of polydopamine/hyaluronic acid composite coating on az31 magnesium alloy. *Surfaces and Interfaces*, Elsevier, v. 20, p. 100560, 2020.
- ZHU, C. et al. Reducing sugar: new functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets. *ACS nano*, ACS Publications, v. 4, n. 4, p. 2429–2437, 2010.
- ZHU, Y. et al. An improved hummers method to synthesize graphene oxide using much less concentrated sulfuric acid. *Chinese Chemical Letters*, Elsevier, v. 33, n. 10, p. 4541–4544, 2022.
- ZOU, Y. et al. Regulating the absorption spectrum of polydopamine. *Science advances*, American Association for the Advancement of Science, v. 6, n. 36, p. eabb4696, 2020.