

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Investigação sobre materiais híbridos obtidos a partir de
óxido de grafeno com incorporação de sílica ou de grupos
contendo fósforo**

Mariana Arpini Vieira

Tese de doutorado em Química

**Vitória
2018**

Mariana Arpini Vieira

Investigação sobre materiais híbridos obtidos a partir de óxido de grafeno com incorporação de sílica ou de grupos contendo fósforo

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Química.

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa:

Síntese e caracterização de materiais

Orientador: Prof. Dr. Jair C. C. Freitas

**VITÓRIA
2018**

Investigação sobre materiais híbridos obtidos a partir de óxido de grafeno com incorporação de sílica ou de grupos contendo fósforo

Mariana Arpini Vieira

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutora em Química.

Aprovada em 18/12/2018 por:

Prof. Dr. Francisco Guilherme Emmerich
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Klinger Marcos Barbosa Alves
Faculdade do Centro-Leste (UCL)

Prof^a. Dra. Arilza de Oliveira Porto
Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Dr. Valdemar Lacerda Jr.
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Cleocir José Dalmaschio
Universidade Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, dezembro de 2018

A Deus. E à minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, acima de tudo, por todo o amor, cuidado e providência.

A Maria Santíssima, por abrir as portas no meu caminho e interceder sempre a seu Filho para que nunca faltasse o “vinho” necessário em cada situação da minha vida.

Ao meu esposo, Lucas, pelo apoio, cuidado, suporte, companheirismo e amor em todos os momentos.

Aos meus pais, Paulo e Míriam, e à minha irmã, Maria Paula, família fonte de tanto amor, de alegria e suporte.

Aos meus avós, Helvécia, Ana e Eubertino, pelas orações e carinho.

À família do coração, amigos incomparáveis e indispensáveis. Juliane, Marcelo, Fátima, Francisco, Maria Clara, Benício, Tia Marta, Mateus e Carol.

Aos amigos do Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC), Tainara, Gustavo, William, Thierry, Daniel, Heliane, Mayara, Jessielem e Diego.

Aos amigos do Laboratório de Plasma Térmico (LPT), professor Alfredo, Isabela, Messias, Edney, Rafael Pires, Gabriel e Rafinha.

Ao professor, e amigo, Miguel, por toda ajuda, apoio e contribuição neste trabalho e ao longo de todos os anos de pesquisa no LMC.

Em especial ao professor Jair, por sua orientação neste trabalho e por todo o aprendizado concedido nos últimos anos.

Ao LPT pela ajuda na realização das análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP) pela ajuda na realização das análises de espectroscopia de ressonância magnética nuclear e infravermelho.

Ao Departamento de Engenharia Ambiental pela ajuda na realização de medidas de fluorescência de raios X.

À banca examinadora, pela contribuição e apoio científicos e disponibilidade para avaliação deste trabalho.

À Universidade Federal do Espírito Santo, ao Centro de Ciências Exatas e ao Programa de Pós-Graduação em Química.

À FAPES, pela bolsa de doutorado, à CAPES, CNPq e Petrobras pelo fomento dos projetos de pesquisa.

" Nem tudo está perdido como parece... sabe, coisas extraordinárias só acontecem a pessoas extraordinárias, vai ver é um sinal que você tem um destino extraordinário, algum destino maior do que você pode ter imaginado."

(A viagem do Peregrino da Alvorada – As crônicas de Nárnia – C. S. Lewis)

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Mapa de categorias da ciência em que o grafeno foi estudo em publicações. (Gerado pela ferramenta de análise de resultados do Web of Science para a a pesquisa “graphene”, desde o ano de 2004 até os dias atuais). 18
- Figura 2**- Representação dos orbitais atômicos (p_z) e moleculares (sp_2) dos átomos de carbono no grafeno.22
- Figura 3** - Representação das várias formas em que o grafeno constitui outros alótropos de carbono (Fonte: Geim e Novoselov⁸).23
- Figura 4** - Representação esquemática das estratégias top-down e bottom-up.....26
- Figura 5** - Representação esquemática de métodos para a produção de grafeno. (a) Crescimento epitaxial de grafeno sobre um substrato de SiC. (b) Deposição Química de vapor de grafeno sobre uma folha de cobre. (Adaptado de Lipomi e Zaretski⁴⁶).27
- Figura 6** - Representação esquemática do processo de exfoliação micromecânica do grafite pelo método da fita adesiva aplicado pelo grupo de Manchester. (a) A fita adesiva é pressionada contra um floco de grafite, de modo que as poucas camadas superiores de grafeno fiquem presas à fita (b). (c) A fita com as camadas do material é pressionada contra uma superfície de escolha. (d) Ao descolar, a camada inferior é deixada no substrato. (Adaptado de Novoselov e Castro Neto⁵⁰)29
- Figura 7** - Representação esquemática do processo de exfoliação em fase líquida do grafite na ausência (acima, à direita) e na presença (abaixo, à direita) de surfactantes (Adaptado de Ciesielski e Samorì).⁵⁶30
- Figura 8** - Representação esquemática da produção do óxido de grafeno reduzido. (Adaptado de: Fakhri et al.⁷⁴).32
- Figura 9** - Modelos estruturais de Thiele⁸⁴ (à esquerda) e Nakajima et al. (à direita). (Fonte: Dimiev e Siegfried⁵⁸).37
- Figura 10** - Modelo estrutural proposto por Hofmann et al. (Adaptado de Hofmann et al.⁸⁷).38
- Figura 11** - Modelo estrutural do OG proposto por Ruess⁸⁸. (Adaptado de Dimiev e Siegfried⁵⁸)39
- Figura 12** - Versão simplificada do modelo estrutural de Lerf-Klinowski (Fonte: Dimiev e Siegfried⁵⁸)40
- Figura 13** - Modelo estrutural de Dékany em sua versão completa representando o esqueleto da estrutura do OGo (à direita) e sua versão simplificada (à esquerda). (Fontes: Dimiev e Siegfried e Dékany et al.^{58,91})41
- Figura 14** - Modelo estrutural do OG proposto por Rourke et al. (Fonte Vieira, M.A.³¹)42

Figura 15 - Representação esquemática da conversão do grafite em OGo com micrografias correspondentes a cada fase. As linhas pretas sólidas representam camadas de grafeno; linhas pretas pontilhadas representam camadas isoladas de OGo; linhas azuis representam as espécies intercalantes H_2SO_4/HSO_4^- ; linhas roxas representam a mistura dos intercalantes H_2SO_4/HSO_4^- com a forma reduzida do agente oxidante. (Adaptado de Dimiev et al. ¹⁰⁴).....	45
Figura 16 - Mudança das intensidades relativas dos picos associados a funções oxigenadas nos espectros de RMN de ^{13}C dos OGs em função do tempo de moagem a que o grafite precursor foi submetido (Fonte: Vieira et al. ¹¹)	46
Figura 17 - Representação esquemática do mecanismo de formação dos sulfatos cíclicos na estrutura do PGO, antes da exposição à água. (Fonte: Tour et al. ¹⁰⁷).....	48
Figura 18 - Representação esquemática do mecanismo de formação de álcoois terciários na estrutura do OGo, após exposição à água. (Fonte: Tour et al. ¹⁰⁷)	48
Figura 19 - Mecanismos propostos para outras transformações causadas pela reação do PGO com água. (Fonte: Tour et al. ¹⁰⁷).....	49
Figura 20 - Possíveis mecanismos envolvidos da etapa II de oxidação dos métodos de Hummers, propostos por Park et al. (Adaptado de Park et al. ¹⁰⁸)	51
Figura 21 - Representação esquemática das possíveis funcionalizações covalentes do OGo por meio de ligações diretas com suas funções oxigenadas (Adaptado de Georgakilas et al. ¹¹⁵).	54
Figura 22 - Diagrama esquemático da síntese do compósito de óxido de grafeno reduzido com DOPO (Fonte: Liao et al. ¹³³).	57
Figura 23 - Diagrama esquemático da síntese do óxido de grafeno reduzido dopado com fósforo para atuação em sensores de NH_3 (Fonte: Niu et al. ¹³⁴).	58
Figura 24 - Diagrama esquemático da síntese do óxido de grafeno funcionalizado com fosfato, utilizado como catalisador da reação de Biginelli (Fonte: Achary et al. ¹³⁵). ..	58
Figura 25 - Difractogramas de raios X de (a) grafite, (b) OG, (c) nanopartículas de sílica e (d) compósito OG-SiO ₂ apresentados por Singh et. al em seu trabalho sobre as propriedades lubrificantes de compósito de óxido de grafeno e sílica (Fonte: Singh et al. ¹⁴¹)	59
Figura 26 - Imagens de MEV dos híbridos de OG-SiO ₂ sintetizados por Ramezanzadeh e colaboradores (Adaptado de Ramezanzadeh et al. ²⁸).....	60
Figura 27 - Difractogramas de DRX e espectros de FT-IR do híbrido de OG-SiO ₂ sintetizado por Yan et al. (Adaptado de Yan et al. ¹³⁹).....	61
Figura 28 - Difractogramas de raios X do híbrido de OG-SiO ₂ OGM30Si e do óxido precursor (OGM30) (Fonte: Vieira, M. A. ³¹).....	62
Figura 29 - Organograma representativo dos processos realizados para a produção de todas as amostras de OG e OGr sintetizadas.	67

Figura 30 - (a) Suspensão coloidal formada ao fim da síntese do híbrido de OG-SiO ₂ pelo método 1 (amostra OGBT91_Si_m1); (b) OGBT91_Si_m1 após secagem e temperatura ambiente (sólido marrom)	68
Figura 31 - (a) Suspensão coloidal formada ao fim da síntese do híbrido de OG-SiO ₂ pelo método 2 (amostra OGBT91_Si_m2); (b) OGBT91_Si_m2 após secagem a temperatura ambiente (sólido preto).	69
Figura 32 - Espectros de pó observados em função das simetrias cúbica (a), cilíndrica (b) e rômica (c) do tensor de anisotropia do deslocamento químico (Fonte: adaptado de Oliveira et al. ¹⁵⁰).	72
Figura 33 - Efeito experimental da rotação em torno do ângulo mágico sobre o espectro de RMN de ¹³ C de materiais poliméricos em pó (Fonte: Gil e Geraldés ¹⁴⁹).	72
Figura 34 - Efeito experimental da MAS sobre o espectro de RMN de ³¹ P do óxido de trifetilfosfina sólido (Adaptado de: Gil, V.M.S. e Geraldés, C.F.G.C. ¹⁴⁹)	73
Figura 35 - Diagrama esquemático das diferentes entidades que podem ser formadas na policondensação de grupos fosfatos.	75
Figura 36 - Diagrama esquemático das diferentes entidades que podem ser formadas na policondensação de grupos silicatos.	76
Figura 37 - Difratoograma de raios X da amostra OGBH (C24) após tratamento térmico a 80 °C durante 24 h (protocolo C).....	79
Figura 38 - Difratoogramas de raios X da amostra OGBH após tratamentos térmicos variando temperatura e período de tratamento, segundo protocolos descritos na Tabela 1.....	81
Figura 39 - Curva de TG da amostra OGBH. As linhas pontilhadas indicam as temperaturas de tratamento térmico aplicadas às alíquotas da amostra.	82
Figura 40 - Espectros de RMN de ¹³ C no estado sólido das amostras de óxido de grafite D24 e E24 tratadas termicamente a 100 e 150 °C, respectivamente, durante 24h	84
Figura 41 - Imagens de MEV das amostras de OG-P: OGBT91, OGBT11 e OGBT12	87
Figura 42 - Imagens de MEV das amostras de OGr-P tratadas a 150 °C: OGBT91_150, OGBT11_150 e OGBT12_150.	88
Figura 43 - Difratoogramas de raios X das amostras OGBT91, OGBT11 e OGBT12 como preparadas e após os processos de redução a 100 e 150 °C, dando origem às amostras correlatas com sufixo 100 e 150, respectivamente.....	90
Figura 44 - Espectros de RMN de ¹³ C das amostras OGBT91, OGBT11 e OGBT12 como preparadas e após os processos de redução a 100 e 150 °C, dando origem às amostras correlatas com sufixo 100 e 150, respectivamente.....	92

Figura 45 - Espectros de RMN de ^{31}P das amostras OGBT91, OGBT11 e OGBT12 como preparadas e após os processos de redução a 100 e 150 °C, dando origem às amostras correlatas com sufixo 100 e 150, respectivamente.	93
Figura 46 - Propostas das possíveis formas em que os grupos contendo fósforo interagem com as matrizes de OG e OGr.....	95
Figura 47 - Difractogramas de raios X dos híbridos de OG-SiO ₂ (OGBT91_Si_m1 e OGBT91_Si_m2) e seu óxido precursor (OGBT91).....	97
Figura 48 - Imagens de MEV do híbrido de OG-SiO ₂ OGBT91_Si_m1 e de seu precursor OGBT91.....	98
Figura 49 - Imagem de MEV dos híbridos de OG-SiO ₂ OGBT91_Si_m1 e OGBT91_Si_m2.....	99
Figura 50 - Espectros de infravermelho do óxido de grafite (OGBT91) e das amostras híbridas de OG-SiO ₂ (amostras OGBT91_Si_m1 e OGBT91_Si_m2).....	100
Figura 51 - Curvas de TG dos híbridos de OG-SiO ₂ (OGBT91_Si_m1 e OGBT91_Si_m2) e seu óxido precursor (OGBT91).....	101
Figura 52 - Curvas de DTG dos híbridos de OG-SiO ₂ (OGBT91_Si_m1 e OGBT91_Si_m2) e seu óxido precursor (OGBT91).....	102
Figura 53 - Espectros de RMN de ^{13}C dos híbridos de OG-SiO ₂ (OGBT91_Si_m1 e OGBT91_Si_m2) e seu óxido precursor (OGBT91).....	104
Figura 54 - Espectros de RMN de ^{29}Si dos híbridos de OG-SiO ₂ (OGBT91_Si_m1 e OGBT91_Si_m2) e seu óxido precursor (OGBT91).....	105
Figura 55 - Etapas da hidrólise e condensação de tetraalcoxisilanos em processos sol-gel (Adaptado de Pandey e Mishra ¹⁷⁹).....	106
Figura 56 - Representação esquemática das possíveis maneiras em que a sílica interage com o OG.....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação dos reagentes utilizados neste trabalho.....	64
Tabela 2 - Descrição dos protocolos de tratamento térmico submetidos à amostra OGBH, e nomes das amostras após cada tratamento	66
Tabela 3 - Teor de P e S (% em massa) obtidos através de FRX para os híbridos de OG-P e OGr-P sintetizados.	86
Tabela 4 - Razão A/B calculada para cada OG e deslocamento químico do pico relativo a átomos de C presentes em ligações do tipo C=C aromáticas de cada OG.....	91

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APTES – Aminopropiltriétoxisilano

CIG – Composto intercalado de grafite

CVD – Deposição química de vapor (“*Chemical Vapor Deposition*”)

DMF – N,N-dimetilformamida

DOPO – 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfofenantreno

DRX – Difração de raios X

DTG – Termogravimetria derivada

EFL – Exfoliação em fase líquida

FT-IR - Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier (“*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*”)

FID – Decaimento livre de indução (“*Free Induction Decay*”)

HMB - Hexametilbenzeno

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada (“*International Union of Pure and Applied Chemistry*”)

MAS – Rotação em torno do ângulo mágico (“*magic angle spinning*”)

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NMP – N-metilpirrolidona

OD – Fragmentos oxidados (“*oxidized debris*”)

OG – Óxido de grafite

OG_o – Óxido de grafeno

OG_r – Óxido de grafeno reduzido

PGO – Óxido de grafite puro (“*Pristine grafite oxide*”)

RF – Rádio frequência

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

TEOS – Tetraetil ortosilicato

TG – Termogravimetria

TMS - Tetrametilsilano

LISTA DE SÍMBOLOS

θ – Ângulo de incidência dos raios X

d_{hkl} – Distância interplanar para conjunto de planos hkl (índices de Miller)

L_c – Tamanho médio de cristalito na direção perpendicular aos planos grafeno

d_1 – Tempo de repetição

RESUMO

A redução do óxido de grafeno (OGo), que pode ser obtida pela combinação de tratamentos térmicos e químicos, leva à produção de um material conhecido como óxido de grafeno reduzido (OGr). Esse material apresenta boa condutividade elétrica e, apesar da presença de defeitos estruturais, pode representar uma alternativa viável e de baixo custo ao grafeno puro em diversas aplicações. No presente trabalho, foram sintetizadas amostras de óxido de grafite (OG) pelos métodos de Hummers e Tour, utilizando como precursor um grafite reciclado de baterias íon-Li, e também variando o teor final de fósforo e enxofre em sua composição por meio da modificação da proporção H_2SO_4/H_3PO_4 utilizada na síntese do OGo pelo método de Tour. Os OGs produzidos por ambos os métodos foram submetidos a tratamento térmico sob atmosfera ambiente e em diferentes temperaturas (80, 100 e 150 ° C). Os produtos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), termogravimetria, ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C e ^{31}P no estado sólido e fluorescência de raios X (FRX). Os resultados de ^{13}C RMN mostram que o tratamento dos materiais a temperaturas mais elevadas provoca o desaparecimento progressivo dos picos associados aos grupos funcionais oxigenados. Para as amostras sintetizadas pelo método de Tour, os resultados de RMN de ^{31}P indicam que o fósforo está presente nas amostras de OGr na forma de grupos fosfonatos (com ligações P-C), ácidos polifosfóricos (presentes em cadeias formadas pela condensação de grupos fosfatos) e ácido ortofosfórico. Por meio da modificação da proporção H_2SO_4/H_3PO_4 e após o tratamento térmico das amostras a 150 °C foi possível sintetizar amostras de OGr contendo aproximadamente 5% (m/m) de P e 2% (m/m) de S, como confirmado pelos resultados de FRX.

Também foram apresentados dois métodos de síntese de um material híbrido de OG-SiO₂, utilizando no procedimento de síntese a suspensão do OG, eliminando a etapa de secagem do OG para sua aplicação no preparo do material híbrido. Os resultados de espectroscopia de RMN de ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido, de MEV, DRX e FT-IR, demonstraram que os métodos propostos permitiram a síntese de híbridos com diferentes teores de sílica (~22 e 46% m/m). Além disso os resultados de DRX, RMN de ^{29}Si , FT-IR e DTG indicaram a presença de sílica nanoestruturada ou amorfa e sugeriram a interação das partículas de sílica com o óxido de grafite por meio de ligações de hidrogênio entre os grupos silanóis (SiOH) e os grupos oxigenados do óxido, como hidroxilas e carbonilas, e por meio de ligações Si-O-C formadas a partir da reação dos ácidos carboxílicos do OG com os grupos SiOH.

Palavras-chave: Grafite, grafite reciclado, óxido de grafite, materiais híbridos, fósforo, sílica

ABSTRACT

The reduction of graphene oxide (GO), which can be accomplished by the combination of thermal and chemical treatments, leads to the production of a material known as reduced graphene oxide (rGO); this material exhibits good electrical conductivity and, despite the presence of structural defects and chemical heterogeneity, can represent a viable and low-cost alternative to pure graphene in several applications. In the present work GO was produced by both Hummers and Tour methods from an Li-ion battery recycled graphite powder, varying the final content of phosphorus and sulfur by modifying the proportion of the reactants ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$). After centrifugation the materials were dried and concomitantly lead to thermal reduction under ambient atmosphere and at different temperatures (80, 100 and 150 °C). The products were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry, solid-state ^{13}C and ^{31}P nuclear magnetic resonance (NMR) and X-ray fluorescence. ^{13}C NMR results show that the treatment of the materials at higher temperatures causes the progressive disappearance of the peaks associated with the oxygenated functional groups, leading to an NMR spectrum dominated by a large resonance peak associated with sp^2 hybridized carbon atoms. ^{31}P NMR results indicate that phosphorus is present in rGO samples in the form of phosphonate groups (with P-C bonds), polyphosphoric acids (present in chains formed by the condensation of phosphate groups) and orthophosphoric acid. Furthermore, it was possible to synthesize rGO samples containing approximately 5% (m/m) of P and 2% (m/m) of S, as stated by XRF analysis. A method of synthesizing a GO-SiO₂ hybrid material was also proposed, using the GO suspension in the synthesis procedure, eliminating the drying step of the GO for its application in the preparation of the hybrid material. Results of solid-state ^{29}Si and ^{13}C NMR, SEM, XRD and FT-IR showed that the proposed method allowed the synthesis of hybrids with different silica contents (~ 22 and 46% m/m). In addition, the results of XRD, ^{29}Si NMR, FT-IR and TG/DTG indicated the presence of nanostructured or amorphous silica and suggested the interaction of the silica particles with the GO matrix by hydrogen bonds between the silanol groups and the oxygenated functionalities of GO, and by Si-O-C bonds formed from the reaction of the carboxylic acids of the GO with the silanol groups.

Keywords: Graphite, recycled graphite, graphite oxide, hybrid materials, phosphorus, silica.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO DA LITERATURA	22
2.1 Grafeno	22
2.1.1 Definição	22
2.1.2 Propriedades do grafeno	23
2.1.3 Métodos de produção do grafeno	25
2.2 Óxido de Grafeno/grafite	34
2.2.1 História e métodos de produção	34
2.2.2 Modelos estruturais	36
2.2.3 Mecanismos de formação do OGo	44
2.2.4 Funcionalização do OGo	52
2.3 Materiais híbridos com óxido de grafeno	56
2.3.1 Materiais híbridos de OGo-fósforo	56
2.3.2 Materiais híbridos de OGo-SiO ₂	59
3. OBJETIVOS	63
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	64
4.1. Reagentes	64
4.2. Preparação das amostras	64
4.2.1. Precursor	64
4.2.2. Preparação do óxido de grafite através do método de Hummers	65
4.2.3. Preparação do óxido de grafite através do método de Tour	65
4.2.4. Preparação de amostras de óxido de grafite reduzido	65
4.2.5. Preparação do híbrido de OG-SiO ₂	67
4.3. Caracterização	70
4.3.1. Difração de raios X (DRX)	70
4.3.2. Termogravimetria (TG)	70
4.3.3. Ressonância magnética nuclear de ¹³ C, ³¹ P e ²⁹ Si no estado sólido	71
4.3.4. Fluorescência de raios X	77
4.3.5. Espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR)	77
4.3.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	77
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
5.1 Estudo do tratamento de amostras de óxido de grafite a diferentes	

temperaturas e períodos de tratamento variados	78
5.2 Características dos híbridos de OG e OGr contendo fósforo.....	85
5.3 Características dos híbridos de OG-SiO ₂	96
6. CONCLUSÕES	108
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

1. INTRODUÇÃO

O carbono é um dos elementos mais versáteis da natureza e um dos constituintes primários da formação de toda matéria orgânica. Sua capacidade de se ligar a si mesmo de variadas maneiras é o que o faz tão versátil, dando origem a uma série de materiais, dentre eles estruturas chamadas alótropos.¹ Alguns desses materiais têm chamado atenção da comunidade científica nas últimas décadas devido a características únicas, como seu tamanho (na escala nanométrica) e forma (ou dimensionalidade), as quais afetam diretamente suas propriedades químicas e físicas. Dentre essas nanoestruturas de carbono, o grafeno se destaca por apresentar um conjunto de propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e eletrônicas excepcionais, já reportadas em diversos estudos.²⁻⁶

Por muito tempo a existência de materiais bidimensionais cristalinos foi considerada improvável. Contudo, em 2004, um grupo da Universidade de Manchester liderado por Geim e Novoselov (laureados com o Nobel de Física de 2010) alcançou o inédito feito de isolar uma única folha de grafeno através da microexfoliação mecânica de um floco de grafite, representando um estudo divisor de águas para a comunidade científica.⁷ Desde então, tal descoberta experimental tem possibilitado um número muito grande de estudos nas mais diversas áreas da ciência desde a química, passando pela biotecnologia e ciência de alimentos, até telecomunicações, e gerando grande interesse em uma miríade de aplicações para o grafeno (Figura 1).^{5,8}

Através da intensa pesquisa por métodos alternativos para a produção de grafeno, as técnicas desenvolvidas foram classificadas entre “*top-down*” e “*bottom-up*”.⁹ A primeira envolve a separação das camadas empilhadas do grafite para produzir folhas de grafeno individuais ou em conjuntos de poucas folhas empilhadas, enquanto que os métodos *bottom-up* envolvem sintetizar grafeno partindo moléculas orgânicas simples, como metano e etanol. Inclusa na abordagem *top-down*, a rota de oxidação do grafite para obtenção de óxido de grafeno (OGO) é amplamente utilizada devido aos baixos custos envolvidos, além da possibilidade de utilizar diferentes grafites precursores, diferentes rotas de oxidação e permitir a avaliação de diferentes condições e processos de redução, o que aumenta a variedade de materiais à base de grafeno obtidos.¹⁰⁻¹²

Dentre os métodos de produção de óxido de grafeno mais comumente aplicados até

os dias de hoje estão os chamados métodos de Hummers modificados, que se baseiam no método proposto pela primeira vez por Hummers e Offeman em 1958, em que o grafite é disperso numa mistura de ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sódio e permanganato de potássio. Originalmente, as quantidades de cada reagente eram muito altas, e ao longo do tempo novas técnicas surgiram, sendo chamadas de métodos de Hummers modificados Estes não só modificam a estequiometria da reação, mas também a temperatura e parâmetros de tempo.¹³⁻¹⁶

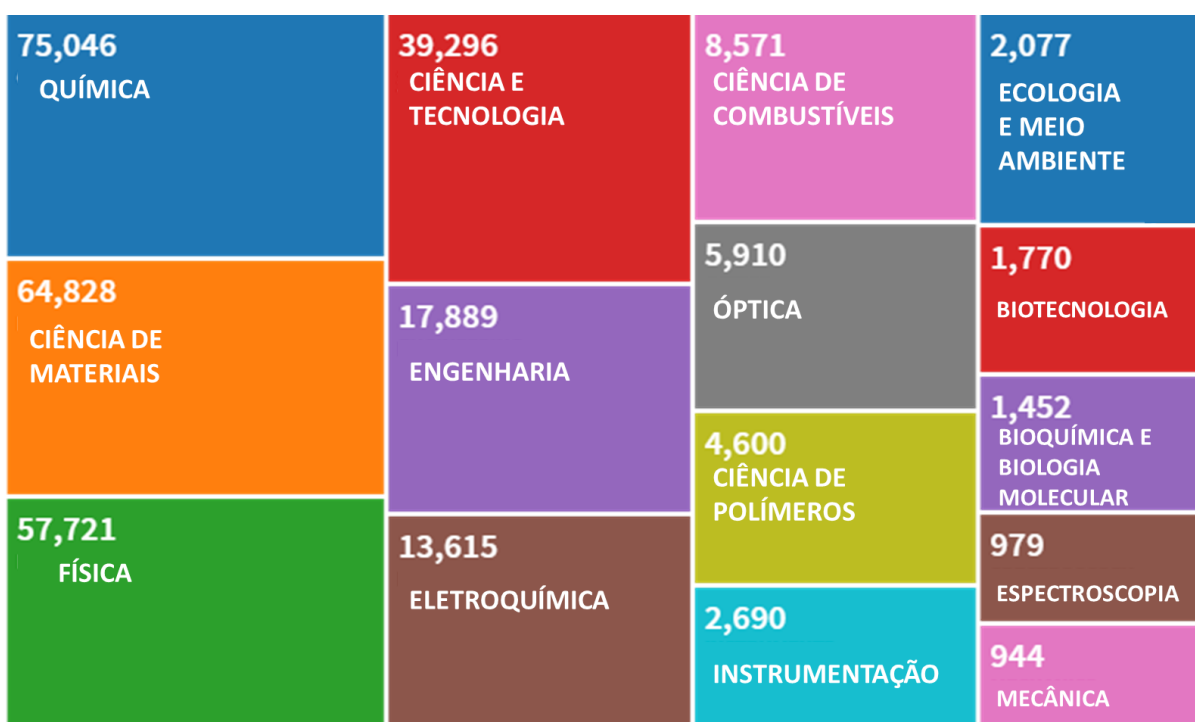


Figura 1 - Mapa de categorias da ciência em que o grafeno foi estudado em publicações. (Gerado pela ferramenta de análise de resultados do Web of Science para a pesquisa “graphene”, desde o ano de 2004 até os dias atuais).

Em 2010, Tour e colaboradores¹⁶ desenvolveram um novo método de oxidação do grafite que, comparado ao de Hummers¹⁷, exclui o uso de NaNO_3 e utiliza uma mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (na razão molar 9:1). Os resultados obtidos evidenciaram maior eficiência no processo de oxidação, além de extinguir a produção de NO_2 , um gás tóxico. A literatura demonstra que o método de Tour pode resultar em um OGo com elevado grau de oxidação com razões atômicas C/O maiores que aquelas atingidas pelo método de Hummers.^{11,13,16} À luz dessas informações, se confirmada a presença de fósforo nos OGos provenientes do método de Tour, um novo aspecto desse método de síntese pode ser abordado. Alguns estudos mostram que a presença de grupos que contenham fósforo em materiais como grafeno e carvões ativados pode melhorar

propriedades eletroquímicas desses materiais, podendo torná-los úteis para aplicação como anodos de alta performance em baterias, por exemplo.^{18,19} Dessa forma, este trabalho apresenta o estudo sobre síntese de óxidos de grafite pelo método de Tour, utilizando diferentes quantidades de H_3PO_4 , a fim de obter amostras de OGo com diferentes teores de fósforo.

Alguns estudos evidenciaram notável correlação entre as características estruturais do grafite precursor e as propriedades (incluindo-se estrutura, composição química e outras) dos OGs produzidos, mostrando que precursores com características estruturais distintas forneciam OGs com propriedades químicas e estruturais também distintas. Por exemplo, Botas e colaboradores²⁰ relataram que grafites com menores tamanhos de cristalito levaram à formação de um OG com folhas menores e maior proporção de ácidos carboxílicos e hidroxilas localizados nas bordas dos planos; por sua vez, os OGs obtidos a partir de grafites com maior tamanho de cristalito mostraram predominância de grupos epóxidos e folhas de maiores dimensões. Tran e colaboradores²¹ também investigaram a influência do tamanho de partícula e de cristalito do grafite precursor sobre a síntese de OG a partir de três grafites naturais distintos. Estudos de Chowdhury e colaboradores²² investigaram o papel desempenhado pelo grafite precursor na síntese de OG e sugeriram que grafites com maiores tamanhos de cristalito ao longo da direção c (perpendicular aos planos basais) são mais oxidados nos planos basais, com formação de grupos epóxidos e hidroxilas. Em trabalho anterior¹⁰, foi possível constatar que grafites com menores tamanhos médios de partícula e tamanhos médios de cristalito (incluindo um grafite reciclado de baterias íon-Li) foram aqueles que levaram à obtenção de produtos com estrutura homogeneamente oxidada e com alto teor de funções oxigenadas.

O uso de baterias íon-Li em diversos tipos de dispositivos levou à necessidade de reciclagem e reutilização de seus componentes constituintes. Essa necessidade é economicamente impulsionada pelos preços dos metais aplicados, que são significativos devido aos elevados teores de níquel e cobalto. Por outro lado, a reciclagem de baterias também é incentivada, principalmente devido aos riscos para a saúde humana ou para o meio ambiente, que são derivados de componentes perigosos da bateria, como os metais de transição. Na literatura encontram-se diversos trabalhos sobre a reciclagem dessas baterias, abordando principalmente a recuperação dos metais que as constituem²³⁻²⁶ mas também, em menor evidência, a

recuperação do grafite que também constitui parte desses dispositivos.^{10,27} A reciclagem do grafite de baterias permite a obtenção de um grafite com elevado grau de pureza e cristalinidade¹⁰, podendo ser utilizado na produção de novos materiais com potencial aplicabilidade tecnológica, tornando-se uma boa destinação a esse tipo de resíduo. Nesse sentido, no presente trabalho é apresentada a reciclagem do grafite de baterias íon-Li para posterior aplicação na síntese de óxido de grafeno.

Além da produção do grafeno propriamente dito, o óxido de grafeno também tem sido estudado e aplicado na produção de materiais híbridos preparados através da incorporação de espécies inorgânicas e/ou orgânicas, através de ligações cruzadas, interações covalentes ou não covalentes, apresentando uma gama de possíveis aplicações, nos mais variados campos da ciência. Os principais aspectos abordados para o preparo desses materiais híbridos dizem respeito à modificação das funções químicas da superfície do OGo. Grupos epóxidos, carbonilas e hidroxilas, presentes na superfície do OGo, por exemplo, são de particular interesse uma vez que o teor dessas funções (e conseqüente grau de oxidação) é intimamente relacionado com o caráter hidrofílico do material e seu potencial para funcionalização. Esses grupos funcionais atuam como bons sítios para nucleação e crescimento de materiais inorgânicos, como óxido de zinco (ZnO), sílica (SiO₂) e óxido de titânio (TiO₂).²⁸

Na literatura encontram-se diversos trabalhos que abordam a produção de materiais híbridos e compósitos com sílica suportada em diferentes matrizes e para variadas aplicações.²⁹⁻³² Da mesma forma, materiais híbridos de óxido de grafeno com sílica também tem sido amplamente estudados para aplicações desde a remoção de metais pesados em água, para aperfeiçoamento de propriedades mecânicas de materiais, até aplicações biomédicas.³³⁻³⁵ Além disso, já foram reportadas diferentes metodologias para a produção desses materiais, utilizando diferentes materiais precursores e condições reacionais.³⁶⁻³⁸

Em trabalho anterior³⁹, em que foi sintetizado um híbrido de OGo-SiO₂ por meio da reação do óxido de grafite obtido a partir do grafite moído por 30 minutos com um silicato orgânico (TEOS), os resultados de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ²⁹Si e ¹³C no estado sólido, juntamente com os resultados de difração de raios X (DRX) e termogravimetria (TG), evidenciaram que houve a formação de sílica nanoestruturada ou amorfa, contendo átomos de silício ligados a

hidroxilas (grupos silanois) na superfície do óxido de grafite e sugeriram a interação das partículas de sílica com o óxido de grafite via ligações de hidrogênio entre os grupos silicatos e hidroxilas e carbonilas do óxido. Contudo, o método de síntese do material híbrido com sílica outrora aplicado mostrou-se oneroso e não-reprodutível. Dessa forma, o presente trabalho apresentará uma nova abordagem, mais simples e eficaz, para a síntese de um híbrido de OGo-SiO₂ e um estudo das possíveis interações entre a sílica e a matriz carbonosa.

Dada a importância do estudo de materiais à base de grafeno e dos variados aspectos que podem ser abordados para sua produção (métodos de síntese, composição química e estrutural, aplicações, etc.), a segunda seção deste trabalho traz uma revisão minuciosa da literatura, abordando fundamentos sobre o grafeno e alguns métodos de sua produção já aplicados até os dias atuais. Sendo o pivô dos estudos que serão aqui apresentados, o óxido de grafeno/grafite também terá sua descrição apresentada, desde sua descoberta, passando pelos métodos que já foram aplicados para sua produção, modelos propostos para sua estrutura, além dos aspectos que se conhecem nos dias atuais acerca do seu mecanismo de formação e tipos de funcionalização para a produção de compósitos e materiais híbridos. Logo após serão apresentadas breves revisões sobre os materiais híbridos de OGo contendo fósforo e sílica, seguidas da apresentação dos objetivos deste trabalho.

Na quarta seção é apresentada em detalhes toda a metodologia utilizada neste trabalho, desde a síntese dos óxidos de grafite pelos métodos de Hummers e Tour, estudo do tratamento térmico dessas amostras e produção dos materiais híbridos com sílica. Os resultados de todos esses estudos são apresentados logo após, na quinta seção.

Por fim, na sexta seção, são apresentadas as conclusões do trabalho.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Grafeno

2.1.1 Definição

O grafeno é um alótropo do carbono com estrutura 2D em que átomos de carbono estão ligados entre si através de ligações sp^2 , sendo dispostos em estrutura hexagonal, como um favo de mel.¹³ Nessa estrutura, os orbitais atômicos s , p_x e p_y de cada átomo de carbono hibridizam e formam ligações σ no plano, responsáveis pela alta estabilidade mecânica e flexibilidade do material. Além disso, a sobreposição dos orbitais atômicos p_z restantes forma uma banda de orbitais moleculares π preenchidos (ligação π), e uma banda de orbitais π^* vazios, chamada de banda de condução (Figura 2). Esse fenômeno leva a uma grande deslocalização dos elétrons nos planos basais, sendo responsável pela condutividade elétrica e térmica do grafeno.⁵

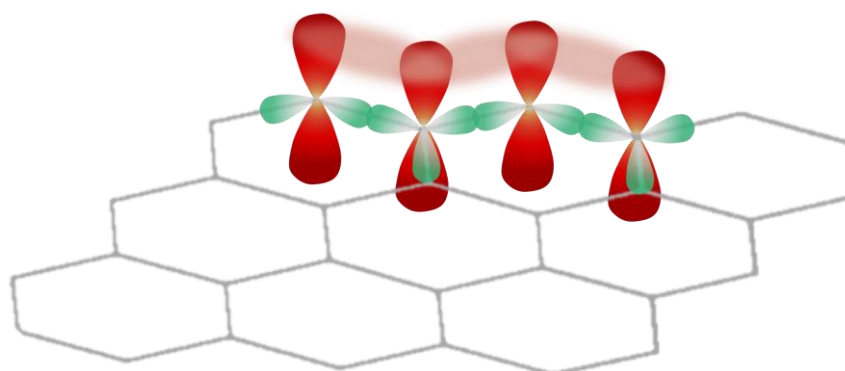


Figura 2- Representação dos orbitais atômicos (p_z) e moleculares (sp^2) dos átomos de carbono no grafeno.

Em outros materiais gráfiticos o grafeno atua como unidade básica de construção podendo, por exemplo, ser envolto para formar fulerenos (0D), enrolado para formar nanotubos (1D) ou empilhado, formando o grafite (3D) (Figura 3).⁸

Em 1994, a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) definiu oficialmente o grafeno na literatura química como:

...o termo grafeno deve, portanto, ser utilizado para designar a camada individual de carbono em compostos de intercalação de grafite. O uso do termo "camada de grafeno" é também considerado para a terminologia geral dos carbonos.⁴⁰

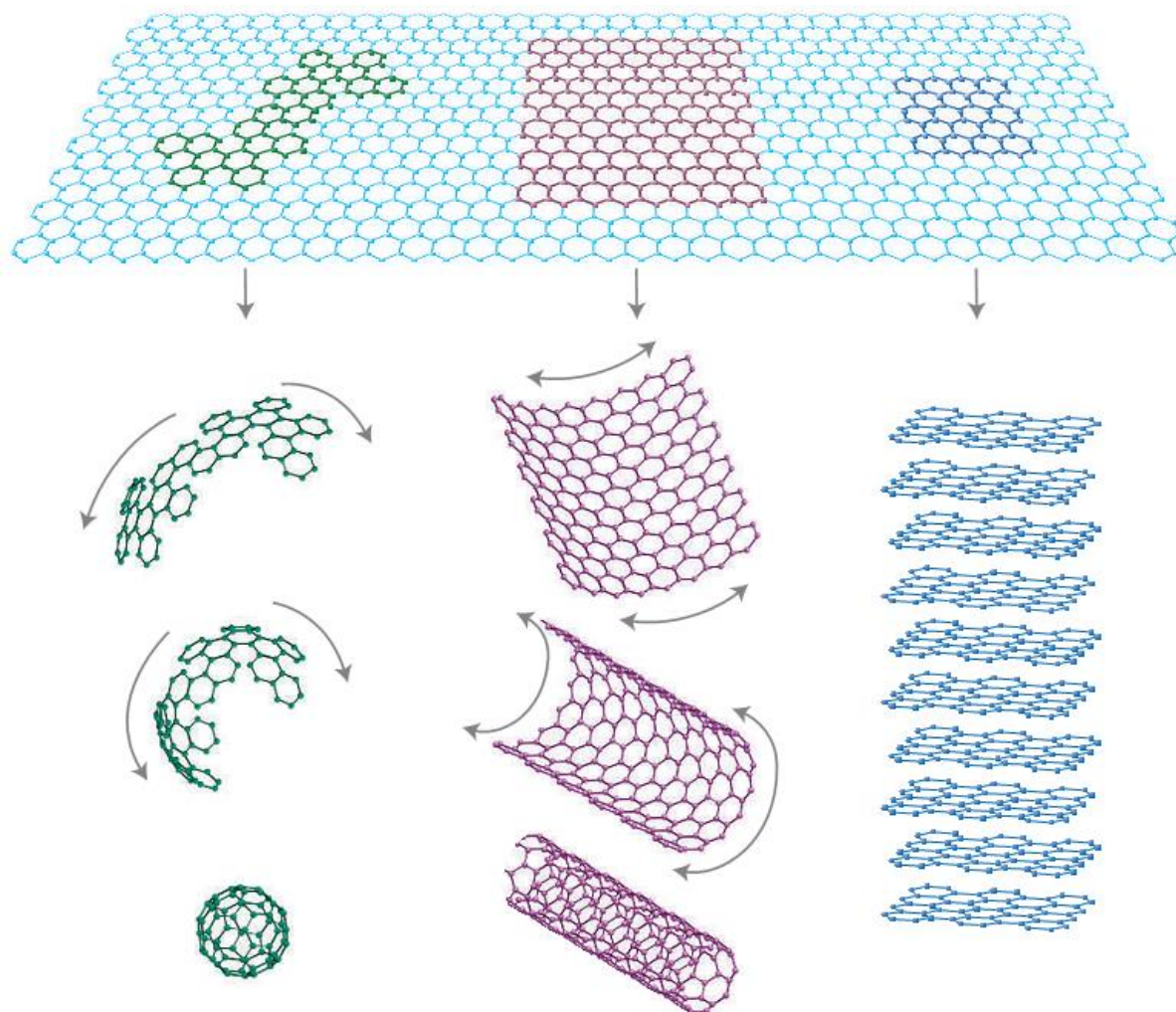


Figura 3 - Representação das várias formas em que o grafeno constitui outros alótropos de carbono (Fonte: Geim e Novoselov⁸).

2.1.2 Propriedades do grafeno

O interesse na pesquisa sobre grafeno surgiu a partir das propriedades excepcionais por ele exibidas. Como visto brevemente na Seção 1, essas propriedades o tornam um material fascinante com um enorme potencial para aplicações em diferentes áreas da ciência e indústria. É importante ressaltar que a maioria das propriedades já relatadas na literatura são em relação a uma monocamada de grafeno, livre de defeitos. A maioria dos métodos já reportados para a produção de grafeno (que serão discutidos mais detalhadamente na Seção 2.1.3) são incapazes de produzir um grafeno puro com todas essas propriedades. Nesta seção serão brevemente discutidas algumas dessas excelentes propriedades.

Propriedades eletrônicas

As propriedades eletrônicas do grafeno são muito dependentes do número de camadas presente no material analisado. As propriedades mostradas por amostras com camada única, bicamada ou tricamada diferem bastante entre si.⁴¹ A monocamada de grafeno apresenta condutividade elétrica de $0,96 \times 10^6 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, valor um pouco maior que a condutividade do cobre que é de $0,60 \times 10^6 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, sendo, portanto, um excelente condutor.⁴²

Em 2005, um trabalho de Novoselov et al. sobre o grafeno, mostrou a potencial aplicação desse material em transistores devido à possibilidade da existência de dois diferentes portadores de carga no grafeno.⁴³ No grafeno, o movimento tanto dos elétrons quanto dos “buracos” (partículas conceituais de carga positiva que equivalem à ausência de elétrons na estrutura de bandas de energia) podem gerar correntes elétricas no material. Porém, a mobilidade de elétrons e buracos pode ser afetada pela existência de centros espalhadores de cargas. O entendimento dos mecanismos de espalhamento de cargas no transporte elétrico do grafeno é fundamental para uma melhor otimização e eficiência dos dispositivos eletrônicos baseados nesse material. Mais tarde em 2013, um trabalho sobre propriedades eletrônicas do grafeno totalmente desenvolvido no Brasil⁴⁴, fez uma contribuição importante ao tema da mobilidade de cargas no grafeno ao identificar a ação simultânea de dois tipos de centros espalhadores de cargas, os de longo alcance e os de curto alcance (confirmando a suposição do trabalho de Novoselov et. Al de 2005).⁴³

Propriedades mecânicas

Materiais carbonosos são conhecidos por exibirem naturalmente excelentes propriedades mecânicas. O diamante, por exemplo, é o material natural mais duro conhecido, enquanto os nanotubos de carbono são conhecidos por terem a maior resistência à tração.⁴¹ O grafeno não é diferente em relação às suas propriedades mecânicas. Hone et al. ⁴⁵ mostraram que o grafeno é o material mais resistente conhecido, com uma resistência à tração de 130 GPa. Eles também mostraram que o grafeno monocamada tem uma resistência à fratura de mais de 200 vezes a do aço.⁴⁵

Propriedades ópticas

As propriedades ópticas dos materiais surgem a partir da interação elétron-fóton nos mesmos, e por essa razão estão diretamente relacionadas com suas propriedades

eletrônicas.⁴⁶ No caso do grafeno, suas propriedades eletrônicas não convencionais lhe conferem propriedades ópticas especiais. O grafeno é praticamente transparente no intervalo de comprimento de onda que compreende desde a luz visível ao infravermelho próximo, absorvendo apenas 2,3% da intensidade da luz branca.^{41,47}

Propriedades térmicas

O grafeno é, de fato, não somente um excelente condutor de eletricidade, mas também excelente condutor térmico. A condutividade térmica do grafeno em temperatura ambiente pode atingir $5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (para comparação, a do cobre é $400 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Cientistas do Instituto Max Planck de Investigação de Polímeros (MPI-P), na Alemanha, e da Universidade Nacional de Singapura, atestaram que a condutividade térmica do grafeno varia com a dimensão da amostra.⁴⁸ O físico francês Joseph Fourier investigou a leis da propagação de calor em sólidos, segundo as quais, a condutividade térmica é uma propriedade intrínseca do material, e é normalmente independente de dimensão ou forma.⁴⁹ Para o grafeno (e outros materiais bidimensionais), esse não é o caso, como os cientistas do MPI-P constataram com experiências e simulações computacionais, descobrindo que a condutividade térmica do grafeno aumenta logarithmicamente em função da dimensão da monocamada. Quanto maior a dimensão da amostra, maior a condutividade térmica.⁴⁸

Propriedades químicas

Considerando uma estrutura livre de defeitos, a química do grafeno é similar à dos nanotubos de carbono de parede única, apesar de que o fato de não apresentar curvatura torna o grafeno menos reativo frente a reações químicas e mais propenso a estabelecer interações π - π e de van der Waals.⁵⁰ Para tornar a superfície do grafeno mais reativa, são geralmente introduzidos defeitos ou grupos funcionais de superfície.⁵¹ Por exemplo, a inserção de heteroátomos como B e N e a introdução de grupos funcionais, tais como carboxila, carbonila e grupos amina pode modificar as propriedades de superfície e as propriedades eletrônicas do grafeno.⁵²

2.1.3 Métodos de produção do grafeno

Até a descoberta experimental do grupo de Manchester⁷, as tentativas de isolar o grafeno se concentravam na exfoliação química do grafite através da intercalação de variados tipos de moléculas entre os planos grafeno. Entretanto, isso resultava em

novos materiais 3D (denominados compostos de grafite intercalado), apesar de que em alguns casos a inserção de grandes moléculas entre os planos proporcionava uma separação considerável dos mesmos, resultando em compostos considerados como folhas isoladas de grafeno “embutidas” em uma matriz 3D.^{1,8}

Como resultado das propriedades excepcionais do grafeno, já foram feitos diversos esforços para possibilitar o desenvolvimento de métodos eficientes que consigam promover sua produção em larga escala. Dentre os vários métodos de produção de grafeno já reportados, a maioria pode ser classificada nas categorias “*top-down*” e “*bottom-up*” (Figura 4).³³

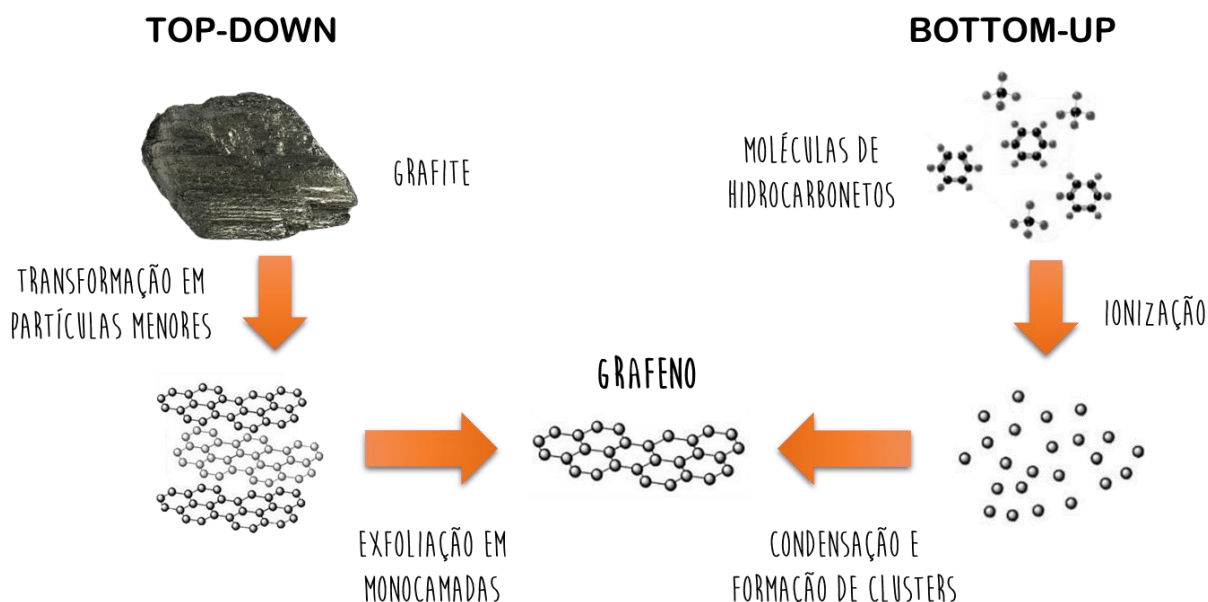


Figura 4 - Representação esquemática das estratégias top-down e bottom-up.

Cada método de produção atribui ao material final diferentes características (dimensão, qualidade estrutural...) e apresentam também diferentes relações de custo/benefício. Isto posto, a escolha do método de produção de grafeno dependerá da aplicação que será dada ao mesmo. Os métodos de deposição química de vapor e crescimento epitaxial, por exemplo, são ideais para a fabricação de eletrodos flexíveis e transparentes para aplicação na indústria eletrônica. Contudo, para a produção de tintas condutivas, supercapacitores e sensores esses mesmos métodos podem não ser apropriados. Por outro lado, um método químico, através da produção e redução do óxido de grafeno, amplamente citado na literatura, apresenta bom rendimento e possibilidade de produção em escala. Entretanto, a qualidade e pureza

do material produzido é relativamente menor. Ora, alguns processos de exfoliação em fase líquida podem apresentar baixo rendimento, contudo também podem levar à produção de grafeno de alta qualidade.⁵³

Estratégias bottom-up

As estratégias *bottom-up* (“de baixo para cima”, em tradução literal) são definidas como métodos que partem de moléculas menores, utilizando-as como bloco de construção para um material formado por moléculas maiores. A maior vantagem desses métodos é o controle atômico preciso da formação do material, o que resulta em grafeno de alta qualidade.⁵³ Assim, métodos que incluem a utilização de gases carbonosos (hidrocarbonetos, por exemplo), como a deposição química de vapor (CVD – do inglês “*chemical vapor deposition*”) ou a sublimação de um metal de uma matriz contendo carbono, como o crescimento epitaxial sobre carbeto de silício (Figura 5), são considerados estratégias *bottom-up*.^{9,33}

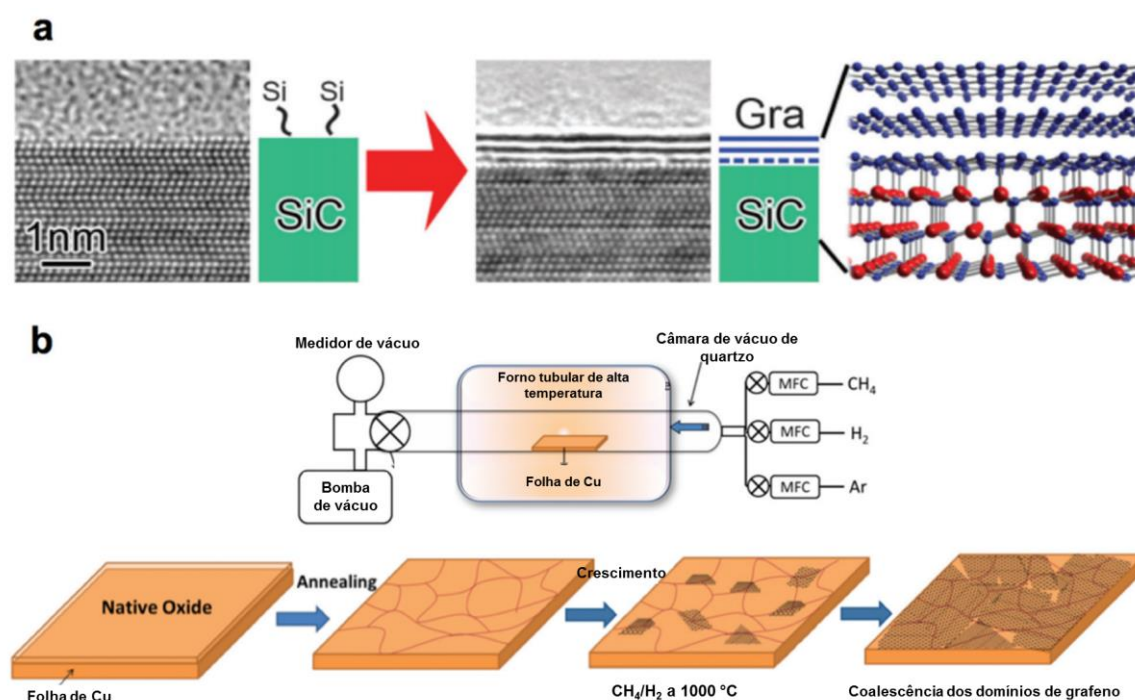


Figura 5 - Representação esquemática de métodos para a produção de grafeno. (a) Crescimento epitaxial de grafeno sobre um substrato de SiC. (b) Deposição Química de vapor de grafeno sobre uma folha de cobre. (Adaptado de Lipomi e Zaretski⁵⁴).

A CVD é um dos métodos mais utilizados para a produção de uma monocamada de grafeno com alta qualidade estrutural e para o uso em diferentes dispositivos.

Entretanto, esse método tem custo elevado e é conduzido em altas temperaturas.^{4,53} Nesta técnica a produção de grafeno se dá pela decomposição de um hidrocarboneto gasoso (por exemplo, o metano) sobre um metal a alta temperatura, como o níquel ou o cobre.⁵⁵ Existem diferentes tipos de métodos de CVD disponíveis, tais como CVD iniciado por plasma, CVD térmico, CVD iniciado por *laser* e muitos outros.^{4,53} O mecanismo exato da formação do grafeno depende do substrato de crescimento, mas tipicamente inicia com a nucleação de átomos de carbono no metal após a decomposição dos hidrocarbonetos. Além de hidrocarbonetos gasosos como metano, etileno ou acetileno, também já foram utilizados precursores líquidos, como hexano ou pentano, e até mesmo alimentos, insetos e resíduos.^{4,53} A transferência do grafeno produzido para um substrato de interesse pode ser difícil devido à inércia química do grafeno, podendo causar defeitos e rugas no material.⁵⁵

Uma outra abordagem de preparação de amostras de grafeno é feita por métodos de crescimento epitaxial. Dentre os mais utilizados, o mais comum é aquele em que o grafeno pode ser obtido utilizando um substrato de carbeto de silício.^{39,55,56} Este método permite o crescimento de grafeno em grandes regiões do substrato, abrindo possibilidades de fabricação de milhares de dispositivos em um único chip além da integração de diferentes tipos de componentes (transistores, capacitores, resistores, etc.), representando grande interesse para a indústria eletrônica.^{56,57} Nessa técnica, o aquecimento a altas temperaturas leva à sublimação do silício do substrato e os átomos de carbono restantes se arranjam para formar uma folha de grafeno (Figura 5).⁵⁶

Estratégias top-down

As estratégias *top-down* (“de cima para baixo”, em tradução literal) podem ser definidas como aquelas que partem de um material bruto para atingir resultados em menor escala. Analogamente, seria como utilizar o tronco de uma árvore para fazer uma escultura. São feitas modificações na estrutura do tronco, detalhes são adicionados, mas ao fim do processo ainda haverá detalhes que remetem à estrutura original.⁹ Dessa forma, técnicas que partem da modificação direta do grafite podem ser consideradas *top-down*. Nessas técnicas eventualmente será causada a separação das camadas do precursor resultando em folhas isoladas (ou conjuntos de poucas camadas) de grafeno. Dessa forma, a exfoliação mecânica, exfoliação em fase

líquida e síntese química são consideradas estratégias *top-down*.^{9,33}

A técnica de exfoliação micromecânica utilizada pelos ganhadores do Nobel 2010 é um dos métodos mais simples de obtenção do grafeno. Nesta técnica o grafite é exfoliado repetidamente com uso de uma fita adesiva e em seguida deposita-se o material sobre um substrato (Figura 6).^{1,7,53} O número de camadas exfoliadas pode então ser avaliado com métodos diferentes; usando um microscópio óptico simples, espectroscopia Raman, microscopia de força atômica e/ou microscopia de tunelamento. Esse método de preparação produz cristais da mais alta qualidade, mas não é reproduzível em larga escala, pois a obtenção de folhas isoladas de grafeno é ao acaso, sendo utilizado principalmente para fins de pesquisa.^{53,57}

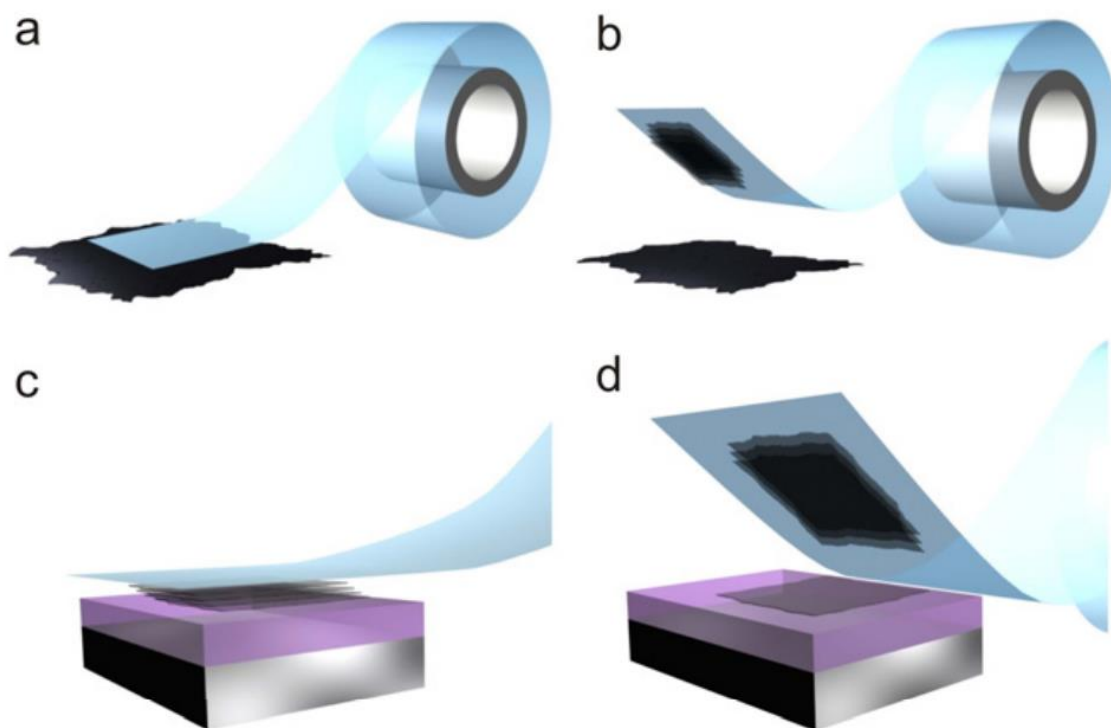


Figura 6 - Representação esquemática do processo de exfoliação micromecânica do grafite pelo método da fita adesiva aplicado pelo grupo de Manchester. (a) A fita adesiva é pressionada contra um flocos de grafite, de modo que as poucas camadas superiores de grafeno fiquem presas à fita (b). (c) A fita com as camadas do material é pressionada contra uma superfície de escolha. (d) Ao descolar, a camada inferior é deixada no substrato. (Adaptado de Novoselov e Castro Neto⁵⁸)

A exfoliação em fase líquida (EFL) pode ser usada para exfoliar o grafite em diferentes meios líquidos por meio de ultrassom ou forças de cisalhamento e obter folhas isoladas de grafeno ou agregados com poucas camadas (Figura 7). O grafite mantem-

se “unido” por forças de van der Waals, portanto, o primeiro passo para uma exfoliação bem sucedida do grafeno é superar essas forças. Wang et al.⁵⁹ estimaram que a energia superficial do grafeno é de $46,7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Portanto, o meio líquido adequado deve ter energia superficial similar para minimizar a tensão superficial entre o solvente e as camadas de grafeno.⁶⁰ Alguns dos solventes que foram usados com sucesso para exfoliar e estabilizar o grafeno incluem a N-metilpirrolidona (NMP) e N,N-dimetilformamida (DMF).^{59,61,62} O desafio geral para todos os processos de EFL, seja em surfactantes, polímeros, solventes ou sistemas estabilizados com líquidos iônicos é que é muito difícil controlar os tamanhos das folhas de grafeno produzidas.⁴¹ Já foi demonstrado que a concentração de grafeno pode ser aumentada com o aumento no tempo de processamento.⁶³ Contudo, quanto mais tempo a que o grafeno estiver exposto a forças de cisalhamento ou cavitação, maior será o número de defeitos e menor será o tamanho médio de suas folhas.^{41,63}

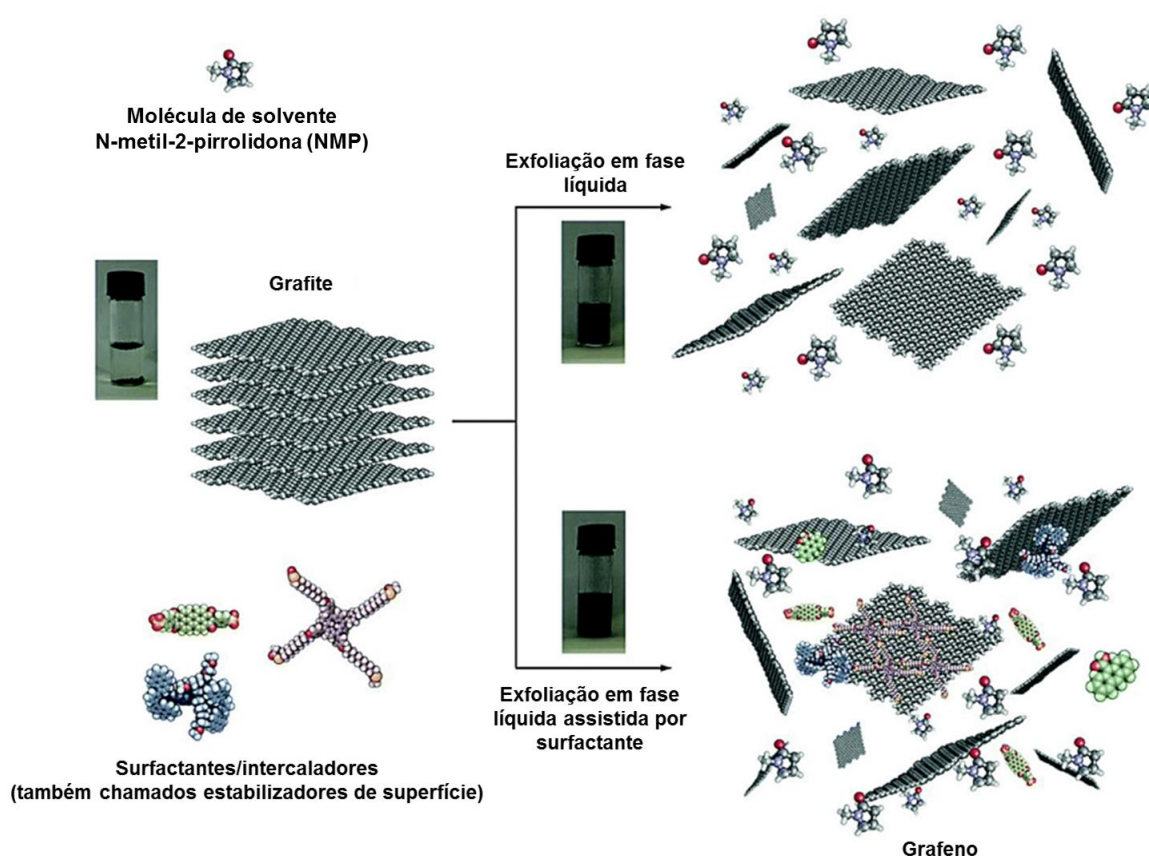


Figura 7 - Representação esquemática do processo de exfoliação em fase líquida do grafite na ausência (acima, à direita) e na presença (abaixo, à direita) de surfactantes (Adaptado de Ciesielski e Samori).⁶⁴

Atualmente, o método *top-down* mais utilizado para a produção de grafeno em

quantidades maiores é o método químico, que se dá através da redução do óxido de grafeno.⁵ Contudo, antes de discutir a obtenção de grafeno pelo método químico faz-se necessário distinguir o óxido de grafeno (OGO) do óxido de grafite (OG). Quimicamente, OGo e OG são, senão idênticos, semelhantes. Contudo, suas estruturas diferem, pois o primeiro é constituído por monocamadas de espessura atômica ou pilhas de poucas camadas, enquanto que o OG é formado pelo empilhamento organizado de várias dessas camadas, formando uma estrutura tridimensional.^{13,65} Na verdade, o OGo existe apenas em solução, onde é completamente exfoliado em camadas isoladas, ou se for depositado cuidadosamente sobre um substrato.⁶⁶ Portanto, a partir daqui, vamos nos referir ao OG apenas quando se tratar de uma amostra seca.

O método químico é realizado a partir da síntese do OGo com concomitante exfoliação e redução do mesmo. A oxidação do grafite pode ser feita por meio de alguns tipos de oxidantes, dentre os quais já foram relatados ácido nítrico, permanganato de potássio e ácido sulfúrico concentrado, o que será discutido mais detalhadamente na próxima seção. Em 2006, o grupo de Ruoff foi o primeiro a demonstrar um processo desse tipo para a produção de uma única camada de grafeno, chamada também de óxido de grafeno reduzido (OGr).⁶⁷

Após a reação de oxidação, o OGo formado pode ser exfoliado com a aplicação de energia mecânica, pois a hidrofobicidade desse material permite que a água se intercale facilmente entre as folhas e as disperse individualmente.^{5,6,33} Dessa forma, após a exfoliação, aplica-se um tratamento de redução química (Figura 8) para remoção das funções oxigenadas presentes nas folhas de OGo. Esta é uma abordagem muito comum que explora a dispersibilidade e propriedades químicas do OGo, enquanto o material final se assemelha em certo grau ao grafeno, com recuperação da maior parte das ligações sp^2 e aromaticidade nos planos basais.^{68,69} A redução do OGo pode ser realizada através de vários métodos como redução química com hidrazina^{68,70,71}, plasma de hidrogênio^{72,73}, laser⁷⁴, irradiação com raios gamma⁷⁵, e tratamento térmico.⁷⁶⁻⁷⁸

Diferentes métodos de redução levam à produção de amostras de OGr com diferentes graus de redução podendo, portanto, conter algumas funções oxigenadas remanescentes, afetando diretamente as propriedades e a performance do material

dependendo da área em que vai ser aplicado. Alguns métodos, como redução com hidrazina e tratamento térmico, também podem ser aplicados em conjunto para obtenção de amostras de OGr com mínimo teor de funções oxigenadas e com máxima restauração da aromaticidade, e consequente condutividade – características mais próximas à do grafeno.^{16,69,79} Entretanto, abordagens mais simples e menos onerosas para a produção de OGr tem se tornado alvo de pesquisadores para aplicações em que não há grande necessidade de propriedades tão próximas à do grafeno. Uma dessas abordagens é a redução térmica em baixa temperatura (90 a 300 °C) de filmes de OGo, que podem ser utilizados para posterior aplicação em sensores de gases, por exemplo.^{77,80,81}

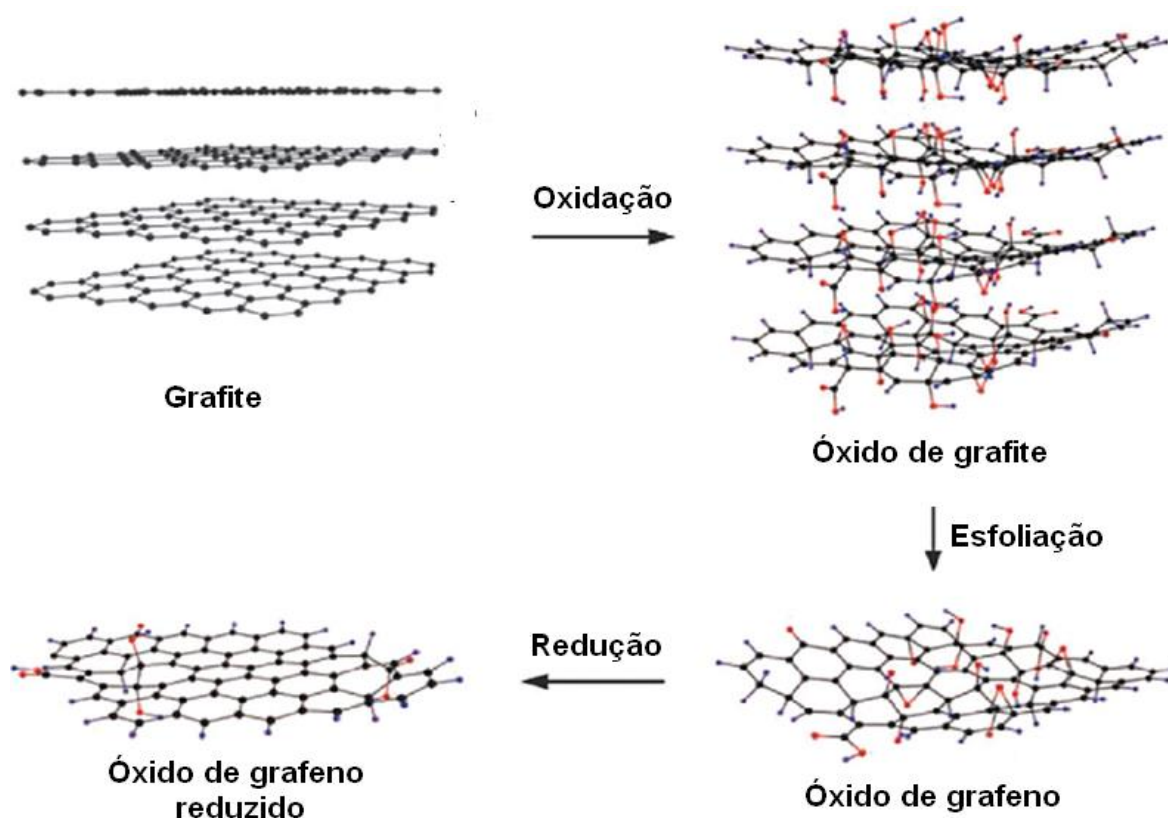


Figura 8 - Representação esquemática da produção do óxido de grafeno reduzido. (Adaptado de: Fakhri et al.⁸²).

Graças à combinação das suas excelentes propriedades mecânicas e químicas, filmes de OGr são de grande interesse para aplicações tais como membranas com permeabilidade controlada, condutores iônicos anisotrópicos, compósitos reforçados mecanicamente ou filmes transparentes e eletricamente condutores.⁸³ Quando se trata da produção de dispositivos eletroquímicos a aplicação de materiais derivados

de grafeno não se deve somente pelas propriedades físicas intrínsecas da estrutura formada pelos átomos de carbono em hibridização sp^2 , mas também à possibilidade de mudar suas propriedades químicas e superficiais através da inserção de heteroátomos.⁸⁴

Isto posto, considerando o baixo custo e a abundância de grafite, o método químico representa a melhor opção para produção de materiais à base grafeno em termos de produção em massa. A escolha do método de produção, entretanto, depende somente do tipo de aplicação que será dada ao produto final.

2.2 Óxido de Grafeno/grafite

2.2.1 História e métodos de produção

O óxido de grafite foi relatado pela primeira vez em 1859 por Brodie⁸⁵ e, após Novoselov e colaboradores⁷ conseguirem obter uma folha isolada de grafeno, ressurgiu como interesse de pesquisa, devido ao seu promissor papel para a produção de baixo custo e em massa de materiais à base de grafeno. Em seu trabalho, intitulado “*On the atomic weight of graphite*”, Brodie realizou a oxidação do grafite utilizando os reagentes clorato de potássio (KClO_3) e ácido nítrico concentrado (HNO_3). O material formado, ao qual inicialmente deu o nome de “ácido grafítico”, era composto por carbono, hidrogênio e oxigênio. Além disso, Brodie relatou que sucessivos processos oxidantes aumentavam a porcentagem de oxigênio, até um limite de quatro reações consecutivas, resultando no aumento da massa inicial do grafite.⁸⁵

Após quase 40 anos da descoberta de Brodie, Staudenmaier⁸⁶ descreveu suas tentativas de encontrar métodos de preparo do OGo que fossem mais convenientes e menos perigosos, relatando em seu trabalho um método no qual foi acrescentado ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) à mistura oxidante proposta por Brodie, modificando também o modo como o KClO_3 era adicionado à mistura, adicionando-o lentamente em pequenas alíquotas. Staudenmaier também observou que quanto mais rápido o KClO_3 era adicionado, mais rápido era o processo de oxidação. Contudo, ao utilizar esse método, mais KClO_3 era necessário devido ao aumento da temperatura do meio reacional, levando à decomposição do clorato. Tal modificação no processo resultou em um nível de oxidação próximo ao alcançado por Brodie (razão atômica C:O \approx 2:1), contudo, por outro lado, a reação passou a ser realizada em uma única etapa, tornando-se uma alternativa mais prática.¹³

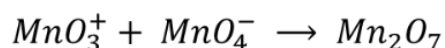
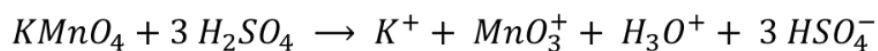
Em 1958, Hummers e Offeman¹⁷ propuseram uma via mais rápida e mais segura para produção de óxido de grafite, utilizando o permanganato de potássio como oxidante para formação do OG. Em seu método, grafite em pó foi disperso numa mistura de ácido sulfúrico concentrado e nitrato de sódio, adicionando o permanganato de potássio em pequenas porções afim de manter a temperatura abaixo de 20 °C. Após isso a temperatura da suspensão era elevada para 35 °C, sendo mantida durante 30 minutos. A suspensão era então diluída com água, o que acarretava em um aumento da temperatura para 98 °C, e ao fim de 15 minutos, mais água era adicionada, além

de peróxido de hidrogênio para reduzir o permanganato residual.

Em 1966, Boehm e Scholz⁸⁷ relataram em seu trabalho pela primeira vez algumas vantagens e desvantagens de cada método de síntese de OGo: Brodie, Hummers-Offeman e Staudenmaier.^{66,87} Dentre suas conclusões, destacam-se:

- As amostras de OGo sintetizadas pelo método de Brodie mostravam-se como as mais puras e estáveis;
- As amostras sintetizadas pelos métodos de Staudenmaier e Hummers-Offeman possuem etapa de purificação mais onerosa, especialmente as amostras do método de Hummers-Offeman pois possuem considerável concentração de enxofre ao fim da síntese;
- A composição química das três amostras exibe grande variação, mas é possível notar uma tendência no grau de oxidação em que a razão atômica C/O segue a ordem Brodie > Staudenmaier > Hummers-Offeman.

O método de Hummers-Offeman tornou-se o método mais comumente utilizado, devido à agilidade, segurança e eficiência em produzir amostras com maior grau de oxidação. Tal eficiência foi fundamentada na combinação de $KMnO_4$ e H_2SO_4 que leva à formação de uma espécie fortemente oxidante, o heptóxido de dimanganês (Equação 1). Essa espécie é muito mais reativa que o $KMnO_4$ e reage fortemente com compostos orgânicos, oxidando seletivamente ligações duplas alifáticas ao invés de duplas aromáticas, sendo considerada a principal responsável pela oxidação do grafite à época.^{1,13} Nas seções seguintes os aspectos da química de oxidação envolvida na reação serão abordados mais profundamente.



Equação 1 – Reação de formação do heptóxido de dimanganês (KMn_2O_7) a partir da reação de $KMnO_4$ e um ácido forte.^{1,13}

Contudo, originalmente, o método de Hummers-Offeman empregava grandes quantidades de reagentes e ao longo do tempo novas técnicas surgiram como tentativa de simplificar o método e/ou melhorar os resultados finais. Essas técnicas são comumente chamadas de métodos de Hummers modificados¹³. Estes não só

modificam a estequiometria da reação, mas também a temperatura e parâmetros de tempo.^{15,16,33}

Em 2010, Tour e colaboradores¹⁶ desenvolveram um novo método de oxidação modificando o método de Hummers ao excluir o uso de NaNO_3 , e utilizando uma mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (na razão 9:1 v/v). Os resultados obtidos evidenciaram maior eficiência no processo de oxidação, além de extinguir a produção de NO_2 , um gás tóxico. Entretanto, quando o objetivo é reduzir o óxido de grafeno a grafeno, ambos os óxidos produzidos pelo método de Tour ou de Hummers levam à formação de grafenos com condutividade elétrica semelhante.¹⁶ Além disso, alguns estudos mostraram que, além de representar a rota mais rápida e segura para a obtenção de OGo, os métodos em que a espécie oxidante empregada é o KMnO_4 (métodos de Hummers, Hummers modificados e de Tour) proporcionam maior oxidação quando comparados àqueles em que se emprega o perclorato (Brodie e Staudenmaier).⁸⁸⁻⁹¹

2.2.2 Modelos estruturais

Devido à sua estrutura amorfa ou nanocristalina e composição atômica não estequiométrica, não existe ainda um modelo inequívoco para a estrutura do OGo. Com isso, vários modelos já foram propostos por diversos grupos de pesquisa e os registros mais antigos datam de 1930, com o pesquisador Thiele.^{66,92} Em seus estudos, Thiele propôs que o oxigênio está presente na estrutura do OGo na forma de grupos $-\text{OH}$, propondo a fórmula mínima $\text{C}_8(\text{OH})_4$. Para validar sua fórmula, assumiu que os grupos $-\text{OH}$ se ligam covalentemente a cada dois átomos de carbono, nos dois sítios de cada bicamada, que são interconectadas através de ligações C-C covalentes (Figura 9).

Mais de 30 anos depois o modelo de Thiele serviu de inspiração para o modelo de Nakajima et al. que propuseram uma fórmula ligeiramente diferente, $\text{C}_8(\text{OH})_4$, baseada na similaridade dos resultados que obtiveram através de estudos de difração de raios X (DRX) com os resultados já conhecidos do poli(monofluoreto de carbono), $(\text{C}_2\text{F})_n$, de estrutura similar.^{66,93,94}

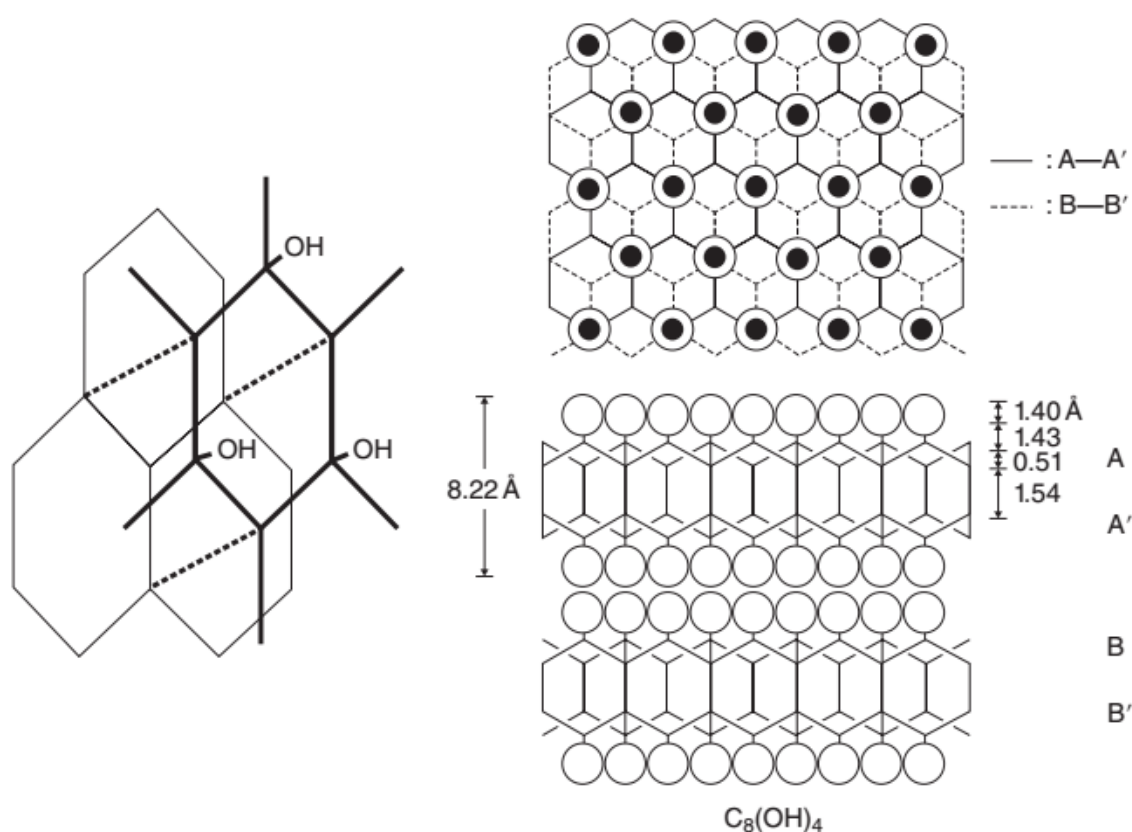


Figura 9 - Modelos estruturais de Thiele⁹² (à esquerda) e Nakajima et al. (à direita). (Fonte: Dimiev e Siegfried⁶⁶).

Em 1934 Hofmann et al.⁹⁵ se basearam em três considerações para propor um novo modelo estrutural ao OGo:

- Todas as três ligações duplas presentes em um hexágono de carbono do grafite podem ser substituídas por três átomos de oxigênio, ligados em ponte com dois átomos de carbono;
- Como a razão C/O mais comumente encontrada em OGo era igual a 3 (três), algumas ligações duplas permanecem intactas;
- O oxigênio encontra-se fracamente ligado ao carbono e provavelmente na forma de epóxidos.

Desse modo, propuseram quatro diferentes arranjos para os átomos de oxigênio, como pode ser visto na Figura 10. Em seu estudo Hofmann et al.⁸⁷ não encontraram evidência da presença de grupos -OH, como proposto por Thiele anos antes, e relacionaram a presença de hidrogênio à presença de água residual, sem especificar a natureza das ligações para tal observação.^{66,95} Contudo, em 1937, verificaram uma

capacidade de troca de cátions e confirmaram que a presença de ácidos carboxílicos não seria suficiente para explicar a acidez do OGo. Assim, a presença de grupos -OH, como em ácidos húmicos, tornou-se plausível e, portanto, foi sugerido que a formação desses grupos se daria através da hidrólise dos grupos epóxidos.

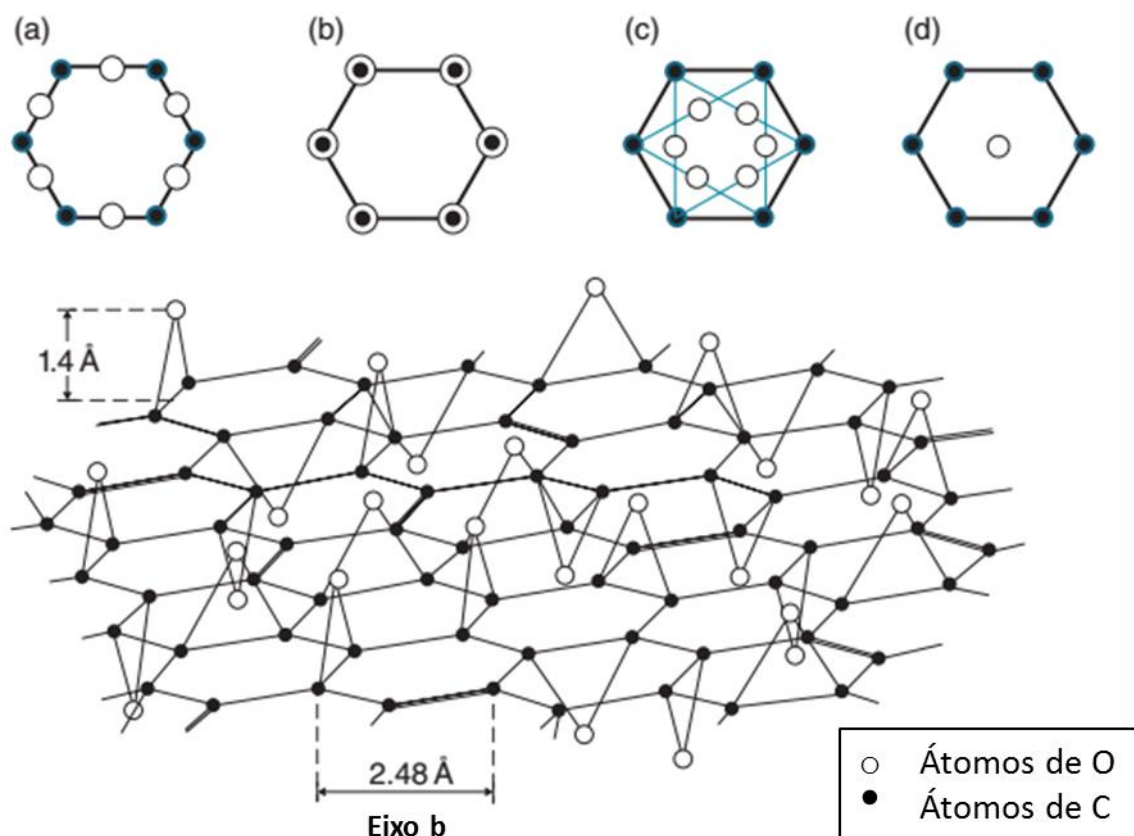


Figura 10 - Modelo estrutural proposto por Hofmann et al. (Adaptado de Hofmann et al.⁹⁵)

Em 1947, Ruess⁹⁶ questionou a proposta de formação dos grupos -OH, dada pela hidrólise de epóxidos, feita por Hofmann, elaborando um novo modelo fundamentado em resultados práticos e teóricos. No modelo de Ruess a estrutura do OGo se organiza em um arranjo de cicloalcanos formado por átomos de carbono em hibridização sp^3 . Ao invés de epóxidos, o novo modelo apresenta funções do tipo 1,3-éter, com um grupo -OH a cada seis carbonos (Figura 11). Os átomos de oxigênio restantes estariam ligados em ponte e sua quantidade, bem como a de ligações duplas, variaria com o grau de oxidação.^{66,96} Em 1969, Scholz e Boehm⁸⁷ sugeriram um modelo sem a presença de grupos epóxidos e éter, sendo substituídos por espécies quinoidais.

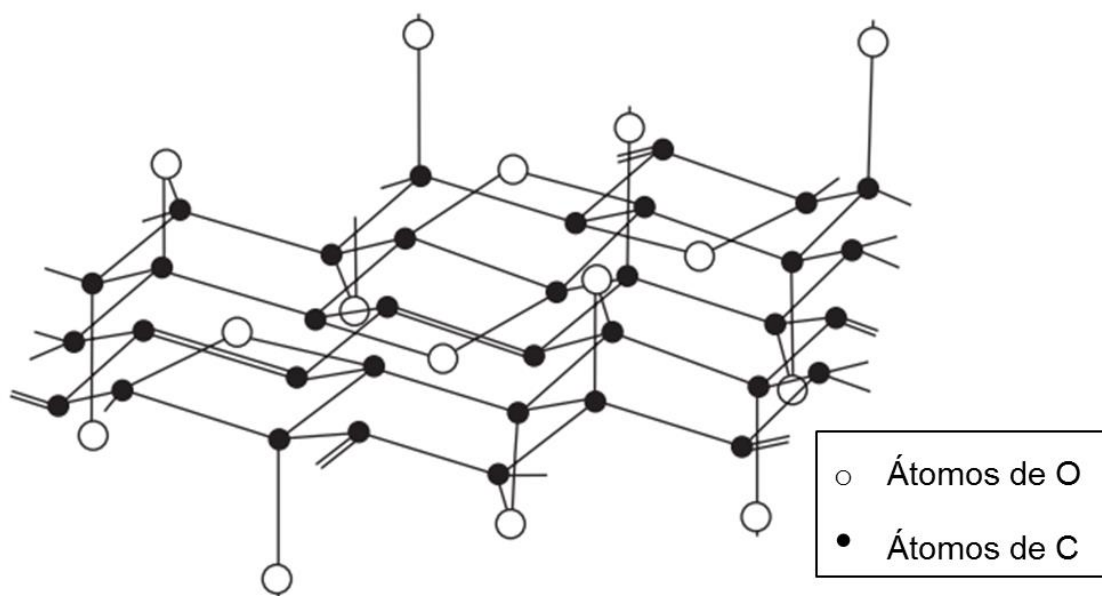


Figura 11 - Modelo estrutural do OGo proposto por Ruess⁹⁶. (Adaptado de Dimiev e Siegfried⁶⁶)

Uma nova era para os estudos acerca do OGo se iniciou com as possibilidades oferecidas pela espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido. Os primeiros trabalhos de RMN sobre o OGo foram publicados por Mermoux e Chabre, em 1989 e 1991.^{97,98} Os espectros de RMN de ^{13}C apresentados nesses trabalhos exibiram três sinais dominantes com deslocamentos químicos em 60, 70 e ~ 130 ppm, sendo associados às funções éter (sem distinção entre epóxidos e 1,3-éteres), álcool e ligações duplas aromáticas ou conjugadas, respectivamente. A partir desses resultados, os modelos de Nakajima e Thiele caíram em desuso, tornando os modelos propostos por Hofmann e Ruess os mais aceitos à época.⁶⁶

O modelo estrutural mais defendido desde a sua proposta é o de Lorf-Klinowski.⁶⁵ Em seu estudo, através de espectroscopia de RMN de ^{13}C , Lorf e colaboradores, confirmando os primeiros estudos de Mermoux e Chabre, propuseram que os grupos epóxidos e hidroxilas estão presentes no plano basal do OGo enquanto que em sua periferia estariam as carboxilas, com deslocamentos químicos em torno de 60, 70 e 130 ppm respectivamente no espectro de RMN (Figura 12). Adicionalmente, experimentos de RMN de ^1H com variação de temperatura foram conduzidos e foi observado que o pico correspondente aos hidrogênios de moléculas de água mantinha sua largura à meia altura constante, mesmo com a variação térmica, o que levou à conclusão de que a água interage fortemente com o substrato do óxido de grafeno, através de ligações de hidrogênio com as hidroxilas e epóxidos.⁶⁵

Dessa forma, resumidamente, o modelo de Lerf prevê dois tipos de regiões na estrutura química no OGo:

- Regiões de caráter grafênico “puro”, contendo átomos de carbono em hibridização sp^2 ;
- Regiões de caráter alifático, contendo carbonos em hibridização sp^3 ligados a hidroxilas e epóxidos (interior dos planos basais) e a carboxilas quando nas bordas dos planos basais.

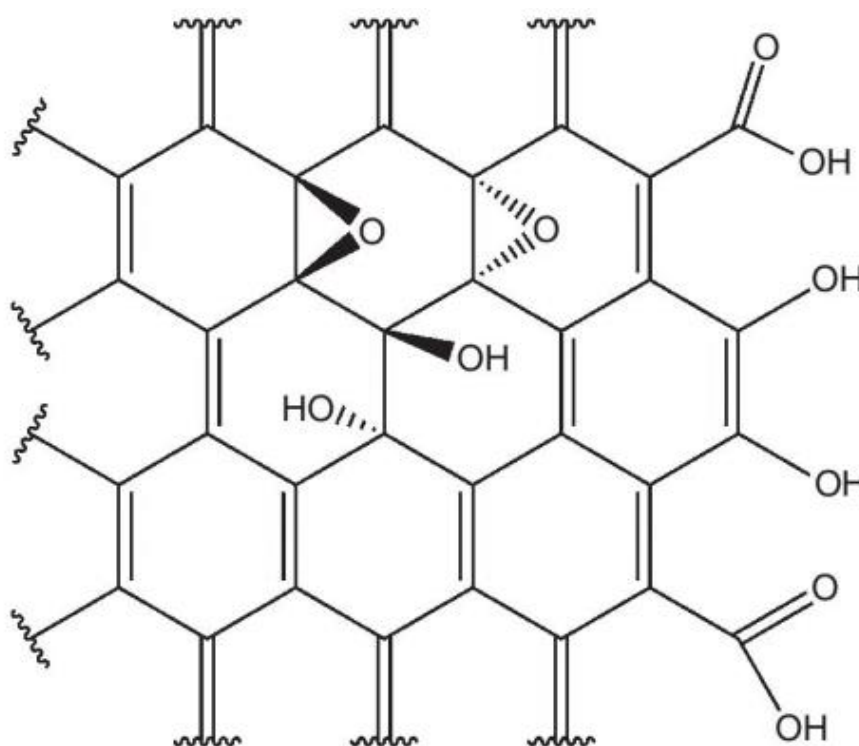


Figura 12 - Versão simplificada do modelo estrutural de Lerf-Klinowski (Fonte: Dimiev e Siegfried⁶⁶)

Alternativamente aos estudos de Lerf e colaboradores, em 2006 Dékany e colaboradores⁹⁹ propuseram uma revisão dos modelos de Ruess e Scholz-Boehm sugerindo uma estrutura periódica com regiões aromáticas e não aromáticas (compostas por faixas de cicloexanos condensados), como pode ser observado de forma mais clara na Figura 13. As funções oxigenadas presentes nas regiões alifáticas (faixas de cicloexanos) seriam hidroxilas e 1,3-éteres de anéis de quatro membros. Além disso, o modelo de Dékany propõe que as cetonas e quinonas seriam formadas nos locais onde houve a quebra de ligações C-C, como sustentado nos estudos anteriores de Boehm e Scholz.^{66,87} Contudo, o modelo de Lerf foi mais aceito na comunidade científica, deixando o modelo de Dékany em menor evidência.

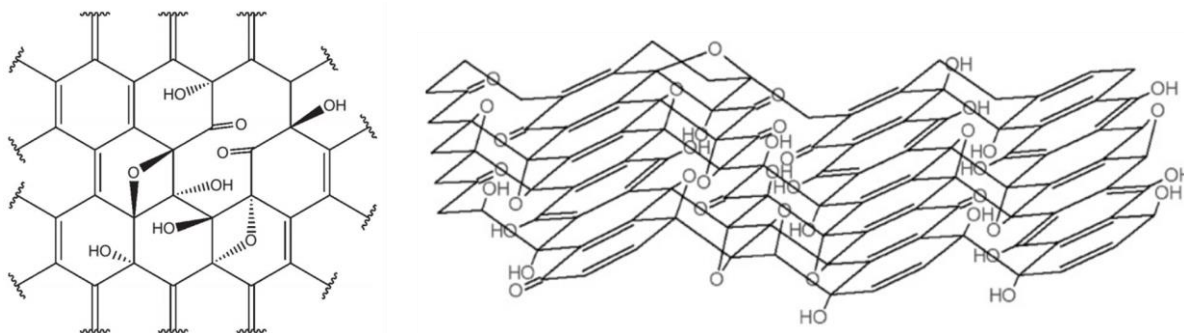


Figura 13 - Modelo estrutural de Dékany em sua versão completa representando o esqueleto da estrutura do OGo (à direita) e sua versão simplificada (à esquerda). (Fontes: Dimiev e Siegfried e Dékany et al.^{66,99})

Até os dias atuais, o modelo de Lerf foi revisado por diversos grupos de pesquisa com intuito de desvendar mais profundamente os detalhes que compõem a estrutura de um óxido de grafite. Dessa forma, em 2009, Gao e colaboradores⁶⁹ revisaram o modelo estrutural proposto por Lerf e, através de resultados obtidos por várias técnicas RMN de ^{13}C de alta resolução em sólidos, evidenciaram a presença de lactois com anéis de 5 e 6 membros, os quais apresentam deslocamento químico típico em torno de 100 ppm.⁶⁹

Em 2011, Rourke e colaboradores¹⁰⁰ sugeriram o que é chamado de “modelo de dois componentes”, segundo o qual o OGo seria composto por dois tipos de estrutura:

- Folhas do tipo grafeno, levemente oxidadas, estruturalmente intactas;
- Moléculas orgânicas policíclicas, contendo a maior parte das funções oxigenadas.

Esse modelo se sustenta na suposição de que, durante a oxidação por métodos de Hummers modificados, o KMnO_4 intercala-se entre os planos grafeno (já expandidos pela ação do H_2SO_4) e age como uma “tesoura” cortando a folha de grafeno em fragmentos muito menores e que por fim são oxidados, contendo principalmente carbonilas em suas extremidades. Dessa forma, propôs-se que o óxido de grafite na verdade consiste de folhas de grafeno pouco funcionalizadas, e aderidos a elas fragmentos de grafeno oxidados, com os mesmos grupos oxigenados citados no modelo de Lerf e por Gao et al., chamados de “*oxidative debris*” (OD). Como, nesse modelo, algumas folhas de grafeno mantêm-se praticamente intactas, enquanto os

óxido de grafeno. Em seus testes, Dimiev e colaboradores observaram as mudanças de algumas propriedades do OGo ao ser exposto à água, como alteração da cor da solução com o tempo e acidez (com evolução considerável de íons H^+). A partir dos resultados obtidos por meio de estudos detalhados acerca da acidez do OGo, propuseram o que chamaram de “modelo estrutural dinâmico”, segundo o qual a estrutura do OGo estaria constantemente mudando quando em contato com a água, gradativamente culminando na decomposição dos planos basais por meio da quebra de ligações C-C.¹⁰³ A quebra dessas ligações durante a decomposição dos planos basais levaria à geração de prótons e as cargas negativas também geradas nesse processo seriam estabilizadas por ressonância e efeitos de conjugação^{66,103}. Contudo, o modelo estrutural dinâmico sustenta ainda que, antes do processo de decomposição, estariam presentes na estrutura do OGo as funções oxigenadas outrora observadas por Lerf.^{104,105}

Mais recentemente, em 2015, Dimiev e Polson¹⁰⁶ contestaram o modelo de dois componentes de Rourke¹⁰⁰, apontando nele algumas inconsistências. Uma das contestações de Dimiev e Polson foi com relação ao método utilizado por Rourke et al. para a separação e comprovação da existência dos ODs, no qual uma dispersão de OGo é aquecida em presença de uma base forte, tal como NaOH, separando as pequenas moléculas de OD, fazendo com que reste apenas a porção pouco oxidada de caráter mais próximo ao do grafeno. Dimiev e Polson concluíram que os fragmentos oxidados não são estruturas previamente presentes no OGo, mas sim produzidas durante o tratamento com NaOH. Com isso, eles propuseram um mecanismo para a origem destes fragmentos, envolvendo a decomposição do OGo sob condições básicas de pH devido ao ataque nucleofílico de íons hidróxido aos grupos hidroxila presentes nas folhas de OGo.¹⁰⁶ Em resposta, Rourke e Wilson sugeriram que os ODs podem ser de fato produzidos a partir da decomposição do OGo durante o processo de lavagem em meio fortemente básico, mas que este não seria o processo predominante para a redução do tamanho das folhas de OGo, como observado em seus experimentos.¹⁰⁷ Contudo, o mecanismo para a decomposição do OGo em meio básico já havia sido proposto no modelo estrutural dinâmico de Dimiev et al. anteriormente.¹⁰³

Estudos recentes suportam a contestação de Dimiev e Polson. Naumov et al.¹⁰⁸ produziram artificialmente um “OGGo de dois componentes”, através da mistura de

fragmentos oxidados (produzidos pela superoxidação do grafite) e um grafeno com baixo grau de funcionalização, e concluem que modelos estruturais que consideram que o OGo seja inteiramente da mesma natureza são mais adequados para explicar os dados de fluorescência obtidos.¹⁰⁸ Além dos estudos de Naumov et al., pesquisadores brasileiros das Universidades de Campinas e Federal do Triângulo Mineiro reportam resultados de cálculos computacionais suportando as hipóteses de Dimiev e Polson sobre o ataque nucleofílico de grupos hidróxido às hidroxilas, com consequente quebra e decomposição do OGo quando em meio básico.¹⁰⁹ Além disso, os cálculos computacionais de Moreira et al.¹⁰⁹ também corroboram o modelo estrutural dinâmico, evidenciando que o rearranjo de grupos dióis paralelamente orientados pode causar deformação e quebra das folhas de OGo.¹⁰⁹

Nem todas as questões fundamentais acerca da estrutura química final do OGo foram sanadas. Por enquanto, o modelo estrutural, primeiramente apresentado por Lerf, que apresenta o óxido de grafite como um único componente (contendo funções oxigenadas como hidroxilas, epóxidos, ácidos carboxílicos, cetonas e ésteres ligados aos seus planos basais) continua sendo o mais aceito, apresentando um grande número de apoiadores na comunidade científica. Porém, tal modelo aplica-se de forma mais incontestável a amostras secas de OG. Por essa razão, ao lidar com amostras de OG em solução (ou óxido de grafeno, uma vez que o OG se exfolia em água), o modelo estrutural dinâmico proposto por Dimiev et al.¹⁰³ não pode ser excluído.

2.2.3 Mecanismos de formação do OGo

Os primeiros estudos acerca dos mecanismos de formação do OG são em sua maioria estudos teóricos e que consideravam o grafeno e os agentes oxidantes como espécies isoladas.^{14,110,111} Contudo, na realidade, o OG é produzido através do grafite, no qual os planos grafeno estão empilhados e interagem fortemente entre si. Por essa razão, para haver oxidação dos mesmos, as espécies oxidantes devem primeiramente penetrar entre os planos grafeno.

Em 2014 Dimiev e colaboradores¹⁰³ publicaram um estudo propondo um mecanismo no qual identificam-se três estágios na dinâmica de formação do óxido de grafite através de métodos baseados no de Hummers:

- 1º. Formação de um composto intercalado de grafite (CIG), através da intercalação das moléculas de H_2SO_4 concentrado entre os planos grafeno;
- 2º. Oxidação primária, após a adição do KMnO_4 , levando à formação do chamado “*pristine graphite oxide*” (PGO) (“óxido de grafite puro”, em tradução literal);
- 3º. Conversão de PGO em óxido de grafeno, após a reação com a água.

Esses três estágios são bem ilustrados na Figura 15. O primeiro estágio se inicia imediatamente após a exposição do grafite ao meio ácido e a formação do CIG se manifesta através de uma cor azul característica adquirida pelos flocos de grafite. Entre as camadas de grafeno estão intercaladas moléculas de H_2SO_4 e íons HSO_4^- .⁶⁶

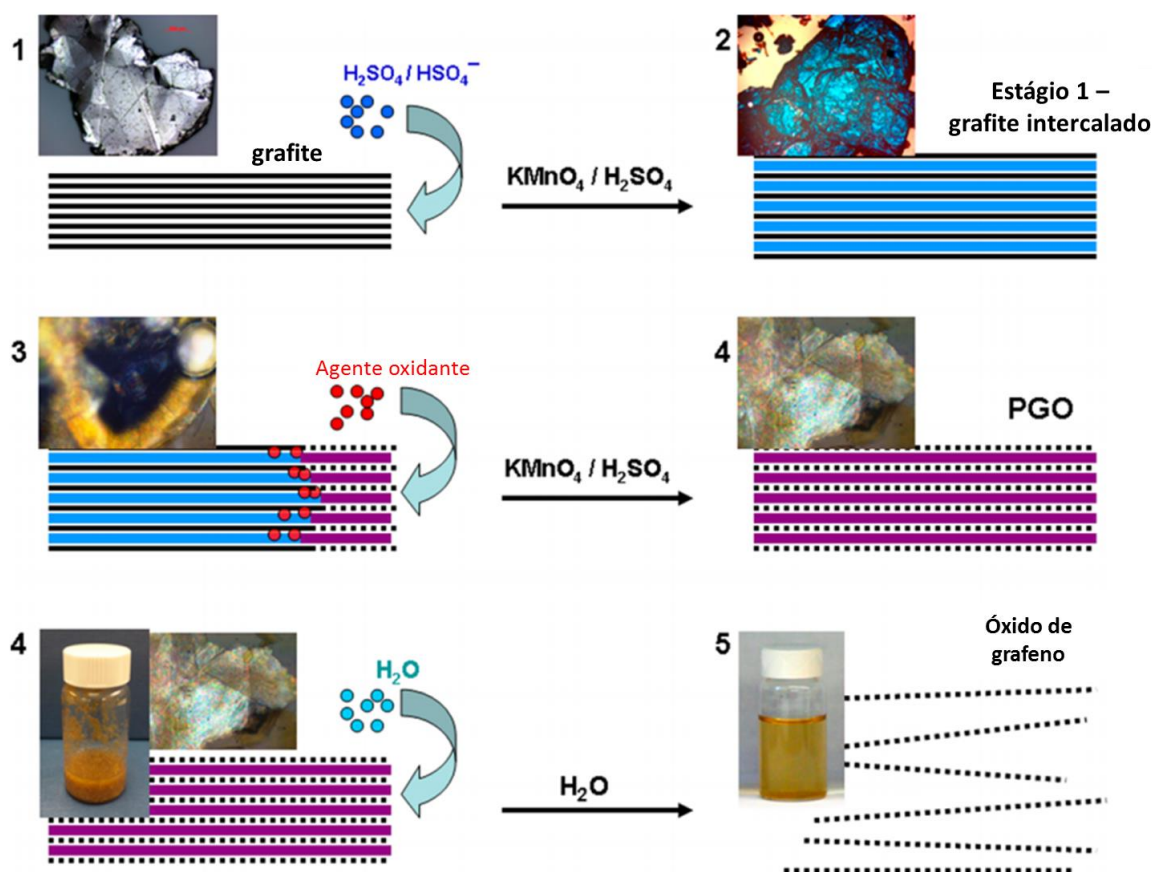


Figura 15 - Representação esquemática da conversão do grafite em OGo com micrografias correspondentes a cada fase. As linhas pretas sólidas representam camadas de grafeno; linhas pretas pontilhadas representam camadas isoladas de OGo; linhas azuis representam as espécies intercalantes $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$; linhas roxas representam a mistura dos intercalantes $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$ com a forma reduzida do agente oxidante. (Adaptado de Dimiev et al.¹¹²)

O segundo estágio envolve a formação das espécies oxidantes após a adição de KMnO_4 e sua posterior difusão entre os planos grafeno. Assim que os agentes oxidantes se difundem entre esses planos, rapidamente reagem com os átomos de carbono mais próximos.¹¹² As micrografias obtidas mostram que essa etapa ocorre na direção das bordas para o interior dos planos. Sendo assim, a morfologia e tamanho do floco são determinantes nesse processo, e quanto maior o floco, maior o tempo requerido para oxidação completa do material.¹¹² Essa observação está de acordo com outros estudos acerca da influência do grafite precursor sobre as características finais do OGo.^{10,11,20,22}

Analogamente, em trabalho anterior a este¹¹, a produção de materiais gráfiticos com diferentes graus de ordem estrutural a partir da moagem de grafite de alta pureza permitiu a síntese de óxidos de grafite com diferentes graus de oxidação e apresentando quantidades relativas distintas de funções oxigenadas, conforme identificado por RMN de ^{13}C no estado sólido (Figura 16).

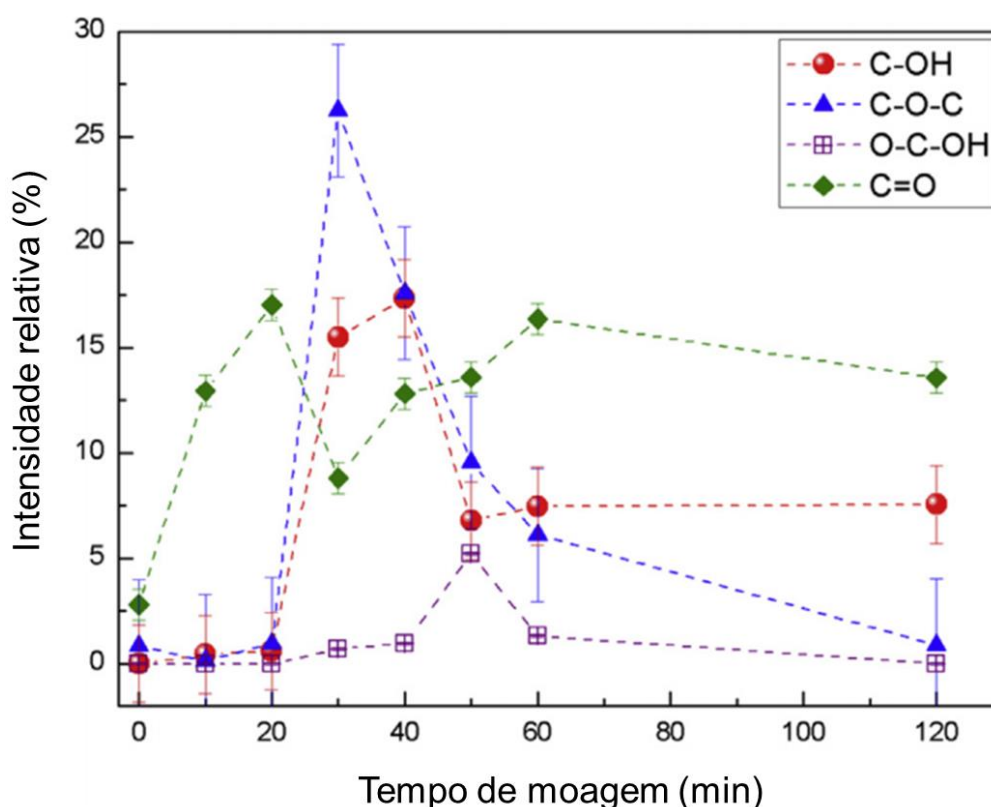


Figura 16 - Mudança das intensidades relativas dos picos associados a funções oxigenadas nos espectros de RMN de ^{13}C dos OGo em função do tempo de moagem a que o grafite precursor foi submetido (Fonte: Vieira et al.¹¹)

O processo de moagem perturbou a ordem estrutural do grafite, levando a uma redução nos tamanhos de cristalito e a um aumento na área superficial dos pós moídos, levando à produção de materiais mais suscetíveis à oxidação pelo método de Hummers modificado. Dessa forma foi constatado que um maior tamanho de cristalito ao longo da direção *c* do grafite conduz à formação preferencial de grupos hidroxilas e epóxidos nos planos basais do OGo produzido.¹¹ Por outro lado, grafites moídos por longos períodos apresentaram valores de L_c progressivamente menores, dando origem a óxidos com menor grau de oxidação, menos grupos funcionais no plano basal e aumento das contribuições relativas dos grupos nas bordas dos planos.^{11,20}

O terceiro estágio se dá pela conversão do PGO em OGo através da exposição do PGO à água durante a finalização da reação e lavagem do produto. Esse processo leva à perda da organização ao longo do eixo *c* e exfoliação do PGO em folhas isoladas.^{66,112} Contudo, a exfoliação do PGO não é o único processo que ocorre nesse estágio, ocorrendo também transformações na composição química do mesmo. Em seu estudo o grupo de Dimiev notou que o PGO possui cor amarela intensa, mesmo após a reação já ter sido finalizada com água, e os flocos de PGO estarem parcialmente exfoliados. Após a exposição prolongada à água durante os procedimentos de lavagem, e conseqüente aumento do pH da solução, a cor amarela vai escurecendo gradualmente até se tornar marrom.¹¹³

Para entender os processos envolvidos nessa transformação, fez-se necessário estudar primeiramente a estrutura química do PGO antes da exposição à água. Dessa forma, um grupo de cientistas liderados por Tour e Dimiev realizou uma série de experimentos nos quais a reação de oxidação foi finalizada utilizando solventes orgânicos não-aquosos capazes de solubilizar H_2SO_4 (metanol, ácido acético glacial, ácido trifluoroacético, acetato de etila e isopropanol), assim como na lavagem do produto, garantindo que este fosse apenas PGO. Os resultados desse estudo evidenciaram que o PGO é formado de regiões aromáticas contendo no máximo 5-6 anéis benzênicos, regiões alifáticas dominadas basicamente por grupos epóxidos, além de sulfatos cíclicos e álcoois em menor proporção.¹¹³

Assumindo que as primeiras funções oxigenadas formadas no PGO são epóxidos, a formação dos sulfatos cíclicos ocorreria por meio do ataque do ácido sulfúrico a esses grupos (1) com conseqüente abertura do anel do epóxido, formando um éster sulfato

(2). Este, por sua vez, pode atacar um outro grupo epóxido vizinho, resultando na formação de um 1,2-sulfato cíclico (3), como ilustrado no esquema da Figura 17.

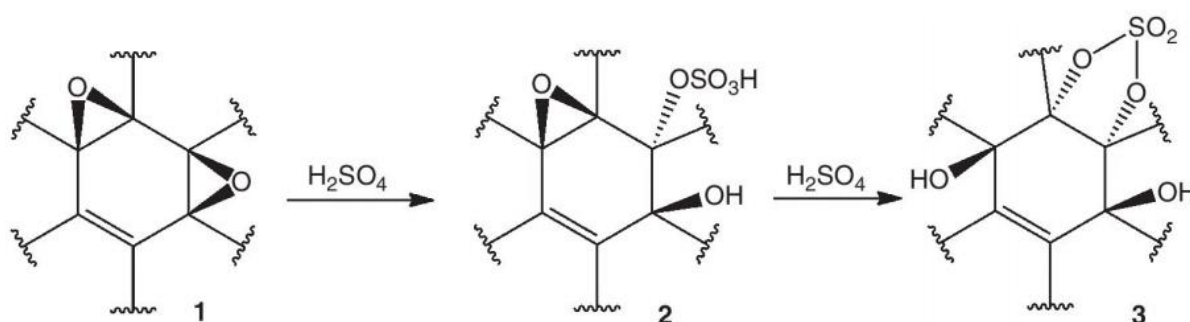


Figura 17 - Representação esquemática do mecanismo de formação dos sulfatos cíclicos na estrutura do PGO, antes da exposição à água. (Fonte: Tour et al.¹¹³)

Após a adição de água, os sulfatos cíclicos são hidrolisados, levando à formação de álcoois terciários como 1,2-dióis (5), por exemplo, como ilustra o mecanismo exposto na Figura 18. Além disso, Tour e colaboradores também constataram, utilizando RMN de ^{13}C no estado sólido, que a reação com água também leva ao aumento do teor de átomos de carbono em hibridização sp^2 , além de outras transformações, como proposto pelos mecanismos ilustrados na Figura 19. A estrutura (6) corresponde ao fragmento de OGo contendo um 1,2-diol formado após a abertura de anel de um epóxido ou após a hidrólise de um sulfato cíclico, como ilustrado na Figura 18.

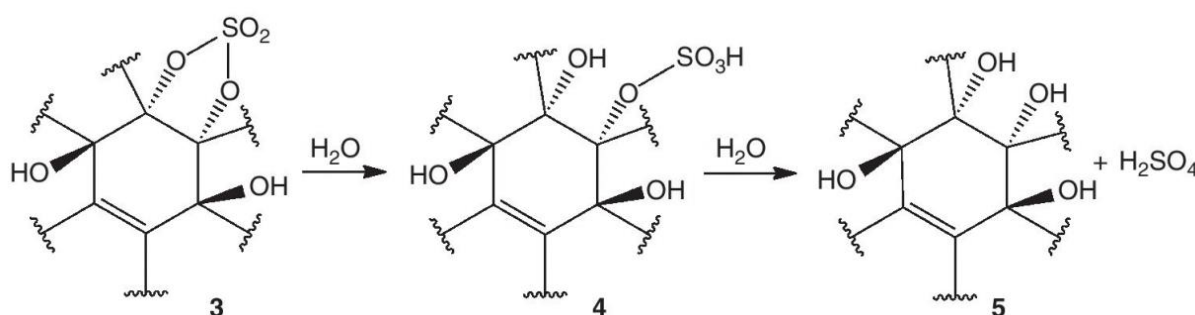


Figura 18 - Representação esquemática do mecanismo de formação de álcoois terciários na estrutura do OGo, após exposição à água. (Fonte: Tour et al.¹¹³)

Nesse caso, uma das hidroxilas do diol pode ser ionizada, levando à quebra da ligação C-C, com formação de uma cetona e um enol, além da eliminação de uma hidroxila e formação uma ligação C=C adicional na estrutura (7). Após isso, o enol pode se ionizar com formação simultânea de mais uma ligação dupla (8). A hidroxila conjugada

mostrada em (7) também poderia fazer parte de um ácido carboxílico em conjugação com um grupo vinila, o que levaria a uma diminuição do pK_a suficiente para desprotonar a água. A base conjugada resultante seria estabilizada pela deslocalização da carga negativa sobre a região contendo C sp^2 conjugados.^{112,113} Os mecanismos de reação com a água propostos pelos grupos de Tour e Dimiev explicam duas das observações experimentais de seus trabalhos: a extensão de áreas conjugadas no OGo e as suas propriedades ácidas.^{103,112,113}

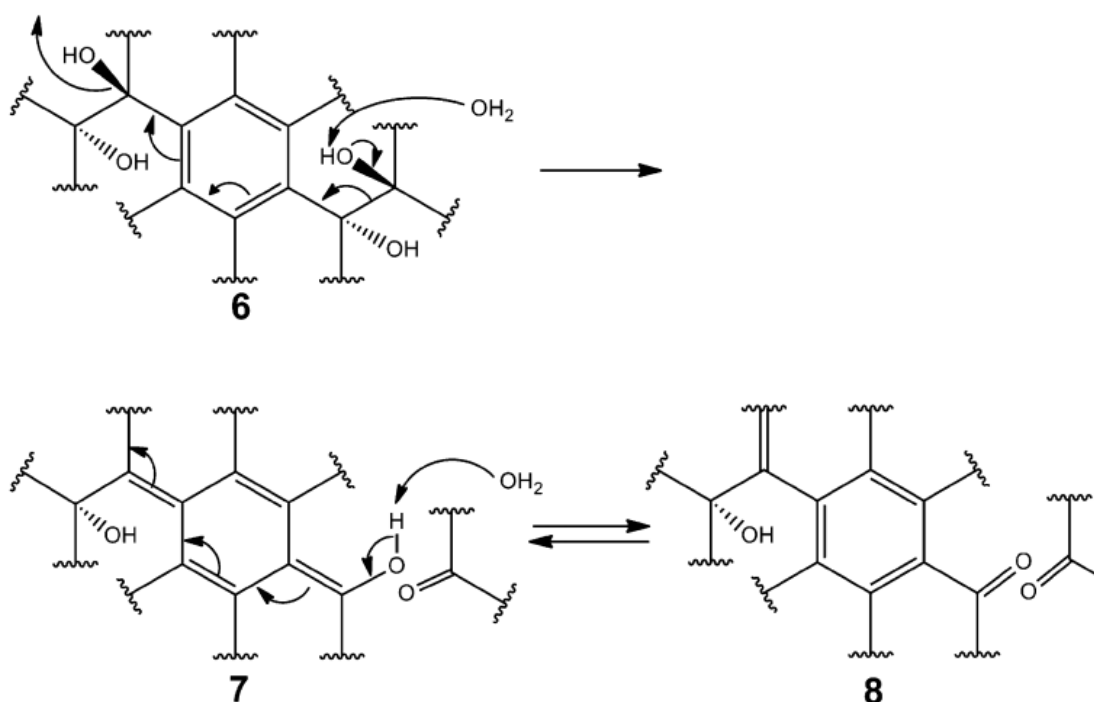


Figura 19 - Mecanismos propostos para outras transformações causadas pela reação do PGO com água. (Fonte: Tour et al.¹¹³)

Recentemente, em 2016, Park e colaboradores publicaram mais um estudo¹¹⁴ que auxilia a compreensão dos mecanismos de formação do OGo em reações baseadas no método de Hummers¹⁷, principalmente no que diz respeito aos fenômenos que ocorrem após a adição de água na reação. Após os estudos e propostas bem fundamentadas de Dimiev et al. desde 2012, o grupo de Park estudou diversos trabalhos em que se aplicam métodos de Hummers modificados e perceberam que as condições experimentais após a etapa de adição de água variam de trabalho para trabalho, sem nenhuma justificativa sólida aparente. A variação de condições como o tempo e o controle de temperatura entre as etapas de adição de água e de adição de H_2O_2 levavam à formação de produtos substancialmente diferentes entre si.¹¹⁴

Como podemos perceber, os fatores influenciadores nos mecanismos de formação e na química do OGo ainda não foram completamente elucidados até o momento. Após a adição de água, as espécies contendo manganês (VII) existem principalmente na forma de permanganato (MnO_4^-) que em meio aquoso fortemente ácido, como é o caso, possui um alto potencial de oxidação.¹⁶ Além disso, a temperatura da mistura reacional aumenta rapidamente devido à reação fortemente exotérmica entre a água e a mistura de ácido sulfúrico concentrado e espécies oxidantes. Portanto, torna-se razoável supor que ainda possam haver mudanças adicionais nas folhas de OGo durante essa etapa.

Park e colaboradores convencionaram que a etapa da oxidação principal do método de Hummers, que se dá pela ação das espécies Mn_2O_7 e MnO_3^+ em H_2SO_4 concentrado^{13,112}, seria denominada como *etapa I de oxidação*. Da mesma forma, o estágio subsequente de oxidação por MnO_4^- em meio aquoso ácido, após a adição de água à mistura reacional, seria denominado *etapa II de oxidação*. A influência da variação de parâmetros como tempo e temperatura nesta etapa sobre as características finais do OGo foi avaliada sistematicamente nesse estudo.

Com base nos resultados experimentais obtidos, Park e colaboradores propuseram alguns mecanismos que ocorrem durante a etapa II de oxidação no método de Hummers: a clivagem oxidativa das ligações C=C pelo permanganato, levando à produção de carbonilas (como cetonas e carboxilatos) (Figura 20a-c), e a hidrólise, com catálise ácida, de epóxidos levando à formação de hidroxilas (Figura 20d).¹¹⁴

O grupo de Park também observou, por meio de estudos de RMN de ^{13}C , que após adição de excesso de água ao sistema houve aumento na quantidade de hidroxilas, devido à hidrólise dos epóxidos. Curiosamente, observaram que a mudança na razão entre epóxidos e hidroxilas durante a etapa II de oxidação acaba por afetar significativamente a estabilidade térmica do OGo. Tais resultados sugerem que uma alteração na estabilidade térmica do OGo induzida por uma variação nas condições de oxidação da etapa II pode afetar significativamente o desempenho de dispositivos à base de OGo ou OGr.¹¹⁴

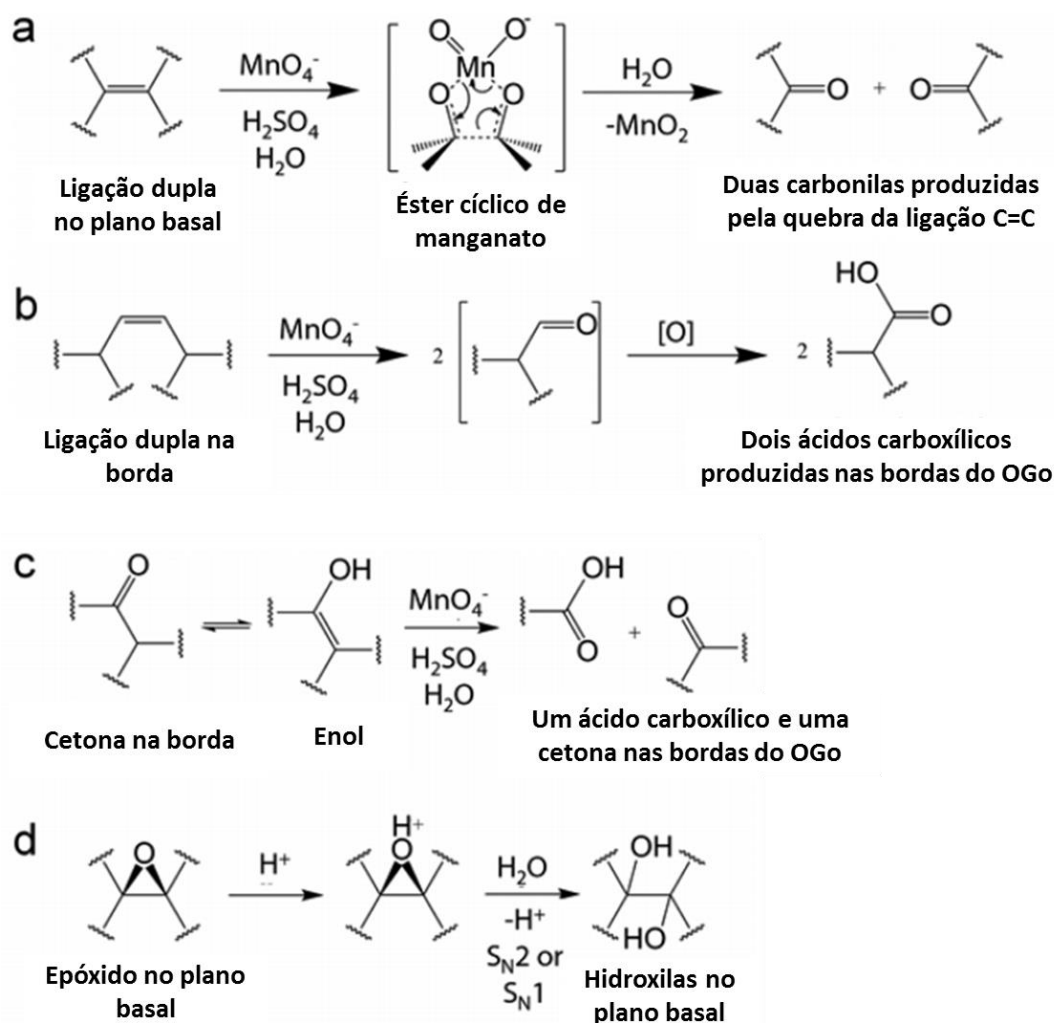


Figura 20 - Possíveis mecanismos envolvidos da etapa II de oxidação dos métodos de Hummers, propostos por Park et al. (Adaptado de Park et al.¹¹⁴)

Algumas questões relacionadas ao mecanismo de formação e estrutura química do OGo ainda estão abertas. No que diz respeito ao mecanismo de formação, futuras linhas de pesquisa devem revelar a natureza dos reais agentes oxidantes, que podem ser os mesmos para todos os métodos de preparação conhecidos. Identificando os reais agentes oxidantes, estudos teóricos podem ajudar a descrever o mecanismo de oxidação que resulta na formação da ligação C-O. Além disso, com relação à estrutura química, é necessário compreender melhor as condições para a transformação dos grupos funcionais entre si. Apesar dos diferentes métodos de preparação, levando à produção de OGo com diferentes graus de oxidação, observa-se o mesmo conjunto de grupos funcionais para diferentes amostras de OGo, com pouca variação. Dessa forma, parece muito provável que existam mecanismos de reação universais que expliquem a formação dos principais grupos funcionais. Esses mecanismos devem

ser revelados e totalmente compreendidos em um futuro próximo, abrindo caminho para o preparo e funcionalização controlados do OGo.⁶⁶

2.2.4 Funcionalização do OGo

Nos últimos anos, além das tentativas de produção de grafeno em larga escala, tem sido dada atenção particular ao OG e OGo para aplicação em outros campos da ciência. Esse interesse vem se renovando devido às excepcionais propriedades térmicas e mecânicas desse material, juntamente com sua elevada área superficial.¹¹⁵ Além disso, a hidrofiliabilidade do OGo, devido à presença de grupos oxigenados hidrofílicos em sua estrutura, como hidroxilas, carbonilas e carboxilas, não só o torna facilmente solúvel em água, mas também facilita a preparação de materiais híbridos. Por exemplo, o OGo também é muito utilizado como matriz para a síntese de materiais híbridos contendo óxidos como Mn_3O_4 , Fe_2O_3 e Fe_3O_4 , SiO_2 .^{37,116,117} Estes compósitos podem ter variadas aplicações, como na produção de supercapacitores, catálise e fotocatalise e na captura de arsênio em água.^{116,118,119}

Além disso, as funções oxigenadas contidas nas folhas de OGo são quimicamente reativas, o que permite a interação das mesmas com outras funções químicas, possibilitando a funcionalização do OG/OGGo com uma gama de moléculas orgânicas e inorgânicas. Dessa forma, a disponibilidade de diferentes funções oxigenadas e a presença de domínios sp^2 permitem que esses materiais interajam de forma covalente, não-covalente e até em uma combinação de ambos os tipos de interações com outras moléculas. Tal fato viabiliza a produção de materiais híbridos e compósitos com variadas propriedades e potenciais aplicações.

Segundo Georgakilas e colaboradores, a presença das funções oxigenadas provê ao OGo maior reatividade e, por essa razão, este é normalmente escolhido como material de partida para síntese de compósitos nos quais as moléculas inseridas serão ligadas aos átomos de oxigênio.¹²⁰

Funcionalização covalente

A funcionalização covalente do OGo pode ocorrer através de três rotas¹²¹:

- **“Click chemistry”**: esse tipo de rota de funcionalização ocorre normalmente por meio de uma rápida junção de pequenas unidades orgânicas com relativa facilidade e alta eficiência sob condições brandas e, em alguns casos, até como

uma metodologia semiquantitativa. Uma das reações mais conhecidas é a ciclo-adição, catalisada com Cu, entre um grupo azida e um grupo alcino, inserido no OGo por meio da ação de um agente de acoplamento.¹²²

- “**Linker reaction**”: esse tipo de rota é utilizado nos casos em que é necessário o uso de pequenas moléculas funcionais que atuem como uma ponte entre a superfície do OGo e outros materiais, devido à falta de afinidade, ou para preservar uma propriedade específica, como ocorre em algumas biomoléculas, nas quais o contato com a superfície do OGo pode levar à desnaturação das mesmas, como no caso de proteínas.¹²³
- “**Ligação química direta (direct chemical attachment)**”: Nesta rota, as funções oxigenadas do OGo são diretamente ligadas covalentemente a outras moléculas, com ou sem o auxílio de um catalisador.

Tais rotas, em que a funcionalização do OGo ocorre por meio de ligações diretamente com as funções oxigenadas, podem ser brevemente justificadas através da química orgânica dessas funções (ilustradas na Figura 21)¹²¹:

- Ácidos carboxílicos podem reagir através de amidação ou esterificação;
- hidroxilas podem reagir através de eterificação e silanização;
- grupos epóxidos reagem principalmente através de adição nucleofílica com compostos aminados, desde pequenas moléculas até longas cadeias poliméricas, com conseqüente abertura de seu anel;

Além da ativação do OGo através da amidação das carboxilas, também é possível convertê-las em outros grupos reativos. Stankovich e colaboradores⁶⁷ demonstraram que a geração de grupos amida e carbamatos a partir dos ácidos carboxílicos e hidroxilas das folhas do OGo, respectivamente, poderia ser atingida através da adição de derivados de isocianato com vários grupos alifáticos e aromáticos.^{67,121}

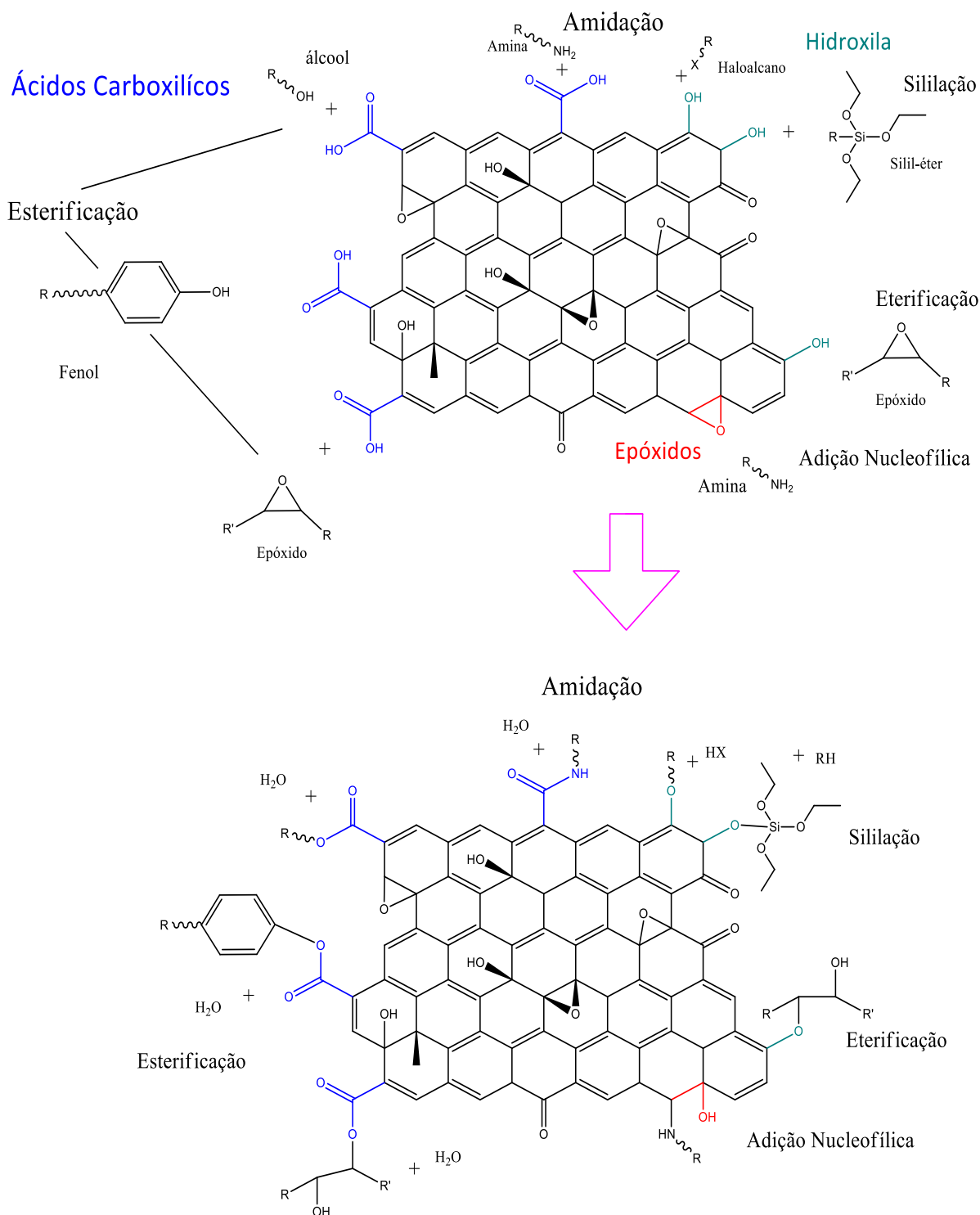


Figura 21 - Representação esquemática das possíveis funcionalizações covalentes do OGo por meio de ligações diretas com suas funções oxigenadas (Adaptado de Georgakilas et al.¹²¹).

Funcionalização não-covalente

A funcionalização não-covalente do OGo consiste em interações do tipo π - π -stacking, efeitos hidrofóbicos, forças de van der Waals, interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio e, em muitos casos, é realizada através da mistura simples dos materiais

em um meio adequado.^{1,120}

As interações π ocorrem nos domínios aromáticos na superfície do OG e, principalmente, OGr e são fundamentais para a estabilização de sistemas aromáticos, como no caso de corantes, por exemplo. Tal estabilidade é resultado da forte interação chamada *π - π stacking* (empilhamento π - π , em tradução literal), governada por forças de dispersão, e não por forças eletrostáticas.¹²⁰

Grupos oxigenados, tais como os epóxidos e hidroxilas no interior dos planos basais, e carboxilas e carbonilas nas bordas dos planos, permitem a adsorção de moléculas polares e/ou carregadas por meio de interações eletrostáticas e/ou a formação ligações de hidrogênio. Enquanto a carga da superfície dos materiais é uma propriedade dependente do pH, as ligações de hidrogênio só são formadas com materiais que possuem grupos amina ou hidroxilas.^{120,121}

Todas essas variadas possibilidades de transformação do óxido de grafite/grafeno abrem o campo também para potenciais aplicações em medicina e biotecnologia. O sucesso da aplicação de nanotubos para transporte de drogas, por exemplo, motivou a pesquisa acerca do grafeno e seus derivados. Dessa forma, transformações no OGo como a adição simultânea de caracteres hidrofílico e hidrofóbico¹²⁴, por meio da adição de outras funções orgânicas aos grupos oxigenados do OGo, representam grande desenvolvimento na produção de drogas com boas propriedades de transporte, solubilidade no meio celular e ação seletiva em células cancerosas, por exemplo.¹²⁵

2.3 Materiais híbridos com óxido de grafeno

2.3.1 Materiais híbridos de OGo-fósforo

O fósforo é um dos heteroátomos mais comuns em materiais carbonosos, principalmente naqueles tratados com H_3PO_4 em alguma das suas etapas de preparação, e sua presença nos materiais carbonosos na forma de diversos grupos funcionais vem sendo estudada através de métodos como espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e RMN.^{126–128} Grupos contendo esse elemento podem se ligar a matrizes carbonosas diretamente através de ligação P-C ou através de átomos de oxigênio em ligações C-O-P, sendo formados grupos como fosfinas, fosfonatos, fosfatos e polifosfatos.¹²⁹

Grupos funcionais contendo fósforo podem resultar em modificações nas propriedades elétricas e reatividade química de materiais carbonosos, possibilitando numerosas aplicações. Dessa forma, materiais carbonosos contendo fósforo e seus derivados têm sido alvo de diversos estudos, desde a produção de carvões quimicamente ativados com ácido fosfórico^{128,130,131} até a produção de dispositivos eletroquímicos de alta performance, como supercapacitores.^{18,132} Para os carvões ativados, as propriedades superficiais do material dependem das espécies de heteroátomos presentes (como oxigênio, nitrogênio e fósforo) e como estas estão associadas aos átomos de carbono da matriz.^{126,131}

Eletrodos de supercapacitores devem ter boa condutividade, estabilidade a altas temperaturas, estabilidade química a longo prazo, alta resistência à corrosão e alta área superficial, propriedades que materiais carbonosos como carvão ativado, nanotubos e materiais à base de grafeno podem fornecer.^{133,134} Contudo, a introdução de grupos funcionais contendo fósforo em materiais carbonosos já demonstrou aumento significativo tanto da estabilidade térmica como da condutividade elétrica nessas matrizes, além, também, do surgimento da propriedade de pseudo-capacitância em alguns casos.^{135–137} Recentemente, compósitos de carbono/fósforo atraíram elevada atenção ao serem utilizados como anodos em baterias íon-Li e/ou íon-Na devido à sua alta capacitância e ciclos longos de vida.^{19,138}

Liao e colaboradores¹³⁹ reportaram a síntese em uma única etapa do material híbrido de óxido de grafeno reduzido com óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfofenantreno

(DOPO) para aplicação como retardador de chamas.¹³⁹ Em seu trabalho, uma mistura de DOPO e OG foi aquecida a 70 °C e mantida sob refluxo, em atmosfera de N₂, durante 12 h. Dessa forma, os grupos epóxidos do OG reagiram com o DOPO, levando à formação de um compósito de DOPO-OG_r, contendo poucos grupos epóxidos (Figura 22).

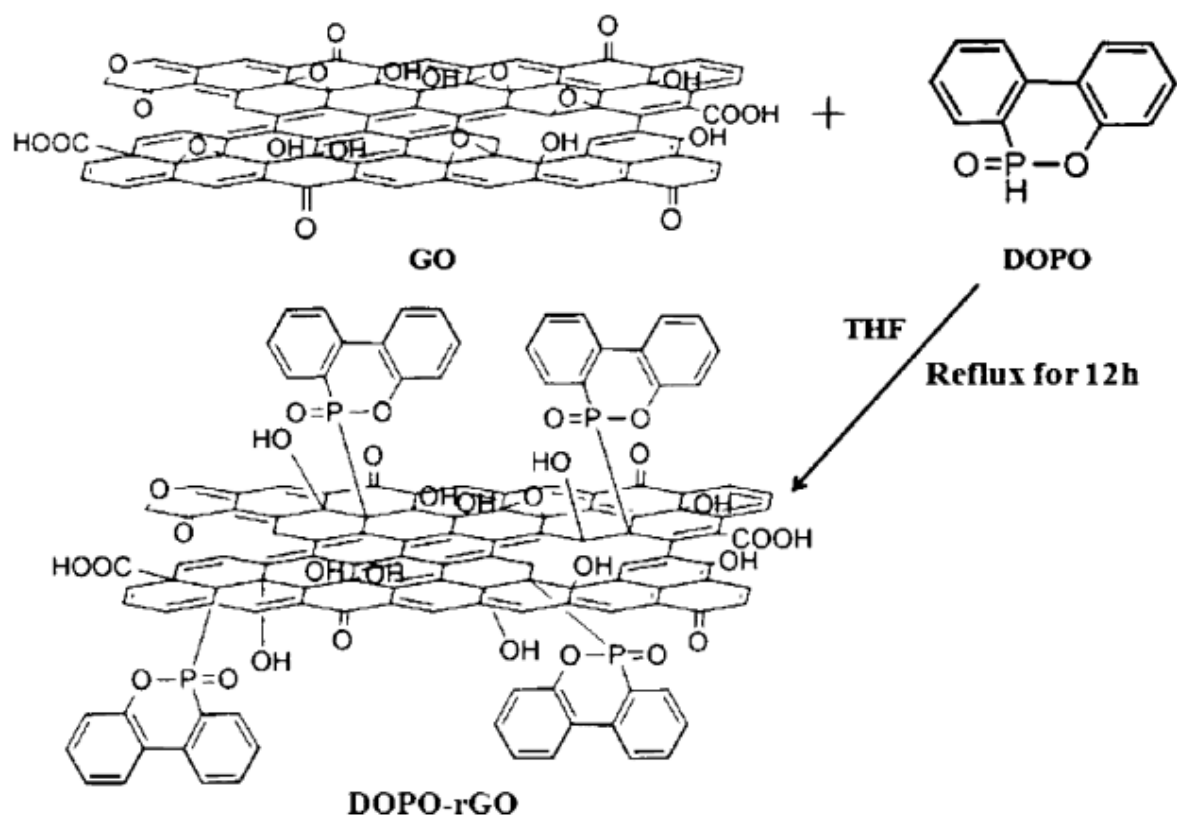


Figura 22 - Diagrama esquemático da síntese do compósito de óxido de grafeno reduzido com DOPO (Fonte: Liao et al.¹³⁹).

Outros autores também relatam a utilização do óxido de grafeno reduzido dopado com fósforo para atuação em sensores de gases. Niu e colaboradores demonstraram um método simples de preparação de óxido de grafeno reduzido dopado com fósforo (OGr-P) e sua aplicação na detecção de NH₃ à temperatura ambiente. As nanofolhas OGr-P foram sintetizadas através do tratamento a alta temperatura da mistura de óxido de grafeno e trifenilfosfina (Figura 23). O produto (OGr-P) mostrou excelente capacidade de detecção de NH₃ com performance superior quando comparada ao óxido de grafeno reduzido.¹⁴⁰

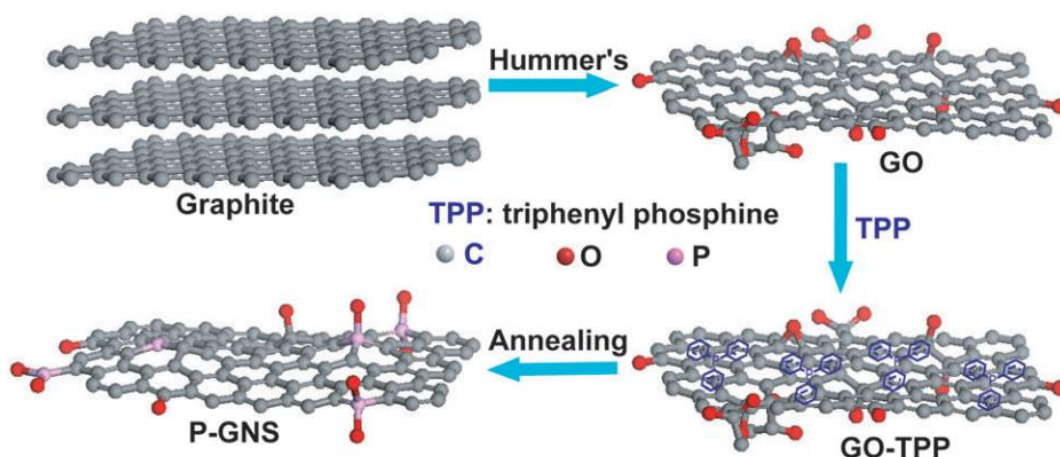


Figura 23 - Diagrama esquemático da síntese do óxido de grafeno reduzido dopado com fósforo para atuação em sensores de NH_3 (Fonte: Niu et al.¹⁴⁰).

Outra aplicação para materiais híbridos de OGo com fósforo é utilização de OGo funcionalizado com grupos fosfatos para a catálise de reações, como Achary e colaboradores relataram (Figura 24).¹⁴¹ Em seu trabalho, demonstraram que o óxido de grafeno funcionalizado com fosfato, preparado por meio da ligação covalente do trietilfosfito à superfície do óxido de grafeno via reação de Arbuzov, comportou-se como um catalisador eficiente para a reação de Biginelli, com excelente rendimento (96%).¹⁴¹

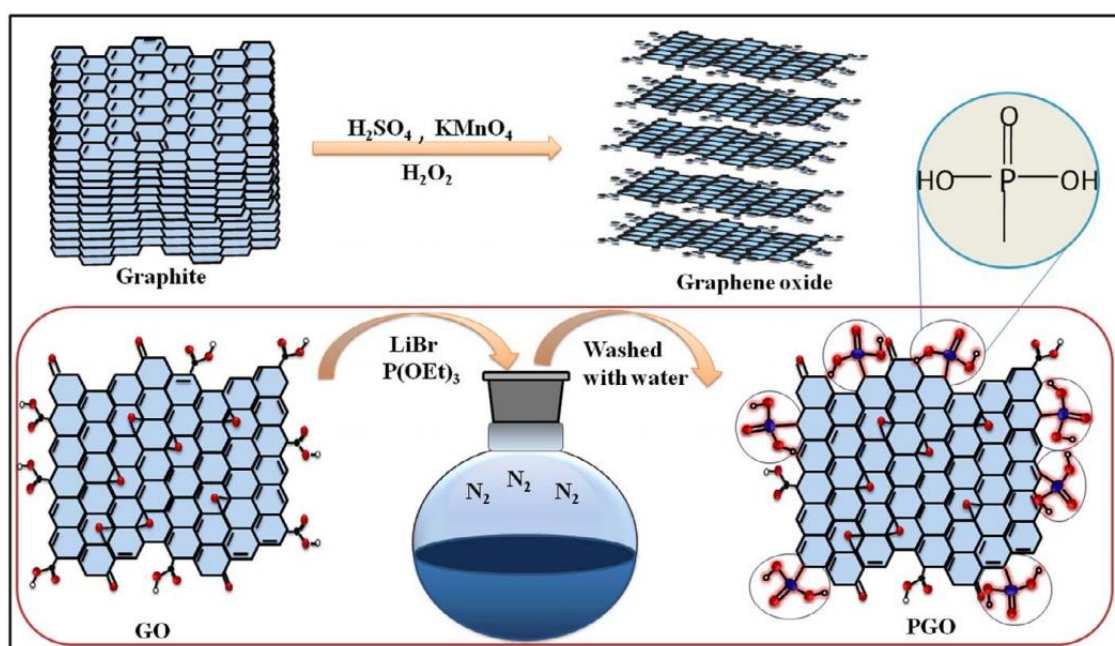


Figura 24 - Diagrama esquemático da síntese do óxido de grafeno funcionalizado com fosfato, utilizado como catalisador da reação de Biginelli (Fonte: Achary et al.¹⁴¹).

Esses e outros métodos relatados na literatura para a incorporação do fósforo na estrutura do OGo geralmente envolvem reações conduzidas em vários estágios (alguns dos quais com procedimentos laboriosos como refluxo, moagem, etc.) e usando fontes de fósforo como fósforo vermelho, cloreto de fósforo, trifenilfosfina, hidrogenofosfato de amônio e ácido fosfórico.^{132,142-144} No presente trabalho, um método simples é proposto para a incorporação bem sucedida de fósforo na estrutura do OGo, modificando a proporção H_2SO_4/H_3PO_4 comumente utilizada para a oxidação do grafite pelo método de Tour.¹⁶

2.3.2 Materiais híbridos de OGo-SiO₂

Híbridos de OGo-sílica são relatados na literatura com diversas utilidades, incluindo a aplicação em revestimentos de proteção à corrosão³⁶, engenharia de tecidos e carregamento de drogas¹⁴⁵, catalisadores heterogêneos¹⁴⁶, remoção de compostos tóxicos em água, como o p-nitrofenol³⁸, dentre muitas outras aplicações.

Singh e colaboradores¹⁴⁷ investigaram as propriedades lubrificantes de um híbrido de OG-SiO₂. Por meio de estudos de DRX (Figura 25), e espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR), dentre outras técnicas, o grupo de Singh monitorou a transformação do grafite em OG, bem como a síntese das nanopartículas de sílica.

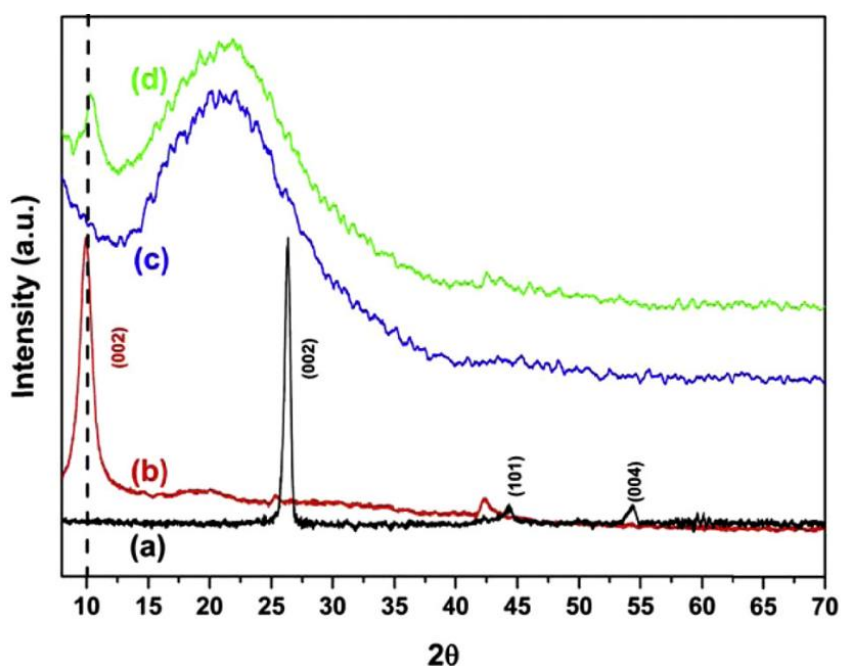


Figura 25 - Difratogramas de raios X de (a) grafite, (b) OG, (c) nanopartículas de sílica e (d) compósito OG-SiO₂ apresentados por Singh et. al em seu trabalho sobre as propriedades lubrificantes de compósito de óxido de grafeno e sílica (Fonte: Singh et al.¹⁴⁷)

A análise dos difratogramas de raios X permitiu ao grupo de Singh acompanhar a transformação do grafite em OG, identificada pelo deslocamento do pico em torno de 26° , típico da estrutura cristalina do grafite¹⁴⁸, para ângulos menores em torno de 10° (Figura 25), indicando o aumento da distância interplanar devido à adição dos grupos funcionais oxigenados e moléculas de água durante a oxidação, como discutido anteriormente na Seção 2.2.

A formação do material híbrido também pôde ser comprovada através de DRX, com o difratograma de raios X do híbrido obtido evidenciando a presença de sílica nanoestruturada ou amorfa através de um pico de difração largo próximo a 23° , como mostrado na Figura 25. Além disso, é possível notar a presença do pico remanescente referente à estrutura do OG.¹⁴⁹

Variados métodos de síntese de híbridos de OG-SiO₂ já foram reportados na literatura. O grupo de Ramezanzadeh³⁶ reportou duas rotas simples para a síntese nano-híbridos de óxido de grafeno com nanopartículas de sílica (Figura 26) através de um processo sol-gel *in-situ*, em duas etapas, utilizando uma mistura de 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) e TEOS em uma solução hidroalcoólica.

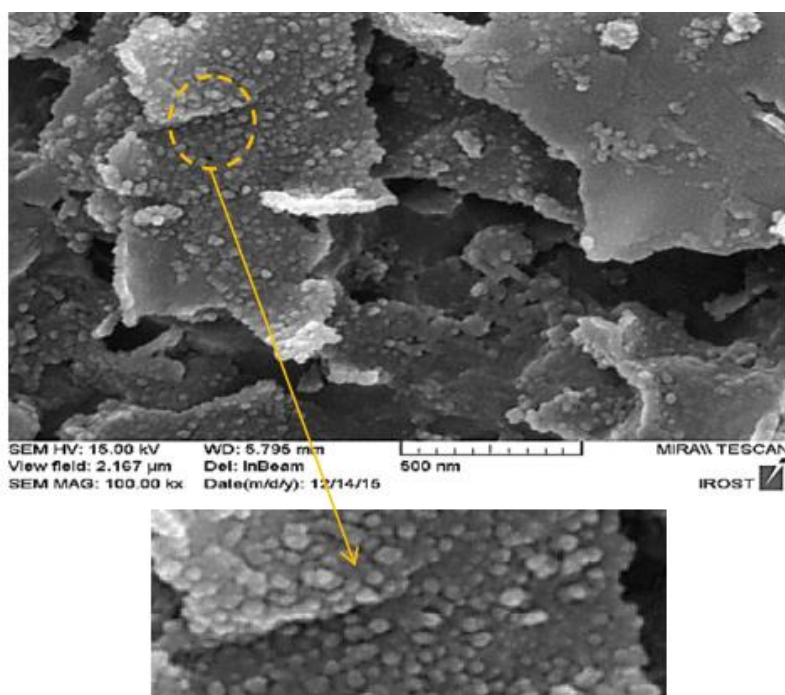


Figura 26 - Imagens de MEV dos híbridos de OG-SiO₂ sintetizados por Ramezanzadeh e colaboradores (Adaptado de Ramezanzadeh et al.³⁶)

A formação das nanopartículas de sílica se deu por meio da hidrólise por catálise ácida da mistura de silanos e foram testados três tempos de duração para essa síntese. Os difratogramas de raios X evidenciaram as mesmas transformações notadas por Singh e colaboradores e as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), exibidas na Figura 26 permitem observar algumas regiões do material híbrido revestidas com nanopartículas de sílica.

Em outro exemplo, Yan e colaboradores¹⁴⁵ reportaram a síntese de um material híbrido de OG-SiO₂ obtido através da hidrólise por catálise básica do TEOS em meio alcoólico. Os difratogramas de raios X evidenciaram as mesmas transformações notadas nos trabalhos citados anteriormente nesta seção, como pode ser visto na Figura 27. Na mesma figura também podem ser vistos os espectros de FT-IR do OG e do híbrido, evidenciando a presença de ligações Si-O-Si e Si-O-C com a banda em 1080 cm⁻¹, além de ligações Si-OH com banda em 960 cm⁻¹. Através da diminuição da banda em 1730 cm⁻¹, tipicamente atribuída a grupos carbonila do OG, em decorrência do surgimento da banda em 1080 cm⁻¹ de Si-O-C/Si-O-Si, o grupo de Yan considerou que houve a reação de grupos COOH do OG com grupos Si-OH da sílica nanoestruturada, o que pode aumentar a aderência das nanopartículas na superfície do OG.¹⁴⁵

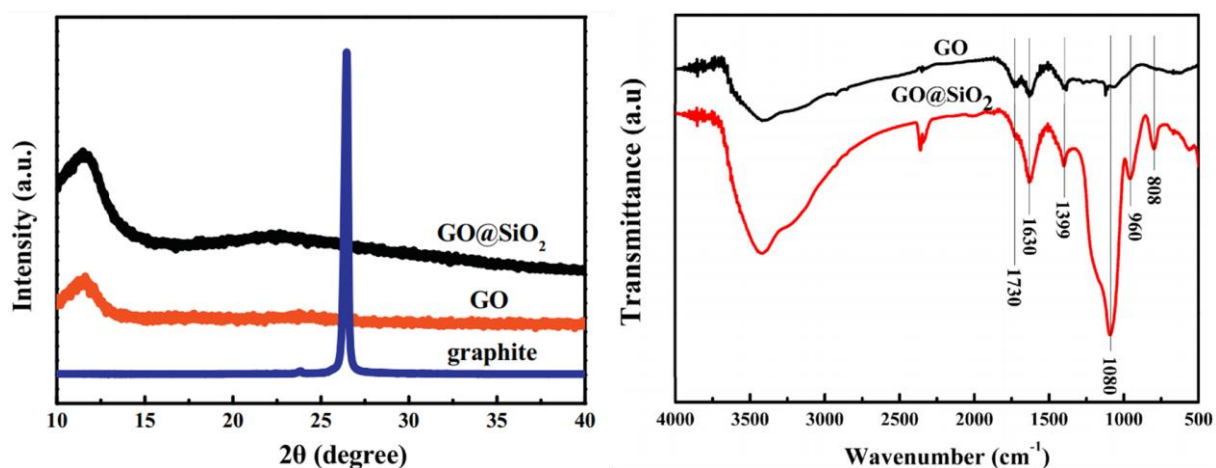


Figura 27 - Difratogramas de DRX e espectros de FT-IR do híbrido de OG-SiO₂ sintetizado por Yan et al. (Adaptado de Yan et al.¹⁴⁵)

Em trabalho anterior a este foi sintetizado, com base em publicação de Zhang e Choi³⁷, um híbrido de OG-SiO₂ por meio da reação de um OG obtido a partir do grafite moído por 30 minutos (OGM30) com o TEOS.³⁹ Os resultados de espectroscopia de RMN de

^{29}Si e ^{13}C no estado sólido, juntamente com os resultados de DRX (Figura 28), ajudaram a compreender a natureza dos grupos silicatos na estrutura do híbrido, evidenciando que houve a formação de sílica nanoestruturada ou amorfa contendo átomos de silício ligados a hidroxilas (grupos silanois) e sugerindo a interação das partículas de sílica com o óxido de grafite via ligações de hidrogênio entre os grupos silanois e hidroxilas e carbonilas do OG.

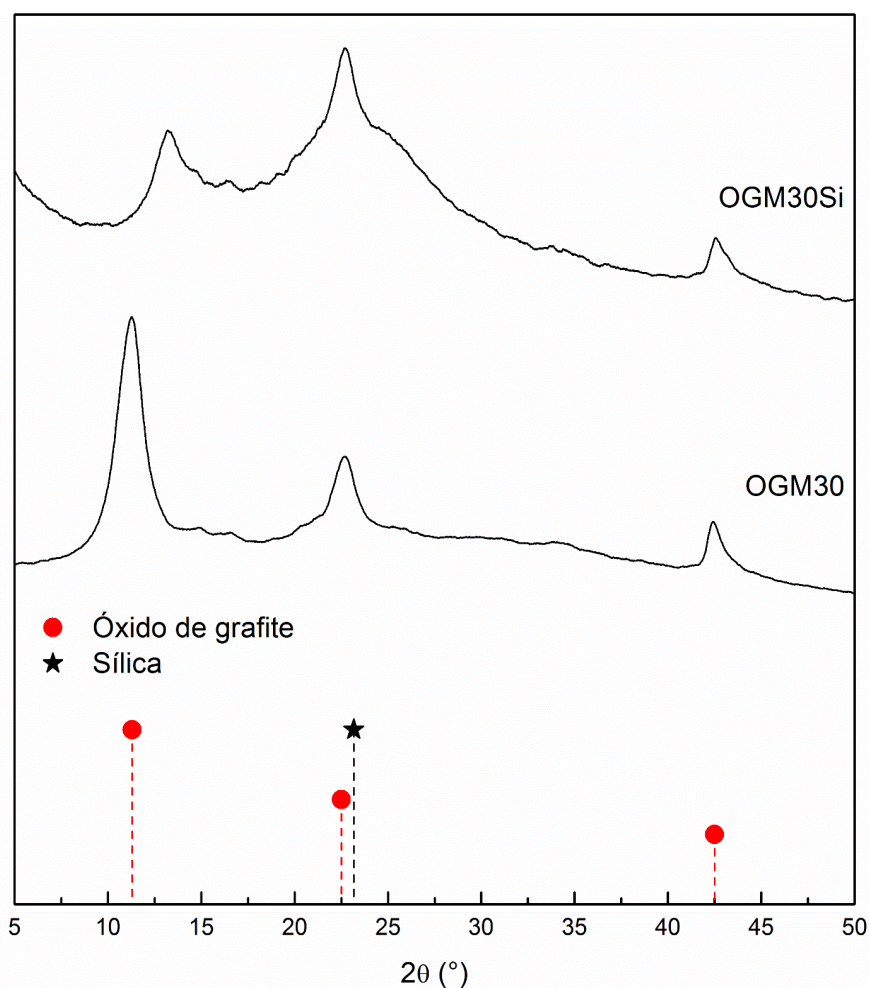


Figura 28 - Difratogramas de raios X do híbrido de OG-SiO₂ OGM30Si e do óxido precursor (OGM30) (Fonte: Vieira, M. A.³⁹)

Uma rápida revisão da literatura acerca de materiais híbridos de OG-sílica permite observar que, independentemente do método utilizado, a natureza da interação da sílica com a matriz de OG permanece basicamente a mesma. Dessa forma, metodologias menos onerosas, com menor tempo de duração e aplicação de menores quantidades de reagentes podem melhorar a relação custo-benefício para obtenção e aplicação de tais materiais.

3. OBJETIVOS

O objetivo central deste trabalho consiste em investigar e otimizar métodos de síntese do óxido de grafite, óxido de grafeno reduzido e de materiais híbridos de óxido de grafeno e sílica.

Como objetivos específicos, podem ser citados:

- i. Sintetizar óxidos de grafite a partir do grafite reciclado de baterias íon-Li, aplicando os métodos de síntese de Hummers modificado¹¹ e Tour¹⁶, utilizando DRX e RMN de ¹³C no estado sólido, dentre outras técnicas, para a caracterização dos produtos.
- ii. Sintetizar óxidos de grafite com variados teores de fósforo, através da modificação do método de Tour com a variação da proporção H₂SO₄/H₃PO₄ normalmente empregada nesse método, utilizando DRX e RMN de ¹³C e ³¹P no estado sólido, dentre outras técnicas, para a caracterização dos produtos;
- iii. Investigar o processo de redução térmica a baixa temperatura de lâminas de óxido de grafite, produzido pelos métodos de Hummers e Tour modificados, com variação da temperatura e tempo de tratamento térmico;
- iv. Sintetizar materiais híbridos de óxido de grafite e sílica, caracterizá-los e esclarecer sua estrutura química, em especial a possível ligação entre as unidades de sílica e a matriz de OG, usando RMN de ²⁹Si no estado sólido.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes

Para a síntese dos óxidos de grafite pelo método de Hummers modificado¹¹ foram utilizados grafite reciclado de baterias íon-Li, ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sódio, permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio. Já para a síntese dos óxidos de grafite pelo método de Tour¹⁶ foram utilizados, ácido sulfúrico concentrado, ácido fosfórico concentrado, permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio. Para a síntese do híbrido de OG-SiO₂ utilizaram-se, além de um óxido de grafite previamente sintetizado, álcool etílico, tetraetil ortossilicato (TEOS) e hidróxido de amônio. Todos os reagentes e seus fabricantes são exibidos na Tabela 1.

Tabela 1- Relação dos reagentes utilizados neste trabalho.

Reagente	Fabricante
Ácido nítrico (65%)	Vetec
Ácido fosfórico (85%)	Vetec
Ácido Sulfúrico (95%)	Vetec
Nitrato de Sódio (PA)	Nuclear
Permanganato de Potássio (PA)	Vetec
Peróxido de Hidrogênio (30% v/v)	Cromoline
Álcool Etílico (PA)	Vetec
Tetraetil Ortossilicato (TEOS)	Vetec
Hidróxido de amônio (30% v/v)	Vetec

4.2. Preparação das amostras

4.2.1. Precursor

O grafite precursor utilizado foi o grafite reciclado de bateria íon-Li (GB), obtido a partir da reciclagem de baterias íon-Li utilizadas em aparelhos de telefone celular. Nestas o grafite encontra-se aderido a uma folha de cobre. Dessa forma, para obtenção do grafite, dissolveram-se as folhas de cobre contendo grafite em ácido nítrico concentrado (tanto quanto bastasse para dissolver todo o cobre). Após isso, o grafite foi filtrado, lavado para remover todo o ácido e seco em estufa a 100 °C por 3 h.

4.2.2. Preparação do óxido de grafite através do método de Hummers

O óxido de grafite foi preparado segundo o método de Hummers modificado descrito em trabalho anterior a este¹¹, utilizando como precursor o grafite extraído de baterias íon-Li. Foi adicionado 1 g de grafite e 0,5 g de NaNO_3 a 70 mL de H_2SO_4 (98%). Após isso, foram adicionados 3,5 g de KMnO_4 , lentamente, e a mistura foi agitada vigorosamente por 2 h em banho de gelo.⁶⁹ À mistura reacional foram então adicionados 400 mL de água destilada, permitindo posterior agitação por mais 30 minutos. Após isso, foram adicionados 10 mL de uma solução de H_2O_2 30% até que a cor mudasse para um marrom brilhante indicando a redução do KMnO_4 excedente. A mistura foi separada por centrifugação e o sólido foi lavado várias vezes com água destilada até que o filtrado atingisse pH entre 5 e 6. O precipitado foi seco em estufa a 80 °C por 24 h. Essa amostra foi denominada OGBH.

4.2.3. Preparação do óxido de grafite através do método de Tour

Através do método Tour¹⁶ prepararam-se amostras com variados teores de fósforo, variando a proporção de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ utilizada. Para o método de Tour convencional misturaram-se 1 g de grafite, 6 g de KMnO_4 e 135 mL de uma solução 9:1 (v/v) de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$. A mistura foi mantida em banho-maria a 50 °C, com agitação durante 12h. Após este tempo, a mistura foi vertida em 400 mL de gelo picado e adicionaram-se 3 mL de H_2O_2 30% v/v, sendo possível ver mudança de coloração da mistura de marrom escuro para amarelo intenso. A mistura foi deixada em repouso durante 24h para decantação do produto. Para remover o excesso de ácido, o precipitado foi lavado com água destilada com auxílio de uma centrífuga até a solução atingir pH entre 5 e 6. O precipitado foi seco em estufa a 80° C durante 24 h e tornou-se marrom. Essa amostra foi denominada OGBT91. Para variar o teor de P nas amostras de OG, realizaram-se também reações utilizando soluções de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ nas proporções 1:1 (v/v) e 1:2 (v/v), seguindo o restante do protocolo como no método convencional, com amostras denominadas OGBT11 e OGBT12, respectivamente.

4.2.4. Preparação de amostras de óxido de grafite reduzido

Para estes estudos foram utilizadas as amostras produzidas através dos métodos de Hummers modificado e Tour (convencional e modificados - com variação da proporção $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$). Preliminarmente, realizou-se um estudo do tratamento térmico de OGBH em que a suspensão obtida ao final da reação e processo de lavagem foi

dividida em alíquotas de 2 mL, que foram submetidas a 5 diferentes tratamentos em estufa simples, em um processo baseado no trabalho de Okhay et al.⁷⁷, variando temperatura e duração de tratamento. Foram produzidos ao todo 5 grupos de amostras (A, B, C, D e E). Cada um representa um protocolo de tratamento térmico, segundo descrição na Tabela 2.

Tabela 2 - Descrição dos protocolos de tratamento térmico submetidos à amostra OGBH, e nomes das amostras após cada tratamento

GRUPO	DESCRIÇÃO	NOME DA AMOSTRA SEGUNDO O TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO			
		1h	2h	3h	24h
A	Suspensão de OGBH seca a 80 °C durante 24h e, após isso, tratada a 100 °C por diferentes períodos de tempo	A1	A2	A3	A24
B	Suspensão de OGBH seca a 80 °C durante 24h e, após isso, tratada a 150 °C por diferentes períodos de tempo	B1	B2	B3	B24
C	Suspensão de OGBH seca a 80 °C durante 24h, sem nenhum tratamento posterior	-	-	-	C24
D	Suspensão de OGBH submetida diretamente a 100 °C por diferentes períodos de tempo	D1	D2	D3	D24
E	Suspensão de OGBH submetida diretamente a 150 °C por diferentes períodos de tempo	E1	E2	E3	E24

Após os estudos preliminares realizados com OGBH, foram produzidas amostras de óxido de grafite reduzidos a partir dos óxidos de grafite sintetizados pelos métodos de Tour (convencional e modificados). A suspensão obtida ao final de cada reação e processo de lavagem foi dividida em alíquotas de 2 mL, que foram submetidas a 2 diferentes tratamentos em estufa simples⁷⁷, com duas temperaturas de tratamento (100 e 150 °C) durante 24 h. As amostras foram denominadas OGBT x_n , sendo x equivalente à proporção H₂SO₄/H₃PO₄ (v/v) (9:1, 11:1, ou 12:1 para 9:1, 1:1 e 1:2 (v/v), respectivamente) utilizada na síntese e n a temperatura de tratamento térmico (100 ou 150 °C). As amostras secas a 80 °C (e sem tratamento térmico posterior) foram chamadas apenas de OGBT x , sendo x equivalente à proporção H₂SO₄/H₃PO₄ (v/v)

(91, 11, ou 12 para 9:1, 1:1 e 1:2 (v/v), respectivamente). O organograma exposto na Figura 29 auxilia a compreensão dos processos realizados para obtenção de todas as amostras de OG e OGr.

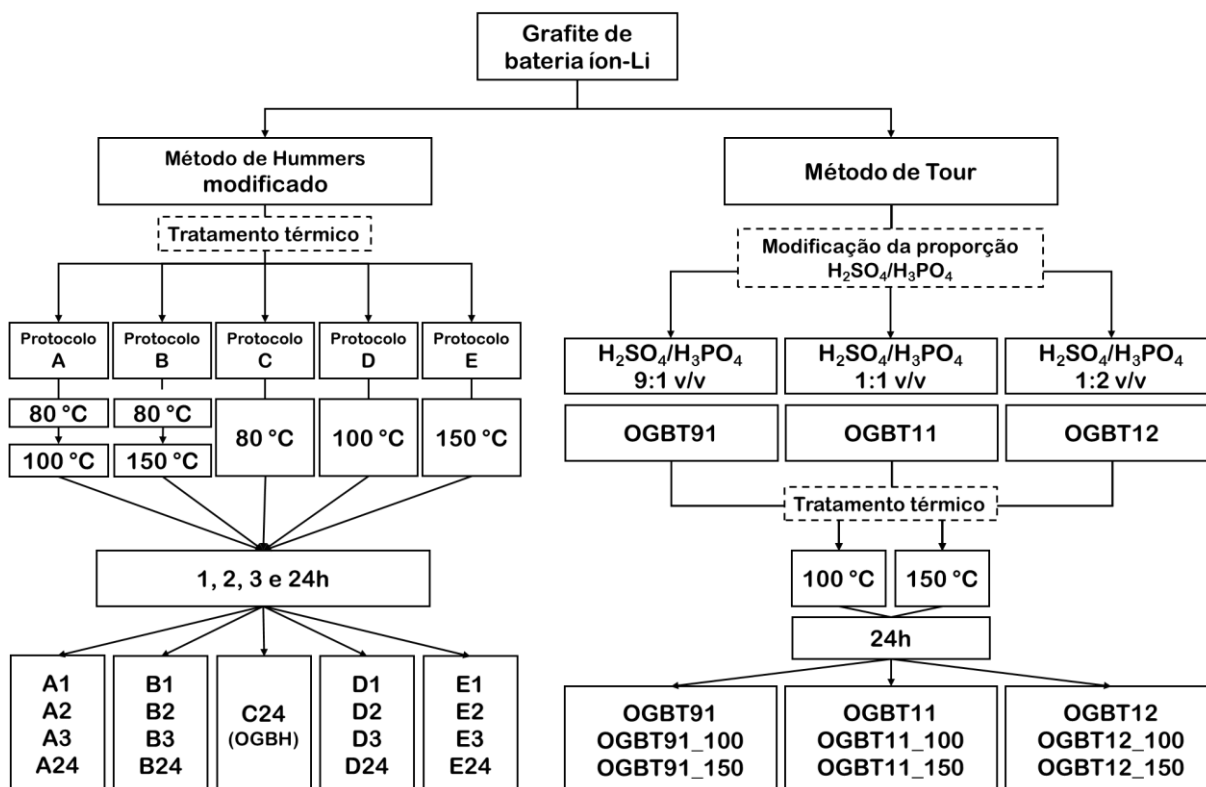


Figura 29 - Organograma representativo dos processos realizados para a produção de todas as amostras de OG e OGr sintetizadas.

4.2.5. Preparação do híbrido de OG-SiO₂

Neste trabalho são descritos dois métodos de síntese do híbrido de OG-SiO₂ baseados no trabalho de Yan et al.¹⁴⁵ modificando, contudo, alguns aspectos da metodologia seguida pelos autores a fim de propor métodos mais simples, mantendo sua eficácia. Para tanto, modificaram-se aspectos como controle de temperatura (eliminando o banho-maria e adotando o banho ultrassônico em temperatura ambiente), tempo de reação (realizando a síntese em alguns minutos ao invés de muitas horas) e propondo a utilização da suspensão do OG, obtida ao fim de sua síntese, eliminando a etapa de secagem do OG para sua aplicação no preparo do material híbrido.

Para a síntese do híbrido de OG-SiO₂ escolheu-se como precursor o óxido de grafite sintetizado pelo método de Tour¹⁶ (OGBT91) pelo fato de que este óxido apresentou

um elevado grau de oxidação. Ao fim da síntese e processo de lavagem de óxidos de grafite o produto final se apresenta como uma suspensão de cor marrom escura¹⁰³, que pode ser concentrada com auxílio de uma centrífuga, obtendo-se uma pasta espessa (com aspecto similar a uma “lama”). Para estimar o teor de água nessa pasta, uma alíquota da mesma foi pesada e levada para secar (nas mesmas condições normalmente utilizadas para secar amostras de OG, a 80 °C por 24 h). Após a secagem dessa pasta, a mesma foi pesada e o teor de OG foi estimado em cerca de 1 % m/m.

No método 1 aqui descrito, uma alíquota dessa pasta foi diretamente utilizada para o preparo da suspensão de OG em etanol. Dessa forma, foram adicionados 3 g da suspensão concentrada de OGBT91 – contendo cerca de 1% de OG (36 mg) – em 30 g de etanol. Preparou-se uma solução de 5 g TEOS em 30 g de etanol. As suspensões de OG e TEOS foram misturadas e submetidas a banho ultrassônico durante 10 minutos. Após esse período, foram adicionados (gotejando lentamente) 0,75 g de NH_4OH , e a mistura foi submetida a mais 15 minutos de ultrassom. Foi observada a formação de um coloide de cor marrom (Figura 30a), que foi centrifugado e lavado com água e etanol (três vezes cada). O decantado foi redisperso em 20 mL de etanol, submetido por 2 minutos ao banho ultrassônico e disposto em placa de Petri para secagem em temperatura ambiente (Figura 30b). O material obtido ao final do processo foi denominado OGBT91_Si_m1.

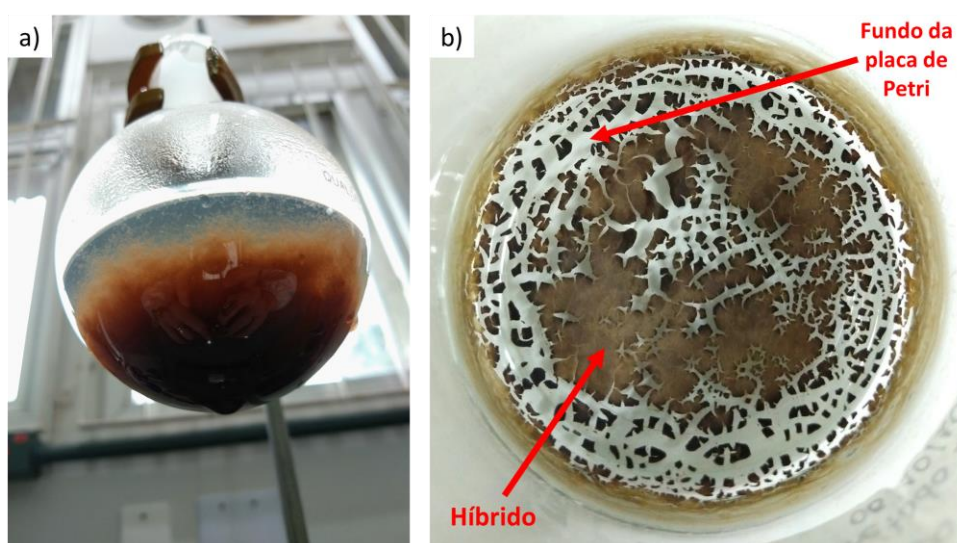


Figura 30 - (a) Suspensão coloidal formada ao fim da síntese do híbrido de OG-SiO₂ pelo método 1 (amostra OGBT91_Si_m1); (b) OGBT91_Si_m1 após secagem e temperatura ambiente (sólido marrom)

Na segunda abordagem (método 2), para produzir a suspensão de OG foram adicionados 85 mg do OGBT91 seco e pulverizado a 30 g de etanol. A suspensão de TEOS foi feita pela adição de 1,5 g de TEOS em 20 g de etanol. Neste método a proporção OG/TEOS foi reproduzida segundo o trabalho de Yan et al.¹⁴⁵, modificando apenas os parâmetros de temperatura e tempo de reação. As suspensões de OG e etanol foram misturadas e submetidas a banho ultrassônico durante 10 minutos. Após esse período, foram adicionados (gotejando lentamente) 0,21 g de NH_4OH , e a mistura foi submetida a mais 15 minutos de ultrassom. Foi observada a formação de um coloide de cor escura (Figura 31a), que foi centrifugado e lavado com água e etanol (três vezes cada). O decantado foi redisperso em 20 mL de etanol, submetido por 2 minutos ao banho ultrassônico e disposto em placa de Petri para secagem em temperatura ambiente (Figura 31b). O material obtido ao final do processo foi denominado OGBT91_Si_m2.

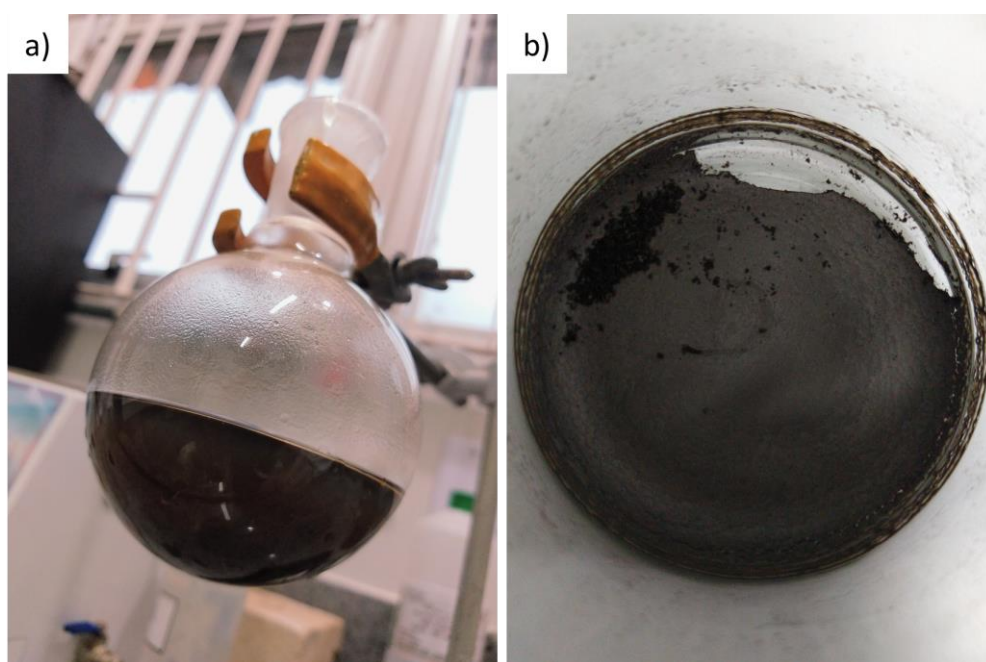


Figura 31 - (a) Suspensão coloidal formada ao fim da síntese do híbrido de OG-SiO₂ pelo método 2 (amostra OGBT91_Si_m2); (b) OGBT91_Si_m2 após secagem a temperatura ambiente (sólido preto).

4.3. Caracterização

4.3.1. Difração de raios X (DRX)

A DRX representa uma importante técnica analítica para a caracterização de materiais cristalinos com estrutura em camadas, como o grafite, pois fornece informações que possibilitam o entendimento sobre a intercalação de outras espécies entre as camadas ou a exfoliação destas.^{150,151} A respeito do grafite e modificações estruturais que ocorrem após a oxidação do mesmo, a DRX permite calcular a distância interplanar entre os planos basais do grafite e monitorar as mudanças que a intercalação de qualquer espécie na rede cristalina causa no mesmo. Enquanto a distância interplanar do grafite é de 3,35 Å, a conversão em óxido de grafite resulta em um aumento neste espaçamento entre os planos basais devido à funcionalização dos planos grafeno com funções oxigenadas.^{148,151,152} A distância interplanar pode ser obtida através da lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen } \theta, \quad (4.1)$$

onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, n é a ordem de difração, d_{hkl} é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índices de Miller) da estrutura cristalina e θ é o ângulo de incidência dos raios X.¹⁵³

Os difratogramas do grafite precursor e dos óxidos de grafite sintetizados, bem como dos óxidos de grafite reduzido e materiais híbridos, foram obtidos em um difratômetro XRD-600 da Shimadzu com as amostras na forma de lâminas, ou pulverizadas no caso do híbridos com sílica, e em temperatura ambiente, utilizando-se radiação Cu-K α ($\lambda=1,5418$ Å), com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, sendo o ângulo 2θ variado de 5 a 50° em intervalos de 0,04°.

4.3.2. Termogravimetria (TG)

A técnica de TG é comumente utilizada para determinação das transformações que ocorrem em função da variação térmica nos materiais, que podem exibir tanto perda como ganho de massa devido a decomposição, oxidação ou perda de compostos voláteis.¹⁵⁴ Essa técnica é costumeiramente aplicada para caracterização de materiais carbonosos através da análise de padrões de decomposição característicos, determinação do teor de compostos orgânicos e determinação de compostos

inorgânicos (por exemplo, através das cinzas remanescentes após o processo de queima da amostra).¹⁵⁴

As curvas de TG do grafite precursor e dos óxidos de grafite foram registradas no equipamento TGA-50H da Shimadzu, em cadinho de alumina, a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até a temperatura de 800 °C, sob fluxo de O₂ a 50 mL/min.

4.3.3. Ressonância magnética nuclear de ¹³C, ³¹P e ²⁹Si no estado sólido

Na Seção 2.2.2 foi possível observar que a técnica de RMN foi de suma importância para construção dos principais modelos químico-estruturais já propostos para o OG até hoje, como nos estudos de Lerf, Gao e Dimiev.^{65,69,103}

A técnica de RMN baseia-se na observação de um fenômeno que ocorre quando um sistema dotado de momento de dipolo magnético é colocado na presença de um campo magnético. Dessa forma, a RMN envolve a aplicação de dois passos sequenciais: a aplicação de um campo magnético constante para alinhamento dos spins nucleares e a perturbação desse alinhamento através da aplicação de um pulso eletromagnético de radiofrequência (RF). Após a aplicação do pulso de RF, é detectada uma corrente alternada e esse sinal é denominado decaimento livre de indução (FID, do inglês "*Free Induction Decay*"). Esse fenômeno pode ser observado para núcleos que possuem momento angular total (também chamado de *spin nuclear*) diferente de zero (por exemplo, ¹H, ¹³C, ¹⁴N, ²⁹Si e ³¹P, entre outros).¹⁵⁵ Os sinais observados na RMN são sensíveis às interações dos núcleos com sua vizinhança química. Dessa forma, o deslocamento químico (posição dos picos observados em um espectro de RMN) pode sofrer variações de acordo com o ambiente magnético gerado pelos demais constituintes do material analisado.

Em amostras no estado líquido as moléculas movimentam-se livremente e o sinal observado no espectro de RMN apresenta-se, geralmente, na forma de um pico fino. Já para amostras no estado sólido, nas quais as moléculas não se movimentam como no regime browniano de um líquido, o sinal observado é dependente da orientação de cada núcleo com relação ao campo magnético externo. Dessa forma, observa-se no espectro uma banda relativa à soma das orientações dos spins de todos núcleos da amostra, com formato dependente da simetria do composto analisado, como ilustrado na Figura 32.¹⁵⁶

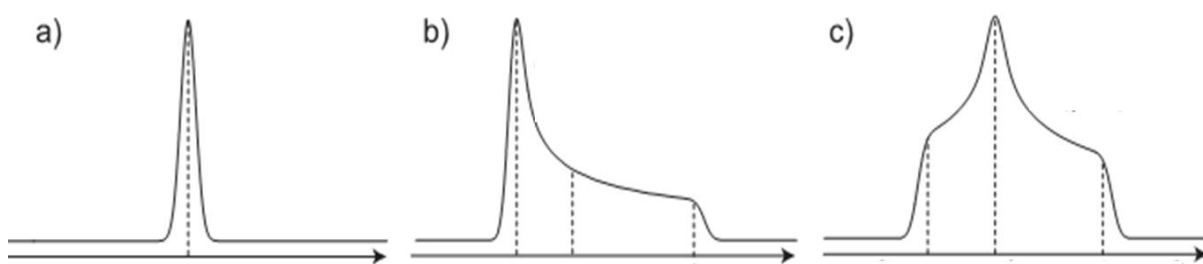


Figura 32 - Espectros de pó observados em função das simetrias cúbica (a), cilíndrica (b) e rômbrica (c) do tensor de anisotropia do deslocamento químico (Fonte: adaptado de Oliveira et al.¹⁵⁶).

Em trabalho desenvolvido em 1959, Lowe descobriu que as interações dipolares magnéticas e de deslocamento químico anisotrópico, que causam o alargamento espectral observado para amostras como da Figura 32, tinham parte de suas contribuições anuladas quando as amostras eram posicionadas a um ângulo $\theta = 54,74^\circ$ com relação ao campo magnético externo aplicado.¹⁵⁷ Esse ângulo foi então denominado ângulo mágico. Dessa forma a técnica de rotação em torno do ângulo mágico (MAS) passou a ser aplicada extensivamente a amostras no estado sólido devido à observação de Lowe de que nessas condições os vetores internucleares associados a diferentes interações de spin passam a se orientar em média na direção do eixo de rotação da amostra, eliminando o alargamento espectral como pode ser observado na Figura 33.

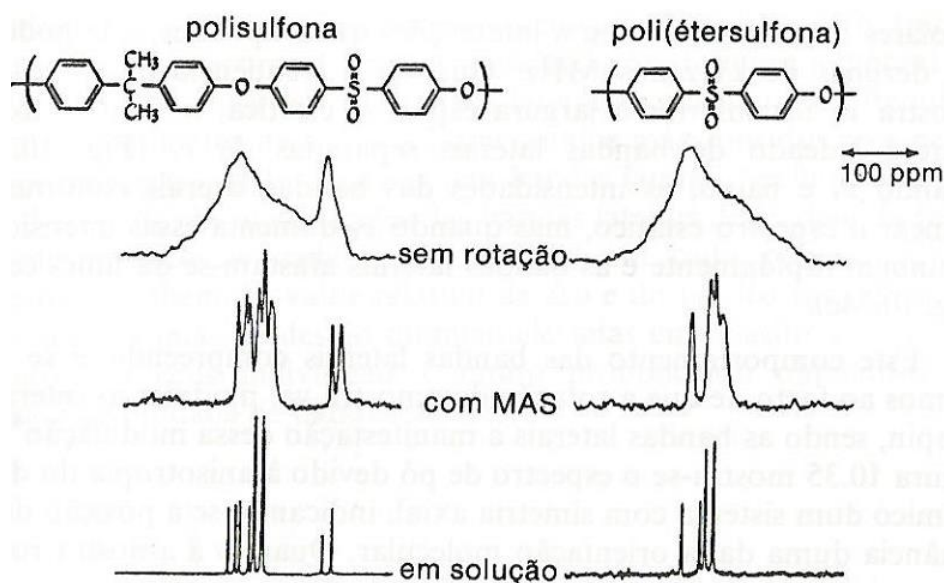


Figura 33 - Efeito experimental da rotação em torno do ângulo mágico sobre o espectro de RMN de ^{13}C de materiais poliméricos em pó (Fonte: Gil e Geraldés¹⁵⁵).

Contudo, a técnica de MAS ainda apresenta algumas limitações, dentre as quais está o aparecimento de réplicas da linha de ressonância isotrópica, comumente chamadas bandas laterais, que são separadas entre si por valores iguais a frequência de rotação, se estendendo pela região que seria delimitada pelo espectro de pó estático (Figura 34).

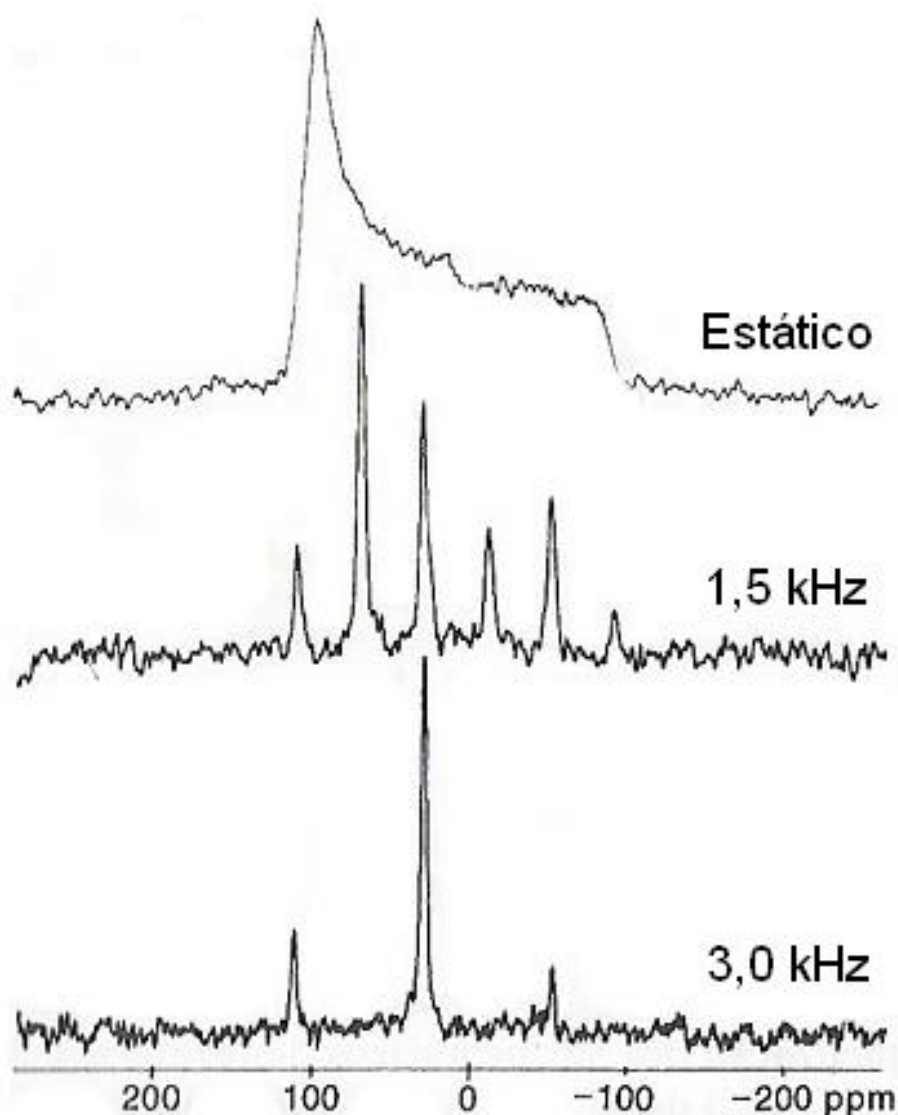


Figura 34 - Efeito experimental da MAS sobre o espectro de RMN de ^{31}P do óxido de trifenilfosfina sólido (Adaptado de: Gil, V.M.S. e Geraldes, C.F.G.C.¹⁵⁵)

Neste trabalho os experimentos de RMN de ^{13}C foram conduzidos em temperatura ambiente em um espectrômetro Varian-Agilent, operando a 100,5 MHz (campo magnético de 9,4 T), equipado com uma sonda de sólidos. Em todos os experimentos foi empregada MAS, com frequência de rotação de 14 kHz, utilizando amostras

pulverizadas empacotadas em um rotor de zircônia de 4 mm de diâmetro.

No caso das amostras de óxido de grafite reduzido (e, portanto, apresentando elevada condutividade elétrica), as amostras foram diluídas com sílica de forma que fosse possível obter uma boa sintonia da sonda¹⁵⁸. Para evitar sinais de fundo proveniente de contribuições externas à sonda (o que é bem comum em espectros de RMN de ^{13}C obtidos a partir de excitação direta dos núcleos de ^{13}C) foi utilizada uma sequência de pulsos especialmente designada para esse propósito, com um pulso $\pi/2$, com duração de 4,3 μs , imediatamente seguido por um par de pulsos π , com duração de 8,6 μs cada, e subsequente detecção do decaimento de indução livre (FID)¹⁵⁹. Em todos os experimentos de RMN de ^{13}C o tempo de repetição (d_1) foi de 15 s e a banda espectral foi de 250 kHz. Os espectros foram obtidos através da transformada de Fourier do FID, após a acumulação de cerca de 4000 transientes. Todos os deslocamentos químicos foram referenciados externamente pelo pico das metilas do hexametilbenzeno (HMB) (17,3 ppm), tendo como referência primária o tetrametilsilano (TMS) (0 ppm).

Para as amostras de OG e OGr contendo diferentes teores de fósforo foram conduzidos experimentos de RMN de ^{31}P , em temperatura ambiente, com o equipamento operando a uma frequência de 161,81 MHz. Para a realização desses experimentos foi utilizada excitação com um único pulso $\pi/2$ com duração de 8 μs , e desacoplamento de prótons com a sequência SPINAL¹⁶⁰, $d_1 = 60$ s e janela espectral de 100 kHz. Em todos os experimentos utilizou-se a técnica de MAS, com frequência de rotação de 14 kHz. Os espectros foram obtidos através da transformada de Fourier do FID, após a acumulação de cerca de 500 transientes, e os deslocamentos químicos foram referenciados por uma solução aquosa de 85% em massa de H_3PO_4 , utilizando o $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($\delta = 0,9$ ppm) como referência secundária.

Foram também realizados experimentos de RMN de ^{29}Si para os híbridos de OG- SiO_2 sintetizados. Para a realização desses experimentos foi utilizada excitação com um único pulso $\pi/2$ com duração 8 μs , e desacoplamento de prótons com a sequência SPINAL¹⁶⁰ e $d_1 = 30$ s. Os espectros foram obtidos através da transformada de Fourier do FID, após a acumulação de cerca de 2600 transientes. Todos os deslocamentos químicos foram referenciados externamente pelo pico do caulim (-91,5 ppm), tendo como referência primária o tetrametilsilano (TMS) (0 ppm).

Princípios básicos de RMN de ^{31}P de fosfatos

O uso de espectroscopia de RMN de ^{31}P no estado sólido é essencial para caracterização das amostras de OG sintetizadas pelos métodos de Tour convencional e modificados, pois pode permitir uma investigação detalhada a respeito da possível interação entre a matriz de OG e os grupos fosforados eventualmente presentes nas amostras. Como já discutido anteriormente, o OG possui grande quantidade de grupos funcionais contendo O e H, por meio dos quais é possível ocorrer ligações ou formação de ligações de hidrogênio entre grupos fosfatos (P em coordenação tetraédrica).

Em RMN de ^{31}P no estado sólido, ortofosfatos tetraédricos em que o átomo de fósforo central é pentavalente e ligado a quatro átomos de oxigênio são usualmente denominados de unidades Q. As unidades Q podem se interligar em ponte através dos átomos de oxigênio, formando cadeias ou redes, em que a quantidade de oxigênios em ponte varia de 0 a 3, dependendo do grau de polimerização. Dessa forma, descrevem-se quatro diferentes unidades Q^n , onde n corresponde ao número de oxigênios em ponte, isto é, de outros grupos fosfatos a que a unidade principal se liga (Figura 35).¹⁶¹ O deslocamento químico associado a tais grupos é sensível à vizinhança dos átomos de oxigênio ligados ao fósforo.

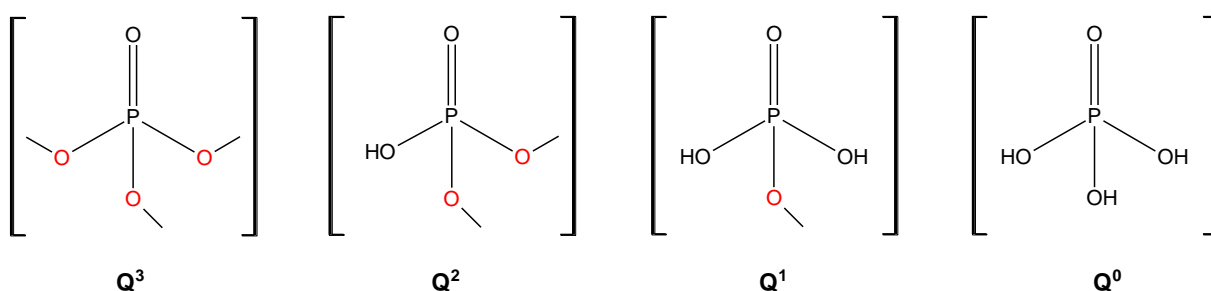


Figura 35 - Diagrama esquemático das diferentes entidades que podem ser formadas na policondensação de grupos fosfatos.

Princípios básicos de RMN de ^{29}Si de silicatos

Sabendo que o óxido de grafeno possui grande quantidade de grupos funcionais oxigenados, é possível que ocorram a formação de ligações de hidrogênio entre as unidades SiO_4 (Si em coordenação tetraédrica) presentes na sílica e as folhas de óxido de grafeno. Dessa forma, espectros de RMN de ^{29}Si podem permitir a avaliação das possíveis interações entre a sílica e a matriz de óxido de grafeno.¹⁶²

Analogamente à RMN de ^{31}P , em RMN de ^{29}Si no estado sólido, também há a denominação de unidades Q para silicatos tetraédricos em que o átomo de silício central encontra-se ligado a quatro átomos de oxigênio¹⁰². Da mesma forma, nas diferentes unidades "Qⁿ" de silicatos, o índice sobrescrito *n* indica o número de outros tetraedros a que o silicato central se liga. Assim, tetraedros isolados (SiO_4) são representados por unidades Q⁰; unidades Q¹ para silicatos ligados a mais uma unidade de silicato; unidades Q² quando localizado em cadeias ou ciclos; unidades Q³ para as unidades localizadas em ramificações, coordenadas a três outras unidades; e quando completamente substituídos por outros silicatos chamados unidades Q⁴. A variação do número de tetraedros ligados à unidade central Q causa desvios sucessivos (da ordem de 10 ppm) na frequência de ressonância¹⁰² das unidades Q, sendo para valores mais altos (quanto menor o número de tetraedros ligados à unidade central) ou mais baixos (quanto maior o número de tetraedros ligados à unidade central). Portanto, em espectros de RMN de ^{29}Si o deslocamento químico de unidades Q⁴ encontra-se normalmente em torno de -110 ppm; para unidades Q³ (ou grupos $\text{RO-Si}(\text{OSi})_3$) está em -100 ppm; -90 ppm para unidades Q² (grupos $(\text{RO})_2\text{Si}(\text{OSi}_2)$), -80 ppm para unidades Q¹ (grupos $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{OSi})$) e -70 ppm para unidades Q⁰ (grupos $\text{Si}(\text{OR})_4$, onde $\text{R} \neq \text{Si}$)¹⁶³, como representado esquematicamente na Figura 36.

A unidade de policondensação correspondente à unidade tetraédrica na qual o átomo de silício central está ligado a pelo menos um átomo de carbono é denominada unidade T. Nessas unidades o arranjo é do tipo $\text{R-Si}(\text{OR}')_{(3-n)}(\text{OSi})_n$ (onde $\text{R}' \neq \text{Si}$ e $\text{R} = \text{C}$).¹⁶⁴ Analogamente às unidades Q, o índice sobrescrito *n* indica o número de tetraedros silicatos ligados ao átomo de silício central, como esquematizado na Figura 26. Os deslocamentos químicos associados a essas unidades variam de -55 a -80 ppm dependendo da vizinhança química do átomo de carbono ligado a elas.¹⁶⁵

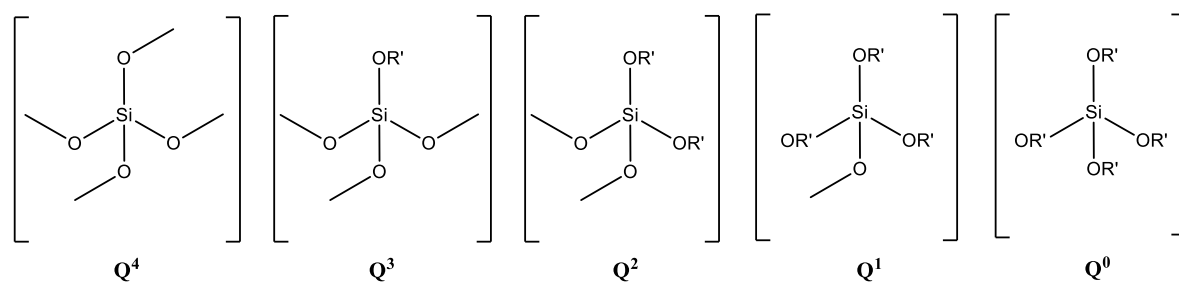


Figura 36 - Diagrama esquemático das diferentes entidades que podem ser formadas na policondensação de grupos silicatos.

4.3.4. Fluorescência de raios X

As amostras foram depositadas em um recipiente de polietileno específico para análises de FRX, cuja base é montada com um filme de politerftalato (ou Mylar®) bem esticado, a fim de se ter uma distribuição homogênea do feixe de raios X incidente e, então, submetidas à irradiação, usando um equipamento de FRX de bancada (modelo EDX700 da Shimadzu) equipado com um tubo de raios X de ródio (Rh) metálico localizado no Centro Tecnológico de Engenharia Ambiental, na Universidade Federal do Espírito Santo. As condições gerais de irradiação foram 10 mm de colimação do feixe incidente por um período de 4 minutos por amostra. Utilizou-se o canal de energia Sódio-Escândio (Na-Sc) para as análises de FRX, com uma voltagem de 15 kV, cujo intervalo de energia analisado variou de 0,00 a 20,48 keV e o passo de varredura foi de 0,01 keV, realizando-se um total de 3-5 análises independentes para cada amostra.

4.3.5. Espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR, do inglês “*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*”)

As análises de espectroscopia de absorção no infravermelho das amostras de óxido de grafite e óxido de grafite reduzido foram realizadas em um espectrômetro Spectrum 100 (Perkin Elmer) no modo transmitância, localizado no Laboratório de Instrumentação no Núcleo de Ciências em Química do Petróleo na UFES, com acessório de ATR, 64 scans, resolução de 2 cm^{-1} e detector DTGS.

4.3.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV das amostras de OG, OGr e OG-SiO₂ foram obtidas utilizando um instrumento Shimadzu SS-550, localizado no Laboratório de Plasma Térmico do Departamento de Física da UFES, na tensão de 20 kV e ampliações de 1200 e 4800 vezes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados em três seções. Na primeira seção serão abordados os resultados do estudo do tratamento térmico do óxido de grafite variando o tempo e a temperatura de tratamento térmico; depois, serão discutidos os resultados da síntese de amostras de óxido de grafite contendo diferentes teores de fósforo e a redução térmica dessas amostras para a produção de óxidos de grafite reduzido contendo variados teores de fósforo; e, por fim, serão discutidas a síntese do híbrido de OG-SiO₂ e suas características estruturais, em especial a interação da sílica com o substrato OG.

5.1 Estudo do tratamento de amostras de óxido de grafite a diferentes temperaturas e períodos de tratamento variados

Esta etapa do trabalho teve como objetivo estudar a redução do óxido de grafite através de um tratamento térmico simples, com variação de temperatura e tempo de tratamento térmico. Para tal, escolheu-se a amostra OGBH, sintetizada por um método de Hummers modificado¹¹, para iniciar os tratamentos. A escolha dessa amostra deu-se pelo fato de ser uma amostra de óxido de grafite com elevado grau de oxidação e livre de impurezas ou resquícios de estrutura grafitica, como reportado em trabalho publicado em 2017 em que um método de Hummers modificado foi empregado para a síntese de óxidos de grafite utilizando diferentes precursores grafiticos¹⁰. Nesse trabalho, os óxidos de grafite produzidos apresentaram diferentes graus de oxidação, como evidenciado pelos resultados de RMN de ¹³C no estado sólido, sendo possível constatar que o grafite reciclado de baterias íon-Li levou à produção de um OG com estrutura homogeneamente oxidada e com alto teor de funções oxigenadas. Dessa forma, no trabalho aqui apresentado, a suspensão de OGBH obtida ao final da reação e processo de lavagem foi dividida em alíquotas de 2 mL, dispostas em vidros de relógio e foram submetidas a 5 diferentes tratamentos em estufa simples, variando temperatura e duração de tratamento, segundo protocolos descritos na Tabela 2.

O protocolo C é o protocolo básico de secagem aplicado para todas as amostras de OG produzidas em todo este trabalho, pois é realizado a baixa temperatura (80 °C) para evitar a decomposição térmica do OG, com conseqüente perda das funções

oxigenadas como epóxidos e hidroxilas que ocorrem acima de 100 °C.^{15,166} A amostra C24 é, portanto, referente à amostra OGBH (seca a 80 °C) sem nenhum tratamento posterior e seu difratograma de raios X, em comparação com do grafite de bateria precursor (GB), é apresentado na Figura 37. Após a oxidação do grafite, o surgimento em seu difratograma de raios X de um pico com posição em baixo ângulo ($2\theta \approx 10^\circ$) indica que houve um aumento da distância interplanar entre os planos A e B do grafite, associado à presença de grupos funcionais oxigenados e moléculas de água intercaladas entre os planos basais.^{13,14,151,166}

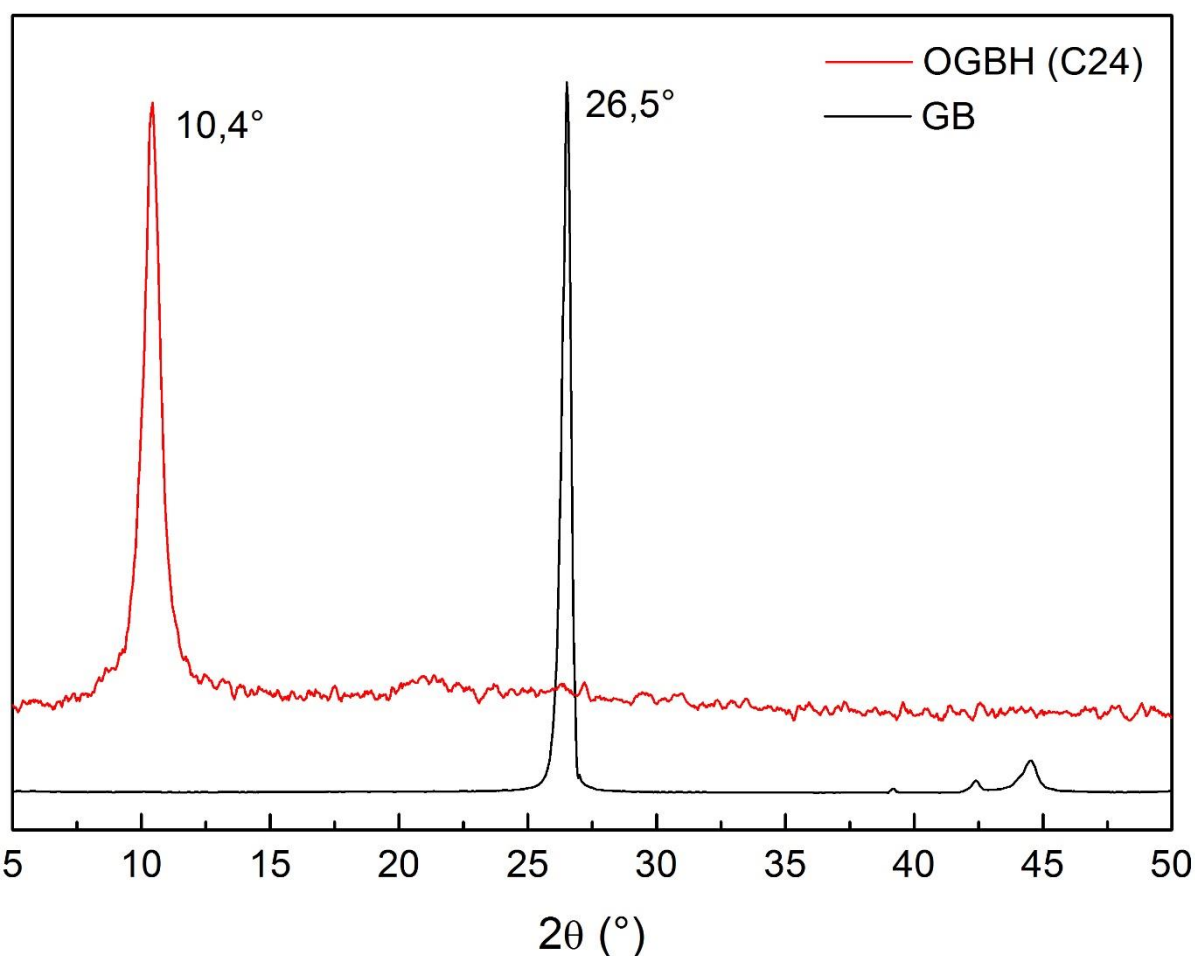


Figura 37 - Difratogramas de raios X da amostra OGBH (C24) após tratamento térmico a 80 °C durante 24 h (protocolo C) e do grafite reciclado de bateria íon-Li (GB)..

Os protocolos A e B consistem de tratamentos posteriores ao aplicado no protocolo C, isto é, após submeter as suspensões de OGBH ao processo de secagem a 80 °C durante 24h, as amostras já secas (na forma de lâminas) foram submetidas a tratamentos a 100 e 150 °C durante 1, 2, 3 e 24h. Observando os difratogramas das amostras submetidas a esses tratamentos (Figura 38a e 38b) nota-se que as amostras

tratadas a 100 °C (grupo A) sofrem pouca alteração nas 3 primeiras horas de tratamento. Isto se verifica pelo deslocamento mínimo do pico principal para ângulos maiores, o que indicaria uma diminuição da distância interplanar relacionada à perda de água e funções oxigenadas intercaladas entre os planos do OG.^{13,14,68,151,167}

Já para a amostra A24 (tratada a 100 °C durante 24h) e para as amostras do grupo B observa-se uma atenuação intensa do pico próximo a $2\theta = 10^\circ$ além de seu deslocamento para ângulos maiores. Os difratogramas de raios X das amostras do protocolo B também permitem observar o início do surgimento de um pico largo e pouco intenso próximo de $2\theta = 23^\circ$, indicando o surgimento de uma nova fase com drástica diminuição de sua distância interplanar para cerca de 4 Å, em comparação com o valor de 9 Å correspondente ao OG. A coexistência desses dois picos mostra que o processo de redução não é abrupto (existem distâncias interplanares intermediárias que aparecem durante o processo) e nem acontece ao mesmo tempo na amostra inteira. Ou seja, há coexistência de fases com diferentes distâncias interplanares.⁷⁶ O material obtido após esses tratamentos térmicos é formado, portanto, por agregados de planos grafenos ainda com grupos funcionais residuais e empilhados de forma pouco ordenada (justificando os picos largos nos difratogramas de raios X) e é referido como óxido de grafeno reduzido (OGr).⁸³ Não foi possível obter o difratograma da amostra B24 devido à pequena quantidade de amostra obtida após o tratamento térmico pois esta ficou quebradiça.

Nos protocolos D e E a suspensão de OGBH, como preparada, foi submetida diretamente às temperaturas de 100 e 150 °C dando origem às amostras dos grupos D e E, respectivamente. Os difratogramas de raios X das amostras do grupo D (Figura 2D) comportaram-se assim como as do grupo A, com mínimo deslocamento do pico principal nas três primeiras horas de tratamento, mas com deslocamento e atenuação da intensidade do mesmo para a amostra D24 de $10,5^\circ$ para $14,2^\circ$, além do início do surgimento de um pico largo e pouco intenso em $22,5^\circ$.

Ao aumentar a temperatura de tratamento de 100 para 150 °C (protocolo E) é possível notar que com apenas 1h de tratamento o pico típico de OGs aparece em 13° , indicando uma distância interplanar menor do que aquela observada para as amostras dos demais grupos tratadas pelo mesmo período em temperaturas menores.

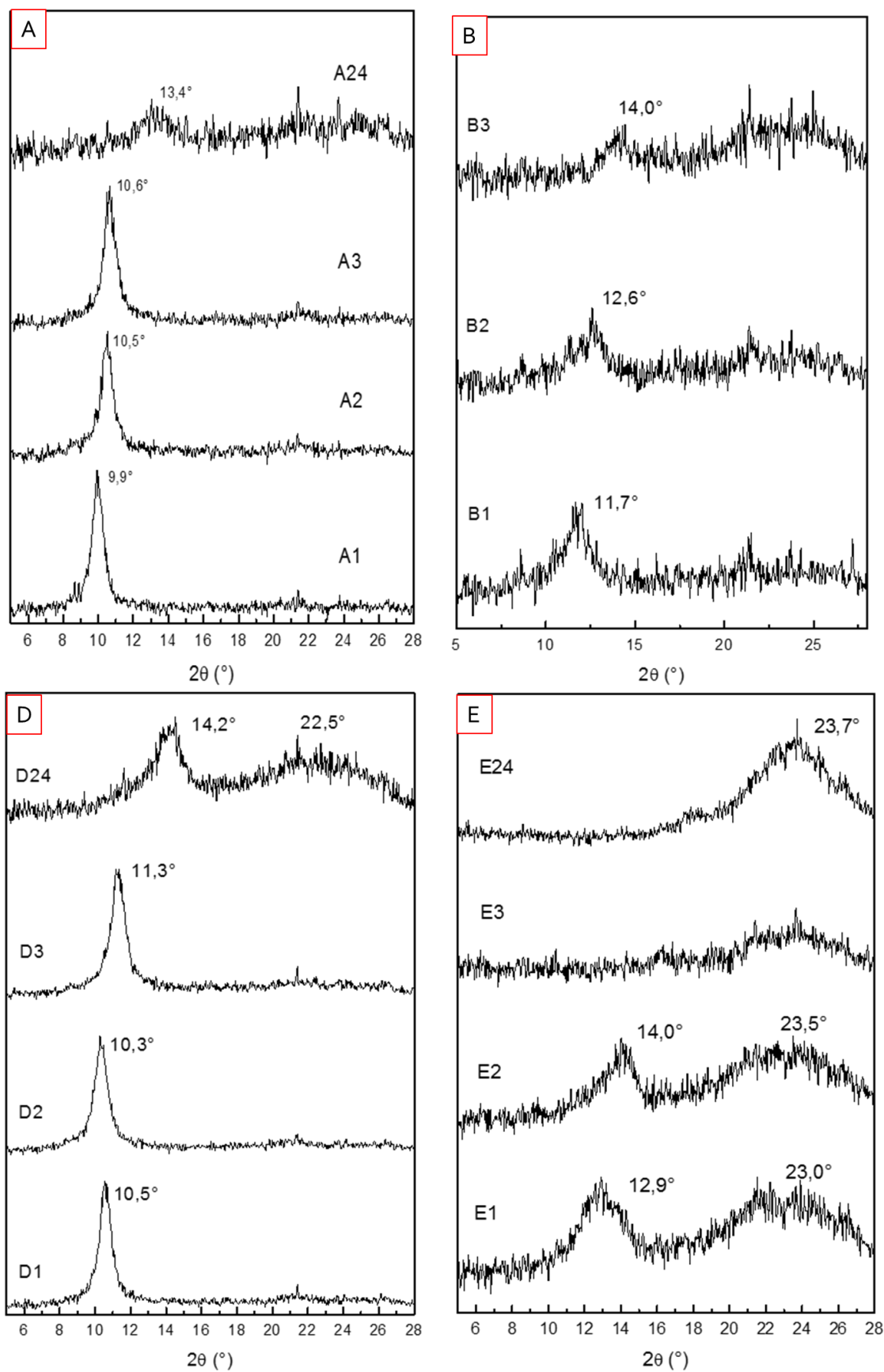


Figura 38 - Difratoigramas de raios X da amostra OGBH após tratamentos térmicos variando temperatura e período de tratamento, segundo protocolos descritos na Tabela 1.

Como dito anteriormente, essa diminuição da distância interplanar pode ser relacionada com a saída de água e a decomposição dos grupos oxigenados; de fato, analisando a curva de TG do OGBH na Figura 39, nota-se que a 150 °C, concomitante à perda de água da amostra, já se inicia a decomposição de grupos como hidroxilas e epóxidos em CO₂ e vapor de água.^{11,68,166} A perda de água e dos grupos oxigenados em algumas porções da amostra de OG permite que os planos basais se aproximem mais devido a interações eletrostáticas, diminuindo conseqüentemente a distância entre eles e, em resposta, levando ao aparecimento no difratograma de raios X de um pico largo em torno de 23°. ^{168,169} Com 3 h de tratamento a 150 °C (amostra E3) é possível notar no difratograma de raios X o completo desaparecimento do pico próximo a 13° e a presença de um pico demasiadamente largo e pouco intenso próximo a 23°, indicando a formação de um arranjo nanoestruturado de planos grafenos defeituosos e possivelmente ainda contendo resíduos de grupos funcionais oxigenados.⁶⁹

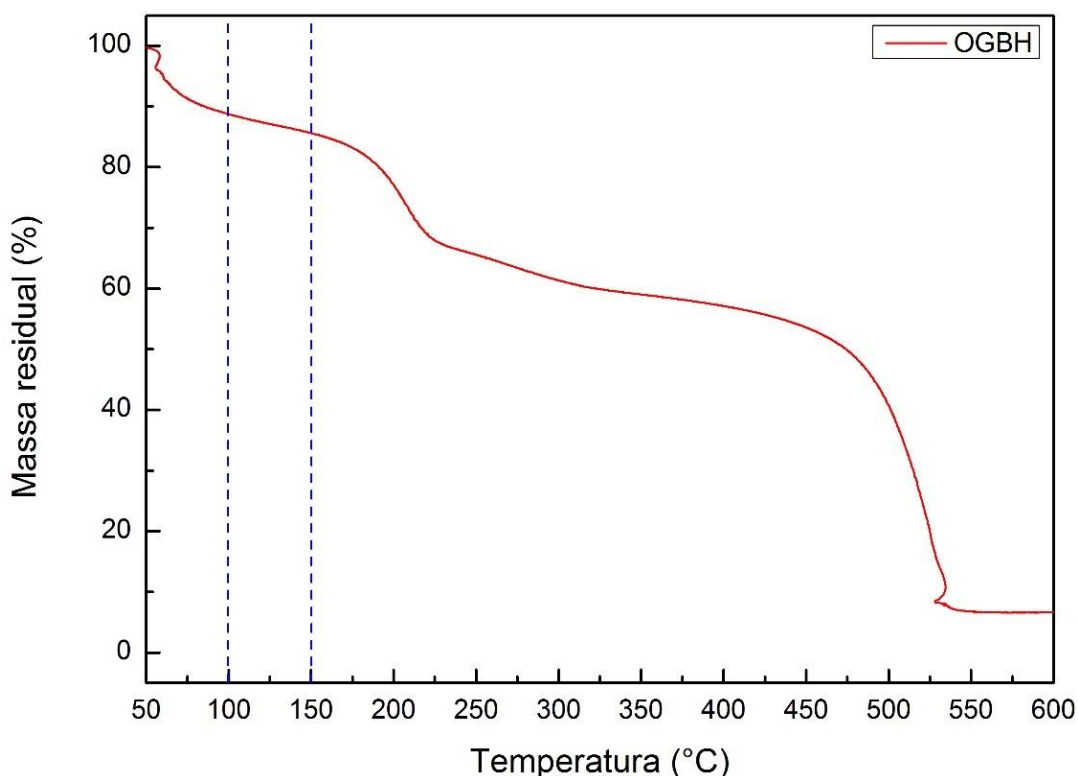


Figura 39 - Curva de TG da amostra OGBH. As linhas pontilhadas indicam as temperaturas de tratamento térmico aplicadas às alíquotas da amostra.

Após 24 h de tratamento este mesmo pico torna-se mais intenso e ligeiramente mais estreito, indicando que houve um rearranjo do empilhamento dos planos (“AB stacking”)^{168,169} e levando à formação de uma estrutura do tipo turbostrática em que

os planos basais são aproximadamente paralelos e equidistantes, apresentando algum grau de curvatura e defeitos, porém orientados randomicamente entre si, e a distância interplanar é um pouco maior ($\sim 3,75 \text{ \AA}$) que a do grafite ($3,35 \text{ \AA}$).^{76,83,152} Portanto, esta amostra reduzida por 24 h a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ possui características do material conhecido como “óxido de grafeno reduzido”.⁶⁹

Após o estudo preliminar de DRX, escolheram-se as amostras D24 e E24 para caracterização por RMN de ^{13}C no estado sólido pois essas amostras representam uma amostra de OG após um processo de redução intermediário (D24) e outro aparentemente completo (E24). A espectroscopia de RMN de ^{13}C no estado sólido é uma técnica ideal para estudar a estrutura química de óxidos de grafite. O espectro de RMN de ^{13}C de OGBH, apresentado na Figura 40) representa um espectro típico de RMN de ^{13}C no estado sólido de uma amostra de OG com bom grau de oxidação, com picos intensos em 60 e 69 ppm relacionados a grupos epóxidos e C-OH, respectivamente; em 100 ppm (pouco intenso) referente a lactois; um pico intenso em 129 ppm, associado às duplas ligações C=C nos planos aromáticos; e em 165 e 191 ppm (pouco intensos também) relativos a grupos carbonila de ésteres (ou ácidos carboxílicos) e cetonas, respectivamente.^{69,105,170,171}

Analisando os espectros de RMN de ^{13}C das amostras reduzidas é possível notar que o pico relativo a átomos de C sp^2 é predominante para ambas. Porém, o espectro obtido para a amostra D24 apresenta ainda considerável contribuição dos picos em 60 e 70 ppm relativos a átomos de carbono relacionados a epóxidos ou hidroxilas. Além disso, os espectros de RMN de ^{13}C de ambas as amostras apresentam um pico próximo a 165 ppm relacionado a átomos de C de ácidos carboxílicos. A permanência de grupos como ácidos carboxílicos é plausível uma vez que esses grupos se decompõem tipicamente acima de $300 \text{ }^\circ\text{C}$.^{69,172} Outro aspecto notável nesses espectros de RMN de ^{13}C é a diferença dos deslocamentos químicos dos picos relativos a C sp^2 . O deslocamento desse pico para valores menores de frequência no espectro de RMN de ^{13}C obtido para a amostra mais reduzida (E24) é um indício do reestabelecimento dos efeitos relacionados à condutividade elétrica e susceptibilidade diamagnética do material, o que está intimamente relacionado à formação dos agregados de planos grafenos (defeituosos) empilhados de forma turbostrática.^{39,173}

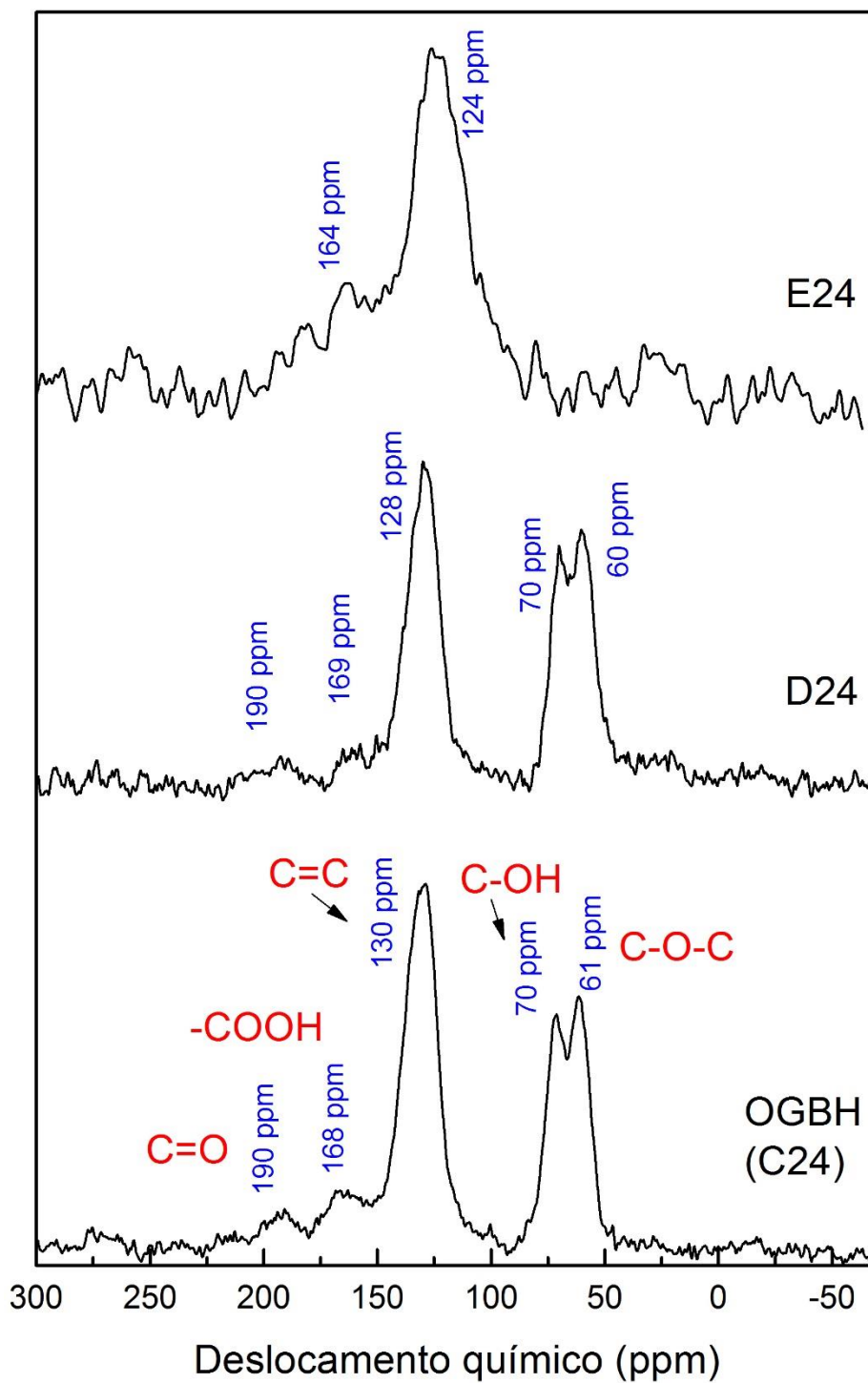


Figura 40 - Espectros de RMN de ^{13}C no estado sólido das amostras de óxido de grafite D24 e E24 tratadas termicamente a 100 e 150 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente, durante 24h

5.2 Características dos híbridos de OG e OGr contendo fósforo

Esta etapa do trabalho teve como objetivo sintetizar amostras de óxido de grafite contendo variados teores de fósforo (OG-P) e realizar a redução térmica dessas amostras para obtenção de materiais híbridos de óxido de grafeno reduzido contendo fósforo (OGr-P). A suspensão de OG obtida ao final de cada reação dos métodos de Tour empregados (utilizando três diferentes proporções de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$: 9:1, 1:1 e 1:2 v/v) e processo de lavagem foi dividida em alíquotas de 2 mL, dispostas em vidros de relógio e foram submetidas a dois diferentes tratamentos em estufa simples, nas temperaturas de 100 e 150 °C, durante 24 h. A escolha desses parâmetros foi feita com base nos estudos preliminares reportados anteriormente para o OG sintetizado pelo método de Hummers modificado (OGBH) que evidenciaram que o processo de tratamento térmico empregado sobre uma amostra de óxido de grafite, submetendo-a à temperatura de 150 °C durante 24 h em uma estufa, mostrou-se eficiente para a obtenção de uma lâmina de óxido de grafite reduzido, com poucas funções oxigenadas restantes, sendo basicamente ácidos carboxílicos, como verificado por espectroscopia RMN de ^{13}C no estado sólido. Dessa forma, as amostras reduzidas serão designadas pelo seu nome (p. ex. OGBT91, OGBT11, OGBT12) seguidas da temperatura de tratamento empregada (100 ou 150), totalizando seis amostras reduzidas.

Para estimar o teor de fósforo e enxofre nos híbridos OG-P e OGr-P sintetizados, realizou-se análise de FRX. Utilizando as curvas de calibração obtidas e equações de ajuste linear correspondentes, foram calculadas as concentrações de P e S (% m/m) para os híbridos sintetizados, e os resultados são exibidos na Tabela 3. Os resultados obtidos através de FRX mostram que ao alterar a proporção de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ de 9:1 para 1:1 v/v, e conseqüentemente aumentando a quantidade de H_3PO_4 no meio, o produto (OGBT11) apresentou maior teor de fósforo. Pode-se notar que após o tratamento térmico dos híbridos, a concentração de fósforo aumenta gradativamente, exceto para as amostras provenientes de OGBT91 que já continha baixo teor de fósforo, indicando o aumento do teor relativo de fósforo à medida em que ocorre a decomposição de funções oxigenadas dos OGs em CO_2 e água devido ao tratamento térmico das amostras. As amostras tratadas a 150 °C, OGBT11_150 e OGBT12_150, obtiveram valores de concentração de fósforo de $(2,3 \pm 0,1) \%$ e $(5,4 \pm 0,3) \%$

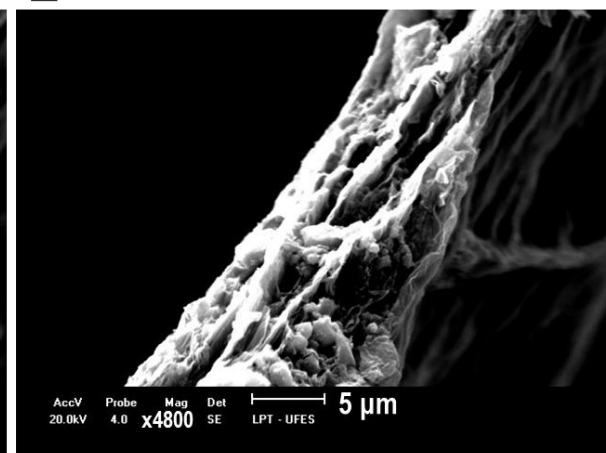
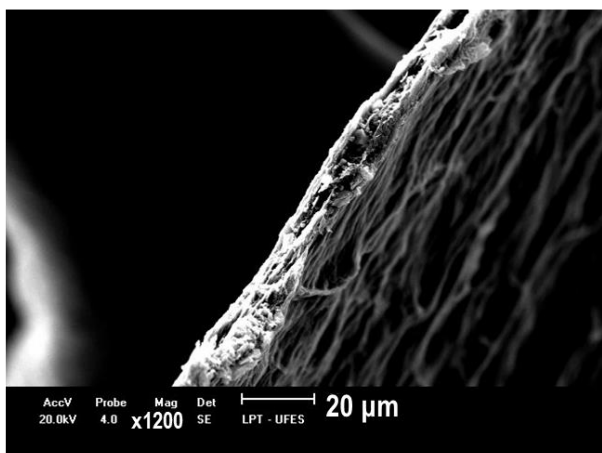
respectivamente. Por outro lado, a concentração de enxofre diminuiu com a mudança na proporção de ácidos, à medida que a quantidade de H_3PO_4 foi aumentada (e, conseqüentemente, a quantidade de H_2SO_4 diminuída), seguindo a tendência inversa da concentração de fósforo, como esperado. Assim como observado para o teor de fósforo, após o tratamento térmico das amostras OG-P, o teor relativo de enxofre mudou, aumentando gradualmente com a decomposição dos grupos oxigenados do OG-P em CO_2 e água. A remoção total de enxofre de amostras de OGo representa uma dificuldade dos métodos de oxidação do grafite em que é utilizado H_2SO_4 , mesmo com lavagem exaustiva das amostras, sendo sugerido por diversos estudos que as impurezas contendo enxofre estejam ligadas covalentemente ou interajam com o OGo por meio de processos de fisissorção.^{66,174}

Tabela 3 - Teor de P e S (% em massa) obtidos através de FRX para os híbridos de OG-P e OGr-P sintetizados.

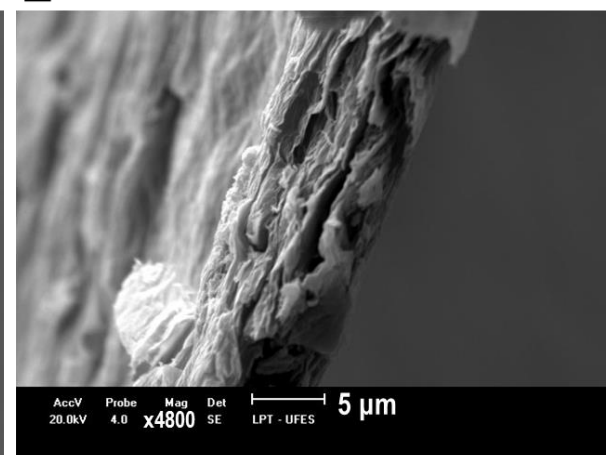
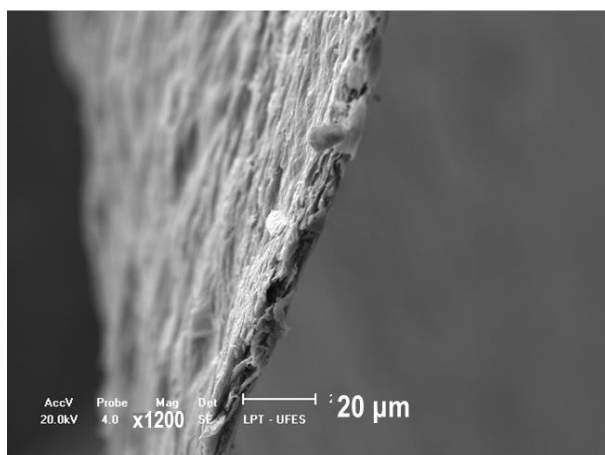
Amostra	Concentração P (% m/m)	Concentração S (% m/m)
OGBT91	0,27 (1)	3,6(2)
OGBT91_100	0,23(1)	8,6(4)
OGBT91_150	0,24 (1)	6,8(3)
OGBT11	1,4 (1)	1,1(1)
OGBT11_100	1,2 (1)	2,6(1)
OGBT11_150	2,3 (1)	2,7(1)
OGBT12	2,8 (1)	1,4(1)
OGBT12_100	3,8 (2)	2,1(1)
OGBT12_150	5,4 (3)	2,1(1)

A fim de examinar a morfologia das amostras de OG-P e OGr-P preparadas foram feitas imagens de MEV das mesmas (Figura 41 e

GOT91_150



GOT11_150



GOT12_150

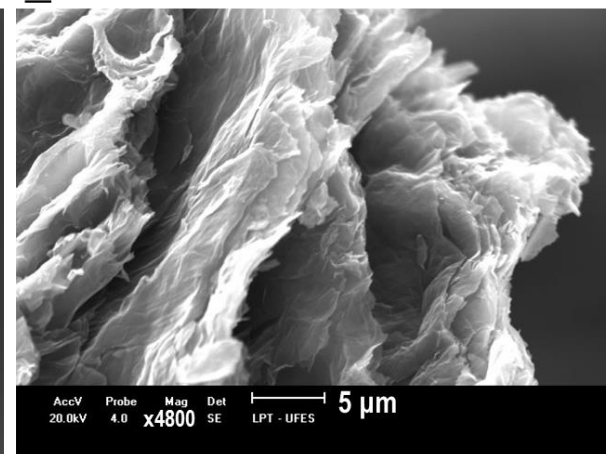
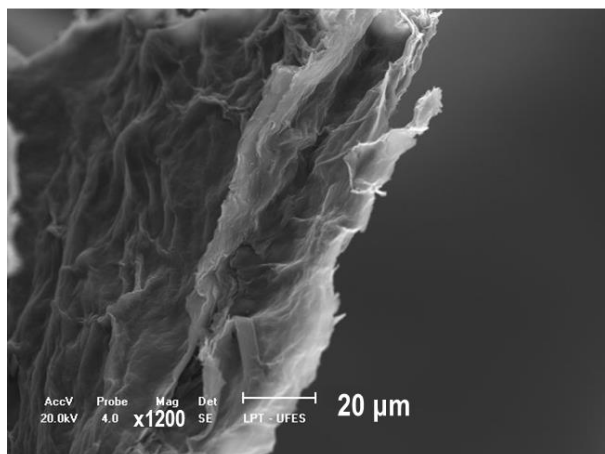
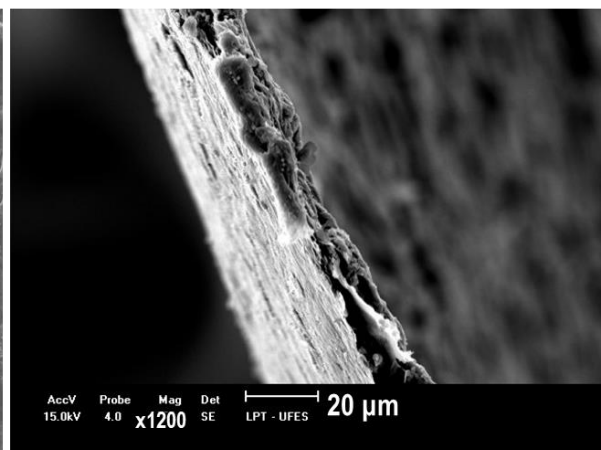
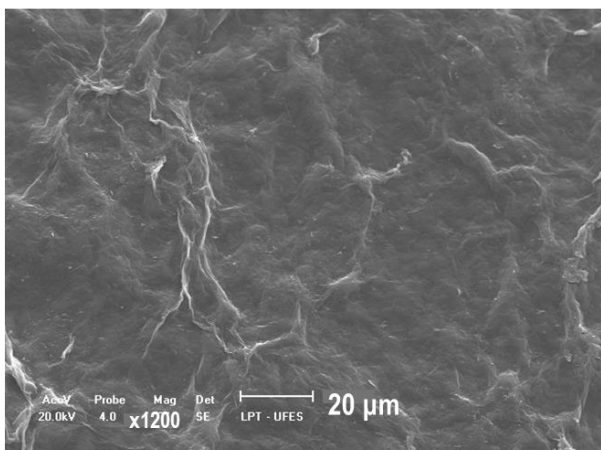


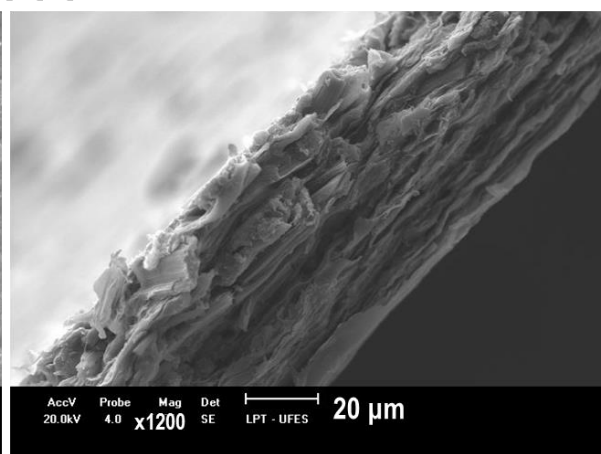
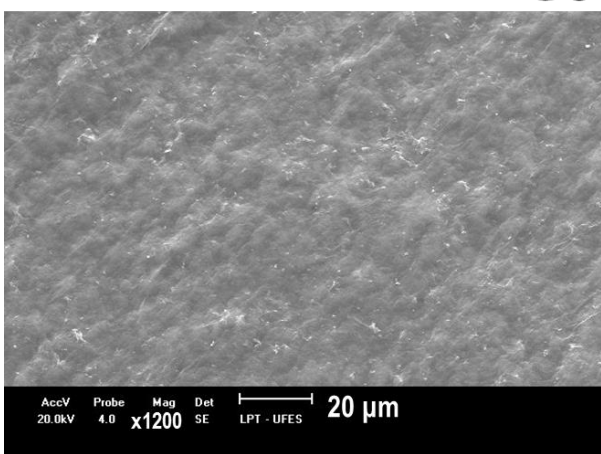
Figura 42). Ambas as micrografias de superfície e de borda das três amostras de OG-P podem ser vistas na Figura 41. As imagens MEV mostram que a textura de todas as amostras é similar, com aparência áspera. Além disso, todas as amostras exibem uma estrutura laminada com folhas empilhadas (claramente visíveis nas micrografias

OGBT11 e OGBT12). Vale a pena observar que OGBT11 e o OGBT12 parecem ser mais espessas do que o OGBT91. Isto pode ser um indicativo da presença de compostos à base de fósforo juntamente com as funções oxigenadas do OG e água intercalada, uma vez que estas amostras mostraram um conteúdo de fósforo significativamente mais alto em comparação com o OGBT91.

GOT91



GOT11



GOT12

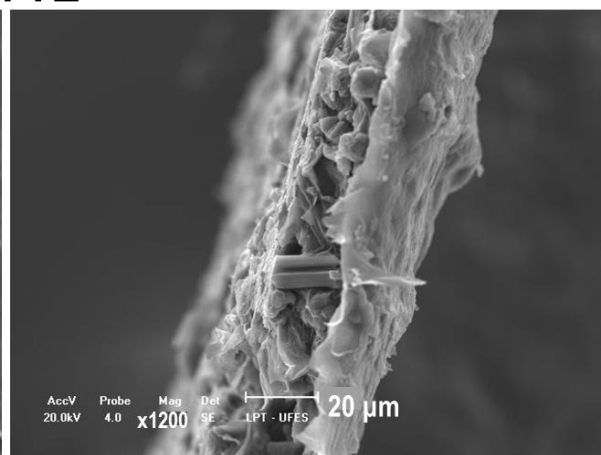
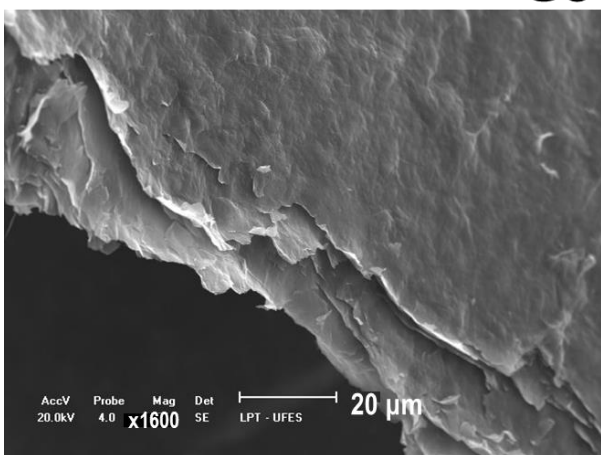
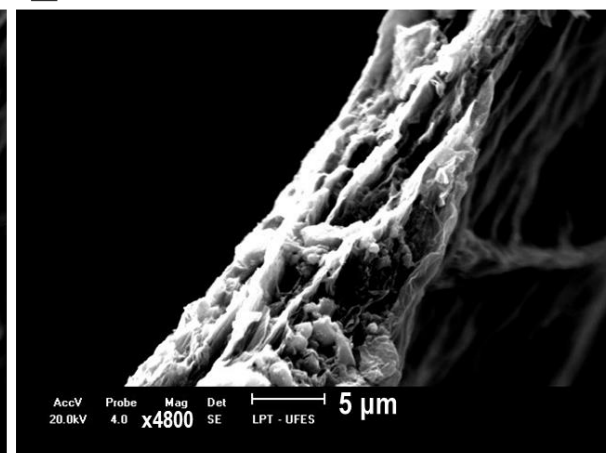
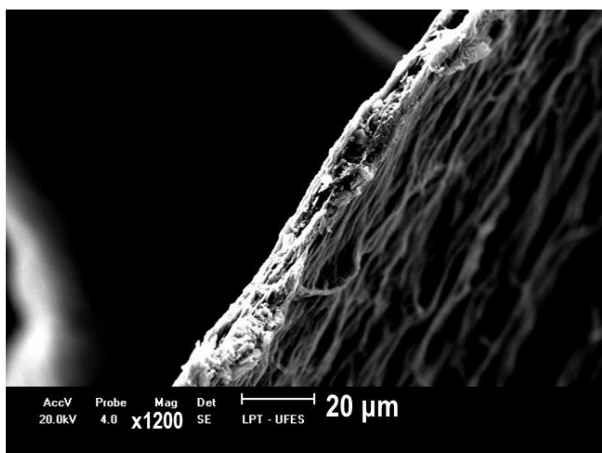
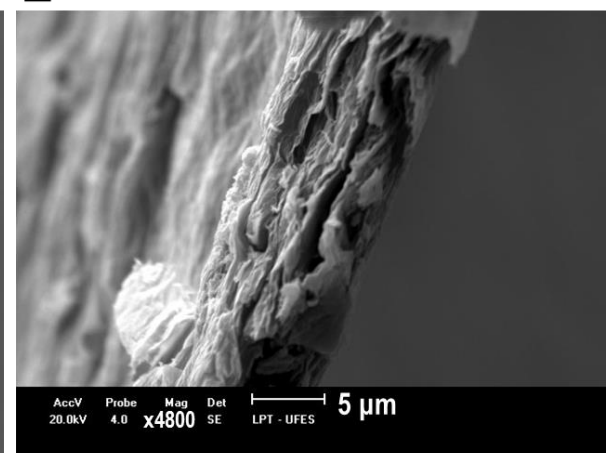
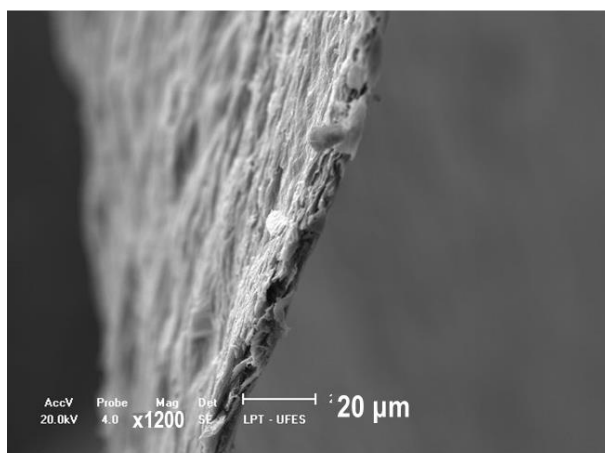


Figura 41 - Imagens de MEV das amostras de OG-P: OGBT91, OGBT11 e OGBT12

GOT91_150



GOT11_150



GOT12_150

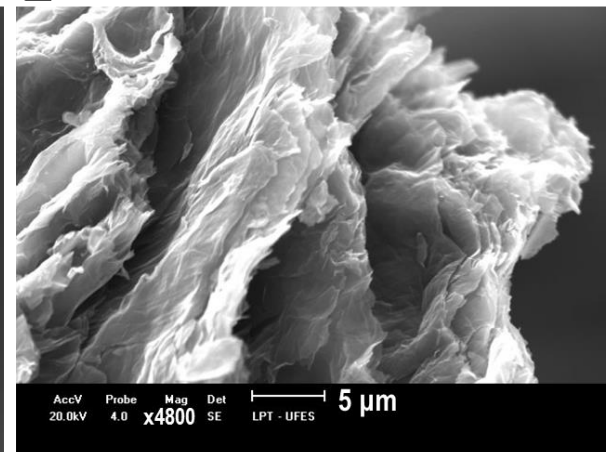
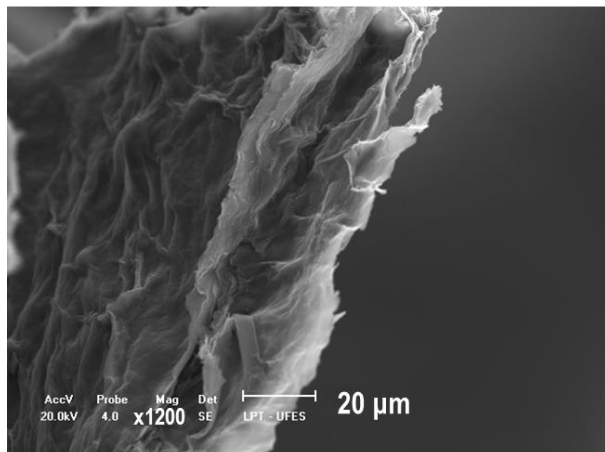
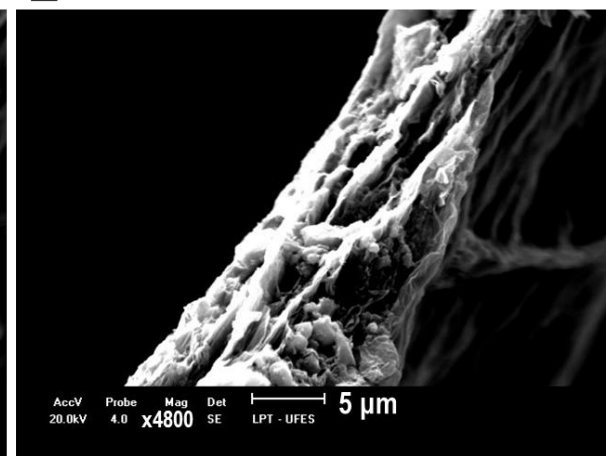
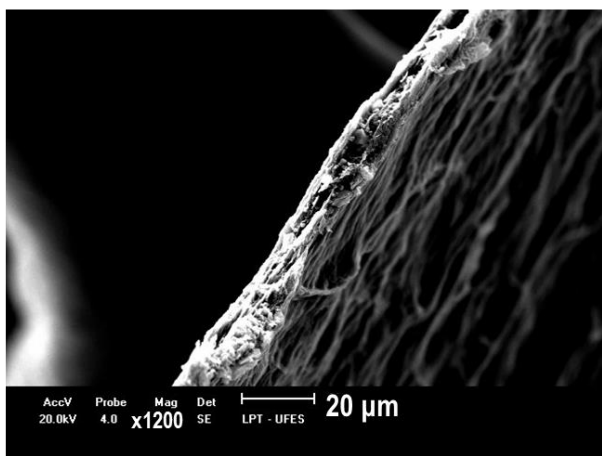


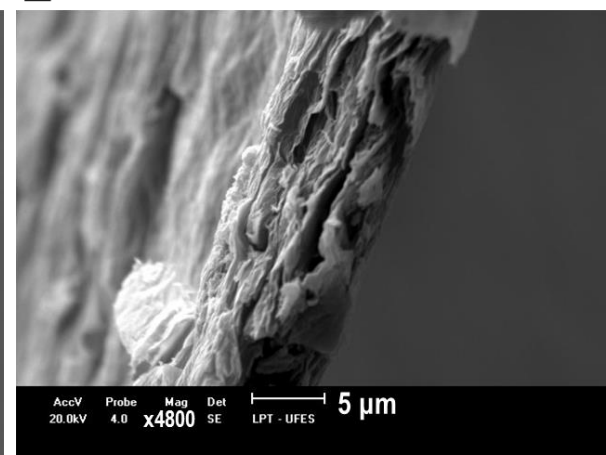
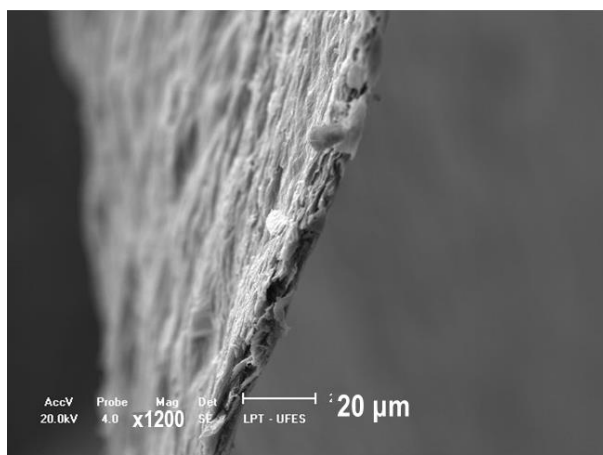
Figura 42 - Imagens de MEV das amostras de OGr-P tratadas a 150 °C: OGBT91_150, OGBT11_150 e OGBT12_150.

A

GOT91_150



GOT11_150



GOT12_150

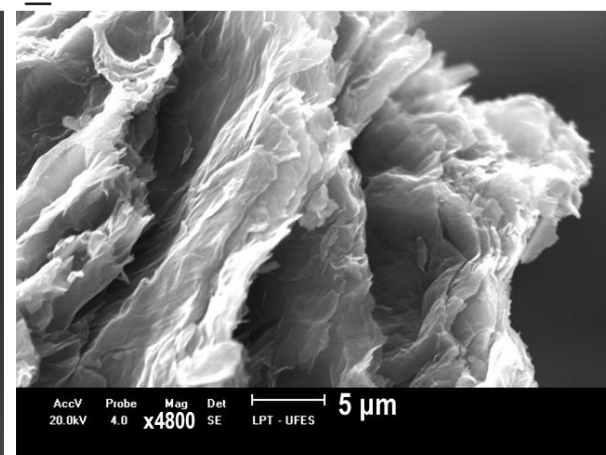
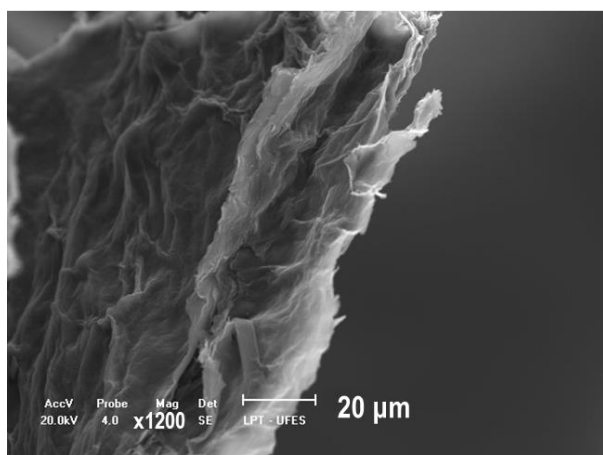


Figura 42 mostra imagens de MEV das amostras de OGr-P produzidas após o tratamento térmico a 150 °C dos diferentes óxidos de grafite contendo fósforo sintetizados. Todas as amostras apresentam textura mais irregular quando

comparadas aos OG-Ps correlatos, o que pode estar relacionado à evolução dos gases causada pela decomposição das funções oxigenadas e perda de água. Pode-se observar que após o tratamento térmico a estrutura lamelar das amostras permaneceu preservada. No entanto, o empacotamento das camadas parece ser mais rigoroso do que nas amostras OG-P, resultando em amostras mais finas quando comparadas com aquelas. Esse efeito pode ser atribuído mais uma vez à perda de água e à decomposição de funcionalidades oxigenadas, o que causou a aproximação de folhas vizinhas e aumento das interações de van der Waals, resultando na diminuição do espaçamento entre camadas.¹⁷⁵

Os resultados de DRX (Figura 43) dos OGs obtidos demonstraram com clareza a eficiência das reações seguindo o método de Tour convencional e modificados (utilizando as proporções 1:1 e 1:2 (v/v) da solução H_2SO_4/H_3PO_4) indicando nitidamente a formação da estrutura esperada para óxidos de grafite. A análise dos difratogramas de raios X dos OGs mostra o aparecimento de um pico de difração intenso em $2\theta \approx 8-10^\circ$ para todas as amostras, o que é um indicativo da formação da estrutura de óxido de grafite. O surgimento deste pico e sua posição em baixo ângulo implicam em um aumento da distância interplanar entre um plano A e um plano B do grafite, correspondendo a aproximadamente 9-10 Å nos óxidos, o que está associado com a presença de grupos funcionais oxigenados e moléculas de água intercaladas entre os planos basais.^{13,14,151,167} Os padrões de DRX de todas as três amostras indicam um alto grau de oxidação.

Após os tratamentos térmicos, é possível notar que a temperatura de tratamento de 100 °C não causou mudanças significativas em nenhuma das amostras tratadas nessa temperatura, com todas essas respondendo ao tratamento térmico de forma semelhante. Há, de fato, um pequeno deslocamento do pico principal de $2\theta \cong 9^\circ$ para ângulos maiores nas amostras do grupo tratado a 100 °C, quando comparadas aos OGs que as deram origem. Além disso, nota-se o alargamento e atenuação de intensidade desse mesmo pico e início do surgimento de um pico largo e pouco intenso em $2\theta \cong 20^\circ$, indicando o surgimento de uma nova fase com drástica diminuição de sua distância interplanar para cerca de 4 Å, em comparação com o valor de 9 Å correspondente aos OGs originais (OGBT91, OGBT11 e OGBT12). A coexistência desses dois picos mostra que o processo de redução não é abrupto

(existem distâncias interplanares intermediárias que aparecem durante o processo) e nem acontece ao mesmo tempo na amostra inteira. Ou seja, há coexistência de fases com diferentes distâncias interplanares.^{76,77}

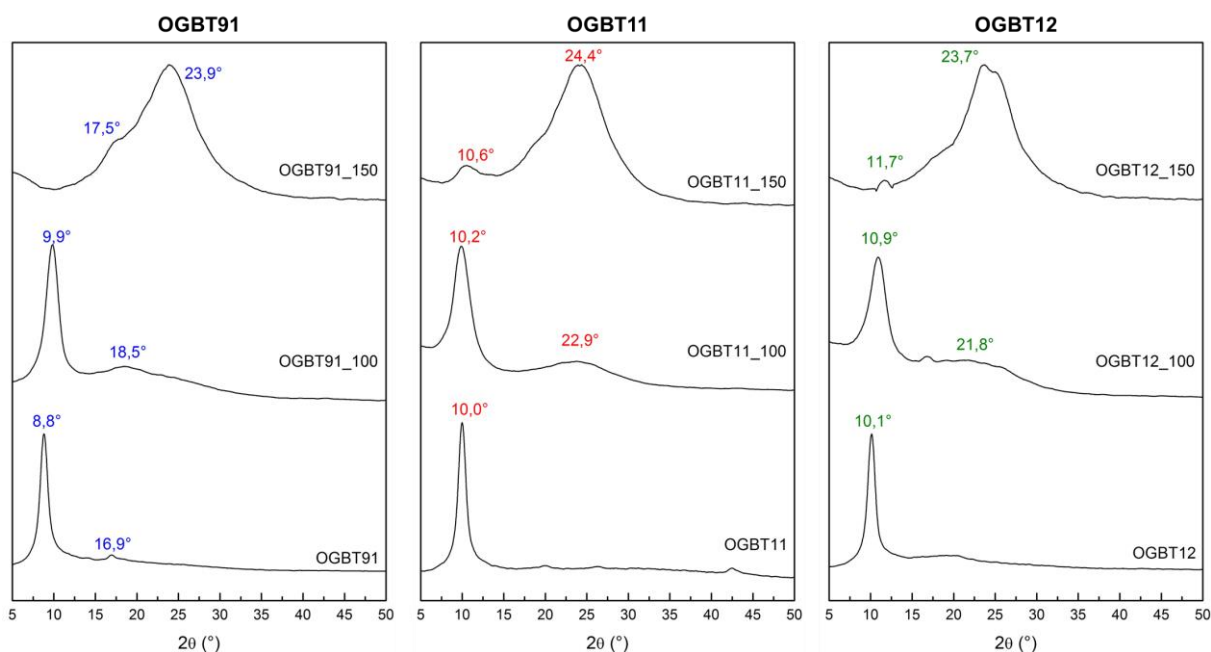


Figura 43 - Difratogramas de raios X das amostras OGBT91, OGBT11 e OGBT12 como preparadas e após os processos de redução a 100 e 150 °C, dando origem às amostras correlatas com sufixo 100 e 150, respectivamente.

Após o tratamento a 150 °C é possível notar no difratograma de raios X de todas as amostras que o pico próximo a 10° (nas amostras originais, sem tratamento térmico) desaparece quase por completo. Além disso, nota-se a presença de um pico largo e intenso próximo a 24°, indicando a formação de uma estrutura do tipo turbostrática em que os planos basais são aproximadamente paralelos e equidistantes, apresentando algum grau de curvatura e defeitos, porém orientados randomicamente entre si, e com distância interplanar um pouco maior (~ 3,7 Å) que a do grafite (3,35 Å).^{76,83,152} Além disso, todas as amostras tratadas a 150 °C ainda apresentam picos largos e pouco intensos em ângulos mais baixos, indicando a presença de uma fase com arranjo nanoestruturado de planos grafenos defeituosos e possivelmente ainda contendo resíduos de grupos funcionais oxigenados.^{69,77} Portanto, a amostra reduzida por 24 h a 150 °C possui características do material conhecido como “óxido de grafeno reduzido” (OGr).^{69,77}

Para os resultados de RMN de ¹³C (Figura 44), nota-se que as amostras de OG-P

apresentam todos os picos típicos de um OG. O grau de oxidação de cada material foi avaliado pela integração das regiões espectrais associadas a grupos C-OH/C-O-C e a átomos de carbono sp^2 , indicadas como regiões A e B, respectivamente na Figura 44, e os valores das razões calculadas são expostos na Tabela 4. Após os processos de tratamento térmico a 100 °C e, de modo mais notável, nas amostras tratadas a 150 °C, é possível notar que o pico relativo a átomos de C sp^2 (deslocamento químico \cong 130 ppm) é predominante em todas as amostras. Contudo, os espectros obtidos para as amostras tratadas a 100 °C apresentam ainda significativa contribuição dos picos em 60 e 70 ppm relativos a átomos de carbono relacionados a hidroxilas ou epóxidos, respectivamente^{104,105}. Além disso, os espectros de RMN de ^{13}C de todas as amostras tratadas apresentam um pico próximo a 165 ppm relacionado a átomos de C de ácidos carboxílicos. A permanência de grupos como ácidos carboxílicos é plausível uma vez que esses grupos se decompõem tipicamente acima de 300 °C.^{69,105}

Tabela 4 - Razão A/B calculada para cada OG e deslocamento químico do pico relativo a átomos de C presentes em ligações do tipo C=C aromáticas de cada OG.

Amostra	Razão A/B	C=C δ (ppm)
OGBT91	2,5	132
OGBT11	2,7	131
OGBT12	1,6	129

A diminuição da dimensão dos planos basais causada pela adição de funções oxigenadas durante a reação de oxidação do grafite provoca alterações no deslocamento químico do pico relativo a carbonos sp^2 . Esta diminuição implica numa redução da magnitude dos efeitos referentes à condutividade elétrica e suscetibilidade diamagnética dos planos grafenos, conduzindo, conseqüentemente, a uma blindagem menos intensa dos núcleos ^{13}C e, assim, a um deslocamento químico mais elevado do pico referente a carbonos sp^2 quando comparado ao deslocamento químico desse mesmo pico em amostras de grafite não oxidadas.¹⁷³ Por essa razão, é possível notar nos espectros de RMN exibidos na Figura 44 e, de melhor forma, na Tabela 4 que o pico referente aos carbonos sp^2 dos OGs sintetizados aparece em deslocamentos químicos ligeiramente diferentes e apresenta diferentes larguras de linha dependendo do grau de oxidação de cada amostra, seguindo a tendência prevista pela razão A/B: os OGs com as maiores razões A/B (que indicariam maior grau de oxidação) possuem, em geral, os deslocamentos químicos mais elevados para o pico associado a

carbonos sp^2 . Tais resultados evidenciam que a amostra OGBT11 possui grau de oxidação comparável ao da amostra OGBT91, mesmo após alteração da proporção H_2SO_4/H_3PO_4 de 9:1 (v/v) (método de Tour convencional¹⁶) para 1:1 (v/v). Contudo, seguindo a tendência contrária, o deslocamento desse mesmo pico para valores menores de frequência nos espectros de RMN de ^{13}C obtidos nas amostras tratadas termicamente (e, mais uma vez, de forma mais notável nas amostras tratadas a 150 °C) é um indício do reestabelecimento dos efeitos relacionados à condutividade elétrica e suscetibilidade diamagnética do material, o que está intimamente relacionado à formação dos agregados de planos grafenos (defeituosos) empilhados de forma turbostrática.^{11,173}

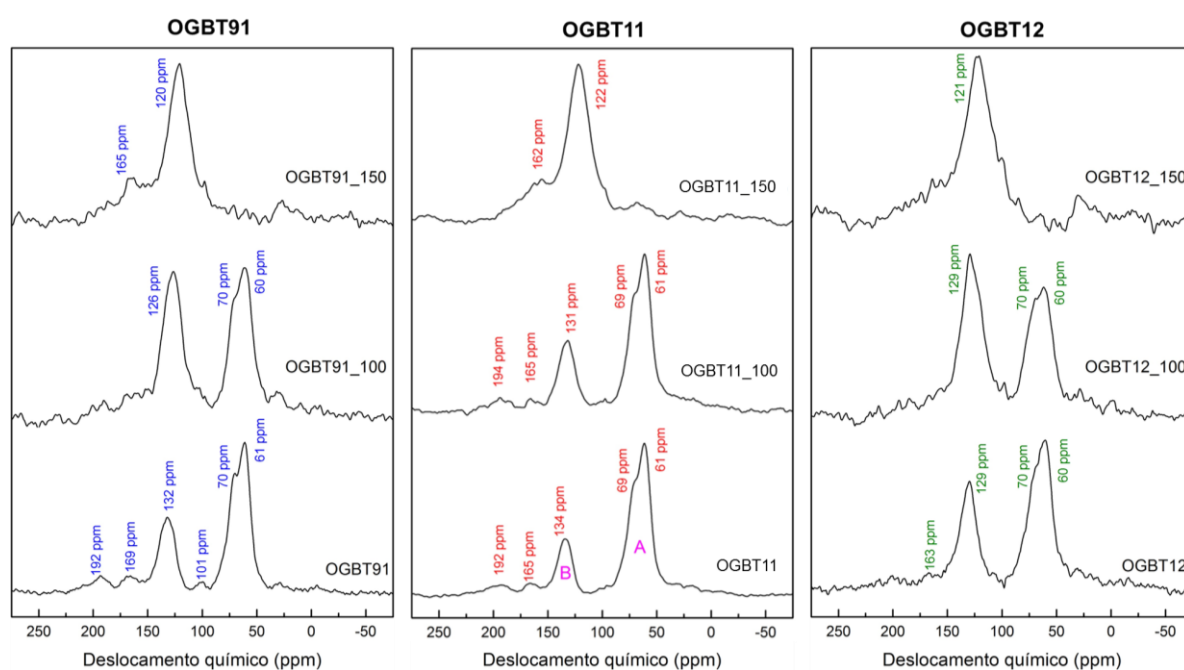


Figura 44 - Espectros de RMN de ^{13}C das amostras OGBT91, OGBT11 e OGBT12 como preparadas e após os processos de redução a 100 e 150 °C, dando origem às amostras correlatas com sufixo 100 e 150, respectivamente.

A Figura 45 exibe os espectros de RMN de ^{31}P dos óxidos de grafite sintetizados pelos métodos de Tour convencional e modificados e das amostras OGr-P. É possível observar prontamente diferenças entre os espectros das três amostras de OG-P, a começar pela fraca relação sinal/ruído no espectro de OGBT91. Como todos os espectros foram adquiridos em condições iguais e com número de scans próximos, tal diferença na relação sinal/ruído sugere que a concentração de fósforo em OGBT91 é consideravelmente menor do que em OGBT11 e OGBT12, corroborando os resultados obtidos por FRX. O pico próximo a -9 ppm presente em OGBT91 é

comumente associado a unidades Q¹, ou ácido pirofosfórico.^{126,172}

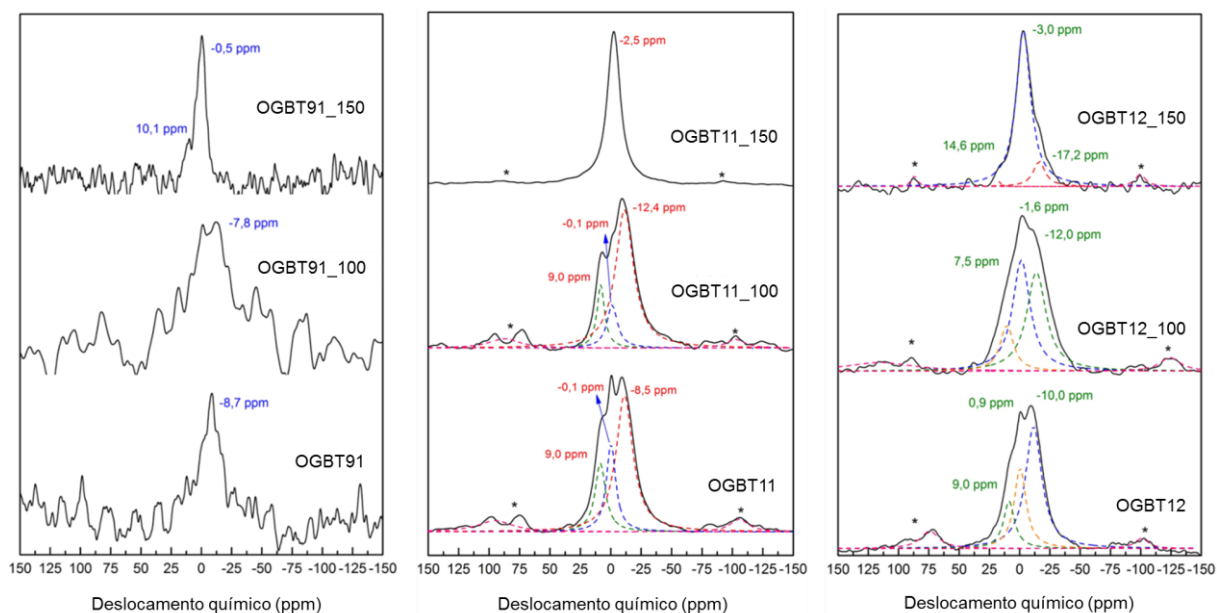


Figura 45 - Espectros de RMN de ³¹P das amostras OGBT91, OGBT11 e OGBT12 como preparadas e após os processos de redução a 100 e 150 °C, dando origem às amostras correlatas com sufixo 100 e 150, respectivamente.

Os espectros das amostras OGBT11 e OGBT12 possuem perfis semelhantes, com dois picos centrados em torno de 0 e -10 ppm, associado a unidades Q¹ e Q⁰ (ou ácido pirofosfórico e ácido ortofosfórico, respectivamente). A intensidade do sinal nesses espectros apresenta-se mais alta quando comparados ao espectro da amostra OGBT91, indicando o aumento da concentração de fósforo a partir do aumento da quantidade de ácido fosfórico utilizada na síntese. Dessa forma, através da espectroscopia de RMN de ³¹P no estado sólido foi possível comprovar a presença de fósforo nas amostras sintetizadas pelo método de Tour, tanto pelo método convencional quanto pelos métodos modificados, utilizando diferentes proporções de H₂SO₄/H₃PO₄. Ou seja, foram obtidas amostras de OG-P contendo grupos pirofosfato e ácido ortofosfórico (como exemplifica a Figura 46), em uma síntese de uma única etapa.

Nos espectros de RMN de ³¹P das amostras reduzidas é possível notar novamente a diferença na relação sinal/ruído dos espectros das amostras do grupo OGBT91 em relação às aquelas dos grupos OGBT11 e OGBT12. A fraca relação sinal/ruído dessas amostras pode estar associado ao baixo teor de fósforo nas mesmas. Como citado anteriormente, o pico próximo a -9 ppm presente em OGBT91 é comumente

associado a unidades Q^1 , ou ácido pirofosfórico. Na amostra tratada a 100 °C (OGBT91_100) é possível perceber a presença de um pico de mesma natureza, provavelmente devido ao fato de nesta temperatura de tratamento a estrutura final do produto não se diferir muito da estrutura da amostra convencional seca a 80 °C (OGBT91), como verificado por RMN de ^{13}C e DRX. Contudo, OGBT91_150 apresenta um perfil diferente em seu espectro de RMN ^{31}P , com um pico em -0,5 ppm associado à presença de ácido ortofosfórico (unidades Q^0) e outro em 10,1 ppm que pode ser associado à formação de ligações P-C^{126,172}, sugerindo um rearranjo dos grupos fosfatos em unidades isoladas de H_3PO_4 .

Os espectros de RMN de ^{31}P das amostras reduzidas dos grupos OGBT11 e OGBT12 possuem perfis semelhantes. Ambas as amostras tratadas a 100 °C exibem picos na região de 7 a 10 ppm, associadas à formação de ligações de P-C de grupos fosfonato que, segundo a literatura, podem ocorrer em reações nas quais a quantidade de fósforo utilizada é muito maior que aquela de carbono, como empregado neste trabalho.^{128,172} Além disso também observam-se nesses espectros picos na região de -10 a -20 ppm atribuídos à condensação dos grupos fosfato levando à formação de ácidos polifosfóricos (unidades Q^2 e Q^3 correspondentes aos grupos final e médio nas cadeias lineares de fosfato, respectivamente).¹²⁸ Vale a pena observar que mudanças significativas das espécies de fosfato só ocorrem após o tratamento a 150 °C. Portanto, é possível notar semelhança entre os perfis dessas amostras (OGBT11_150 e OGBT12_150) exibindo um pico principal em torno de -2,5 ppm. Esta observação destaca a tendência de um “ligeiro” deslocamento dos picos próximos a 0 ppm para menores deslocamentos químicos com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Esta mudança possivelmente deve-se a efeitos de corrente de anel, também observados nos espectros de RMN de ^{13}C das mesmas amostras devido ao aumento na condutividade elétrica, e já observado em estudos de carvão ativado.^{126,176} A Figura 46 ilustra uma proposta das possíveis maneiras em que os grupos contendo fósforo, observados pela RMN de ^{31}P , interagem com a matriz de OGr.

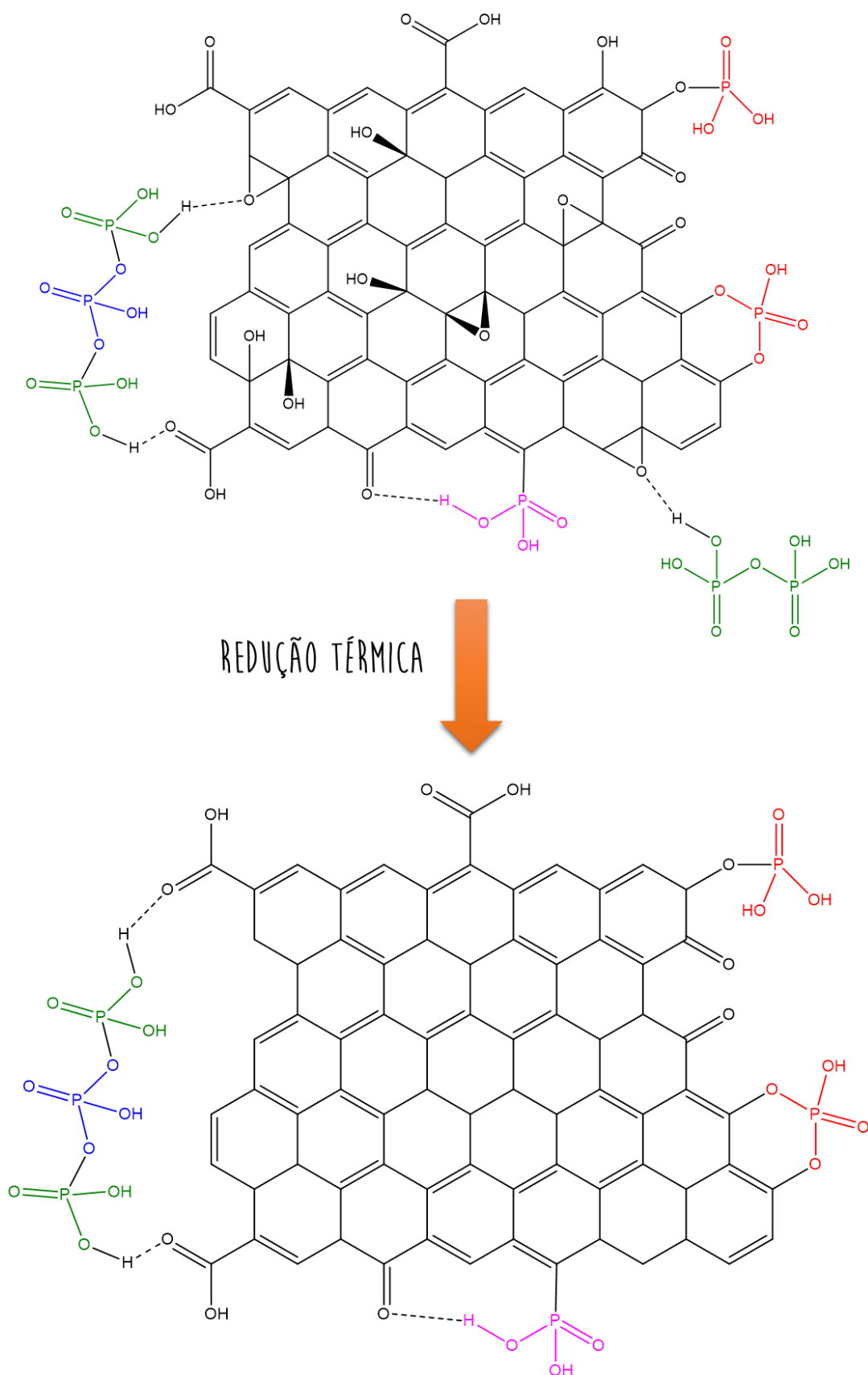


Figura 46 - Propostas das possíveis formas em que os grupos contendo fósforo interagem com as matrizes de OG e OGr

5.3 Características dos híbridos de OG-SiO₂

Os híbridos de OG-SiO₂ foram sintetizados em experimentos baseados no trabalho de Yan et al.¹⁴⁵, modificando contudo alguns aspectos da metodologia seguida pelos autores a fim de propor um método mais simples, mantendo sua eficácia. No estudo do grupo de Yan foram dispersos 300 mg de OG (em pó) e 5 g de TEOS, separadamente, em 30 g de etanol cada. Logo em seguida, as duas suspensões foram misturadas e mantidas a 40 °C em banho-maria por 10 minutos. Após esse tempo, adicionaram 0,76 g de NH₄OH e deixaram a mistura em temperatura ambiente durante 15 h. Dessa forma, aqui propuseram-se duas metodologias a fim de simplificar o método de Yan et al., modificando aspectos como controle de temperatura (eliminando o banho-maria e adotando o banho ultrassônico em temperatura ambiente), tempo de reação (realizando a síntese em alguns minutos ao invés de muitas horas) e propondo a utilização da suspensão do OG, obtida ao fim de sua síntese, eliminando a etapa de secagem do OG para sua aplicação no preparo do material híbrido.

Como descrito na Seção 4.2.5, o método 1 utiliza como material de partida a pasta de OGBT91 obtida ao fim de sua síntese, contendo apenas 1% de OGo. Com isso, extrapolou-se a proporção TEOS/OG utilizada no método de Yan et al., pois a quantidade de TEOS aqui aplicada foi proporcionalmente muito maior. Isto foi feito pois para obter uma proporção de TEOS/OG similar à aplicada pelo grupo de Yan¹⁴⁵ o teor final de água na mistura reacional seria muito alto (devido ao alto teor de água na pasta de OGo), podendo levar a um processo de despolimerização hidrolítica, que é a reação inversa de condensação.¹⁷⁷⁻¹⁷⁹ No método 2 a proporção OG/TEOS utilizada pelo grupo de Yan foi mantida a fim de comparar se a troca do banho-maria pelo banho ultrassônico pode levar à produção de resultados comparáveis.

Por meio da análise dos difratogramas de raios X (Figura 47), é possível identificar prontamente diferenças entre o precursor OGBT91 os produtos OGBT91_Si_m1 e OGBT91_Si_m2. No difratograma de raios X de ambos os híbridos observa-se em torno de 23° um pico largo que indica a presença de sílica amorfa ou nanoestruturada.^{37,145,180,181} Já o pico referente à fase óxido de grafite deslocou-se levemente para ângulos maiores, indicando ligeira diminuição da distância interplanar nos híbridos. Contudo, esse efeito parece ter sido menos intenso na amostra OGBT91_Si_m1.

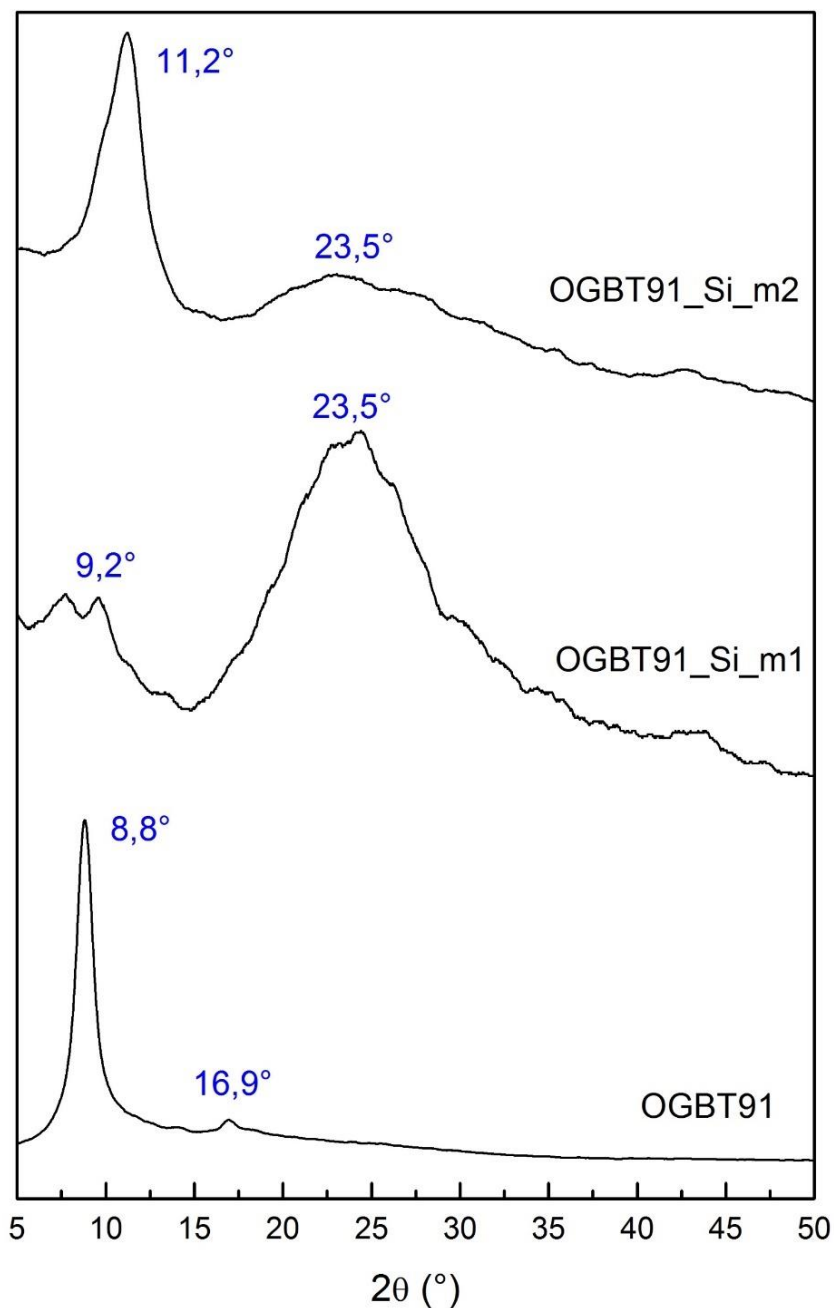


Figura 47 - Difratomogramas de raios X dos híbridos de OG-SiO₂ (OGBT91_Si_m1 e OGBT91_Si_m2) e seu óxido precursor (OGBT91).

As imagens de MEV do híbrido sintetizado pelo método 1 (OGBT91_Si_m1) mostram que, apesar da grande quantidade de TEOS e, conseqüente alto teor de sílica, a estrutura lamelar do óxido de grafite manteve-se preservada após a síntese do híbrido, como mostra a Figura 48, não indicando intercalação de partículas de sílica entre as camadas do material. Além disso, observa-se que a sílica aparentemente reveste toda a superfície do material híbrido, dando a aparência de uma superfície irregular.

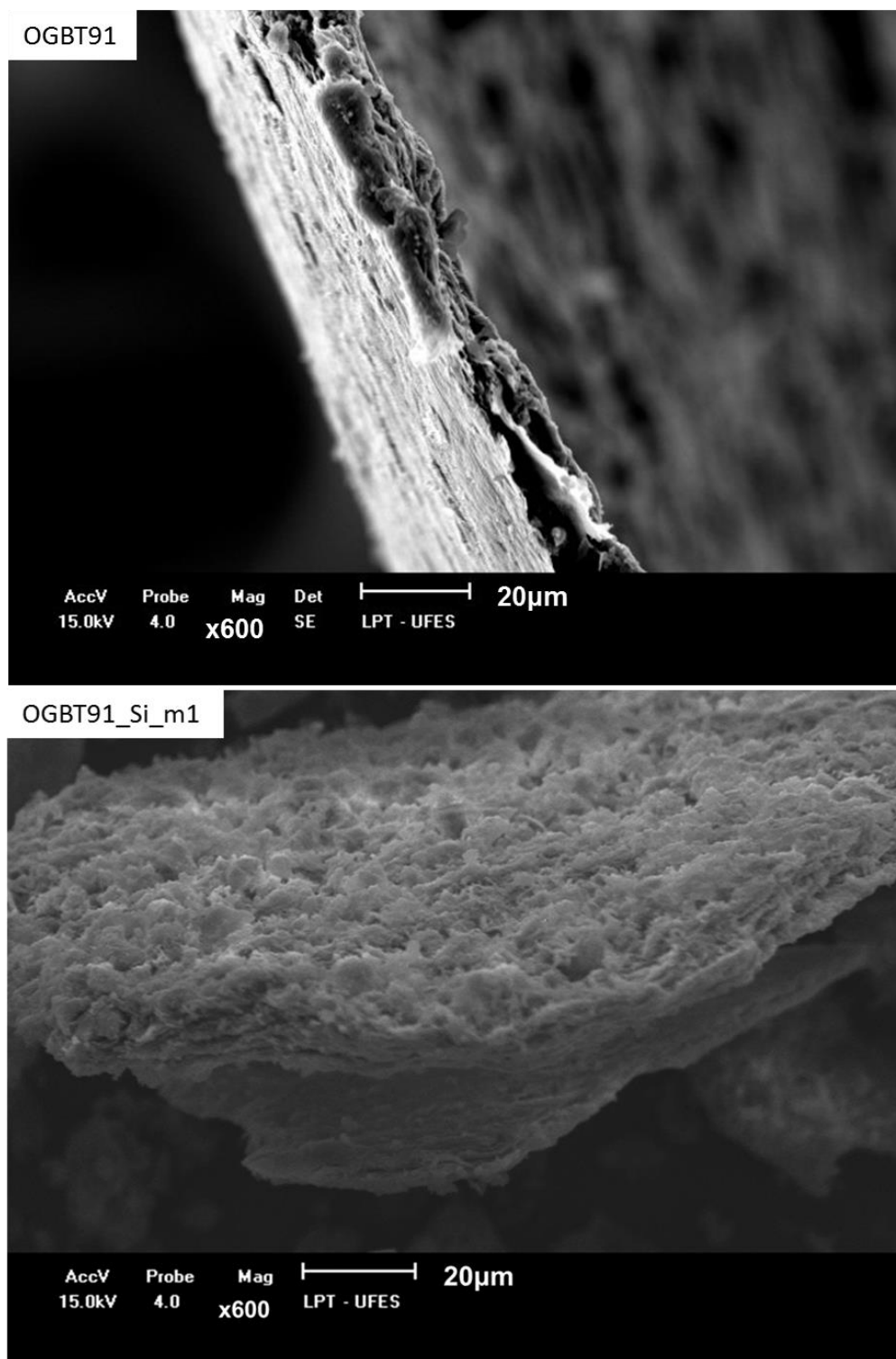


Figura 48 - Imagens de MEV do híbrido de OG-SiO₂OGBT91_Si_m1 e de seu precursor OGBT91.

A imagem de MEV do híbrido sintetizado pelo método 2 (OGBT91_Si_m2) mostra que o material apresenta-se na forma de lâminas finas, possuindo partículas muito menores em tamanho e espessura (com poucas camadas empilhadas), como mostra a Figura 49, quando comparada à amostra sintetizada pelo método 1

(OGBT91_Si_m1). Nesse caso, a proporção TEOS/OG é menor do que no método 1, podendo ter dificultado o processo de policondensação dos grupos silicatos, e conseqüentemente, a aglomeração e crescimento das partículas do híbrido, assim como observado por Ramezanzadeh e colaboradores.³⁶

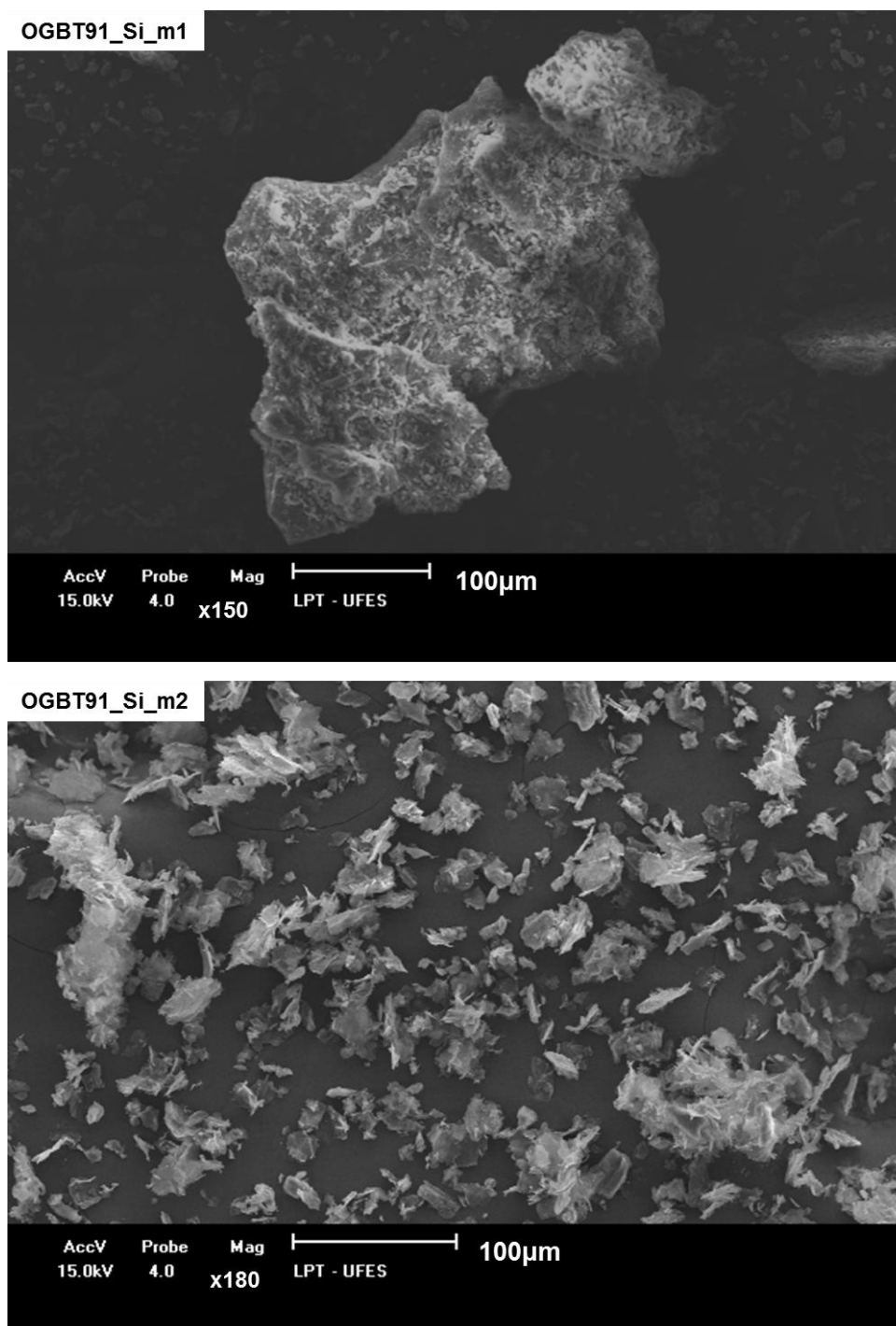


Figura 49 - Imagem de MEV dos híbridos de OG-SiO₂ OGBT91_Si_m1 e OGBT91_Si_m2.

A Figura 50 exibe os espectros de infravermelho do óxido de grafite (OGBT91) e das amostras híbridas de OG-SiO₂ (amostras OGBT91_Si_m1 e OGBT91_Si_m2). O

espectro do OG exibe picos característicos em 3197, 1718 e 1367 cm^{-1} , correspondentes às vibrações de estiramento das ligações -OH em hidroxilas, -COOH em ácidos carboxílicos e C-O em epóxidos.^{36,145} Após a reação com TEOS, observa-se que o pico típico de carbonilas em 1720 cm^{-1} tem sua intensidade relativa reduzida drasticamente no híbrido sintetizado pelo método 1, e desaparece no híbrido sintetizado pelo método 2. Além disso, também observamos redução significativa da banda relativa a epóxidos ($\sim 1365 \text{ cm}^{-1}$). Essas evidências podem indicar a ligação da sílica com a matriz de óxido de grafite por meio da reação dos grupos silanóis com os epóxidos e ácidos carboxílicos do OG para formação de ligações Si-O-C.^{36,145}

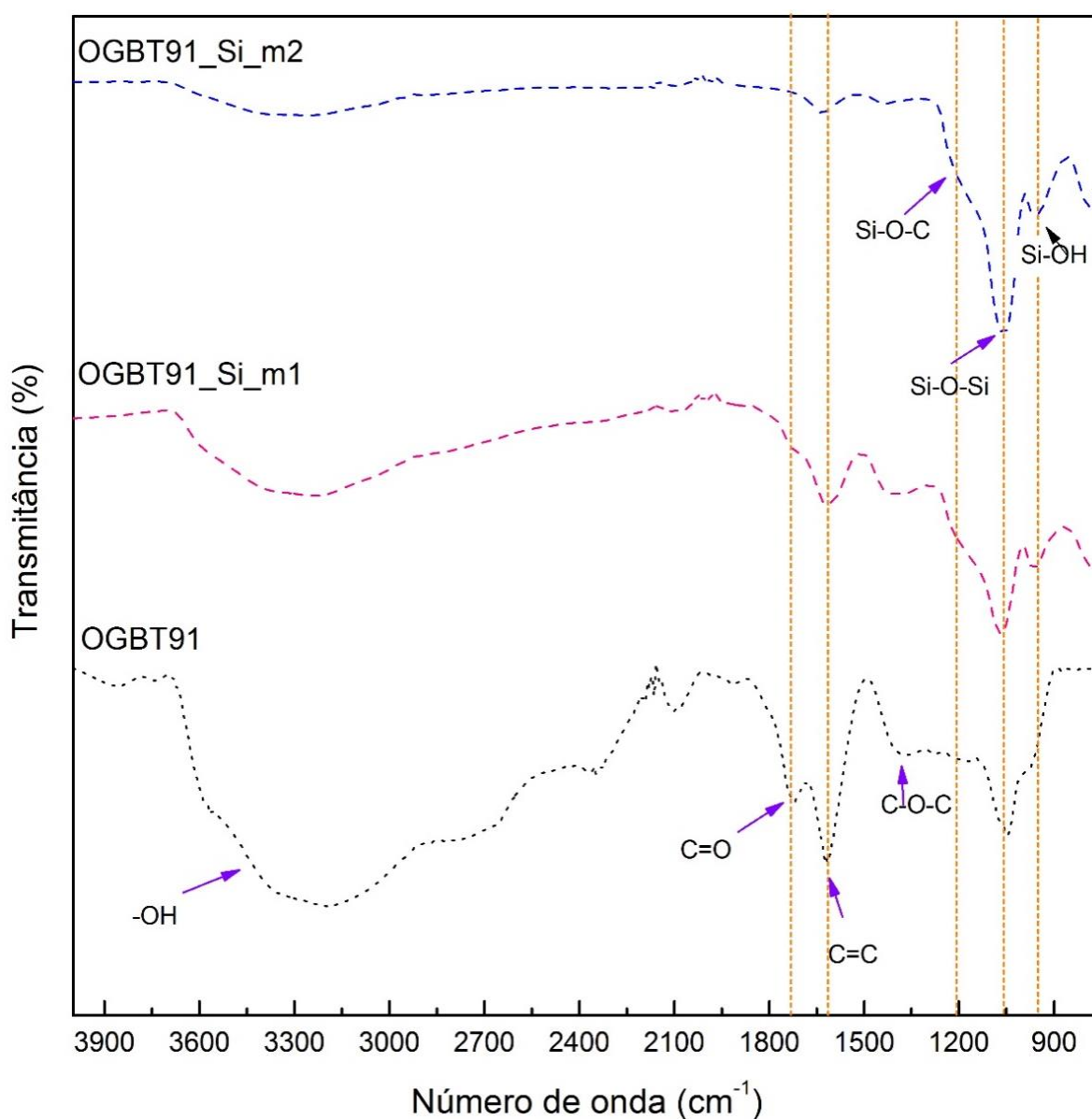


Figura 50 - Espectros de infravermelho do óxido de grafite (OGBT91) e das amostras híbridas de OG-SiO₂ (amostras OGBT91_Si_m1 e OGBT91_Si_m2)

Também é possível observar nos espectros de infravermelho que a banda tipicamente atribuída a efeitos de vibração secundários de ligações C-O presentes nos grupos funcionais oxigenados do OG ($\sim 1100\text{ cm}^{-1}$)¹⁸² parece ter sua intensidade aumentada após a síntese dos híbridos. Isso pode ser relacionado à sobreposição dessa banda com a banda relativas ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si.^{36,183} Além disso, também é possível notar a presença de uma banda em torno de 950 cm^{-1} relativa ao estiramento assimétrico da ligação Si-OH. Esses resultados evidenciam o processo de hidrólise do TEOS e de autocondensação dos grupos silicatos, formando aglomerados de sílica na superfície do OG.^{36,183}

Na Figura 51 comparam-se as curvas de TG dos híbridos de OG-SiO₂ (OGBT91_Si_m1 e OGBT91_Si_m2) e seu óxido precursor (OGBT91). As temperaturas das perdas de massa são basicamente as mesmas. A primeira perda de massa, relativa à perda de água adsorvida, foi maior no híbrido sintetizado pelo método 1 ($\sim 22\%$ para OGBT91_Si_m1) em comparação com o precursor OGBT91 ($\sim 16\%$), o que já era esperado devido à natureza hidrofílica da sílica.³⁷

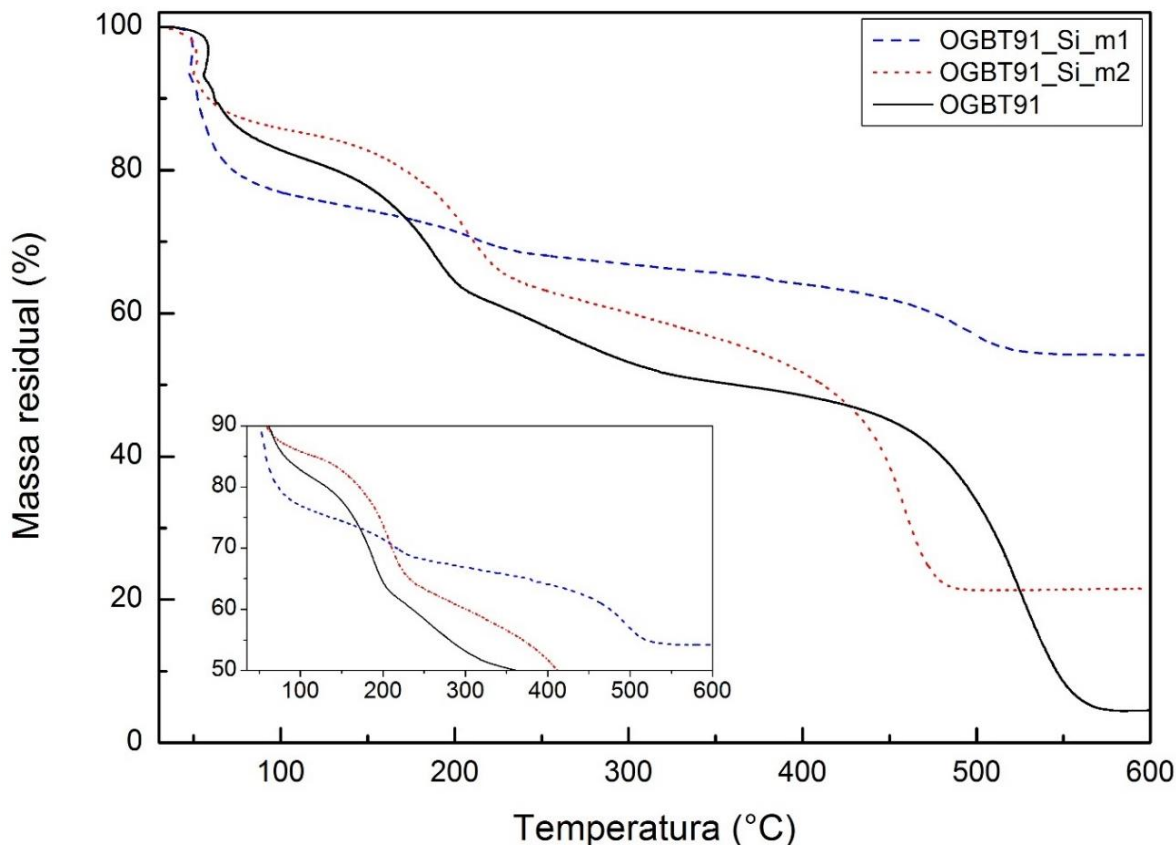


Figura 51 - Curvas de TG dos híbridos de OG-SiO₂ (OGBT91_Si_m1 e OGBT91_Si_m2) e seu óxido precursor (OGBT91).

O maior teor de água observado para a amostra sintetizada pelo método 1 está relacionado ao maior conteúdo de sílica nessa amostra (OGBT91_Si_m1), como indicado pelo seu elevado teor de cinzas (~46% m/m). Esse teor, corresponde à sílica remanescente após à completa combustão da amostra, o que era esperado devido à elevada quantidade de TEOS utilizada nesse método. Isso representa um teor de aproximadamente 22% (em massa) de Si na amostra OGBT91_Si_m1, contra 6% na amostra OGBT91_Si_m2. A perda de massa entre 120 e 350 °C nas amostras híbridas é devida à decomposição de grupos oxigenados da estrutura do OG (hidroxilas e epóxidos) e a última perda de massa, a partir de 350 °C é devida à combustão das regiões de carbono com hibridização sp^2 da estrutura do OG.⁷⁶ Contudo, na curva de TG do precursor OGBT91 é possível notar uma perda de massa entre 200 e 300 °C, comumente relacionada à decomposição de ácidos carboxílicos¹⁵, que não é possível notar nas curvas de TG dos híbridos. Por meio da análise das derivadas das curvas de TG (DTG) do OG e dos híbridos, exibidas na Figura 52, é possível notar mais facilmente essa diferença por meio da observação do pico em ~260 °C na curva de DTG do OGBT91.

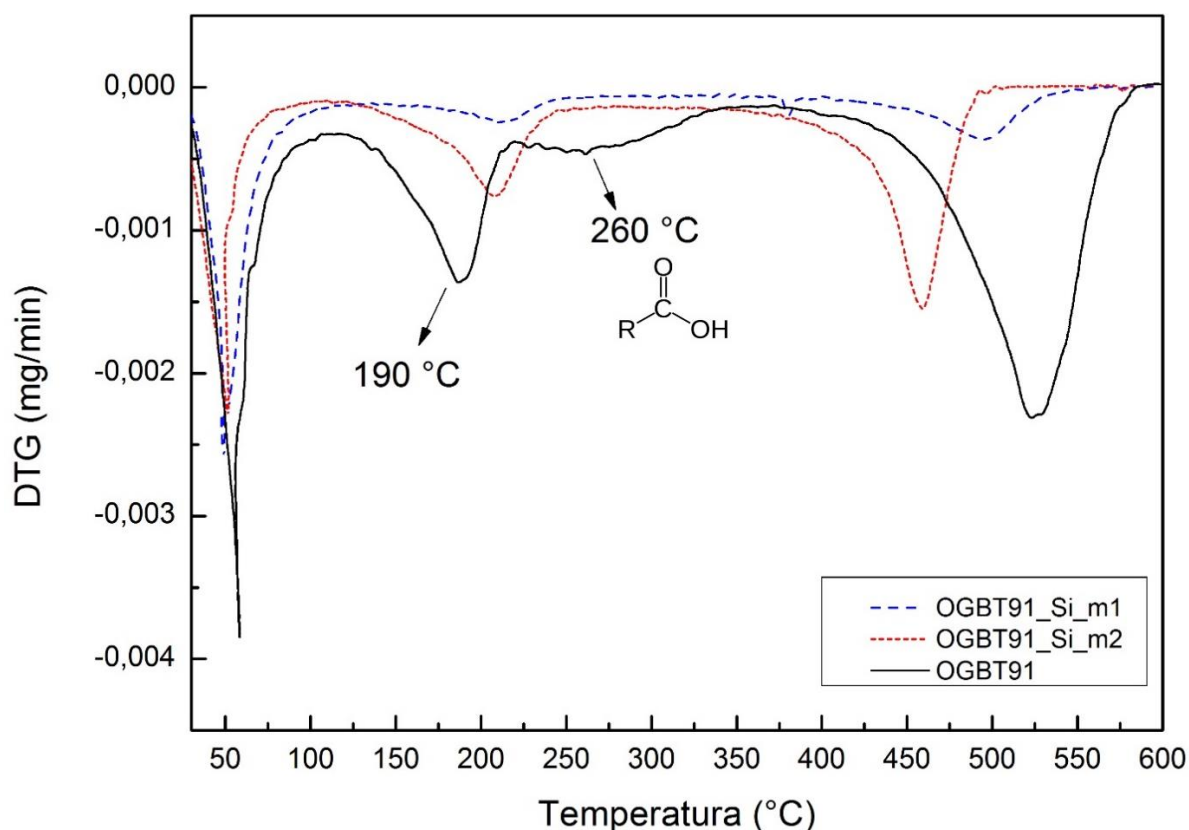


Figura 52 - Curvas de DTG dos híbridos de OG-SiO₂ (OGBT91_Si_m1 e OGBT91_Si_m2) e seu óxido precursor (OGBT91).

A ausência desse pico nas curvas de DTG dos híbridos sugere, em concordância com os resultados de FT-IR, que os ácidos carboxílicos do OG sofrem uma transformação, reagindo com os grupos silanóis para formação de ligações Si-O-C. Além disso, as curvas de DTG permitem também observar que a perda de massa tipicamente relacionada à decomposição de hidroxilas e epóxidos ocorre em temperaturas ligeiramente mais altas nos híbridos (~220 °C) em comparação com o precursor OGBT91 (~190 °C). Essa observação sugere que esses grupos oxigenados também podem estar interagindo com a sílica por meio de ligações de hidrogênio com as hidroxilas dos grupos silanóis³⁹, por exemplo, tendo sua estabilidade térmica ligeiramente aumentada.

Os espectros de RMN de ¹³C dos híbridos, mostrados na Figura 53, permitem observar a permanência dos picos em torno de 60, 70, 126, 165 e 193 ppm, referentes aos grupos funcionais do OG, já comentados anteriormente nas Seções 2.2.3 e 5.2, o que é consistente com os resultados observados por DRX e TG. Contudo, podemos perceber nos espectros dos híbridos de OG-SiO₂ uma redução significativa da intensidade do pico relativo a átomos de carbono de epóxidos. Essa observação corrobora os resultados de FT-IR e DTG que sugerem que os grupos epóxidos e ácidos carboxílicos reagem com a sílica para formação de ligações Si-O-C.^{36,145}

Entretanto, para a amostra sintetizada pelo método 1 (OGBT91_Si_m1) os picos relativos a ácidos carboxílicos parecem não ter sofrido diminuição significativa em sua intensidade. Tal observação pode ser devido ao fato de que o precursor OGBT91 estava em solução (ou seja, não foi previamente seco, como no método 2). De acordo com o modelo estrutural dinâmico proposto por Dimiev e colaboradores¹⁰³, um prolongamento do tempo de interação do OGo com água pode levar à quebra de anel dos grupos epóxidos, levando à formação de cetonas e ácidos carboxílicos, num processo inicial de degradação do OGo. Sendo assim, esse efeito de exposição do OG precursor à água pode também ter contribuído para a menor intensidade do pico relativo a epóxidos no espectro de RMN de ¹³C da amostra sintetizada pelo método 1 (OGBT91_Si_m1), e maior intensidade dos picos relativos a cetonas e ácidos carboxílicos, quando comparado ao espectro da amostra sintetizada pelo método 2 (OGBT91_Si_m2). Essas observações estão em concordância com o observado no espectro de infravermelho da amostra sintetizada pelo método 1, com pequena

contribuição remanescente da banda relativa a ácidos carboxílicos (1718 cm^{-1}), indicando que nem todos esses grupos reagem para a formação de ligações Si-O-C.³⁶

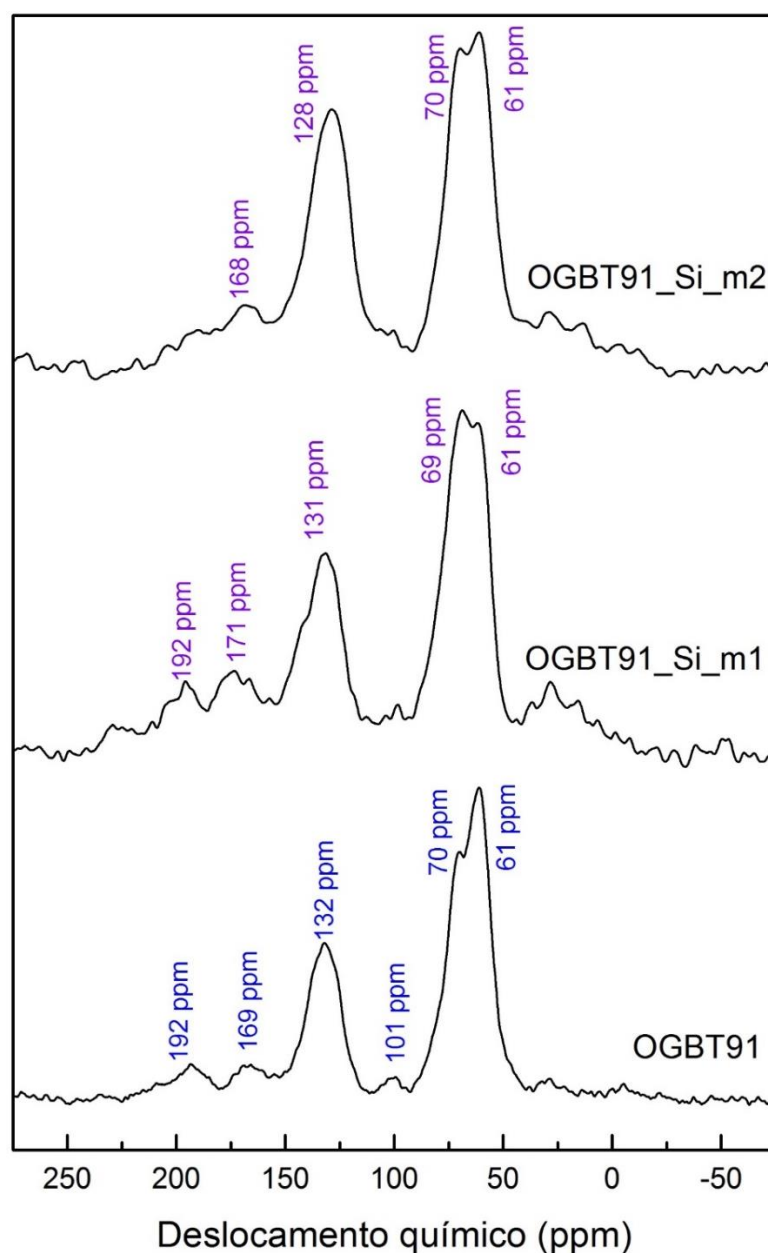


Figura 53 - Espectros de RMN de ^{13}C dos híbridos de OG-SiO₂ (OGBT91_Si_m1 e OGBT91_Si_m2) e seu óxido precursor (OGBT91).

Na Figura 54 são mostrados os espectros de RMN de ^{29}Si dos híbridos de OG-SiO₂ (OGBT91_Si_m1 e OGBT91_Si_m2) e seu óxido precursor (OGBT91) registrados em experimentos de polarização direta. Esses resultados confirmam a transformação do TEOS em sílica no processo de hidrólise ocorrido durante a síntese do híbrido.¹⁸⁴ Ambos os espectros apresentam os mesmos picos, com diferença apenas em suas intensidades relativas. Nota-se que os picos referentes a unidades Q² e Q³

apresentam menor intensidade na amostra sintetizada pelo método 1 (OGBT91_Si_m1), enquanto o pico relacionado a unidades Q^4 apresenta-se mais intenso nessa mesma amostra. Tal observação pode estar relacionada à maior proporção TEOS/OG aplicada na síntese de OGBT91_Si_m1 (método 1), o que pode ter favorecido a policondensação dos grupos silicatos e levando à formação de *clusters* mais extensos de sílica^{185,186}, no interior dos quais se encontram tetraedros silicatos completamente substituídos (unidades Q^4), como explicado anteriormente na Seção 4.3.3.2 e ilustrado na Figura 55.

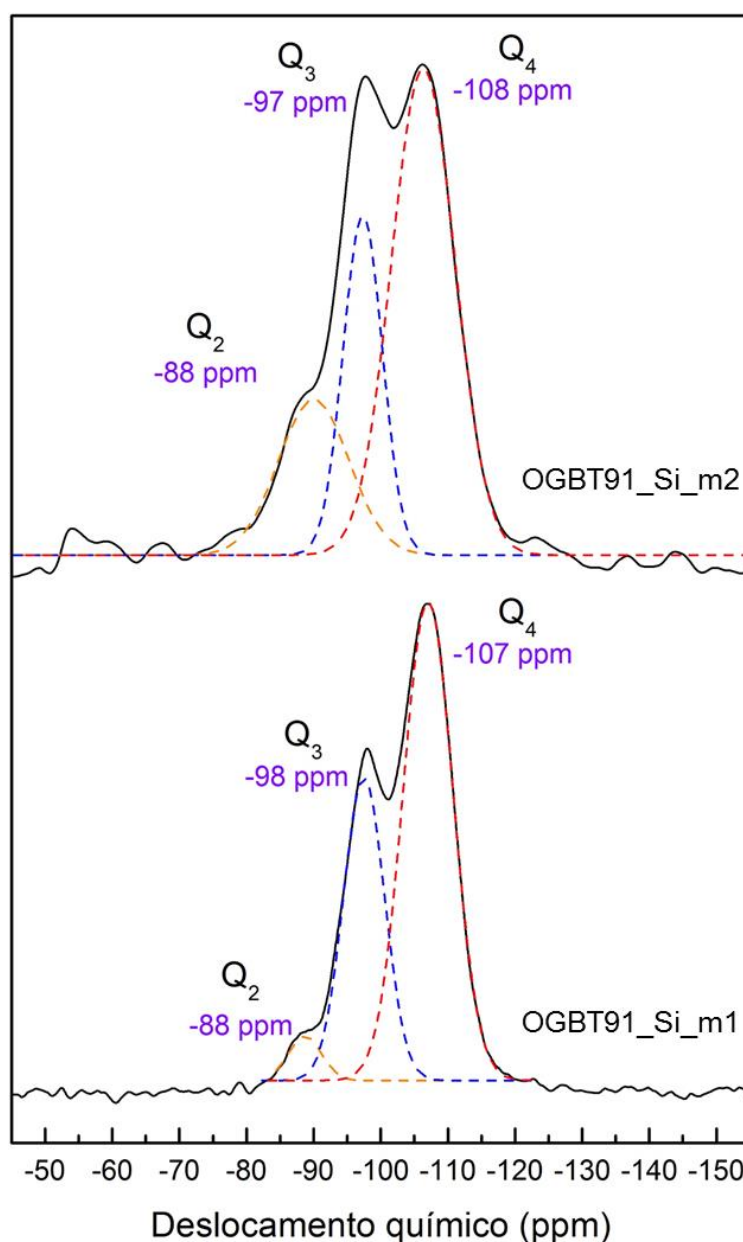


Figura 54 - Espectros de RMN de ^{29}Si dos híbridos de OG-SiO₂ (OGBT91_Si_m1 e OGBT91_Si_m2) e seu óxido precursor (OGBT91).

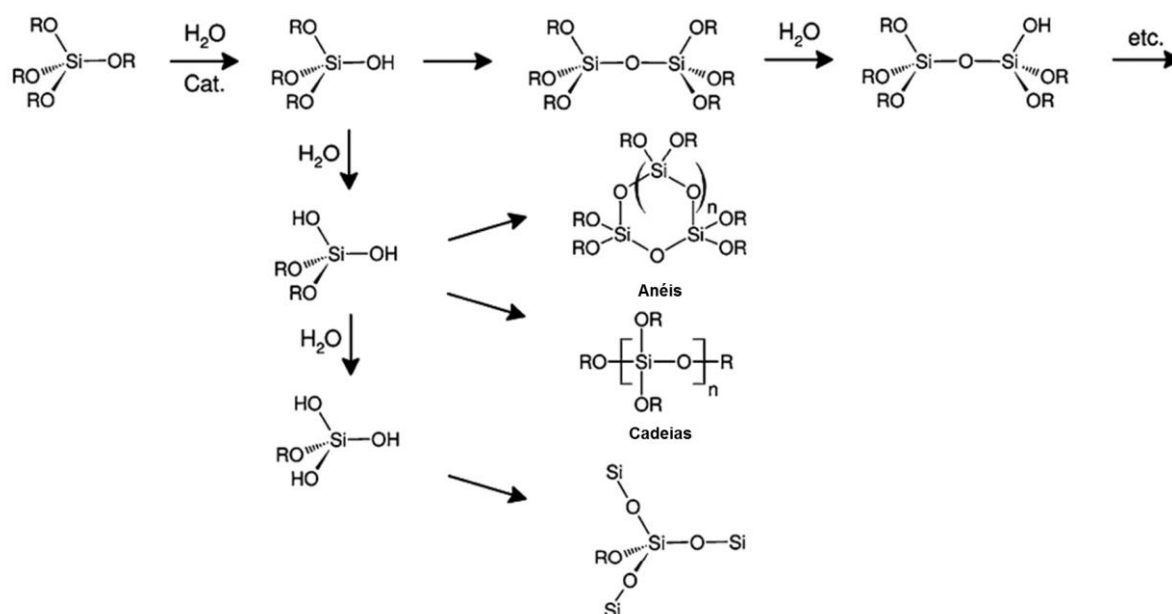


Figura 55 - Etapas da hidrólise e condensação de tetraalcoxilanos em processos sol-gel (Adaptado de Pandey e Mishra¹⁸⁵)

Dessa forma, os 3 picos observados em todos os espectros podem ser identificados. O pico em torno de -107 ppm tipicamente relacionado a unidades Q^4 , correspondente a átomos de silício em grupos $\text{Si}(\text{OSi})_4$, é indicativo da presença de sílica em forma nanoestruturada no material, em bom acordo com os resultados obtidos por difração de raios X.^{187,188} Já o sinal em -88 ppm pode ser associado à presença em menor quantidade de unidades Q^2 do tipo $(\text{R}'\text{O})_2\text{Si}(\text{OSi})_2$, presentes em cadeias e redes formadas pela policondensação dos silicatos. O pico em torno de -98 ppm é relativo a grupos Q^3 do tipo $(\text{R}'\text{O})\text{Si}(\text{OSi})_3$ ($\text{R}' = -\text{H}$ ou $-\text{C}$), presentes no fim das cadeias e redes.¹⁸⁹⁻¹⁹¹ 187

A existência de ligações Si-C implicaria na observação de sinais correspondentes nos espectros de RMN de ^{13}C e ^{29}Si , entretanto, esses sinais não foram observados nas condições experimentais empregadas nos experimentos de RMN. Dessa forma, os resultados sugerem que as nanopartículas de sílica formadas pela hidrólise do TEOS interagem com a matriz de óxido de grafite por meio de ligações Si-O-C, formadas pela reação entre os grupos silanóis e ácidos carboxílicos e epóxidos do OG, além de ligações de hidrogênio entre hidroxilas dos grupos silanóis e demais funções oxigenadas do OG, em acordo com trabalhos já existentes na literatura.^{36,145,147,149}

Sendo assim, acredita-se que os materiais híbridos de OG-SiO₂ aqui sintetizados

tenham estrutura organizada de forma que porções de OG estejam intermeadas por regiões contendo sílica nanoestruturada ou amorfa, como ilustrado na Figura 56.

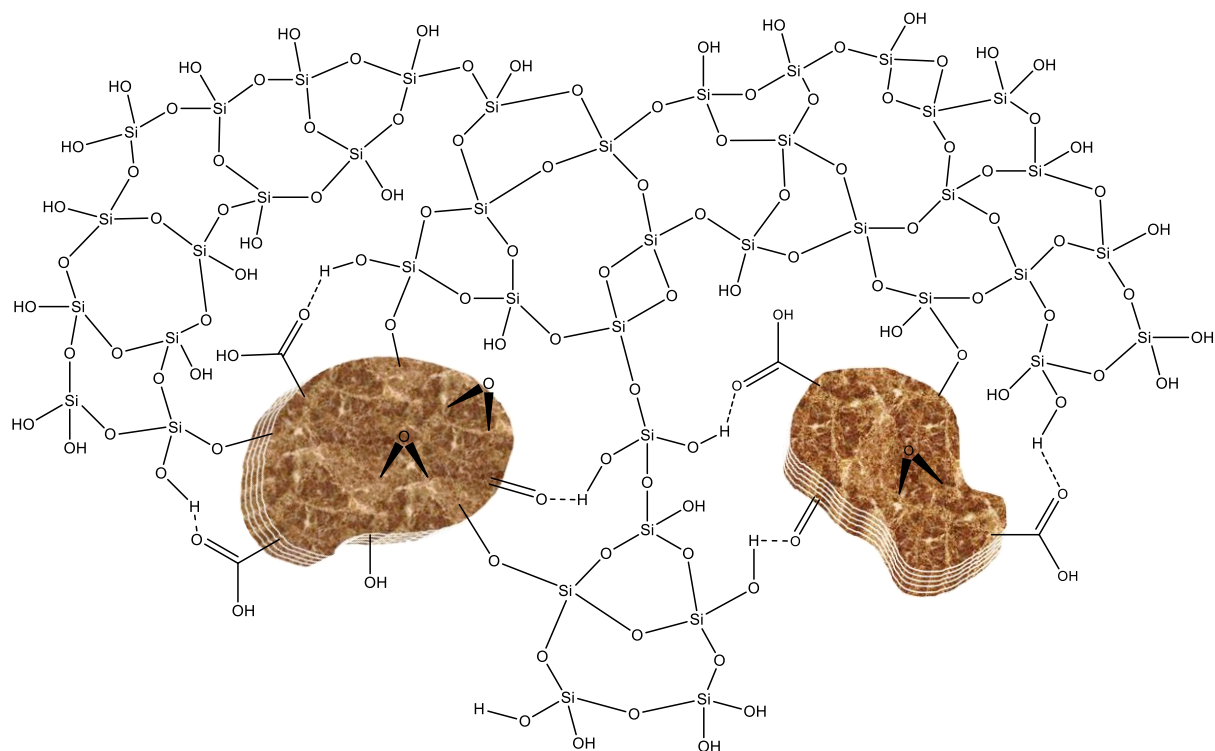


Figura 56 - Representação esquemática das possíveis maneiras em que a sílica interage com o OG.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudadas a síntese de OG e OGr contendo diferentes teores de fósforo e enxofre e a preparação de materiais híbridos de OG-SiO₂. Para a síntese de todos os OGs foi utilizado um grafite reciclado de baterias íon-Li de aparelhos celulares, sendo possível obter OGs com bom grau de oxidação.

O processo de tratamento térmico empregado sobre a amostra de óxido de grafite OGBH, submetendo-a à temperatura de 150 °C durante 24 h em uma estufa, mostrou-se eficiente para a obtenção de uma lâmina de óxido de grafite reduzido, com poucas funções oxigenadas restantes, sendo basicamente ácidos carboxílicos, como verificado por espectroscopia de RMN de ¹³C no estado sólido.

Por meio da modificação da proporção H₂SO₄/H₃PO₄ na síntese de OG pelo método de Tour, foi possível sintetizar amostras de óxido de grafite com bom grau de oxidação e com indicativo de variados teores de fósforo. A alteração da proporção H₂SO₄/H₃PO₄ 9:1 v/v, comumente utilizada em sínteses de OG pelo método de Tour, para 1:1 e 1:2 v/v permitiu a obtenção de amostras de OG com elevado grau de oxidação e contendo teores de 1,5 - 2,8% m/m de fósforo e ~1,4% m/m de enxofre. O tratamento térmico das amostras sintetizadas de OG contendo fósforo e enxofre a 150 °C permitiu a síntese de amostras híbridas de óxido de grafite reduzido contendo cerca de 5% de fósforo e 2% m/m de enxofre, como evidenciaram os resultados de RMN de ¹³C, DRX e FRX. Os resultados de RMN de ³¹P indicam que o fósforo está presente nas amostras de OGr na forma de grupos fosfonatos (com ligações P-C), ácidos polifosfóricos (presentes em cadeias formadas pela condensação de grupos fosfatos) e ácido ortofosfórico.

Na sequência, foram propostos dois métodos de síntese do híbrido de OG-SiO₂, sendo utilizada em um deles a suspensão do OG, eliminando a etapa de secagem para sua aplicação no preparo do material híbrido. Os resultados de espectroscopia de RMN de ²⁹Si e ¹³C no estado sólido, de MEV, DRX e FT-IR, demonstraram que ambos os métodos propostos permitiram a síntese de híbridos com diferentes teores de sílica (~22 e 46%) e ajudaram a compreender a natureza dos grupos silicatos na estrutura do material, sugerindo que houve a formação de sílica nanoestruturada ou amorfa contendo átomos de silício ligados a hidroxilas (grupos silanois) e sugerindo a

interação das partículas de sílica com o OG por meio ligações Si-O-C, formadas pela reação entre os grupos silanóis, ácidos carboxílicos e epóxidos do OG, além de ligações de hidrogênio entre hidroxilas dos grupos silanóis e demais funções oxigenadas do OG. Sendo assim, acredita-se que os materiais híbridos de OG-SiO₂ aqui sintetizados tenham estrutura organizada de forma que porções de OG estejam intermeadas por regiões contendo sílica nanoestruturada ou amorfa.

Os estudos aqui apresentados podem ser estendidos e aprofundados em alguns aspectos. Os materiais híbridos de OG-SiO₂ podem ser estudados mais profundamente para melhor entendimento da interação entre a sílica e o OG. Desse modo, experimentos de RMN de ²⁹Si utilizando maiores valores d₁ podem esclarecer se houve a formação de ligações Si-C. Além disso, para melhor compreensão acerca da estrutura da sílica e complementação dos resultados de RMN, podem ser realizadas análises de microscopia de transmissão eletrônica (TEM) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Outro aspecto que pode ser abordado é se há diferença entre os híbridos de OG-SiO₂ aqui reportados e uma mistura física de pós de sílica e OG. A mistura física pode ser analisada por DRX, TG, MEV e RMN de ²⁹Si e as diferenças entre os resultados obtidos para os híbridos e para essa mistura podem esclarecer o quanto os híbridos diferem de uma mistura física simples.

Dentre dos métodos de síntese propostos para a síntese dos híbridos de OG-SiO₂, podem ser testadas variações em parâmetros de tempo, concentração de água, etanol e do catalisador NH₄OH, visando a formação de nanopartículas de sílica da superfície do OG, podendo controlar inclusive seu tamanho, visando estudos posteriores e possíveis aplicações.

Os híbridos de OG e OGr contendo fósforo e enxofre estão sendo estudados para a confecção de eletrodos de supercapacitores, com resultados eletroquímicos demonstrando bom comportamento para essa aplicação. Esse trabalho está sendo desenvolvido em conjunto com pesquisadores da Universidad de la República (Montevideo, Uruguai) e já se encontra em estágio avançado de desenvolvimento e deve ser submetido para publicação em breve.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Amieva, E. J., López-Barroso, J., Martínez-Hernández, A. L. & Velasco-Santos, C. Graphene-Based Materials Functionalization with Natural Polymeric Biomolecules in *Recent Adv. Graphene Res.* 257–298 (InTechOpen, 2016). doi:http://dx.doi.org/10.5772/64001
2. Neuberger, N., Adidharma, H. & Fan, M. Journal of Petroleum Science and Engineering Graphene : A review of applications in the petroleum industry. **167**, 152–159 (2018).
3. Ke, Q. & Wang, J. Graphene-based materials for supercapacitor electrodes e A review. **2**, (2016).
4. Balaji, V., Lau, K., Hui, D. & Bhattacharyya, D. Graphene-based materials and their composites : A review on production , applications and product limitations. **142**, 200–220 (2018).
5. Allen, M., Tung, V. C. & Kaner, R. B. Honeycomb carbon - A study of graphene. *Chem. Rev.* **110**, 132 (2010).
6. Soldano, C., Mahmood, A. & Dujardin, E. Production, properties and potential of graphene. *Carbon.* **48**, 2127–2150 (2010).
7. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. & Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science.* **306**, 666–669 (2004).
8. Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nat. Mater.* **6**, 183–191 (2007). doi:http://dx.doi.org/10.1038/nmat1849
9. Tour, J. M. Top-down versus bottom-up fabrication of graphene-based electronics. *Chem. Mater.* **26**, 163-171 (2014). doi:10.1021/cm402179h
10. Vieira, M. A., Frasson, C. M. R., Costa, T. L. G., Cipriano, D. F., Jr, M. A. S. & Cunha, A. G. Estudo através de RMN de ¹³C no estado sólido sobre a síntese de oxido de grafite utilizando diferentes precursores grafiticos. *Quim. Nova* **40**, 1164–1171 (2017).
11. Vieira, M. A., Gonçalves, G. R., Cipriano, D. F., Schettino, M. A., Silva Filho, E. A., Cunha, A. G., Emmerich, F. G. & Freitas, J. C. C. Synthesis of graphite oxide from milled graphite studied by solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance. *Carbon.* **98**, 496–503 (2016).
12. Botas, C. A., Blanco, P., Granda, M., Blanco, C., Santamaría, R., Romasanta, L. J., Verdejo, R., López-Manchado, M. A. & Menéndez, R. Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. *Carbon.* **65**, 156–164 (2013).
13. Ruoff, D. R. D., Park, S., Bielawski, C. W. & S., R. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 228–240 (2010).
14. Shao, G., Lu, Y., Wu, F., Yang, C., Zeng, F. & Wu, Q. Graphene oxide: The mechanisms of oxidation and exfoliation. *J. Mater. Sci.* **47**, 4400–4409 (2012).
15. Jeong, H. K., Jin, M. H., So, K. P., Lim, S. C. & Lee, Y. H. Tailoring the characteristics of graphite oxides by different oxidation times. *J. Phys. D. Appl.*

- Phys.* **42**, 065418 (2009).
16. Marcano, D. C., Kosynkin, D. V, Berlin, J. M., Sinitskii, a, Sun, Z. Z., Slesarev, a, Alemany, L. B., Lu, W. & Tour, J. M. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* **4**, 4806–4814 (2010).
 17. Hummers, W. S. & Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc* **80**, 1339 (1958).
 18. Song, J., Yu, Z., Gordin, M. L., Hu, S., Yi, R., Tang, D., Walter, T., Regula, M., Choi, D., Li, X. & Wang, D. Chemically Bonded Phosphorus / Graphene Hybrid as a High Performance Anode for Sodium-Ion Batteries-SI. *Nano Lett.* **14**, 6329–6335 (2014).
 19. Wang, L., Guo, H., Wang, W., Teng, K., Xu, Z., Chen, C., Li, C., Yang, C. & Hu, C. Preparation of sandwich-like phosphorus/reduced graphene oxide composites as anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta* **211**, 499–506 (2016).
 20. Botas, C., Álvarez, P., Blanco, C., Santamaría, R., Granda, M., Ares, P., Rodríguez-Reinoso, F. & Menéndez, R. The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. *Carbon.* **50**, 275–282 (2012).
 21. Minh-Hai, T. & Hae Kyung, J. Influence of the Grain Size of Precursor Graphite on the Synthesis of Graphite Oxide. *New Phys. Sae Mulli* **63**, 206 (2013).
 22. Chowdhury, D. R., Singh, C. & Paul, A. Role of graphite precursor and sodium nitrate in graphite oxide synthesis. *RSC Adv.* **4**, 15138 (2014).
 23. Sabisch, J. E. C., Anapolsky, A., Liu, G. & Minor, A. M. Evaluation of using pre-lithiated graphite from recycled Li-ion batteries for new LiB anodes. *Resour. Conserv. Recycl.* **129**, 129–134 (2018).
 24. Li, L., Bian, Y., Zhang, X., Guan, Y., Fan, E., Wu, F. & Chen, R. Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching. *Waste Manag.* **71**, 362–371 (2018).
 25. Nayaka, G. P., Zhang, Y., Dong, P., Wang, D., Pai, K. V, Manjanna, J., Santhosh, G., Duan, J., Zhou, Z. & Xiao, J. Effective and environmentally friendly recycling process designed for LiCoO₂ cathode powders of spent Li-ion batteries using mixture of mild organic acids. *Waste Manag.* **78**, 51–57 (2018).
 26. Ribeiro, J. S., Moreira, T. F. M., Santana, I. L., Ferreira, S. A. D., Lelis, M. F. F. & Freitas, M. B. J. G. Sol-gel synthesis , characterization , and catalytic properties of Ni , Cd , Co , and Fe oxides recycled from spent Ni-Cd batteries using citric acid as a leaching agent. *Mater. Chem. Phys.* **205**, 186–194 (2018).
 27. Rothermel, S., Evertz, M., Kasnatscheew, J., Qi, X., Gr, M., Winter, M. & Nowak, S. Graphite Recycling from Spent Lithium-Ion Batteries. *ChemSusChem* **9**, 3473–3484 (2016).
 28. Shamailla, S., Sajjad, A. K. L. & Iqbal, A. Modifications in development of graphene oxide synthetic routes. *Chem. Eng. J.* **294**, 458–477 (2016).
 29. Ying, Y. P., Kamarudin, S. K. & Masdar, M. S. Silica-related membranes in fuel cell applications: An overview. *Int. J. Hydrogen Energy* **43**, 16068–16084 (2018).
 30. Jafari, A. J., Kalantary, R. R., Esrafil, A. & Arfaeinia, H. Synthesis of silica-functionalized graphene oxide/ZnO coated on fiberglass and its application in

- photocatalytic removal of gaseous benzene. *Process Saf. Environ. Prot.* **116**, 377–387 (2018).
31. Sun, B., Zhou, G. & Zhang, H. Synthesis, functionalization, and applications of morphology-controllable silica-based nanostructures: A review. *Prog. Solid State Chem.* **44**, 1–19 (2016).
 32. Mondal, S. & Kumar, A. Multifunctional silanized silica nanoparticle functionalized graphene oxide: polyetherimide composite film for EMI shielding applications. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **29**, 14122–14131 (2018).
 33. Lim, J. Y., Mubarak, N. M., Abdullah, E. C., Nizamuddin, S., Khalid, M. & Inamuddin. Recent trends in the synthesis of graphene and graphene oxide based nanomaterials for removal of heavy metals — A review. *J. Ind. Eng. Chem.* **66**, 29–44 (2018).
 34. Qu, Y., He, F., Yu, C., Liang, X., Liang, D., Ma, L., Zhang, Q., Lv, J. & Wu, J. Advances on graphene-based nanomaterials for biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. C* **90**, 764–780 (2018).
 35. Klunbud, P., Suktha, P. & Sawangphruk, M. Decoration of graphene oxide nanosheets with amino silane-functionalized silica nanoparticles for enhancing thermal and mechanical properties of polypropylene nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **134**, (2017).
 36. Ramezanzadeh, B., Haeri, Z. & Ramezanzadeh, M. A facile route of making silica nanoparticles-covered graphene oxide nanohybrids (SiO₂-GO); fabrication of SiO₂-GO/epoxy composite coating with superior barrier and corrosion protection performance. *Chem. Eng. J.* **303**, 511–528 (2016).
 37. Zhang, W. L. & Choi, H. J. Silica-graphene oxide hybrid composite particles and their electroresponsive characteristics. *Langmuir* **28**, 7055–7062 (2012).
 38. Liu, F., Wu, Z., Wang, D., Yu, J., Jiang, X. & Chen, X. Magnetic porous silica-graphene oxide hybrid composite as a potential adsorbent for aqueous removal of p-nitrophenol. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **490**, 207–214 (2016).
 39. Vieira, M. A. Investigação da influência do grau de cristalinidade do grafite sobre a produção de óxido de grafite visando a síntese de materiais híbridos com sílica. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória-ES (2015).
 40. Boehm, H., Setton, R. & Stumpp, E. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. *Pure Appl. Chem.* **66**, 1893–1901 (1994).
 41. Phiri, J., Gane, P. & Maloney, T. C. General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **215**, 9–28 (2017).
 42. Morozov, S. V., Novoselov, K. S., Katsnelson, M. I., Schedin, F., Elias, D. C., Jaszczak, J. A. & Geim, A. K. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 11–14 (2008).
 43. Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V. & Geim, A. K. Two-dimensional atomic crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **102**, 10451–10453 (2005).

44. Silvestre, I., Morais, E. A. de, Melo, A. O., Campos, L. C., Goncalve, A.-M. B., Cadore, A. R., Ferlauto, A. S., Chacham, H., Mazzoni, M. S. C. & Lacerda, R. G. Asymmetric Effect of Oxygen Adsorption on Electron and Hole Mobilities in Bilayer Graphene: Long- and Short-Range Scattering Mechanisms. *ACS Nano* **7**, 6597–6604 (2013).
45. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. & Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*. **321**, 385–388 (2008).
46. Segundo, J. E. D. V. & Vilar, E. O. Grafeno: uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. *Rev. Eletrônica Mater. e Process.* **11**, 54–57 (2016).
47. Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J. S., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Ri Kim, H., Song, Y. Il, Kim, Y. J., Kim, K. S., Özyilmaz, B., Ahn, J. H., Hong, B. H. & Iijima, S. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat. Nanotechnol.* **5**, 574–578 (2010).
48. Xu, X., Pereira, L. F. C., Wang, Y., Wu, J., Zhang, K., Zhao, X., Bae, S., Tinh Bui, C., Xie, R., Thong, J. T. L., Hong, B. H., Loh, K. P., Donadio, D., Li, B. & Özyilmaz, B. Length-dependent thermal conductivity in suspended single-layer graphene. *Nat. Commun.* **5**, 1–6 (2014).
49. Fourier, J. B. J. *The Analytical Theory of Heat*. (Cambridge University Press., 1878). doi:10.1017/CBO9781139057943
50. Pérez, E. M. & Martín, N. π - π Interactions in Carbon Nanostructures. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 6425 (2015).
51. Denis, P. A. & Iribarne, F. Comparative Study of Defect Reactivity in Graphene. *J. Phys. Chem. C* **117**, 19048–19055 (2013).
52. Ramos Ferrer, P., Mace, A., Thomas, S. N. & Jeon, J.-W. Nanostructured porous graphene and its composites for energy storage applications. *Nano Converg.* **4**, 29 (2017).
53. Papageorgiou, D. G., Kinloch, I. A. & Young, R. J. Progress in Materials Science Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. **90**, 75–127 (2017).
54. Zaretski, A. V. & Lipomi, D. J. Processes for non-destructive transfer of graphene: Widening the bottleneck for industrial scale production. *Nanoscale* **7**, 9963–9969 (2015).
55. Barcelos, I. D. Crescimento de Grafeno por CVD em folhas de Cobre. Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais. (2011). at <<http://hdl.handle.net/1843/JCBV-8PALHG>>
56. Tetlow, H., Posthuma de Boer, J., Ford, I. J., Vvedensky, D. D., Coraux, J. & Kantorovich, L. Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment. *Phys. Rep.* **542**, 195–295 (2014).
57. Berger, M. What is graphene? *What is graphene?* at <https://www.nanowerk.com/what_is_graphene.php>
58. Novoselov, K. S. & Castro Neto, A. H. Two-dimensional crystals-based heterostructures: Materials with tailored properties. *Phys. Scr.* (2012). doi:10.1088/0031-8949/2012/T146/014006

59. Wang, S., Zhang, Y., Abidi, N. & Cabrales, L. Wettability and Surface Free Energy of Graphene Films. *Langmuir* **25**, 11078–11081 (2009).
60. Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., De, S., McGovern, I. T., Holland, B., Byrne, M., Gun'Ko, Y. K., Boland, J. J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A. C. & Coleman, J. N. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 563–568 (2008).
61. Yi, M., Shen, Z., Ma, S. & Zhang, X. A mixed-solvent strategy for facile and green preparation of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *J. Nanoparticle Res.* **14**, (2012).
62. Texter, J. Graphene dispersions. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **19**, 163–174 (2014).
63. Khan, U., O'Neill, A., Lotya, M., De, S. & Coleman, J. N. High-concentration solvent exfoliation of graphene. *Small* **6**, 864–871 (2010).
64. Ciesielski, A. & Samori, P. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 381–398 (2014).
65. He, H., Riedl, T., Lerf, A. & Klinowski, J. Solid-State NMR Studies of the Structure of Graphite Oxide. *J. Phys. Chem.* **100**, 19954–19958 (1996).
66. *Graphene Oxide: Fundamentals and Applications*. Dimiev, A. & Siegfried, E. (Editors) (John Wiley & Sons, Ltd, 2016). doi:10.1002/9781119069447
67. Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H. B., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., Piner, R. D., Nguyen, S. T. & Ruoff, R. S. Graphene-based composite materials. *Nature* **442**, 282–286 (2006).
68. Pei, S. & Cheng, H. M. The reduction of graphene oxide. *Carbon*. **50**, 3210–3228 (2012).
69. Gao, W., Alemany, L. B., Ci, L. & Ajayan, P. M. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nat. Chem.* **1**, 403–408 (2009).
70. Botas, C., Alvarez, P., Blanco, C., Gutiérrez, M. D., Ares, P., Zamani, R., Arbiol, J., Morante, J. R. & Menéndez, R. Tailored graphene materials by chemical reduction of graphene oxides of different atomic structure. *RSC Adv.* **2**, 9643 (2012).
71. Park, S., An, J., Potts, J. R., Velamakanni, A., Murali, S. & Ruoff, R. S. Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide. *Carbon*. **49**, 3019–3023 (2011).
72. Zhou, Q., Zhao, Z., Chen, Y., Hu, H. & Qiu, J. Low temperature plasma-mediated synthesis of graphene nanosheets for supercapacitor electrodes. *J. Mater. Chem.* **22**, 6061–6066 (2012).
73. Zhou, Q., Zhao, Z., Zhang, Y., Meng, B., Zhou, A. & Qiu, J. Graphene sheets from graphitized anthracite coal: Preparation, decoration, and application. *Energy and Fuels* **26**, 5186–5192 (2012).
74. Ghadim, E. E., Rashidi, N., Kimiagar, S., Akhavan, O., Manouchehri, F. & Ghaderi, E. Pulsed laser irradiation for environment friendly reduction of graphene oxide suspensions. *Appl. Surf. Sci.* **301**, 183–188 (2014).
75. Dumée, L. F., Feng, C., He, L., Allieux, F. M., Yi, Z., Gao, W., Banos, C., Davies,

- J. B. & Kong, L. Tuning the grade of graphene: Gamma ray irradiation of free-standing graphene oxide films in gaseous phase. *Appl. Surf. Sci.* **322**, 126–135 (2014).
76. Huh, S. Thermal Reduction of Graphene Oxide in *Phys. Appl. graphene - Exp.* (ed. Mikhailov, S.) 73–90 (InTech, 2010). doi:10.5772/14156
77. Okhay, O., Gonçalves, G., Tkach, A., Dias, C., Ventura, J., Ribeiro Da Silva, M. F., Valente Gonçalves, L. M. & Titus, E. Thin film versus paper-like reduced graphene oxide: Comparative study of structural, electrical, and thermoelectrical properties. *J. Appl. Phys.* **120**, 0–6 (2016).
78. Chee, S. Y., Poh, H. L., Chua, C. K., Šaněk, F., Sofer, Z. & Pumera, M. Influence of parent graphite particle size on the electrochemistry of thermally reduced graphene oxide. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 12794 (2012).
79. Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R. & Ruoff, R. S. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater.* **22**, 3906–3924 (2010).
80. Tegou, E., Pseiroopoulos, G., Filippidou, M. K. & Chatzandroulis, S. Low-temperature thermal reduction of graphene oxide films in ambient atmosphere: Infra-red spectroscopic studies and gas sensing applications. *Microelectron. Eng.* **159**, 146–150 (2016).
81. Lipatov, A., Guinel, M. J., Muratov, D. S., Vanyushin, V. O., Wilson, P. M., Sinitiskii, A., Lipatov, A., Guinel, M. J., Muratov, D. S. & Vanyushin, V. O. Low-temperature thermal reduction of graphene oxide: In situ correlative structural, thermal desorption, and electrical transport measurements. *Appl. Phys. Lett.* **112**, 3–8 (2018).
82. Fakhri, P., Jaleh, B. & Nasrollahzadeh, M. Synthesis and characterization of copper nanoparticles supported on reduced graphene oxide as a highly active and recyclable catalyst for the synthesis of formamides and primary amines. *J. Mol. Catal. A Chem.* **383–384**, 17–22 (2014).
83. Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. T. & Ruoff, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon.* **45**, 1558–1565 (2007).
84. Dalagan, J. Q. & Enriquez, E. P. One-step synthesis of mesoporous silica – graphene composites by simultaneous hydrothermal coupling and reduction of graphene oxide. *Bull. Mater. Sci.* **37**, 589–595 (2014).
85. Brodie, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. *Philos. Trans. R. Soc. London* **149**, 249–259 (1859).
86. Staudenmaier, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Eur. J. Inorg. Chem.* **32**, 1394–1399 (1899).
87. Boehm, H. & Scholz, W. Untersuchungen am Graphitoxyd, IV1). Vergleich der Darstellungsverfahren für Graphitoxyd. *European J. Org. Chem.* **691**, 1–8 (1966).
88. Poh, H. L., Šaněk, F., Ambrosi, A., Zhao, G., Sofer, Z. & Pumera, M. Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. *Nanoscale*

- 4, 3515 (2012).
89. Chua, C. K., Sofer, Z. & Pumera, M. Graphite oxides: Effects of permanganate and chlorate oxidants on the oxygen composition. *Chem. - A Eur. J.* **18**, 13453–13459 (2012).
 90. Rodriguez-Pastor, I., Ramos-Fernandez, G., Varela-Rizo, H., Terrones, M. & Martin-Gullon, I. Towards the understanding of the graphene oxide structure: How to control the formation of humic- and fulvic-like oxidized debris. *Carbon*. **84**, 299–309 (2015).
 91. Dreyer, D. R., Todd, A. D. & Bielawski, C. W. Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 5288–301 (2014).
 92. Thiele, H. Graphit und Graphitsäure. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **190**, 145–160 (1930).
 93. Nakajima, T., Mabuchi, A. & Hagiwara, R. A new structure model of graphite oxide. *Carbon*. **26**, 357–361 (1988).
 94. Nakajima, T. & Matsuo, Y. Formation process and structure of graphite oxide. *Carbon*. **32**, 469–475 (1994).
 95. Hofmann, U., Frenzel, A. & Csalán, E. Die Konstitution der Graphitsäure und ihre Reaktionen. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **510**, 1–41 (1934).
 96. Ruess, G. Zur Formel des Graphitoxys. *Kolloid Zeitschrift* **110**, 17–26 (1945).
 97. Mermoux, M., Chabre, Y. & Rousseau, A. FTIR and ¹³C NMR study of graphite oxide. *Carbon*. **29**, 469–474 (1991).
 98. Mermoux, M. & Chabre, Y. Formation of graphite oxide. *Synth. Met.* **34**, 157–162 (1989).
 99. Szabó, T., Berkesi, O., Forgó, P., Josepovits, K., Sanakis, Y., Petridis, D. & Dékány, I. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. *Chem. Mater.* **18**, 2740–2749 (2006).
 100. Rourke, J. P., Pandey, P. A., Moore, J. J., Bates, M., Kinloch, I. A., Young, R. J. & Wilson, N. R. The real graphene oxide revealed: Stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 3173–3177 (2011).
 101. Wang, Z., Shirley, M. D., Meikle, S. T., Whitby, R. L. D. & Mikhalovsky, S. V. The surface acidity of acid oxidised multi-walled carbon nanotubes and the influence of in-situ generated fulvic acids on their stability in aqueous dispersions. *Carbon*. **47**, 73–79 (2009).
 102. Wilson, M. A. *NMR Techniques & Applications in Geochemistry & Soil Chemistry. NMR Tech. Appl. Geochemistry Soil Chem.* (Pergamon Press, 1987). doi:10.1016/B978-0-08-034852-0.50002-5
 103. Dimiev, A. M., Alemany, L. B. & Tour, J. M. Graphene Oxide. Origin of Acidity, Its Instability in Water, and a New Dynamic Structural Model. *ACS Nano* **7**, 576–588 (2013).
 104. He, H., Klinowski, J., Forster, M. & Lorf, A. A new structural model for graphite oxide. *Chem. Phys. Lett.* **287**, 53–56 (1998).
 105. Lorf, A., He, H., Forster, M. & Klinowski, J. Structure of Graphite Oxide Revisited. *J. Phys. Chem. B* **102**, 4477–4482 (1998).

106. Dimiev, A. M. & Polson, T. A. Contesting the two-component structural model of graphene oxide and reexamining the chemistry of graphene oxide in basic media.pdf. *Carbon*. **93**, 544–554 (2015).
107. Rourke, J. P. & Wilson, N. R. Letter to the Editor: A defence of the two-component model of graphene oxide. *Carbon*. **96**, 339–341 (2016).
108. Naumov, A., Grote, F., Overgaard, M., Roth, A., Halbig, C. E., Nørgaard, K., Guldi, D. M. & Eigler, S. Graphene Oxide: A One- versus Two-Component Material. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 11445–11448 (2016).
109. Moreira, M. D. & Coluci, V. R. Initial stages of graphene oxide cracking in basic media. *Carbon*. **142**, 217–223 (2019).
110. Li, J.-L., Kudin, K. N., McAllister, M. J., Prud'homme, R. K., Aksay, I. A. & Car, R. Oxygen-Driven Unzipping of Graphitic Materials. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 176101 (2006).
111. Sun, T. & Fabris, S. Mechanisms for Oxidative Unzipping and Cutting of Graphene. *Nano Lett.* **12**, 17–21 (2012).
112. Dimiev, A. M. & Tour, J. M. Mechanism of graphene oxide formation. *ACS Nano* **8**, 3060–3068 (2014).
113. Dimiev, A., Kosynkin, D. V., Alemany, L. B., Chaguine, P. & Tour, J. M. Pristine Graphite Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 2815–2822 (2012).
114. Kang, J. H., Kim, T., Choi, J., Park, J., Kim, Y. S., Chang, M. S., Jung, H., Park, K. T., Yang, S. J. & Park, C. R. Hidden Second Oxidation Step of Hummers Method. *Chem. Mater.* **28**, 756–764 (2016).
115. Shen, J., Hu, Y., Shi, M., Lu, X., Qin, C., Li, C. & Ye, M. Fast and facile preparation of graphene oxide and reduced graphene oxide nanoplatelets. *Chem. Mater.* **21**, 3514–3520 (2009).
116. Gund, G. S., Dubal, D. P., Patil, B. H., Shinde, S. S. & Lokhande, C. D. Enhanced activity of chemically synthesized hybrid graphene oxide/Mn₃O₄ composite for high performance supercapacitors. *Electrochim. Acta* **92**, 205–215 (2013).
117. Singh, V. K., Patra, M. K., Manoth, M., Gowd, G. S., Vadera, S. R. & Kumar, N. In situ synthesis of graphene oxide and its composites with iron oxide. *New Carbon Mater.* **24**, 147–152 (2009).
118. Chandra, V., Park, J., Chun, Y., Lee, J. W., Hwang, I. & Kim, K. S. Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal. *ACS* **4**, 3979–3986 (2010).
119. Ao, Y., Wang, P., Wang, C., Hou, J. & Qian, J. Preparation of graphene oxide-Ag₃PO₄ composite photocatalyst with high visible light photocatalytic activity. *Appl. Surf. Sci.* **271**, 265–270 (2013).
120. Georgakilas, V., Otyepka, M., Bourlinos, A. B., Chandra, V., Kim, N., Kemp, K. C., Hobza, P., Zboril, R. & Kim, K. S. Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. *Chem. Rev.* **112**, 6156–6214 (2012).
121. Georgakilas, V. Addition of Organic Groups through Reactions with Oxygen Species of Graphene Oxide in *Funct. Graphene* (ed. Georgakilas, V.) 59–94 (Wiley-VCH, 2014). doi:10.1002/9783527672790.ch3

122. Shi, L., Wang, L., Chen, J., Chen, J., Ren, L., Shi, X. & Wang, Y. Modifying graphene oxide with short peptide via click chemistry for biomedical applications. *Appl. Mater. Today* **5**, 111–117 (2016).
123. Zhang, Y., Wu, C., Guo, S. & Zhang, J. Interactions of graphene and graphene oxide with proteins and peptides. *Nanotechnol. Rev.* **2**, 27–45 (2013).
124. Xu, C., Wu, X., Zhu, J. & Wang, X. Synthesis of amphiphilic graphite oxide. *Carbon*. **46**, 386–389 (2008).
125. Muthoosamy, K., Bai, R. G. & Manickam, S. Graphene and graphene oxide as a docking station for modern drug delivery system. *Curr. Drug Deliv.* **11**, 701–18 (2014).
126. Puziy, A. M., Poddubnaya, O. I., Socha, R. P., Gurgul, J. & Wisniewski, M. XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons. *Carbon*. **46**, 2113–2123 (2008).
127. Honorato, H. de A. Estudo por RMN no estado sólido sobre a ocorrência de fósforo em materiais carbonosos obtidos por tratamentos térmicos na presença de ácido fosfórico. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória-ES (2012).
128. Lopes, T. R., Cipriano, D. F., Gonçalves, G. R., Honorato, H. A., Schettino, M. A., Cunha, A. G., Emmerich, F. G. & Freitas, J. C. C. Multinuclear magnetic resonance study on the occurrence of phosphorus in activated carbons prepared by chemical activation of lignocellulosic residues from the babassu production. *J. Environ. Chem. Eng.* **5**, 6016–6029 (2017).
129. González-Gaitán, C., Ruiz-Rosas, R., Morallón, E. & Cazorla-Amorós, D. Electrochemical methods to functionalize carbon materials in *Chem. Funct. Carbon Nanomater. Chem. Appl.* (eds. Thakur, V. K. & Thakur, M. K.) 230–261 (CRC Press, 2015).
130. Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N. & Ismadji, S. Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation : Pore structure and surface chemistry characterization. *Chem. Eng. J.* **140**, 32–42 (2008).
131. Wang, Y., Zuo, S., Yang, J. & Yoon, S. H. Evolution of Phosphorus-Containing Groups on Activated Carbons during Heat Treatment. *Langmuir* **33**, 3112–3122 (2017).
132. Yu, Z., Song, J., Gordin, M. L., Yi, R., Tang, D. & Wang, D. Phosphorus-Graphene Nanosheet Hybrids as Lithium-Ion Anode with Exceptional High-Temperature Cycling Stability. *Adv. Sci.* **2**, 1–7 (2015).
133. E. Frackowiak, F. B. Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in capacitors. *J. Carbon* **39**, 937–950 (2001).
134. Pandolfo, A. G. & Hollenkamp, A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors. *J. Power Sources* **157**, 11–27 (2006).
135. Guo, M. Q., Huang, J. Q., Kong, X. Y., Peng, H. J., Shui, H., Qian, F. Y., Zhu, L., Zhu, W. C. & Zhang, Q. Hydrothermal synthesis of porous phosphorus-doped carbon nanotubes and their use in the oxygen reduction reaction and lithium-sulfur batteries. *New Carbon Mater.* **31**, 352–362 (2016).
136. Lee, Y. & Radovic, L. R. Oxidation inhibition effects of phosphorus and boron in

- different carbon fabrics. *Carbon*. **41**, 1987–1997 (2003).
137. Wu, X. & Radovic, L. R. Inhibition of catalytic oxidation of carbon/carbon composites by phosphorus. *Carbon*. **44**, 141–151 (2006).
 138. Wu, Z.-S., Zhou, G., Yin, L.-C., Ren, W., Li, F. & Cheng, H.-M. Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. *Nano Energy* **1**, 107–131 (2012).
 139. Liao, S. H., Liu, P. L., Hsiao, M. C., Teng, C. C., Wang, C. A., Ger, M. Der & Chiang, C. L. One-step reduction and functionalization of graphene oxide with phosphorus-based compound to produce flame-retardant epoxy nanocomposite. *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 4573–4581 (2012).
 140. Niu, F., Tao, L.-M., Deng, Y.-C., Wang, Q.-H. & Song, W.-G. Phosphorus doped graphene nanosheets for room temperature NH₃ sensing. *New J. Chem.* **38**, 2269 (2014).
 141. Achary, L. S. K., Kumar, A., Rout, L., Kunapuli, S. V. S., Dhaka, R. S. & Dash, P. Phosphate functionalized graphene oxide with enhanced catalytic activity for Biginelli type reaction under microwave condition. *Chem. Eng. J.* **331**, 300–310 (2018).
 142. Qiao, X., Liao, S., You, C., Chen, R., Qiao, X., Liao, S., You, C. & Chen, R. Phosphorus and Nitrogen Dual Doped and Simultaneously Reduced Graphene Oxide with High Surface Area as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction. *Catalysts* **5**, 981–991 (2015).
 143. Ghafuri, H. & Talebi, M. Water-Soluble Phosphated Graphene: Preparation, Characterization, Catalytic Reactivity, and Adsorption Property. *Ind. Eng. Chem. Res.* **55**, 2970–2982 (2016).
 144. Sun, X., Cheng, P., Wang, H., Xu, H., Dang, L., Liu, Z. & Lei, Z. Activation of graphene aerogel with phosphoric acid for enhanced electrocapacitive performance. *Carbon*. **92**, 1–10 (2015).
 145. Yan, H., Jiang, L., Xu, X., Li, Y., Shen, Y. & Zhu, S. Ultrastrong composite film of Chitosan and silica-coated graphene oxide sheets. *Int. J. Biol. Macromol.* **104**, 936–943 (2017).
 146. Peng, L., Zhang, J., Yang, S., Han, B., Sang, X., Liu, C., Ma, X. & Yang, G. Ultra-small gold nanoparticles immobilized on mesoporous silica/graphene oxide as highly active and stable heterogeneous catalysts. *Chem. Commun* **51**, 4398–4401 (2015).
 147. Singh, Vivek K; Elomaa, Oskari; Johansson, Leena-Sisko; Hannula, Simo-Pekka; Koskinen, J. Lubricating properties of silica / graphene oxide composite powders. *Carbon*. **79**, 227–235 (2014).
 148. Li, Z. Q., Lu, C. J., Xia, Z. P., Zhou, Y. & Luo, Z. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. *Carbon*. **45**, 1686–1695 (2007).
 149. Kou, L. & Gao, C. Making silica nanoparticle-covered graphene oxide nanohybrids as general building blocks for large-area superhydrophilic coatings. *Nanoscale* **3**, 519–528 (2011).
 150. Blanton, T. N. & Majumdar, D. X-ray diffraction characterization of polymer intercalated graphite oxide. *Powder Diffr.* **27**, 104–107 (2012).

151. Mu, S.-J., Su, Y.-C., Xiao, L.-H., Liu, S.-D., Hu, T. & Tang, H.-B. X-Ray Diffraction Pattern of Graphite Oxide. *Chinese Phys. Lett.* **30**, 096101 (2013).
152. Biscoe, J. & Warren, B. E. An x-ray study of carbon black. *J. Appl. Phys.* **13**, 364–371 (1942).
153. Cullity, B. D. Elements of x-ray diffraction (Bernard D. & Stock, S. R.. Editors) (Prentice Hall, 2001).
154. Haines, P. J. (Peter J. . *Thermal methods of analysis: principles, applications and problems.* (Blackie Academic & Professional, 1995).
155. Victor M. S. Gil & Carlos F. G. C. Geraldes. *Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações.* (Fundação Calouste Gulbekian, 1987).
156. Oliveira, I. S., Bonagamba, T. J., Sarthour, R. S., Freitas, J. C. C., Azevedo, E. R., Basic Concepts on Nuclear Magnetic Resonance in *NMR Quantum Inf. Process.* 33–91 (Elsevier Science B.V., 2007). doi:10.1016/B978-044452782-0/50004-X157. Lowe, I. J. Free Induction Decays of Rotating Solids. *Phys. Rev. Lett.* **2**, 285–287 (1959).
158. J.C.C. Freitas, A.G. Cunha, F. G. E. Solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) methods applied to the study of carbon materials in *Chem. Phys. Carbon* (ed. Radovic, L. R.) 85–170 (CRC Press, 2012).
159. Hartmann, S. R. & Hahn, E. L. Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame. *Phys. Rev.* **128**, 2042–2053 (1962).
160. Fung, B. M., Khitrin, A. K. & Ermolaev, K. An Improved Broadband Decoupling Sequence for Liquid Crystals and Solids. *J. Magn. Reson.* **142**, 97–101 (2000).
161. Brinkmann, D., Berger, S. & Roos, J. Exploring glasses on the microscope level by NMR: xLiF.(1-x)LiPO₃ in *Solid State Ionics Mater. Devices, Procs 7th Asian Conf* (eds. Chowdari, B. V. R. & Wenji, W.) 167–176 (World Scientific, 2000).
162. Freitas, J. C. C., Emmerich, F. G. & Bonagamba, T. J. High-Resolution Solid-State NMR Study of the Occurrence and Thermal Transformations of Silicon-Containing Species in Biomass Materials. *Chem. Mater.* **12**, 711–718 (2000).
163. Freitas, J. C. C. Estudo de materiais carbonosos obtidos por decomposição térmica de precursores orgânicos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução em conjunção com outras técnicas experimentais. Tese de Doutorado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, São Paulo (2000)..
164. Corriu, R., Nguyễn, T. A. & Wiley InterScience (Online service). *Molecular chemistry of sol-gel derived nanomaterials.* (Wiley, 2009).
165. Wise, D. L. Photonic polymer systems: fundamentals, methods, and applications. (M. Dekker, 1998). at 161. Wang, H. & Hu, Y. H. Effect of oxygen content on structures of graphite oxides. *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**, 6132–6137 (2011).
166. Wang, H. & Hu, Y. H. Effect of oxygen content on structures of graphite oxides. *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**, 6132–6137 (2011).
167. Rattana, T., Chaiyakun, S., Witit-Anun, N., Nuntawong, N., Chindaudom, P., Oaew, S., Kedkeaw, C. & Limsuwan, P. Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets. *Procedia Eng.* **32**, 759–764 (2012).

168. Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K. & Kim, S. J. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon*. **53**, 38–49 (2013).
169. Jeong, H. K., Yun, P. L., Lahaye, R. J. W. E., Park, M. H., Kay, H. A., Ick, J. K., Yang, C. W., Chong, Y. P., Ruoff, R. S. & Young, H. L. Evidence of graphitic AB stacking order of graphite oxides. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 1362–1366 (2008).
170. Cai, W., Piner, R. D., Stadermann, F. J., Park, S., Shaibat, M. A., Ishii, Y., Yang, D., Velamakanni, A., An, S. J., Stoller, M., An, J., Chen, D. & Ruoff, R. S. Synthesis and Solid-State NMR Structural Characterization of ¹³C-Labeled Graphite Oxide. *Science*. **321**, 1815–1817 (2008).
171. Hontoria-Lucas, C., López-Peinado, A. J., López-González, J. d. D., Rojas-Cervantes, M. L. & Martín-Aranda, R. M. Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides : physical and chemical characterization. *Carbon*. **33**, 1585–1592 (1995).
172. Bourbigot, S., Bras, M. Le & Delobel, R. Carbonization mechanisms resulting from intumescence - part ii . Association with an ethylene terpolymer and the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system. *Carbon*. **33**, 283–294 (1995).
173. Freitas, J. C. C., Emmerich, F. G., Cernicciaro, G. R. C., Sampaio, L. C. & Bonagamba, T. J. Magnetic susceptibility effects on ¹³C MAS NMR spectra of carbon materials and graphite. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **20**, 61–73 (2001).
174. Sorokina, N. E., Shornikova, O. N. & Avdeev, V. V. Stability limits of graphite intercalation compounds in the systems graphite-HNO₃(H₂SO₄)-H₂O-KMnO₄. *Inorg. Mater.* **43**, 822–826 (2007).
175. Zhang, D. D., Zu, S. Z. & Han, B. H. Inorganic-organic hybrid porous materials based on graphite oxide sheets. *Carbon*. **47**, 2993–3000 (2009).
176. Fu, R., Liu, L., Huang, W. & Sun, P. Studies on the structure of activated carbon fibers activated by phosphoric acid. *J. Appl. Polym. Sci.* **87**, 2253–2261 (2003).
177. Brinker, C. J. Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure. *J. Non. Cryst. Solids* **100**, 31–50 (1988).
178. Innocenzi, P. From the precursor to a Sol in *The Sol to Gel transition*. Springer 7–25 (2016). doi:10.1007/978-3-319-39718-4_2
179. Kesmez, Ö., Burunkaya, E., Kiraz, N., Çamurlu, H. E., Asiltürk, M. & Arpaç, E. Effect of acid, water and alcohol ratios on sol-gel preparation of antireflective amorphous SiO₂ coatings. *J. Non. Cryst. Solids* **357**, 3130–3135 (2011).
180. JCPDS-International Centre for Diffraction Data. ICDD. *Powder Diffraction file. Inorg. Org. Data B.* (1987).
181. Guo, X., Liu, X., Xu, B. & Dou, T. Synthesis and characterization of carbon sphere-silica core-shell structure and hollow silica spheres. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **345**, 141–146 (2009).
182. Acik, M., Lee, G., Mattevi, C., Pirkle, A., Wallace, R. M., Chhowalla, M., Cho, K. & Chabal, Y. The Role of Oxygen during Thermal Reduction of Graphene Oxide Studied by Infrared Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **115**, 19761–19781 (2011).

183. Wu, H., Tang, B. & Wu, P. Development of novel SiO₂-GO nanohybrid/polysulfone membrane with enhanced performance. *J. Memb. Sci.* **451**, 94–102 (2014).
184. Fyfe, C. A. & Aroca, P. P. Quantitative Kinetic Analysis by High-Resolution ²⁹Si NMR Spectroscopy of the Initial Stages in the Sol-Gel Formation of Silica Gel from Tetraethoxysilane. *Chem. Mater.* **7**, 1800–1806 (1995).
185. Pandey, S. & Mishra, S. B. Sol-gel derived organic-inorganic hybrid materials: synthesis, characterizations and applications. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **59**, 73–94 (2011).
186. Borovin, E. NMR Characterization of Sol-Gel derived Hybrid Nanomaterials: insight on organic-inorganic Interfaces. Tese de Doutorado, Department of Industrial Engineering, University of Trento, Italy (2015).
187. Tambelli, C. E., Schneider, J. F., Hasparyk, N. P. & Monteiro, P. J. M. Study of the structure of alkali-silica reaction gel by high-resolution NMR spectroscopy. *J. Non. Cryst. Solids* **352**, 3429–3436 (2006).
188. Peeters, M. P. J., Wakelkamp, W. J. J. & Kentgens, A. P. M. A ²⁹Si solid-state magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of TEOS-based hybrid materials. *J. Non. Cryst. Solids* **189**, 77–89 (1995).
189. Suzuki, J., Shimojima, A., Fujimoto, Y. & Kuroda, K. Stable Silanetriols That Contain tert-Alkoxy Groups: Versatile Precursors of Siloxane-Based Nanomaterials. *Chem. - A Eur. J.* **14**, 973–980 (2008).
190. Shimojima, A., Goto, R., Atsumi, N. & Kuroda, K. Self-Assembly of Alkyl-Substituted Cubic Siloxane Cages into Ordered Hybrid Materials. *Chem. - A Eur. J.* **14**, 8500–8506 (2008).
191. Wada, Y., Iyoki, K., Sugawara-Narutaki, A., Okubo, T. & Shimojima, A. Diol-Linked Microporous Networks of Cubic Siloxane Cages. *Chem. - A Eur. J.* **19**, 1700–1705 (2013).