

Scheme for the conversion of lignocellulosic biomass into graphene

GRAFENO DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS: UMA REVISÃO DOS MÉTODOS DE OBTENÇÃO

Renan H. S. Fernandes^{1,2,*}, Patrícia K. Yasumura², Márcia B. Cardoso², Denise F. S. Petri¹

1- Instituto de Química, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP.

2- Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), São Paulo, SP.

*e-mail: renanhenriqued@gmail.com

GRAPHENE FROM LIGNOCELLULOSIC WASTE: A REVIEW OF PRODUCTION METHODS

Abstract: Lignocellulosic biomass has emerged as a promising source for graphene production due to its dense carbon structure and renewable nature. With the application of sufficient heat, its fractions (cellulose, hemicellulose and lignin) can be decomposed by pyrolysis into composites of partially defective carbon sheets with aromatic rings (similar to graphite). This process can be used as a precursor to the synthesis of graphene.

Various techniques are used to synthesize graphene from lignocellulosic biomass, including pyrolysis, mechanical and chemical exfoliation, carbon growth by chemical vapor deposition and epitaxial, and laser induction and flash Joule heating. This review provides an insight into the composition of lignocellulosic biomass and the mechanisms mentioned for the production of graphene-based materials, covering a variety of parameters and results.

Keywords: Lignocellulosic biomass; Graphene derivatives; Top-down methods; Bottom-up methods.

INTRODUÇÃO

O grafeno é um nanomaterial bidimensional (2D) constituído por átomos de carbono com hibridização sp^2 compactados numa estrutura de uma ou poucas camadas em forma de colmeia¹, sendo que estas empilham-se para formar o alótropo cristalino 3D do carbono, chamada de grafite, e outros alótropos de carbono como o nano tubo de carbono e o fulereno (Figura 1).²

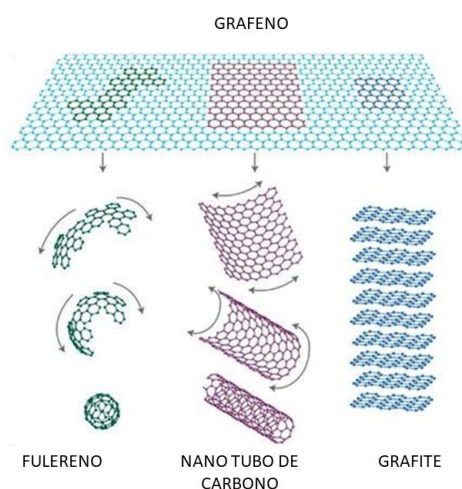


Figura 1. Diversas formas de carbono: Grafeno, fulereno, nano tubo de carbono e grafite
*Adaptado de Geim e Novoselov (2007)*³

Embora o grafeno seja definido como uma monocamada de átomos de carbono, várias estruturas com espessuras superiores continuam a ser estruturas grafíticas 2D e podem ser classificadas da seguinte forma: uma camada grafítica é conhecida como grafeno de monocamada ou de camada única, duas camadas são conhecidas como grafeno de bicamada. O grafeno de poucas camadas (FLG) refere-se a uma estrutura de grafeno com mais de 3 a 10 camadas.⁴

A caracterização do grafeno é crucial para entender suas propriedades e garantir sua aplicabilidade em diversas áreas tecnológicas. Técnicas como espectroscopia Raman, fisissorção de gás pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM), são empregadas para analisar as propriedades estruturais, químicas e físicas do grafeno.⁴ Em 2021 foi publicada a norma ISO/TS 21356-1:2021, que estabelece diretrizes para a caracterização estrutural do grafeno, garantindo reprodutibilidade e comparabilidade dos resultados.⁵

O grafeno é um material extremamente valioso, com valor de revenda de US\$60.000,00 até US\$200.000,00 por tonelada⁶, e tem atraído muita atenção nos últimos anos devido às suas excelentes propriedades eletrônicas, ópticas, magnéticas, térmicas e mecânicas.⁷

Os grafenos comerciais existentes têm um alto valor de mercado devido à procura excessiva em comparação à sua oferta limitada, reduzindo a probabilidade de sua utilização em várias aplicações.⁸ Como consequência, há um foco global na síntese de grafeno a partir de fontes naturais e ambientalmente benignas para atender à necessidade crescente de produção em massa de grafeno com baixo custo e sustentabilidade a longo prazo.⁹ Estudos recentes focam na utilização de biomassa lignocelulósica para a produção de derivados de grafeno com baixo custo, embora avaliações anteriores indiquem que maior rendimento compromete a qualidade do grafeno, limitando sua comercialização.¹⁰ No entanto, já foi relatado que nanoplaquetas de óxido de grafeno de alta qualidade foram sintetizadas utilizando *biochar* derivado de resíduos lignocelulósicos agroindustriais.

Nos últimos anos, diversas abordagens foram publicadas para a exploração de biomateriais, devido à sua natureza não perigosa, custo relativamente baixo e fácil disponibilidade no mercado. Especial atenção tem sido dada aos derivados de grafeno de alta qualidade, que apresentam rendimentos elevados e serão discutidos com mais detalhes nas próximas seções.¹¹ Esta revisão descreve métodos eficazes para obter derivados de grafeno a partir de biomassa lignocelulósica (BLC), focando nas limitações técnico-econômicas associadas à cada método.

MÉTODOS PARA OBTENÇÃO DO GRAFENO

A síntese de grafeno tem sido foco de muitas pesquisas e diversos métodos foram relatados para transformar grafite em grafeno. Estes métodos podem ser divididos em duas categorias principais: a abordagem *top-down* (do *bulk* para o nano) e a *bottom-up* (de átomos para o nano).¹² Enquanto a abordagem *top-down* inclui métodos como esfoliação mecânica (líquida ou seca), química e eletroquímica; a abordagem *bottom-up* inclui métodos como de: deposição química de vapor (CVD), crescimento epitaxial, indução de grafeno por laser, ablação por laser e grafeno flash.¹²⁻¹⁴ O CVD talvez seja o método mais conhecido de *bottom-up*, enquanto a oxidação do grafite seguida de uma esfoliação química (método de Hummer e suas modificações) é a metodologia mais conhecida de *top-down*.¹⁵

A **Figura 2** exemplifica, de forma simplificada, como ocorrem as abordagens *top-down* e *bottom-up* (Figura 2a) e dá exemplos de algumas rotas para síntese de grafeno (Figura 2b).

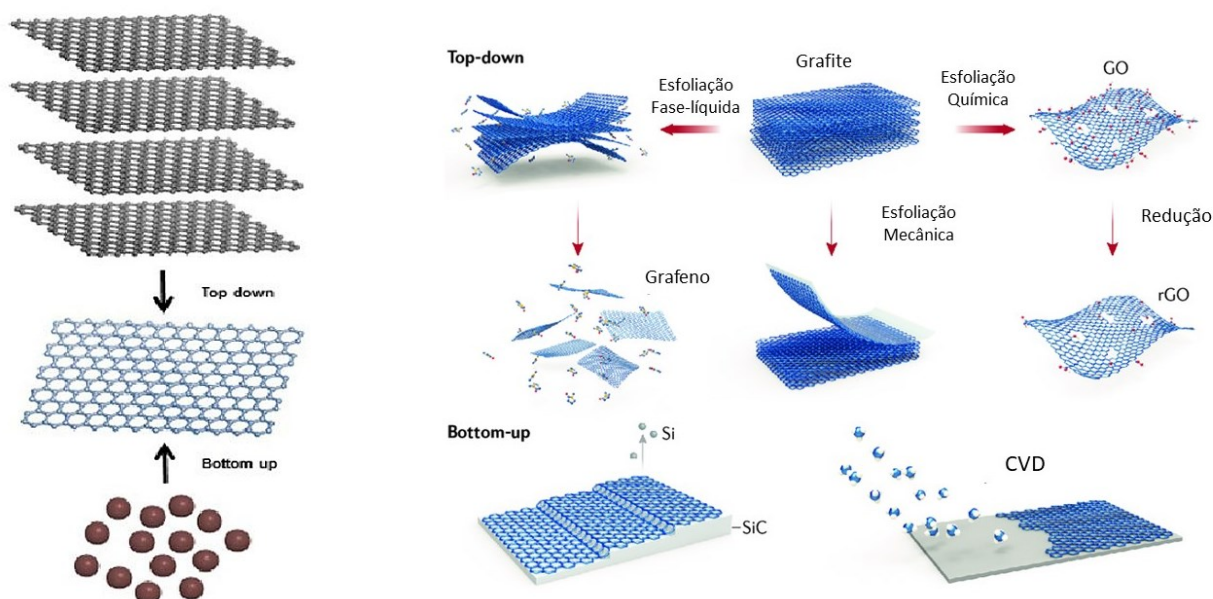


Figura 2. (a) Esquema das abordagens top-down e bottom-up, (b) esquema das rotas de síntese de grafeno – Adaptados de Shams et al., (2015)¹² e Wang et al., (2018)¹⁶

O método que impulsionou a popularização do grafeno, devido à sua simplicidade de implementação, foi a clivagem micromecânica do HOPG (grafite pirolítico altamente orientado).¹⁷ O grafeno rapidamente se tornou disponível em todos os laboratórios de pesquisa, e os cientistas logo perceberam seu potencial devido às suas incríveis propriedades mecânicas, elétricas e térmicas. O grafeno monocamada derivado do HOPG é monocristalino e de alta qualidade. No entanto, a produção e identificação de monocamadas é demorada, com baixo rendimento e cristais de tamanho e forma aleatórios.²⁶ Esses desafios motivaram os cientistas a desenvolver métodos para produzir grafeno de alta qualidade e em grande escala, por meio do crescimento epitaxial ou deposição química de vapor. Se o objetivo não for a produção de filmes de grafeno de grande área, mas de flocos ou plaquetas de grafeno de alto rendimento, outros métodos, como esfoliação química ou eletroquímica, métodos elétricos e técnicas relacionadas a laser, são mais convenientes.^{17,26} A **Tabela 1** apresenta um resumo de técnicas de obtenção de grafeno utilizando as abordagens *top-down* e *bottom-up*, assim como as características dos grafenos obtido por essas técnicas, encontrados na literatura.

Tabela 1. Resumo literário dos métodos de obtenção de grafeno e suas características

Abordagem	Técnica	Método	Descrição do método	Características do grafeno	Ref.
Top-down	Esfoliação a partir de grafite	Clivagem micro mecânica	Delaminação manual de grafite de alta qualidade	Flocos monocamada de baixo rendimento e alta qualidade flocos de camada, cristais simples	17
		Esfoliação em fase líquida	Delaminação de grafite em fase líquida assistida por surfactantes	Larga escala, flocos com poucas camadas, alta qualidade	18
		Esfoliação química	Intercalação e delaminação induzidas quimicamente de grafite	Alto rendimento, flocos de mono e poucas camadas de grafeno, não apresentam alta qualidade	19
		Esfoliação eletroquímica	Expansão e delaminação induzidas eletroquimicamente de grafite	Alto rendimento, flocos irregulares de mono e poucas camadas, baixo custo, não apresentam alta qualidade	20
		Crescimento Epitaxial	Sobre SiC Filme epitaxial crescido termicamente na superfície de carbetto de silício cristalino	Baixo rendimento, película de grafeno monocamada de alta qualidade, custo elevado	21
Bottom-up	CDV	Utilização de catalisadores metálicos	Decomposição térmica de um precursor de carbono e deposição de uma película de grafeno sobre uma película de catalisador	Película de grafeno policristalino de baixo rendimento, película de grafeno de alta qualidade	22
	Laser	Indução de grafeno por Laser	Irradiação laser em camadas ou películas poliméricas	Baixo rendimento, estrutura gráfica tipo espuma, baixa qualidade	23
		Ablação de grafite por laser	Irradiação com laser pulsados bombardeando alvos de grafite	Alto rendimento, flocos de mono e poucas camadas, método verde, baixo custo	24
	Descarga elétrica	Flash grafeno	Aquecimento por efeito de Joule de precursores de carbono sob alta tensão	Flocos de grafeno monocamada de alto rendimento e alto custo	25

Fonte: Adaptado de Gutiérrez-Cruz *et al.* (2022).²⁶

CONVERSÃO DE BLC EM GRAFENO E DERIVADOS

Cerca de 55 % do peso do BLC é composto por moléculas de cadeias longas de carbono, hidrogênio e oxigênio, o que o torna uma matéria-prima alternativa confiável para a conversão de materiais semelhantes ao grafeno, como o óxido de grafeno e o óxido de grafeno reduzido (b-GO e b-rGO, respectivamente), que exigem um material de partida rico em carbono desenvolvida por qualquer método *top-down*.²⁷

O tratamento térmico é conhecido por produzir *biochar* e carvão ativado por meio de torrefação, carbonização e ativação.²⁸ A valorização do BLC como alternativa ao carvão, do qual se obtém o grafite, precisa ser tratada para obter resultados comparáveis, especialmente em termos de composição química e características estruturais. A grafitização organiza o carbono em uma estrutura semelhante à do grafite, removendo outros constituintes em altas temperaturas.

Técnicas de síntese de materiais de grafeno *bio-based* (b-GO e b-rGO) amplamente discutidas na literatura incluem esfoliação e crescimento de carbono. A esfoliação, como a mecânica e o método de Hummers por exemplo, é a técnica mais utilizada para transformação da BLC em derivados de grafeno devido à sua escalabilidade, facilidade de processo, reação em condições brandas e baixo custo. O CVD e o crescimento de carbono usam biomassa degradada para depositar moléculas de gás carbônico em uma superfície metálica, formando grafeno.

No entanto, essas abordagens não foram bem aceitas pelo setor industrial, que busca métodos mais ecológicos e menos onerosos.²⁸

Pirólise

A pirólise converte a biomassa em materiais ricos em carbono, removendo compostos de baixo peso molecular ao expor a matéria-prima ao calor. Esse processo de carbonização em baixa temperatura, seguido de grafitização em alta temperatura, é comumente usado para

produzir bio-grafeno (b-G).²⁹ Durante a pirólise, a biomassa é termicamente decomposta em *biochar*, bio-óleo e gás de síntese na presença de pouco ou nenhum oxigênio. A pirólise pode ser rápida, moderada ou lenta, dependendo do produto final pretendido.²⁶

Em um trabalho desenvolvido por Debbarma et al. (2019), o bagaço de cana-de-açúcar foi convertido em b-rGO usando diferentes temperaturas de pirólise: 250°C, 350°C e 450 °C, com tempo de aquecimento de 60 min, 30 min e 10 min. Anéis poliaromáticos formados a partir de monômeros de glicose decompõem-se em estruturas semelhantes a grafite quando aquecidos a 200 °C.³⁰ De acordo com Tursi (2019), a folha de grafeno foi formada a 350 °C, enquanto temperaturas mais baixas resultaram em estruturas menos aromáticas e temperaturas mais altas mostraram aumento na formação de partículas.³¹

Kusuma *et al.* (2018)³² produziram grafite a partir de bagaço, cascas de coco e cascas de arroz. Primeiro, esses materiais foram lavados com água para remover contaminantes solúveis e secos em estufa por 24 h. Em seguida, foram moídos e peneirados. Os resíduos peneirados foram incinerados em um forno a 550 °C por 3 h sob pressão atmosférica. Como os três materiais contêm grandes quantidades de sílica, esta foi removida com HF. Para isso, 10 g de grafite foram suspensos em 30 mL de HF a 40 %, aquecido e agitado por 3 horas. A suspensão foi então lavada com água destilada e seca. O grafite resultante foi analisado usando XRD e espectroscopia Raman, e posteriormente foi transformado em óxido de grafeno por esfoliação química (Hummers modificado).³³

O foco na carbonização permite que o carbono fixo seja ativado para formar uma estrutura semelhante ao grafite. Embora as altas temperaturas possam ser o método mais eficaz de quebrar as estruturas de biomassa, a desvantagem é um tempo de processamento mais longo.²⁶ Durante o processo de grafitação, o carbono é aquecido por um longo período, resultando em uma estrutura cristalina ordenada característica dos sólidos. Temperaturas de até 3 000 °C são necessárias para o processo.³³ Porém, em estudos anteriores, a grafitação da BLC ocorreu principalmente entre 900 e 1200 °C, possivelmente devido à limitação do equipamento de aquecimento usado em laboratórios. A grafitação acima de 2000 °C pode

ser problemática devido ao ponto de fusão da cerâmica usada para conter a amostra. No entanto, é possível grafitizar em temperaturas muito altas ($> 2\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$). Fujisawa et al. (2019)³⁴ e Chen et al. (2016)³⁵ grafitizaram com sucesso casca de arroz e palha de trigo a $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $2400\text{ }^{\circ}\text{C}$ usando um forno de indução e um forno de grafite, respectivamente.

Em seu trabalho, Tang preparou microcristais de grafeno (GMC) a partir de lignina usando carbonização hidrotérmica a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e grafitação a $1\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob fluxo de N_2 .³⁸ O GMC resultante tinha um teor de carbono de 93,3 %. O XRD caracterizou as camadas de grafeno, revelando planos de reflexão 002, em $2\theta = 26,5^{\circ}$. Os espectros Raman do GMC mostraram uma banda D a $1\,339\text{ cm}^{-1}$, uma banda G a $1\,591\text{ cm}^{-1}$ e uma banda 2D plana a $2\,655\text{ cm}^{-1}$. Esses resultados são consistentes com o rGO, indicando a presença de grupos de oxigênio nas folhas de grafeno das amostras de GMC.

O produto final da pirólise é influenciado pela temperatura, taxa de aquecimento e tempo de permanência. Temperaturas mais altas produzem materiais com aparência queimada, enquanto temperaturas mais baixas causam repolimerização, resultando em mais *biochar*. Essa flexibilidade torna a pirólise útil para produzir grafeno, seus derivados e também seus precursores.²⁶

Esfoliação mecânica

O grafite é composto por camadas empilhadas de folhas de grafeno mantidas juntas por forças de van der Waals. A princípio, é possível produzir grafeno a partir de uma folha de grafite de alta pureza se essas ligações forem quebradas. A esfoliação e a clivagem usam energia mecânica ou química para romper essas ligações e separar folhas individuais de grafeno.³⁷

Em 2008, Hernandez e colaboradores descreveram a síntese de grandes quantidades de filmes de grafeno por esfoliação de grafite em fase líquida, apresentando pela primeira vez o método de sonicação para esfoliação mecânica. Devido à forte interação entre o solvente e as camadas de grafeno, a esfoliação e a solvatação subsequente têm uma quantidade de energia necessária para promover um processo mais baixa que a energia gerada.³⁹

Em outro estudo, Shams *et al.* (2015) usaram sonicação para esfoliar o *biochar* das folhas de cânfora. Os resultados mostraram que, após grafitação da biomassa a 1200 °C e 15 min de sonicação, as folhas de grafeno foram suspensas, resultando em qualidade de grafeno comparável à do grafeno puro.¹¹

A **Figura 3** ilustra alguns processos de esfoliação de óxido de grafite (GtO) por fase-líquida utilizados por Park *et al.*, (2017). No trabalho, o GtO foi preparado sob as mesmas condições experimentais e o tempo de esfoliação foi mantido constante em todos os casos para a obtenção de GO.³⁹

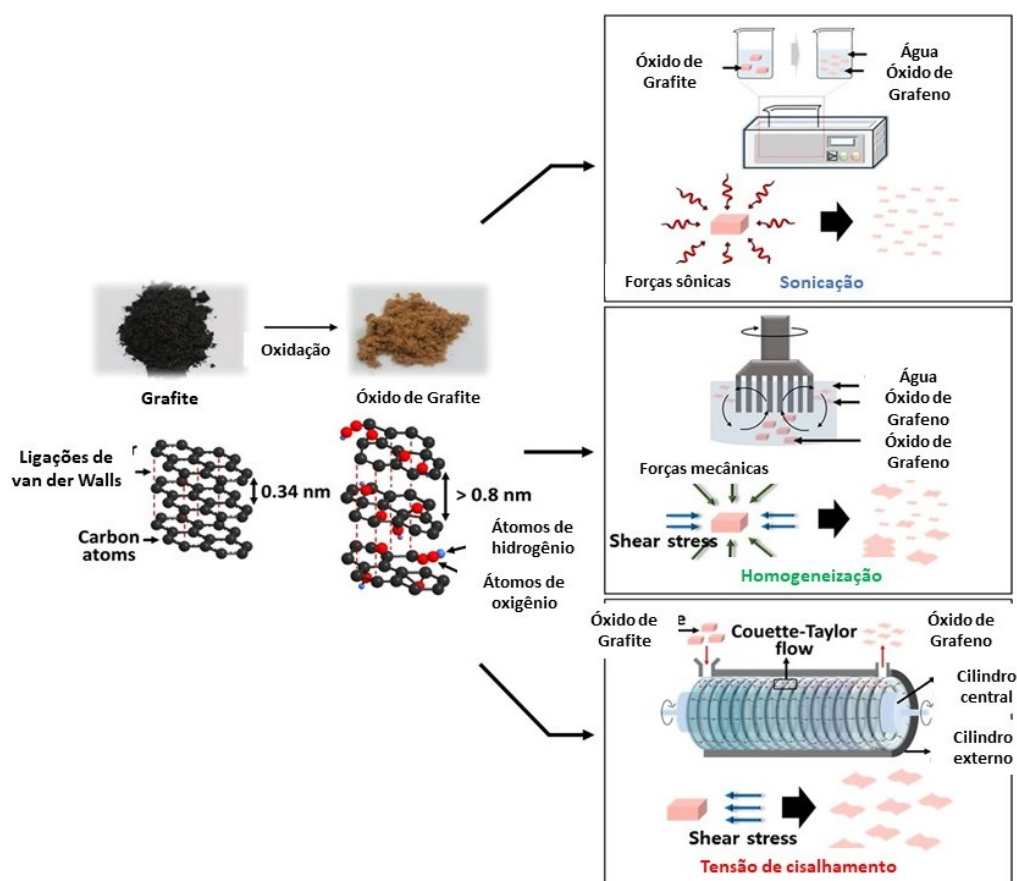


Figura 3. Esquema de vários métodos de esfoliação do GtO (sonicação, homogeneização e tensão de cisalhamento) para produzir GO – Adaptado de Park *et al.*, 2017³⁹

Esfoliação química

O processo de esfoliação química produz uma solução coloidal que modifica o grafeno a partir do grafite, gerando compostos de intercalação de grafite. Esse mecanismo envolve duas etapas: primeiro, as forças de van der Waals entre as camadas de grafite são reduzidas, aumentando o espaçamento entre as camadas e criando lacunas. Em seguida, ocorre a formação de compostos intercalados de grafeno.⁴⁰

A segunda fase envolve o aquecimento rápido ou dispersão do grafite sólido em um solvente para esfoliar o grafeno em uma ou poucas camadas. Isso pode ser feito modificando quimicamente o grafite e, em seguida, separando-o quimicamente ou intercalando fisicamente pequenas moléculas entre as camadas. Íons grandes são inseridos entre as camadas de grafite para esfoliar o grafite disperso em solução.⁴¹

O método de esfoliação química mais utilizado para produzir derivados de grafeno é o "método Hummers", estabelecido por William S. Hummers Jr. e Richard E. Offeman, e publicado em 1958. Eles realizaram a oxidação do grafite em óxido grafítico tratando o grafite com uma mistura de NaNO_3 , H_2SO_4 e KMnO_4 .⁴²

Seitzhanova *et al.* (2019) usaram a técnica para produzir b-GO a partir de casca de arroz, usando NaNO_3 , H_2SO_4 e KMnO_4 como agentes oxidantes. Ao usar *biochar* em vez de pó de grafite, o processo de oxidação teve o tempo significativamente reduzido.⁴³ Li *et al.* (2019) encontraram um resultado comparável com 1 hora de oxidação. Em termos de morfologia, o b-GO tinha dimensão lateral menor que a do grafite.⁴⁴

Atualmente, vários autores demonstraram a utilização do método de Hummers com algumas alterações, como o método de Hummers modificado com variações na quantidade de KMnO_4 e na proporção dos reagentes; e o método de Hummers aprimorado (**Figura 4**), que melhora o processo de obtenção de óxido de grafeno, visando maior desempenho e menor geração de resíduos químicos.⁴⁵

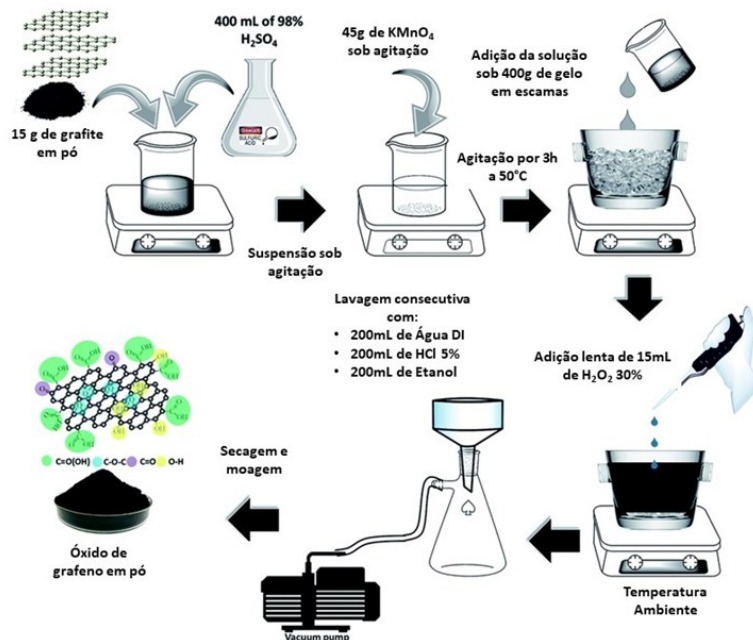


Figura 4. Esquema de obtenção de óxido de grafeno por meio do método de Hummers aprimorado - Adaptado de Phasuksom et al., 2020 ⁴⁵

Crescimento epitaxial

O grafeno pode ser crescido epitaxialmente sobre substratos de carbeto de silício (SiC), ideal para transistores e circuitos devido aos filmes finos ($> 50 \mu\text{m}$) obtidos. Nesse método, o grafeno é formado pelo tratamento térmico do carbeto de silício (SiC) a 1100°C . Isso resulta em grafeno epitaxial, com o tamanho dos flocos dependendo das pastilhas de SiC.¹⁴

Essa técnica pode ser aplicada a precursores baseados em biomassa, desde que a biomassa inicial seja convertida em uma forma adequada de carbono. Por exemplo, a produção de nSiC/C a partir de biomassa por meio de redução magnésiotérmica pode ser utilizada diretamente para a síntese epitaxial de grafeno descrita por Lähde et al., 2020.⁴⁶

Deposição de vapor químico (CVD)

A deposição de vapor químico (CVD) é uma técnica na qual um filme sólido é depositado em um substrato por meio de uma reação química de espécies de vapor de um precursor. Esse

processo requer um forno tubular específico, que normalmente consiste em um sistema, um reator e um sistema de exaustão.¹⁴

Para a síntese de grafeno, o processo geralmente começa com a introdução de uma certa quantidade de gases misturados na câmara, consistindo no precursor de carbono (por exemplo, metano (CH_4)), os transportadores de gás (por exemplo, N_2 ou Ar) e, em alguns casos, H_2 como gás ativador. O precursor é então decomposto pela ação do calor e reage no substrato para formar grafeno em sua superfície, geralmente em folha ou filme de cobre (Cu). Por fim, o processo termina com a descarga dos subprodutos e dos gases que não reagiram durante um processo de resfriamento.⁴⁷

A técnica mais comum de CVD é a de parede quente, onde um forno aquece toda a câmara de reação, facilitando o recozimento do substrato de crescimento e a decomposição da matéria-prima. Outro método é o CVD aprimorado por plasma, no qual uma tensão de alta frequência inflama o plasma em um gás de baixa pressão (matéria-prima de hidrocarboneto). No ambiente do reator, as colisões inelásticas geram espécies reativas essenciais para a deposição de grafeno (**Figura 5**).⁴⁸

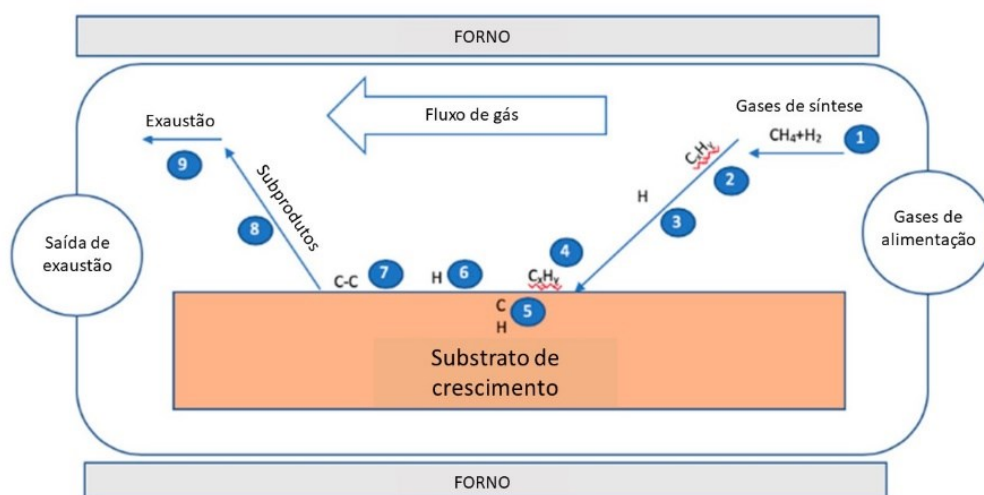


Figura 5. Esquema de obtenção de grafeno através do método de CVD - Adaptado de Saeed et al., 2020⁴⁸

Infelizmente, o uso de CVD é limitado a matérias-primas gasosas, o que inviabiliza a extensão para outras fontes de hidrocarbonetos, como a BLC. Porém, pode-se fazer um crescimento de carbono semelhante ao CVD, gerando gás carbônico por degradação da biomassa e depositando esses gases em uma superfície metálica para o desenvolvimento do grafeno.⁴⁹

Os gases de hidrocarbonetos liberados durante a pirólise podem ser transformados em grafeno em uma superfície metálica por CVD. Catalisadores de metal fornecem mais área de superfície para altas taxas de conversão. Fontes alternativas de carbono são úteis para a produção em massa de grafeno, apesar dos custos e desafios industriais da matéria-prima gasosa. A BLC pode ser financeiramente vantajosa a longo prazo, mas pode reduzir o volume de produção.⁵⁰

Em seu trabalho, Mamat *et al.* (2018) utilizaram o método de pirólise da seguinte forma: Primeiro, uma fonte de carbono gasoso foi gerada pela pirólise de óleo de palma e, em seguida, o material resultante foi depositado em superfícies de Ni. Uma estrutura de grafeno densamente compactada se forma quando uma grande quantidade de carbono é depositada na superfície de Ni. Com CVD, obtém-se grafeno de alta qualidade ou uma liga de grafeno/metal.⁵¹

A biomassa pode atuar como fonte de carbono, mas devido à sua estrutura complexa, garantir a eficiência do processo pode ser difícil. Em 2018, Yan *et al.* investigaram o efeito de diferentes condições atmosféricas⁵², assim como diferentes catalisadores metálicos (Ni, Cu, Fe e Mo)⁵³ na formação de grafeno durante a pirólise de lignina Kraft.

Grafeno induzido por laser

Grafeno induzido por laser (LIG) é uma espuma de grafeno multifuncional criada pela inscrição de um material precursor à base de carbono com um laser infravermelho. Esse método unifica a preparação e modelagem de grafeno 3D em uma única etapa, evitando a necessidade de procedimentos químicos úmidos. O laser gera uma transição fotoquímica e

fototérmica em substratos com precisão difícil de obter com técnicas térmicas convencionais.⁵⁴

O primeiro trabalho de grafeno induzido por laser foi publicado em 2014 pelo *Tour Research Group*. Grafeno poroso foi sintetizado pela irradiação de um filme comercial de poliimida isolante (PI) com um laser infravermelho de CO₂ de comprimento de onda longo (10,6 µm) em condições ambientais. O LIG foi produzido no substrato usando irradiação a laser controlada por computador com uma potência de 3,6 W e pulsos longos de 14 µs.⁵⁵

Kulyk *et al.* (2021) usaram irradiação com laser de CO₂ em papel de filtro para sintetizar LIG em materiais celulósicos. Eles investigaram o impacto de parâmetros como potência do laser, velocidade de varredura e distância entre o substrato e o foco. A criação de LIG em papel envolve duas etapas de irradiação: a primeira com o feixe desfocado, convertendo a celulose em carvão; a segunda com o feixe focado, transformando o carvão em LIG. Seis amostras de papel de filtro de 9,6 mm² e 290 µm de espessura foram tratadas com retardante de chamas para evitar a volatilização dos blocos de construção da celulose. Potências entre 600 e 800 mW foram usadas com sucesso sem danificar o substrato, enquanto 1,1 W causou danos significativos. Todas as amostras mostraram boa integridade morfológica e poucas falhas aparentes, mantendo a estrutura fibrosa.⁵⁶

Em seu trabalho, Yongjiu *et al.* (2020), apresentaram um novo processo de padronização para grafeno dopado com nitrogênio. A gravação a laser com CO₂ em condições ambientais produziu eletrodos de grafeno poroso a partir de lignina, conforme demonstrado na **Figura 6**. O grafeno dopado com nitrogênio (N-LSG) resultante mostrou-se condutivo e hierárquico, exibindo alta atividade eletroquímica devido à sua alta condutividade e abundantes sítios ativos. Os eletrodos de N-LSG foram revestidos com um compósito de MXene/Azul da Prússia (Ti₃C₂Tx/PB) para detecção sensível de analitos. Estes eletrodos, funcionalizados com enzimas catalíticas, exibiram atividade eletroquímica aprimorada para detecção de glicose, lactato e álcool, com desempenho comparável a biossensores baseados em carbono.⁵⁷

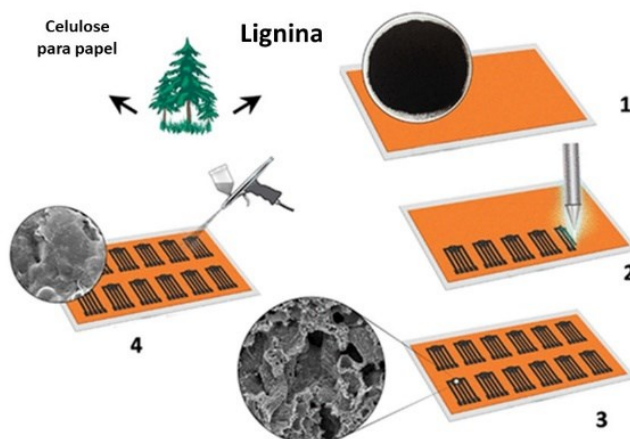


Figura 6. Esquema de obtenção de sensores produzidos com de grafeno induzido por laser
Adaptado de Yongjiu et al. (2020)⁵⁹

Grafeno flash

Nos últimos anos, a síntese de grafeno de alta qualidade teve destaque, exemplificada pelo surgimento do grafeno *flash*, um método promissor para produção em grande escala e baixo custo.¹⁴

Relatado pela primeira vez em 2020 pelo *Tour Research Group*, este método utiliza o aquecimento por Flash Joule (FJH) e possibilita transformar qualquer fonte de carbono em grafeno *flash* (FG). Foram utilizados precursores sólidos de carbono, como carvão, coque de petróleo, *biochar*, entre outros. A técnica envolve uma alta descarga elétrica em um material de carbono amorfo entre dois eletrodos dentro de um tubo de cerâmica, atingindo temperaturas acima de 2700 °C em menos de 100 ms, convertendo o precursor em FG turboestrático. Essa técnica não requer solventes nem gases reativos e produz grafeno com poucos defeitos, sendo um dos melhores sintetizados até hoje.⁵⁸

A produção contínua de FG de biomassa enfrenta desafios devido à ausência de dispositivos integrados e à alta pegada de carbono. Zhu *et al.* (2024) desenvolveram um sistema automático integrado com alocação de energia orientada, reduzindo a pegada de carbono,

onde um controlador lógico programável permitiu a coordenação dos componentes modulares do FJH, viabilizando a produção contínua de FG. A técnica envolveu a liberação de voláteis pirolíticos usando lignina como substrato e a reação FJH para otimizar a estrutura do FG. Segundo os autores, este sistema integrado mostrou tem potencial para ampliar o uso do FG em várias aplicações.⁵⁹

A FG demonstra ser uma técnica emergente com grande potencial. Apesar de ainda estar em evolução e refinamento, os resultados já obtidos são promissores e despertaram uma significativa expectativa para seus futuros desenvolvimento.

CONCLUSÃO

O uso de biomassa pode reduzir o custo e o impacto ambiental da produção de grafeno. Pesquisadores preferem metodologias *top-down* em vez de *bottom-up* (CVD e plasma). A esfoliação química é eficiente e o processo de crescimento de carbono produz grafeno de alta qualidade. No entanto, métodos de crescimento são menos atrativos devido aos altos custos. O grafeno induzido por laser usa precursores ricos em carbono para criar padrões condutores, mas sua escalabilidade é um desafio. A técnica de grafeno *flash* converte precursores de carbono em grafeno de poucas camadas via aquecimento Joule, ideal para grandes quantidades. Embora o grafeno de biomassa lignocelulósica não seja de qualidade superior, em comparação aos métodos que utilizam o grafite natural, este permite produção em larga escala de derivados de grafeno.

REFERÊNCIAS

1. Chen, J. H.; Jang, C.; Xiao, S.; Ishigami, M.; Fuhrer, M. S. *Nature Nanotech* **2008**, v. 3, p. 206.
2. Boehm, H. P.; Setton, R.; Stumpp, E. *Carbon* **1986**, v. 24, n. 2, p. 241-245.
3. Geim, A.; Novoselov, K. *Nature Mater* (2007). doi:10.1038/nmat1849.

4. ISO/TS 8000413:2017. Genebra: *ISO*, **2017**.
5. Clifford, C. A.; Martins Ferreira, E. H.; Fujimoto, T. et al. *Nat Rev Phys* (2021) v. 3, p. 233-235. doi:10.1038/s42254-021-00278-6.
6. Wyss, K. M.; De Kleine, R. D.; Couvreur, R. L. et al. *Commun Eng* (2022). doi:10.1038/s44172-022-00006-7.
7. Bhuyan, M. S. A.; Uddin, M. N.; Islam, M. M.; Bipasha, F. A.; Hossain, S. S. *Int Nano Lett* **2016**. v. 6, p. 65-83.
8. Farid, M. A. A.; Andou, Y. *Journal of Cleaner Production* **2022**. v. 380, parte 2.
9. Al-Ahmed, A.; Inamuddin. Graphene from Natural Sources. CRC Press. (2022). doi:10.1201/9781003169741.
10. Abd Elkodous, M.; Hamad, H. A.; Abdel Maksound, M. I. A.; Ali, G. A. M.; El Abboubi, M.; Bedir, A. G. et al. *Nanotechnol* (2022). doi:10.1515/ntrev-2022-0129..
11. Goswami, S.; Banerjee, P.; Datta, S.; Mukhopadhyay, A.; Das, P. *Process Saf Environ. Protect* (2017). doi:10.1016/j.psep.2017.01.003.
12. Shams, S. S.; Zhang, R.; Zhu, J. *Materials Science-Poland*, **2015**, v. 33, n. 3, p. 566-578.
13. Choi, W.; Lahiri, I.; Seelaboyina, R.; Kang, Y. S. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* (2010). doi:10.1080/10408430903505036.
14. Gutiérrez-Cruz, A.; Ruiz-Hernández, A. R.; Vega-Clemente, J. F. et al. *J Mater Sci* (2022). doi:10.1007/s10853-022-07514-z.
15. Trikkaliotis, D. G.; Christoforidis, A. K.; Mitropoulos, A. C.; Kyzas, G. Z. *ChemEngineering* (2021). doi:10.3390/chemengineering5030064.
16. Wang, X. Y.; Narita, A.; Müllen, K. *Nat Rev Chem* (2018). doi:10.1038/s41570-017-0100.
17. Novoselov, K. S.; Geim, A.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* (2004). doi:10.1126/science.1102896.

18. Shams, S. S.; Zhang, L. S.; Hu, R.; Zhang, R.; Zhu, J. *Mater. Lett.* (2015). doi:10.1016/j.matlet.2015.09.022.
19. Parvez, K.; Yang, S.; Feng, X.; Mullen, K. *Synth Met* (2015). doi:10.1016/j.synthmet.2015.07.014.
20. Liu, N.; Luo, F.; Wu, H.; Liu, Y.; Zhang, C.; Chen, J. *Adv Funct Mater* (2008). doi:10.1002/adfm.200700797.
21. Berger, C.; Song, Z.; Li, T.; Li, X.; Ogbazghi, A. Y.; Feng, R.; Dai, Z.; Marchenkov, A. N.; Conrad, E. H.; First, P. N.; De Heer, W. A. *J Phys Chem B* (2004). doi:10.1021/jp040650f.
22. Reina, A.; Jia, X.; Ho, J.; Nezich, D.; Son, H.; Bulovic, V.; Dresselhaus, M. S.; Kong, J. *Nano Lett* (2009). doi:10.1021/nl801827v.
23. Lin, J.; Peng, Z.; Liu, Y.; Ruiz-Zepeda, F.; Ye, R.; Samuel, E. L. G.; Yacaman, M. J.; Yakobson, B. I.; Tour, J. M. *Nat Commun* (2014). doi:10.1038/ncomms6714.
24. Qian, M.; Zhou, Y. S.; Gao, Y.; Park, J. B.; Feng, T.; Huang, S. M.; Sun, Z.; Jiang, L.; Lu, Y. F. *Appl Phys. Lett.* (2011). doi:10.1063/1.3584021.
25. LUONG, D. X. et al. Gram-scale bottom-up flash graphene synthesis. *Nature*, v. 577, p. 647-651, 2020. doi:10.1038/s41586-020-1938-0.
26. Gutiérrez-Cruz, A.; Ruiz-Hernández, A. R.; Vega-Clemente, J. F. et al. *J Mater Sci* (2022). doi:10.1007/s10853-022-07514-z.
27. Xie, X.; Goodell, B. *ACS Symp. Ser.* (2014). doi:10.1021/bk-2014-1158.ch008.
28. Farid, M. A. A.; Andou, Y. *Journal of Cleaner Production*, **2022**, v. 380, p. 135090.
29. Widiatmoko, P.; Sukmana, I. F.; Nurdin, I.; Prakoso, T.; Devianto, H. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* (2019). doi:10.1088/1757-899X/543/1/012032.
30. Debbarma, J.; Naik, M. J. P.; Saha, M. *Carbon Nanostruct.* (2019). doi:10.1080/1536383X.2019.1601086.
31. Tursi, A. *Biofuel Res. J.* (2019). doi:10.18331/BRJ2019.6.2.3.
32. Kusuma, H. et al. *Bioresources* (2018). doi:10.15376/biores.13.3.4832-4840.

33. Delhaes, P.; *Carbon Science and Technology: From Energy to Materials*, 1st ed. John Wiley & Sons, 2012.
34. Fujisawa, K.; Lei, Y.; De Tomas, C.; Suarez-Martinez, I.; Zhou, C.; Lin, Y. C.; Subramanian, S.; Elías, A. L.; Fujishige, M.; Takeuchi, K.; Robinson, J. A.; Marks, N. A.; Endo, M. *Carbon N. Y.* (2019). doi:10.1016/j.carbon.2018.10.032.
35. Chen, F.; Yang, J.; Bai, T.; Long, B.; Zhou, X. *J. Electroanal. Chem.* (2016). doi:10.1016/j.jelechem.2016.02.03.
36. Tang, P. D.; Du, Q. S.; Li, D. P.; Dai, J.; Li, Y. M.; Du, F. L.; Long, S. Y.; Xie, N. Z.; Wang, Q. Y.; Huang, R. B. *Nanomaterials* (2018). doi:10.3390/nano8080565.
37. Viculis, L. M.; Mack, J. J.; Kaner, R. B. *Science* **2003**, v. 299, p. 1361.
38. Hernandez, Y. et al. *Nat Nanotechnol* (2008). doi:10.1038/nnano.2008.215.
39. Park, W. K.; Yoon, Y.; Song, Y. H.; Choi, S. Y.; Kim, S.; Do, Y.; Lee, J.; Park, H.; Yoon, D. H.; Yang, W. S. *Sci. Rep.* (2017). doi:10.1038/s41598-017-16649-y.
40. Raji, M.; Zari, N.; Bouhfid, R. *Amsterdam: Elsevier* (2019). doi:10.1016/B978-0-12-814548-7.00001-5.
41. Seekeaw, Y.; Arayawut, O.; Timsorn, K.; Wongchoosuk, C. *Amsterdam: Elsevier* (2019). doi:10.1016/B978-0-12-813248-7.00009-2.
42. Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *J Am Chem Soc.* (1958). doi:10.1021/ja01539a017.
43. Seitzhanova, M. A.; Mansurov, Z. A.; Yeleuov, M.; Roviello, V.; Di Capua, R. *Eurasian Chem. J.* (2019). doi:10.18321/ectj825.
44. Li, J.; Yan, Q.; Zhang, X.; Zhang, J.; Cai, Z. *Polymers* (2019). doi:10.3390/polym11040623.
45. Phasuksom, K.; Prissanaroon-Ouajai, W.; Sirivat, A. *RSC Adv.* (2020). doi:10.1039/d0ra00158a.
46. Lähde, A.; Haluska, O.; Alatalo, S.-M.; Sippula, O.; Mesceriakovas, A.; Lappalainen, R.; Nissinen, T.; Riikonen, J.; Lehto, V. P. *Nano Express* (2020). doi:10.1088/2632-959x/ab82e5.

47. Miao, C. *Dissertação de Mestrado* - University of California, Los Angeles, EUA, 2020.
48. Saeed, M.; Alshammari, Y.; Majeed, S. A.; Al-Nasrallah, E. *Molecules* (2020). doi:10.3390/molecules25173856.
49. Arifin, N. F. T.; Yusof, N.; Ismail, A. F.; Jaafar, J.; Aziz, F.; Wan Salleh, W. N. *Malaysian J. Fundam. Appl. Sci.* (2020). doi:10.11113/mjfas.v16n3.1491.
50. Safian, M. T.; Haron, U. S.; Mohamad Ibrahim, M. N. *Bioresources* **2020**, v. 15, p. 9756–9785.
51. Mamat, R. H.; Hamzah, F.; Hashim, A.; Abdullah, S.; Alrokayan, S. A. H.; Khan, H. A.; Safiay, M.; Jafar, S. M.; Asli, A.; Khusaimi, Z.; Rusop, M. *Influence of volume variety of waste cooking palm oil as carbon source on graphene growth through double thermal chemical vapor deposition, IEEE Int. Conf. Semicond. Electron*, Kaula Lumpur, Malásia, 2018.
52. Yan, Q.; Zhang, X.; Li, J. et al. *J Mater Sci* (2018). doi:10.1007/s10853-018-2172-0.
53. Yan, Q. et al. *J Nanopart Res.* (2018). doi:10.1007/s11051-018-4317-0.
54. Ye, R.; James, D. K.; Tour, J. M. *Adv Mater* (2019). doi:10.1002/adma.201803621.
55. Lin, J.; Peng, Z.; Liu, Y.; Ruiz-Zepeda, F.; Ye, R.; Samuel, E. L. G.; Yacaman, M. J.; Yakobson, B. I.; Tour, J. M. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers. *Nat Commun* (2014). doi:10.1038/ncomms6714.
56. Kulyk, B.; Silva, B. F. R.; Carvalho, A. F.; Silvestre, S.; Fernandes, A. J. S.; Martins, R.; Fortunato, E.; Costa, F. M. *ACS Appl Mater Interfaces* (2021). doi:10.1021/acsami.0c20270.
57. Lei, Y.; Alshareef, A. H.; Zhao, W.; Inal, S. *ACS Applied Nano Materials* (2020). doi:10.1021/acsanm.9b01795.
58. Luong, D. X. et al. *Nature* (2020). doi:10.1038/s41586-020-1938-0.
59. Zhu, X., Lin, L., Pang, M. et al. *Nat Commun* (2024). doi.org/10.1038/s41467-024-47603-y.