



Universidade de Brasília

FACULDADE UnB PLANALTINA

CIÊNCIAS NATURAIS

Estudo do óxido de grafeno, redução e ensaios sensoriais.

Lucas Nonato Dos Santos

Orientador: Mauro Francisco Pinheiro da Silva.



Universidade de Brasília

FACULDADE UnB PLANALTINA

CIÊNCIAS NATURAIS

Estudo do óxido de grafeno; redução e ensaios sensoriais para determinação de etanol em meio aquoso.

Lucas Nonato Dos Santos

Orientador: Mauro Francisco Pinheiro da Silva

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Banca Examinadora, como exigência parcial para a obtenção de título de Licenciado do Curso de Ciências Naturais, da Faculdade UnB Planaltina, sob a orientação do Prof. Mauro Francisco

Planaltina - DF

Novembro 2019

Sumário

Resumo	3
Introdução.....	4
1.1. Carbono	4
1.2. Grafite.....	7
1.3. Grafeno.....	9
1.4. Óxido de grafeno	10
1.5 Sensores.....	10
1.5.1 Sensor de Impedância.....	11
1.5.2 Condutância.....	11
2. Proposta	11
3. Síntese e caracterização do óxido de grafeno	11
3.1 Abordagens sintéticas.....	11
3.2 Características estruturais	13
4 Reatividade química	16
4.1 Redução	16
4.1.2 Redução química	17
4.1.3 Redução termicamente mediada.....	19
4.1.4 Redução eletroquímica.....	19
4.1.5 Redução Foto-térmica (laser).....	19
5. Metodologia.....	21
5.1. Parte experimental	21
5.1.2. Materiais para a síntese do óxido de grafeno.....	21
5.1.3 Síntese do óxido de grafeno.....	21
5.1.4 Preparação da dispersão coloidal de óxido de grafeno pura e dopada com ácido bórico.....	21
5.1.5 Deposição de filmes.....	21
5.1.6 Materiais e métodos para os testes sensoriais.....	22
5.1.7. Redução a laser dos filmes de óxido de grafeno.....	23
6. Resultados	23
7. Conclusões	24
8. Referências.....	25

Resumo

Este trabalho tratou da síntese e redução de compósitos entre óxido de grafenos e ácido bórico, utilizando laser como agente de redução fototérmica, para aplicações sensoriais. A redução fototérmica utilizando lasers vem

sendo bastante enfatizada na literatura devido: à facilidade de processamento a possibilidade de realização de litografia, levando à formação e materiais condutores e semicondutores de alta qualidade. A escolha do compósito entre o óxido de grafeno e a ácido bórico objetiva a proteção do óxido de grafeno da ablação pelo laser em condições ambiente. Para tanto, foram preparadas dispersões coloidais aquosas de óxido de grafeno puras e em soluções de ácido bórico fazendo a relação entre massa de óxido de grafeno e ácido bórico. Filmes dessas soluções foram depositadas via dip-coating sobre dois eletrodos de cobre sobre baquelite em configuração “two-block”. Depois de secos esses filmes foram irradiados com laser de 1 mm de foco, em modo contínuo. Foram delimitados dois quadrados de 0,5 cm estabelecendo contato entre os eletrodos de cobre. Medidas sensoriais impedimétrica, em sistema headspace, foram realizadas utilizando uma ponte impedância. Os filmes depositados proporcionaram medidas de álcool na faixa de concentração de 1000 a 5000 PPM, com qualidade muito boa.

Palavras chaves: Óxido de grafeno – Óxido de boro - Redução a laser – sensor – headspace -

Introdução

1.1. Carbono

O carbono, um elemento abundante na biosfera. É conhecido desde tempos pré-históricos. Estima-se que a terra sólida como um todo contenha 730 ppm de carbono, com 2000 ppm no núcleo e 120 ppm no manto e crosta

combinados. Como a massa da Terra é de 5.972×10^{24} kg, isso implicaria 4360 milhões de gigatoneladas de carbono. Isso é muito mais do que a quantidade de carbono nos oceanos ou na atmosfera. Em combinação com o oxigênio na biosfera foi estimado em 550 gigatoneladas, mas com uma grande incerteza, devido principalmente a uma enorme incerteza na quantidade de bactérias subterrâneas profundas terrestres (William F McDonough., 2011)

Hidrocarbonetos (como carvão, petróleo e gás natural) também contêm carbono. As "reservas" de carvão (não os "recursos") somam cerca de 900 gigatoneladas, com talvez 18.000 Gt de recursos. As reservas de petróleo são de cerca de 150 gigatoneladas. As fontes comprovadas de gás natural são de cerca de 175×10^{12} metros cúbicos (contendo cerca de 105 gigatoneladas de carbono), mas estudos estimam outros 900×10^{12} metros cúbicos de depósitos "não convencionais", como o gás de xisto, representando cerca de 540 gigatoneladas de carbono (William F McDonough., 2011)

Isótopos de carbono são núcleos atômicos que contêm seis prótons mais um número de nêutrons (variando de 2 a 16). O carbono possui dois isótopos estáveis e de ocorrência natural. O isótopo carbono-12 (^{12}C) forma 98,93% do carbono na Terra, enquanto o carbono-13 (^{13}C) forma os restantes 1,07%. (Carbon – Naturally occurring isotopes. WebElements Periodic., 2010). A concentração de ^{12}C é aumentada ainda mais em materiais biológicos porque as reações bioquímicas discriminam ^{13}C (Gannes, Leonard Z. et al.,1998). Em 1961, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) adotou o isótopo carbono-12 como base para pesos atômicos. A identificação de carbono em experimentos de ressonância magnética nuclear (RMN) é feita com o isótopo ^{13}C (Official SI Unit definitions.,)

O carbono-14 (^{14}C) é um radioisótopo de ocorrência natural, criado na atmosfera superior (estratosfera inferior e troposfera superior) pela interação do nitrogênio com os raios cósmicos (Bowman, S., 1990). É encontrado em quantidades vestigiais na Terra de 1 parte por trilhão (0,0000000001%) ou mais, principalmente confinadas à atmosfera e a depósitos superficiais, particularmente de turfa e outros materiais orgânicos (Brown, Tom., 2006). Esse isótopo decai em uma emissão de 0,158 MeV β . Devido à sua meia-vida relativamente curta de 5730 anos, o ^{14}C está praticamente ausente nas rochas antigas. A quantidade de ^{14}C na atmosfera e nos organismos vivos é quase constante, mas diminui previsivelmente em seus corpos após a morte. Esse princípio é usado na datação por radiocarbono, inventada em 1949, que tem sido usada extensivamente para determinar a idade dos materiais carbonáceos com idades de até 40.000 anos (Libby, W. F., 1952). Existem 15 isótopos conhecidos de carbono e o de menor duração é o ^8C , que decai por emissão de prótons e decaimento alfa e tem uma meia-vida de 1.98739×10^{-21} s ("Use query for carbon-8.,2005) O ^{19}C exótico exibe um halo nuclear, o que significa que seu raio é consideravelmente maior do que seria esperado se o núcleo fosse uma esfera de densidade constante (Atson, A., 1999).

A ocorrência natural do carbono na forma de substância pura simples acontece nas formas alotrópicas de diamante, grafita ou carvão mineral. Estes minerais, apesar de possuírem composições químicas semelhantes, apresentam estruturas e, portanto, propriedades físicas, estruturais e cristaló-químicas diferentes. A ocorrência das diferentes formas alotrópicas é intrinsecamente correlacionada às diferenças de pressão, temperatura e ambiente

químico em que se cristalizam (**Figura 1**). Na forma sintética, outras formas alotrópicas de carbono são obtidas, a saber: grafenos, fulerenos e nanotubos.

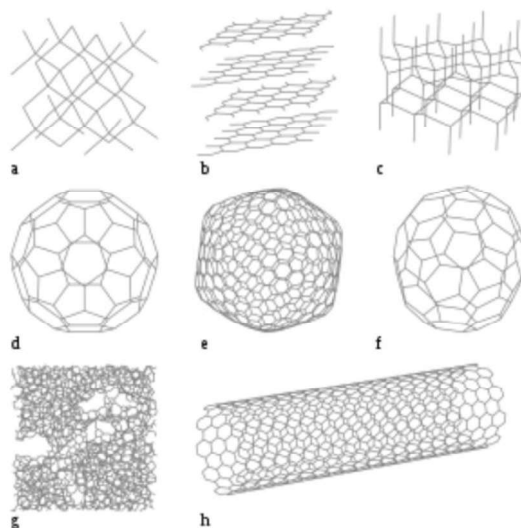


Figura 1. Ilustração de alguns compostos contendo carbono.

Na forma de substância pura composta, inúmeras ocorrências são verificadas. Carbonatos minerais, E tem sido utilizado para produzir compósitos poliméricos para enumeras aplicações, devido às suas propriedades eletroquímicas, mecânicas, químicas e físicas. A grafite (**Figura 2**) é constituída por milhares de folhas (camadas) de grafeno, onde os átomos de carbono estão firmemente empacotados em uma rede bidimensional de sucessivos hexágonos (GEIN, 2007).

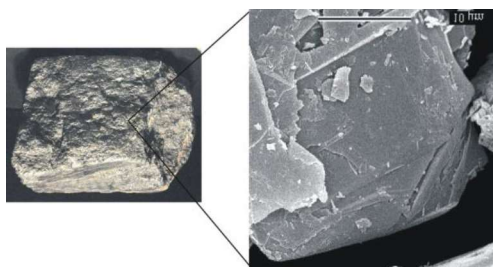
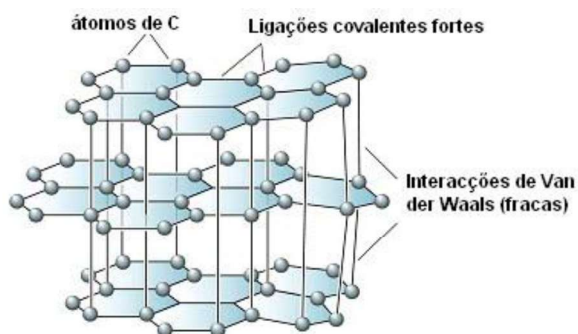


Figura 2. Amostra de minério de grafita *flake*. Feição observada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um *flake* de grafita apresentando hábito maciço, hexagonal e superfície lisa (Belém 2006).

De modo geral, as grafitas são formadas por um processo, que se desenvolve ao mesmo tempo em que ocorre a deposição e acumulação de sedimentos orgânicos,. (transformação, in situ, da matéria orgânica primária em grafita através do metamorfismo regional ou de contato) ou por processos epigenéticos (fluidos de C-O-H, que se

tornaram saturados em grafita a partir do metamorfismo de fácies granulito nos metassedimentos rico em orgânicos e em carbono) (Luque et al., 2013).

Os átomos de carbono são unidos por ligações covalentes do tipo sp^2 , com configuração estrutural do tipo trigonal plana (120°). A distância interplanar ao longo do eixo c , entre dois planos de átomos de carbono, é de 3,354 Å, mantida por interação de Van der Waals (**figura 3**), entre os átomos de carbono de planos distintos.



(**figura 3**) A estrutura molecular da grafita, formada por camadas de átomos de carbonos em forma de hexágonos com camadas atraídas pela força de Van der Waals.

1.2. Grafite

Grafita é uma variedade alotrópica natural do carbono; em comparação com o diamante (**Figura 4**). São substâncias de mesma composição química (carbono) mas organizadas em sistemas cristalinos distintos que se reflete, entre outras coisas, nas suas propriedades físicas.

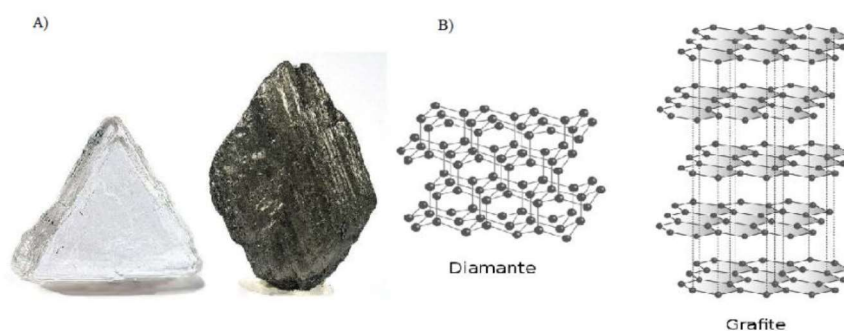


Figura 4. A. amostra de minério de diamante e de grafite. B. Estrutura molecular do diamante e do grafite.

Depósitos naturais de grafite comercialmente viáveis ocorrem em muitas partes do mundo, mas as fontes mais importantes são economicamente na China, Índia, Brasil e Coréia do Norte. Os depósitos de grafite são de

origem metamórfica, encontrados em associação com quartzo, mica e feldspato em xistos, gnaisse e arenitos e calcários metamorfoseados como lentes ou veias, às vezes com um metro ou mais de espessura. Os depósitos de grafite em Borrowdale, Cumberland, Inglaterra, eram inicialmente de tamanho e pureza suficientes que, até o século 19, os lápis eram feitos simplesmente através da serra de blocos de grafite natural em tiras antes de envolver as tiras em madeira. Hoje, pequenos depósitos de grafite são obtidos esmagando a rocha original e flutuando a grafite mais clara na água. Existem três tipos de grafite natural - amorfo, floco ou cristalino e veia ou caroço. A grafite amorfa é de menor qualidade e mais abundante. Ao contrário da ciência, na indústria, "amorfa" refere-se ao tamanho de cristal muito pequeno, em vez de completa falta de estrutura de cristal. O amorfo é usado para produtos de grafite de menor valor e é o grafite de menor preço. Grandes depósitos de grafite amorfo são encontrados na China, Europa, México e Estados Unidos. A grafite em flocos é menos comum e de maior qualidade que a amorfa; ocorre como placas separadas que cristalizaram em rochas metamórficas. A grafite em flocos pode ser quatro vezes o preço do amorfo. Os flocos de boa qualidade podem ser transformados em grafite expansível para muitos usos, como retardadores de chama. Os principais depósitos são encontrados na Áustria, Brasil, Canadá, China, Alemanha e Madagascar. Grafite de veia ou caroço é o tipo de grafite natural mais raro, valioso e da mais alta qualidade. Ocorre nas veias ao longo de contatos intrusivos em nódulos sólidos e é apenas comercialmente extraído no Sri Lanka (USGS Minerals Yearbook: Graphite, 2009). O grafite sintético também ocupa um lugar de destaque. Ele é produzido industrialmente com o uso de altas temperaturas e pressão, empregando-se matérias primas tais como o coque da hulha ou o antracito.

A densidade específica do grafite varia entre 2,1 e 2,3 g/cm³. Possui brilho semi-metálico e dureza entre 1 a 2 na escala de Mohs. É um ótimo condutor de calor e eletricidade. Com ponto de fusão de 3.927 °C. Possui grande resistência química, térmica e à oxidação. É considerada um semi-metal porque exhibe propriedades químicas de um metal e um não-metal. Propriedades essas que fazem desse mineral possuir numerosas aplicações sendo, portanto, de grande interesse para a mineração e a indústria. No contexto mundial contemporâneo, possui aplicações em eletrônica, como em eletrodos e baterias (Liquid method: pure graphene production). A estrutura cristalina da grafita (Harben & Bates 1990, Hand 1996), é formada por vários planos de átomos de carbono dispostos em uma rede com simetria hexagonal (**Figura 5**). O hábito tabular reflete a estrutura cristalina hexagonal anisotrópica, com clivagem perfeita {0001}. As ligações químicas no grafite são formadas por orbitais híbridos sp² e os átomos se formam em planos, cada um vinculado a três vizinhos mais próximos separados por 120 graus.

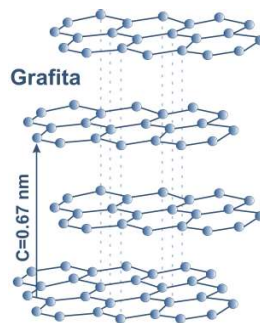


Figura 5. Estrutura da grafite. Os átomos de carbono formam anéis hexagonais contidos num mesmo espaço plano, formando lâminas que se mantêm juntas por forças de atração mútua. Fonte: Mundo Educação, acesso em 21/10/2019.

1.3. Grafeno.

O grafeno (/ 'græfi:n /) é um alótropo de carbono na forma de uma única camada de átomos em uma estrutura hexagonal bidimensional na qual um átomo forma cada vértice. É o elemento estrutural básico de outros alótropos, incluindo grafite, carvão, nanotubos de carbono e fullerenos. Também pode ser considerada uma molécula aromática indefinidamente grande, o caso final da família de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos planos. A monocamada de grafeno havia sido explorada teoricamente pelo pesquisador PR Wallace no ano de 1947. Foi isolado em 2004 pela primeira vez, pelo grupo de pesquisa de Konstantin Novoselov e Andre Geim utilizando o método de esfoliação por Scott-tape. No entanto, devido a difícil escalagem para produção industrial com o método original, novas rotas de síntese têm sido desenvolvidas, a saber: deposição por vapor químico, síntese eletroquímica, dissolução de grafite em sais fundidos (Kamali, D.J.Fray., 2015) esfoliação do grafite por ultrassom (Hernandez, Y *et al.*, 2008) e por líquidos altamente turbulentos (Kusmartsev, F. V *et al.*, 2014), redução química do óxido de grafite (Eigler, S *et al.*, 2013), redução hidrotérmica do óxido de grafite.(Journal of Dispersion Science and Technology.), redução fototérmica do óxido de grafite (Cote, Laura J *et al.*, 2009), entre outras menos importantes.

Entre suas características inusitadas, o grafeno mostra o comportamento de semicondutores com band-gap igual a zero, alta mobilidade de portadores de carga em um regime quase balístico. Sua alta condutividade térmica e módulo de elasticidade, com quase total transparência à luz visível, conferem ao grafeno o status de um material muito promissor para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos moleculares.

1.4. Óxido de grafeno

O óxido de grafeno é de extremo interesse tecnológico devido aos métodos de obtenção baratos, simples e de fácil processamento. Ele é obtido a partir da oxidação do grafite em meio ácido. Este, depois de oxidado, gera o ácido grafítico (GO) que possui as funcionalidades de álcool, carbonila e carboxila ligadas quimicamente às folhas monoatômicas de carbono. Depois de esfoliado em ultrassom de baixa potência, folhas isoladas de óxido de grafeno são obtidas. O carbono neste material possui configurações sp^3 e sp^2 na mesma folha. Isso torna o material dielétrico, necessitando de uma etapa de redução para melhoria de suas propriedades elétricas. O material, porém, não mais retoma às propriedades do grafeno puro, mesmo após esta etapa.

Isso deu origem a novas linhas de pesquisa divergentes das do grafeno ideal. Das quais citam-se: vidros condutores, eletrodos para baterias de íons lítio, supercapacitores, coletores de corrente em dispositivos elétricos, materiais trocadores de íon, membranas para a purificação de água, entre outras.

Três principais métodos levam à obtenção de óxido de grafeno de alta qualidade. A saber: método de Brodie, método de Staundenmaier e método de Hummers (Figura 6)

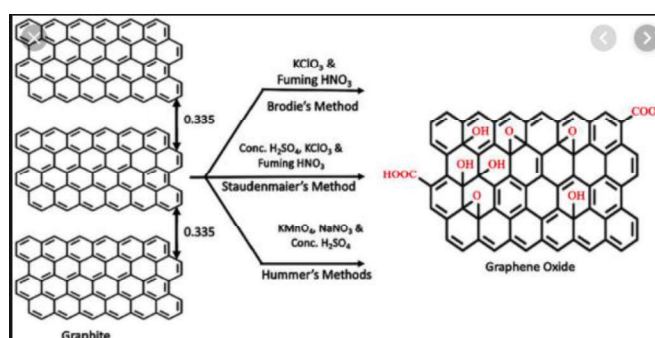


Figura 6. Três principais rotas para obtenção do oxido de grafeno.

1.5 Sensores

Um sensor é o componente de reconhecimento de substâncias químicas. Consiste em duas partes intimamente acopladas; uma camada de reconhecimento que nesse trabalho trata-se do óxido de grafeno reduzido e uma físico-química do transdutor que converte um sinal químico a um eletrônico. A camada de reconhecimento neste trabalho contém um composto. Fornece seletividade e especificidade ao sensor. O transdutor físico-químico está tipicamente em contato íntimo e controlado com a camada de reconhecimento. Como resultado da presença e ação de agentes químicos do analito (alvo de interesse), uma alteração físico-química é produzida sob a camada de reconhecimento, medida pelo transdutor físico-químico, produzindo um sinal proporcional à concentração do analito. (Wang, J., 2008) O transdutor físico-químico pode ser eletroquímico, óptico, eletrônico, gravimétrico, piroelétrico ou piezoelétrico. Com base no tipo de transdutor, os sensores podem ser classificados conforme mostrado no bojo desta pesquisa.

1.5.1 Sensor de Impedância

Envolve a medição de alterações resistivas e capacitivas causadas por um evento de reconhecimento. Normalmente, um pequeno estímulo elétrico senoidal de amplitude é aplicado, fazendo com que a corrente flua através do sensor. A frequência é variada em uma faixa para obter o espectro de impedância. Os componentes resistivos e capacitivos da impedância são determinados a partir das respostas de corrente em fase e fora de fase. Uma tensão é aplicada e a corrente é medida. A impedância interfacial entre o eletrodo e a solução muda como resultado da ligação do analito. Um analisador de impedância pode ser usado para controlar e aplicar o estímulo, bem como medir as alterações de impedância.

1.5.2 Condutância

A detecção por condutância envolve medir a alteração nas propriedades condutoras da solução de amostra ou de um meio. A reação entre o sensor e o analito altera a concentração das espécies iônicas, levando a uma alteração na condutividade elétrica no fluxo de corrente.

2. Proposta

Este trabalho trata-se da síntese e redução de compósitos entre óxido de grafenos dopados com ácido bórico utilizando-se o laser como agente de redução foto-térmica, para aplicações sensoriais e avaliar material com o intuito de futuras aplicações.

A redução fototérmica utilizando lasers vem sendo bastante enfatizada, levando à formação de materiais condutores e semicondutores de alta qualidade. Será estudada a síntese de óxido de grafeno, confecção de dispersões de compósitos entre óxido de grafeno e óxido de boro para a construção de sensores.

Montar e testar os sensores para medir em soluções gasosas dos diferentes solventes, utilizando câmera sensorial, com o intuito de identificar e avaliar as características sensoriais dos filmes reduzidos para soluções aquosas de etanol.

3. Síntese e caracterização do óxido de grafeno

3.1 Abordagens sintéticas

Entende-se que o grafeno é um material relativamente novo, com diversas possibilidades de aplicações (A. K. Geim e K. S. Novoselov., 2007). O óxido de grafeno já era motivo de pesquisa há algum tempo (H.-P. Boehm e E. Stumpp., 2007), porém em 1859 um britânico chamado Brodie estava investigando a estrutura do grafite, explorando a reatividade do grafite em flocos. Dentre essas investigações ele examinou a reação entre o clorato de potássio ($KClO_3$), uma pasta de grafite em ácido nítrico (HNO_3) (B. C. Brodie., 1859). Brodie concluiu que o material era composto por carbono, hidrogenio e oxigenio, que resultaria em um aumento de massa do grafite. Brodie isolou alguns cristais desse material. Após sucessivos tratamentos oxidativos resultaram em um aumento significativo de

oxigênio, chegando ao limite após 4 sucessivas reações. Ele notou que o material era dispersível em água, mas não em meio ácido, então ele decidiu denominar o material como “ácido grafico”

Após o aquecimento a uma temperatura de 220 ° C, a composição C:H:O deste o material foi alterado, juntamente com uma perda de ácido carbônico e "óxido carbônico".

Ao longo de seus estudos, Brodie se manteve interessado sobre a fórmula molecular do grafite e seu peso molecular, enfim ele determinou o peso 33: dizendo “ *Essa forma de carbono deve ser caracterizada por um nome marcando-o como um elemento distinto. Proponho denominá-lo Graphon.* ”, um nome dado por Brodie ao carbono na forma de grafite, que ele supôs representar um radical peculiar, capaz de produzir ácido grafítico, enquanto o carbono amorfo e o diamante não produzem um produto semelhante. Após quase 150 anos, o grafeno passou a ser grande motivo de pesquisa entre os físicos e químicos.

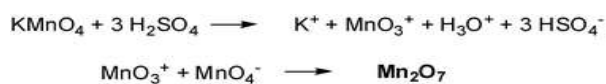
Porém Brodie estava equivocado em sua pesquisa por uma fórmula molecular discreta para grafite , e a natureza indefinida desse será discutida mais detalhadamente posteriormente. Cerca de 40 anos após a descoberta de Brodie em relação a capacidade de oxidar grafite, L. Staudenmaier aperfeiçoou a técnica de Brodie, por adição do clorato em múltiplas frações ao longo do curso da reação, com ácido sulfúrico concentrado, para que a acidez da mistura aumente, e não em uma única adição, como Brodie tinha realizado anteriormente. Essa mudança foi bastante significativa no processo, resultando um grande aumento na oxidação, similar à abordagem de oxidação múltipla de Brodie, porém com um desempenho mais. Após 60 anos Staudenmaier, Hummers e Offeman desenvolveram um método de oxidação alternado , reagindo grafite com uma mistura de permanganato de potasio (KMnO_4) e ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), chegando novamente a níveis similares de oxidação (W. S. Hummers e R. E. Offeman., 1958). Embora outros tenham desenvolvido métodos semelhantes, esses três métodos captam os principais cursos para a formação de GO. Salienta-se que, desde então, foi demonstrado que os produtos dessas reações apresentam algumas variações que desentendem dos oxidantes utilizados, do grafite e as condições de reação. Levando em conta à falta de entendimento sobre os mecanismos envolvidos nesses processos, é apropriado levar em consideração exemplos das reatividades desses produtos químicos em outros sistemas mais simples de serem estudados. A utilização do KClO e ácido nítrico concentrado é um método que Brodie e Staudenmaier usam e que serão tratadas em conjunto.

O ácido nítrico é um agente oxidante comum que reage de forma intensa com superfícies de carbono aromáticas, incluindo nanotubos de carbono (Lakshminarayanan et al., 2004; N. Zhang et al 2008)

Como consequência dessa reação se formam várias espécies, contendo óxidos, como cetonas, carboxilas e lactonas.

Oxidações realizados por HNO_3 resultam na liberação de gases de coloração amarela como dizia Brodie compostos por NO_2 e/ou N_2O_4 (F. A. Cotton et al., 2004). Da mesma forma, o clorato de potássio é um forte agente oxidante. O KClO_3 normalmente é uma fonte *in situ* de dióxigênio, que atua como espécie reativa. Essas estavam entre as condições de oxidação mais fortes conhecidas na época e continuam sendo as mais fortes usadas em escala preparativa.

O método Hummers usa uma combinação de permanganato de potássio e ácido sulfúrico. Embora o permanganato seja um oxidante geralmente usado (*por exemplo*, di-hidroxilações), a espécie ativa é, de fato, o heptóxido de manganês (Esquema 1). Este óleo vermelho escuro é formado a partir da reação do permanganato de potássio com ácido sulfúrico . O heptóxido bi-metálico é muito mais reativo que seu equivalente monometálico de tetraóxido e é conhecido por detonar quando aquecido a temperaturas superiores a 55 ° C ou quando colocado em contato com compostos orgânicos (K. R. Koch e P. F. Krause., 1982; A. Simon *et al* ., 1987). Foi demonstrado a capacidade do Mn₂O₇ oxidar seletivamente ligações duplas alifáticas insaturadas sobre ligações duplas aromáticas, o que pode ter implicações importantes para a estrutura da grafite e as vias de reação que ocorrem durante a oxidação (Trömel e M. Russ., 1987):



esquema 1 Formação de dióxido de manganês (Mn₂O₇) a partir de KMnO₄ na presença de ácido forte (KR Koch e PF Krause, *J. Chem. Ed.*, 1982)

A grafite em flocos é mais comumente utilizada para sua oxidação, é, que é um mineral de ocorrência natural que é purificado para remover a contaminação heteroatômica (M. Wissler., 2006) Como tal, contém numerosos defeitos localizados em sua estrutura π que podem servir como pontos de semente para o processo de oxidação. Se as observações de Trömel e Russ sobre estireno puderem ser aplicadas à grafite, é provável que a oxidação observada não seja a dos sistemas aromáticos, mas os alcenos isolados. A complexidade do grafite em flocos e os defeitos inerentes à sua fonte natural tornam a elucidação de mecanismos de oxidação precisos muito desafiadores, infelizmente. Poucos outros oxidantes foram usados para a formação de GO, embora o reagente de Jones (H₂CrO₄/H₂SO₄) seja comumente usados para a formação de grafite expandida, cuja estrutura parcialmente oxidada e intercalada está entre grafite e verdadeira óxido de grafite (T. Kanmaru et al., 1978).

3.2 Características estruturais

Além dos mecanismos oxidativos, a estrutura química do GO tem sido propósito de debate ao longo dos anos e até hoje ainda não existe um modelo totalmente correto. Existem muitas razões para isso, mas os principais contribuintes são a complexidade do material (incluindo a variabilidade amostra a amostra) devido ao seu caráter amorfo e berthollide (ou *seja*, composição atômica não-estequiométrica) e à falta de técnicas analíticas precisas para caracterizar esses materiais (ou misturas de materiais). Apesar desses obstáculos, um esforço considerável foi direcionado para a compreensão da estrutura do GO, em grande parte com grande sucesso.

Muitos dos primeiros modelos estruturais do GO propuseram treliças regulares compostas por unidades de repetição discretas. A estrutura de Hofmann e Holst (**figura 7**) consistia em grupos epóxi espalhados pelos planos basais de grafite, com uma fórmula molecular líquida de C₂O (U. Hofmann e R. Holst., 1939). Ruess propôs uma

variação desse modelo em 1946 que incorporou grupos hidroxila no plano basal, responsável pelo teor de hidrogênio do GO (G. Ruess.,1946) O modelo de Ruess a estrutura plano basal também alterada para um sp^3 sistema hibridadas, em vez de o sp^2 modelos hibridado de Hofmann e Holst. O modelo de Ruess ainda assumia uma unidade de repetição, no entanto, onde o quarto dos ciclohexanos continha epóxidos nas posições 1,3 e eram hidroxilados na posição 4, formando uma estrutura de treliça regular. Isso foi apoiado por Mermoux com base nas semelhanças estruturais observadas com o poli (monofluoreto de carbono), $(CF)_n$ (M. Mermoux., 1991), uma estrutura que implica a formação de ligações C-F através da re-hibridação completa dos planos sp^2 em grafite para estruturas ciclo-hexil sp^3 . Em 1969, Scholz e Boehm sugeriram um modelo que removeu completamente os grupos epóxido e éter, substituindo espécies quinóidas regulares em uma espinha dorsal enrugada (W. Scholz e H. P. Boehm.,1969). Outro modelo notável de Nakajima e Matsuo contava com a suposição de uma estrutura de treliça semelhante ao poli (monofluoreto de dicarbonato), $(C_2F)_n$, que forma um composto de intercalação de grafite (GIC) no estágio 2 (T. Nakajima *et al.*, 1988). Esses indivíduos também deram uma contribuição valiosa para a compreensão da natureza química do GO, propondo um mecanismo gradual para sua formação *por meio de* três dos procedimentos de oxidação mais comuns (T. Nakajima and Y. Matsuo., 1994)

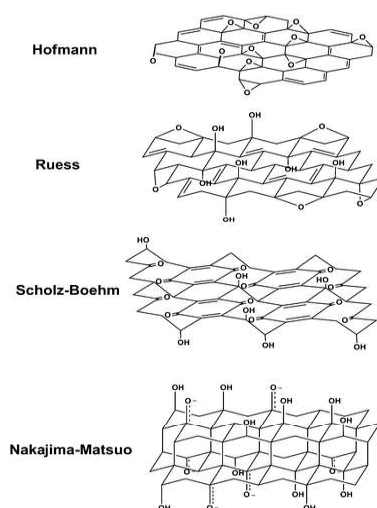


Figura 7. Resumo de vários modelos estruturais mais antigos do GO (T. Szabo, O. Berkesi *et al.*, 2006).

Os modelos mais recentes de GO rejeitaram o modelo baseado em treliça e se concentraram em uma alternativa amorfa e não estequiométrica. Certamente o modelo de Lerf e Klinowski Anton Lerf e Jacek Klinowski (**figura 8**) baseados em ressonância magnética nuclear (RMN) são os mais amplamente citados na literatura contemporânea. Também foi usada espectroscopia para caracterizar o material (A. Lerf and J. Klinowski *et al.*, 1960). Esta foi a primeira vez em campo, pois os modelos anteriores se baseavam principalmente em composição elemental, reatividade e difração de raios-X. Ao preparar uma série de derivados GO, Também se conseguiu isolar as características estruturais com base na reatividade do material (A. Lerf *et al.*, 1998).

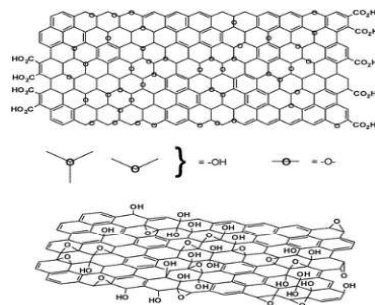


Figura 8. Variações do modelo de Lerf-Klinowski indicando ambiguidade em relação à presença (superior, adaptada de A. Lerf, H. He *et al.*, 1998) ou ausência (inferior, adaptada de AM Rodriguez e PSV Jimenez, *Carbon* ., 1986) de ácidos carboxílicos na periferia do plano basal das plaquetas gráficas de IR.

Como Brodie observou em 1859, junto com muitos outros desde então, Lerf e colegas de trabalho observaram a instabilidade térmica do GO. Espectro de RMN do material resultante desapareceu. Eles atribuíram esse sinal à presença de espécies aromáticas e fenólicas. Decomposição térmica (em atmosfera ambiente) a temperaturas mais altas, resultou em uma mistura altamente desordenada de vários carbonos gráfiticos contendo oxigênio que são difíceis de caracterizar. Embora o modelo de Lerf-Klinowski permaneça praticamente inalterado desde seu relatório inicial há mais de 10 anos, Também demonstraram recentemente a capacidade de rotular isotopicamente o GO, expandindo muito a meta de possíveis técnicas espectroscópicas que podem ser aplicadas ao estudo de sua estrutura.

Uma exceção notável a essa adesão ao modelo de Lerf-Klinowski foi proposta por Dékány e colegas de trabalho (**figura 9**). O modelo de trabalho Dékány reavivado e atualizados os modelos Ruess e Scholz-Boehm, o que sugeria uma estrutura regular, A reavaliação das características do GO foi feitas por métodos químicos como: FTIR, espectroscopia DRIFT, intitulações ácido-base potenciométricas (I. Dekany., 2006).

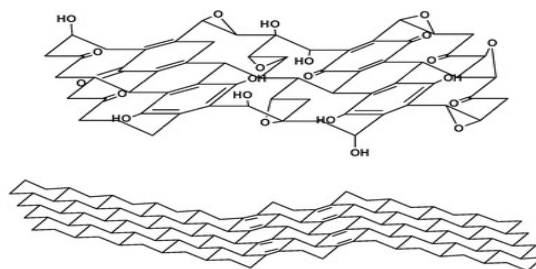


Figura 9. Estrutura do GO proposta por Dékány e colaboradores (T. Szabo, O. Berkesi *et al.*, 2006).

4 Reatividade química

4.1 Redução

A redução do óxido de grafeno tem o intuito de retirar os grupamentos oxigenados para que as suas propriedades condutoras do material se assemelhem ao do grafeno. O GO (óxido de grafite) e o óxido de grafeno são materiais eletricamente isolantes devido às suas redes de ligação sp^2 interrompidas. Como a condutividade elétrica pode ser recuperada com a restauração da rede π , uma das reações mais importantes do óxido de grafeno é a sua redução. O produto desta reação recebeu vários nomes, incluindo: óxido de grafeno reduzido (r-GO), óxido de grafeno quimicamente reduzido (CReGO) e grafeno. Por uma questão de clareza, vamos nos referir ao produto como "óxido de grafeno reduzido", embora a distinção com grafeno primitivo será tornada aparente. Os dois são frequentemente confusos, mas as diferenças estruturais podem ser significativas, tornando apropriado o uso de termos separados. (Rodney S. Ruoff *et al.*, 2010)

Até aqui, nos referimos à grafite oxidado como "óxido de grafite" (GO). Este material contém inúmeras funcionalidades de óxido (predominantemente álcoois e epóxidos), mas mantém uma estrutura empilhada semelhante à grafite, embora com espaçamento muito maior. Ao discutir a redução desse material, no entanto, devemos distinguir "óxido de grafeno" de óxido de grafite. Quimicamente, grafeno o óxido é semelhante, se não idêntico, ao GO, mas estruturalmente é muito diferente. Em vez de ter uma estrutura empilhada, o material é esfoliado em monocamadas ou pilhas de poucas camadas. A funcionalidade de superfície (em meios básicos) enfraquece significativamente as interações plaquetas-plaquetas, devido à sua hidro afinidade. Uma variedade de métodos térmicos e mecânicos pode ser usada para esfoliar o GO em óxido de grafeno, embora sonicar e / ou agitar o GO na água sejam os mais comuns. Sonicar na água ou em meios orgânicos polares, apesar de ser muito mais rápido que a agitação mecânica, tem uma grande desvantagem, pois causa danos substanciais às plaquetas de óxido de grafeno. Em vez de ter um tamanho médio da ordem de vários microns por lado, as dimensões são diminuídas para várias centenas de nanômetros por lado, e o produto contém uma distribuição consideravelmente maior. O próprio processo de oxidação também causa a quebra da estrutura gráfitica em fragmentos menores. A máxima dispersibilidade do óxido de grafeno em solução, importante para o processamento e posterior derivatização, depende tanto do solvente quanto da extensão da funcionalização da superfície transmitida durante a oxidação (**Figura 10**); até a presente data, verificou-se que quanto maior a polaridade da superfície, maior a dispersibilidade. As dispersões são

tipicamente da ordem de 1 a 4 mg mL⁻¹ em água. Com base nos estudos AFM de plaquetas de óxido de grafeno coletadas dessas dispersões, acredita-se que a sonicação resulta em esfoliação quase completa do GO (J. I. Paredes *et al.*, 2006).

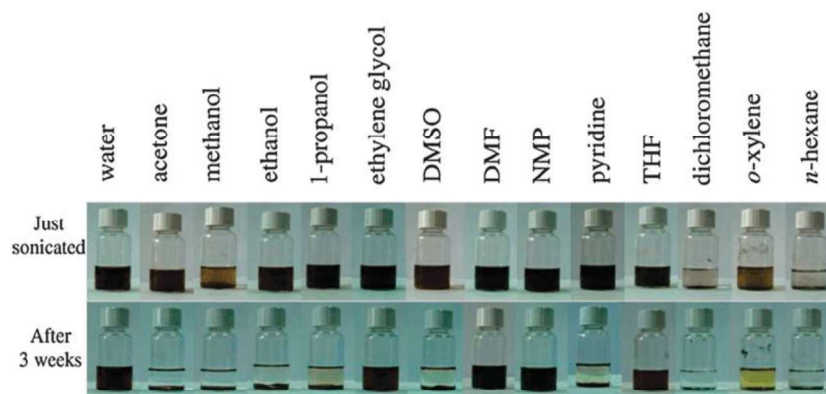


Figura 10. Imagens digitais do GO preparado, dispersas em água e 13 solventes orgânicos por ultra-som (1 h). Topo: dispersões imediatamente após sonicação. Fundo: dispersões 3 semanas após sonicação. A cor amarela da amostra de *o*-xileno é devida ao próprio solvente (DW Boukhvalov e MI Katsnelson., 2008).

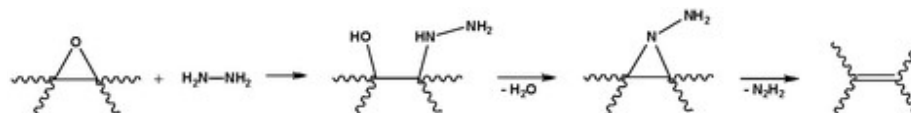
O processo de redução está entre as mais importantes reações do óxido de grafeno, até o momento, por causa das semelhanças entre óxido de grafeno reduzido e grafeno bruto. Para cientistas e engenheiros que tentam usar o grafeno em aplicações de larga escala, como armazenamento de energia, a conversão química de óxido de grafeno é a rota mais óbvia e desejável para grandes quantidades de materiais semelhantes ao grafeno. Esses métodos de redução podem ser alcançados através de vias de redução química, térmica ou eletroquímica. Tudo isso leva a produtos que se parecem com o grafeno primitivo em graus variados particularmente em termos de suas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas, bem como sua morfologia de superfície.

4.1.2 Redução química

Quando disperso coloidalmente, uma variedade de meios químicos pode ser usada para reduzir o óxido de grafeno. Certamente o mais comum e um dos primeiros a ser relatado foi o hidrazina monohidratada (S. Stankovich *et al.*, 2007). Enquanto a maioria dos redutores fortes tem reatividade de leve a muito forte com a água, a hidrazina monohidratada não, tornando-a uma opção interessante para reduzir as dispersões aquosas de óxido de grafeno. A redução do óxido de grafeno com agentes redutores extremamente fortes, como o hidreto de alumínio e lítio (LAH), permanece um desafio devido às reações colaterais com solventes comumente usados para dispersar o óxido de grafeno (*ou seja*, água). O objetivo mais direto de qualquer procedimento de redução é produzir materiais semelhantes ao grafeno semelhantes ao grafeno primitivo obtido da esfoliação mecânica.

Embora ainda não esteja claro como a hidrazina reage com o óxido de grafeno para fornecer sua contrapartida reduzida (pelo menos uma rota mecanística foi proposta; (S. Stankovich *et al.*, 2007) (Esquema 2), o produto foi caracterizado extensivamente. Combinado com o conhecimento da via de redução da hidrazina em outros sistemas orgânicos, podemos adivinhar o caso do óxido de grafeno. O de hidrazina monohidratada é uma espécie

estruturalmente semelhante, o diazeno, são reagentes relativamente leves comumente usados para a redução seletiva de alcenos. Este processo ocorre normalmente através de *syn* adição de H₂ através do alceno, juntamente com a extrusão de gás nitrogênio. Esse processo é suave o suficiente para deixar intactas outras funcionalidades, como grupos ciano e nitro.



esquema 2 Uma via de reação proposta para redução de epóxido pela hidrazina (adaptada de Y. Si e ET Samulskiet., 2007).

Existem várias experiências úteis para caracterizar as propriedades do material reduzido resultante, BET (S. Brunauer *et al.*, 1938). Em suma, este experimento quantifica a área da superfície de um material medindo a quantidade de gás (mais comumente nitrogênio) adsorvido a uma superfície. Outras técnicas de valor incluem a espectroscopia Raman que também são de interesse as propriedades eletrônicas do material, microscopia de força atômica, espectroscopia de fotoelétrons, XPS, AFM, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão (A. K. Geim e K. S. Novoselov., 2007).

Estruturalmente, o produto obtido *através* da redução do óxido de grafeno mediada *por* hidrazina é bastante distinto de seu precursor. Após a adição de hidrazina à dispersão de óxido de grafeno, um sólido preto começou a precipitar da suspensão (S. Stankovich *et al.*, 2007). Uma hipótese é que a redução *via* hidrazina diminui as dimensões espaciais das regiões sp² no grafeno, mas aumenta sua presença geral no material, resultando no aumento observado na condutividade. Resultados semelhantes foram obtidos através do uso de hidrazina anidra também (V. C. Tung *et al.*, 2007) Uma das desvantagens do uso de métodos químicos de redução, em particular a hidrazina, é a introdução de impurezas heteroatômicas. Embora eficaz na remoção do oxigênio, o nitrogênio tende a permanecer covalentemente ligado à superfície do óxido de grafeno, provavelmente na forma de hidrazonas, aminas, aziridinas ou outras estruturas semelhantes (H.-J. Shin *et al.*, 2009).

Outros redutores foram utilizados para a formação química de grafeno, incluindo hidroquinona (G. Wang *et al.*, 2008), hidrogênio gasoso (Z.-S. Wu *et al.*, 2008), e soluções fortemente alcalinas (X. Fan *et al.*, 2008; H. P. Boehm *et al.*, 1962). A redução pelo hidrogênio mostrou-se eficaz, enquanto as soluções de hidroquinona e alcalinas tendem a ser inferiores a redutores mais fortes, como hidrazina e boro-hidreto de sódio, com base em resultados semiquantitativos. Ácido sulfúrico ou outros ácidos fortes também podem ser usados para facilitar a desidratação da superfície do grafeno, para estruturas de grafeno contaminadas com grandes quantidades de álcoois (como as obtidas após a redução de boro-hidreto), esse é um procedimento de análise particularmente útil. O uso de vários redutores químicos também foi demonstrado como uma rota para reduzir o grafeno de forma rigorosa (Y. Si e E. T. Samulski., 2008).

4.1.3 Redução termicamente mediada.

A redução química é certamente o método mais comum de reduzir o óxido de grafeno, mas não é de forma alguma o único método. Foram apresentados resultados sobre a esfoliação térmica e redução de GO. Em vez de usar um redutor químico para remover a funcionalidade do óxido da superfície, é possível criar espécies de óxido de carbono termodinamicamente estáveis aquecendo diretamente o GO em um forno (M. J. McAllister *et al.*, 2007).

Um efeito notável da esfoliação térmica é o dano estrutural causado às plaquetas pela liberação de dióxido de carbono. Aproximadamente 30% da massa do GO é perdida durante o processo de esfoliação, deixando para trás vagas e defeitos topológicos em todo o plano da redução de plaquetas de óxido de grafeno. Defeitos inevitavelmente afetam as propriedades eletrônicas do produto, diminuindo o comprimento do caminho de transporte balístico e introduzindo locais de dispersão. Apesar desses defeitos estruturais, no entanto, as condutividades foram medidas, indicando redução geral eficazes restaurações da estrutura eletrônica dos aviões. Embora não tenha sido estudado até o momento, esses defeitos também podem afetar as propriedades mecânicas do produto, em comparação com uma amostra quimicamente reduzida (R. S. Ruoff *et al* 2009; J. T. Robinson *et al.*, 2008)

4.1.4 Redução eletroquímica.

Outro método que se mostra promissor para a redução do óxido de grafeno depende da remoção eletroquímica das funções oxigenadas. Embora o óxido de grafeno quimicamente reduzido tenha sido previamente revestido com nanopartículas metálicas *por* eletrodeposição, representando um dos poucos usos de CMGs em eletroquímica (R. S. Sundaram *et al*.,2008), apenas recentemente a redução eletroquímica foi usada para alterar a estrutura do óxido de grafeno ou do próprio grafeno (M. Zhou *et al.*, 2009). Em princípio, isso poderia evitar o uso de redutores perigosos (*por exemplo*, hidrazina) e a necessidade de descartar os subprodutos. Como em muitos dos métodos mencionados, o mecanismo de redução permanece incerto.

4.1.5 Redução Foto-térmica (laser).

Dentre os métodos de redução, citam-se: exposição a vapores de hidrazina, exposição a soluções de vitamina C, hidroxilamina, ácido iodídrico etc... Na maioria das vezes esses métodos utilizam-se de agentes químico tóxicos e ambientes extremamente controlados, tornando difícil e dispendioso o processamento. Além disso, dependendo de condições tais como: tempo de redução, temperatura ou mesmo da natureza do redutor, propriedades diversas são verificadas no mesmo material, impedindo sua aplicação em objetivos tecnológicos.

Um método simples foi proposto em 2012 por El-Kady e Kaner para redução do óxido de grafeno, em fase sólida, utilizando lasers (**figura 11 e 12**) de baixa potência para redução sobre substratos flexíveis. Eles utilizaram o sistema LightScribe CD/DVD, presentes em computadores pessoais. O material resultante mostrou extrema qualidade para aplicações em supercapacitores.

Esse método, apesar da qualidade, é lento e pode ser aplicado apenas em áreas reduzidas. Além disso, longos tempos de exposição do GO ao laser ou utilização de laser de mais altas potências em condições ambiente levam a ablação (queima) do material. Desse modo, esse trabalho será conduzido explorando as facilidades oferecidas por redução a laser de óxido de grafeno, para fins sensoriais. No bojo deste trabalho, foi desenvolvido compósito que protege o GO da ablação por redução a laser nas condições atmosféricas.

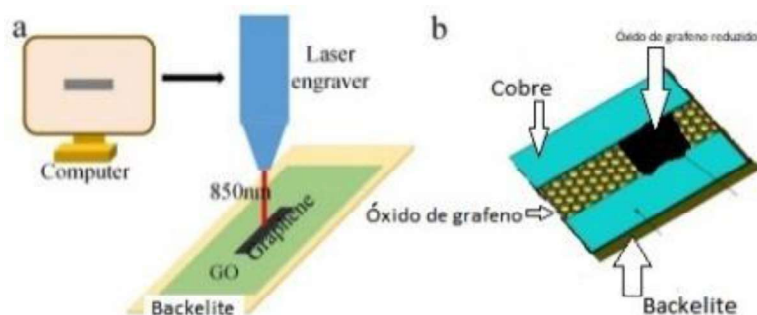


Figura. 11 A. Filme de oxido de grafeno sobre uma placa bakelite com contato de cobre sendo irradiado com um laser de contínuo de 1500 W por comunicação de um computador. B. Como mostra a figura a coloração da película de oxido de grafeno muda ao ser irradiada pelo laser contínuo.

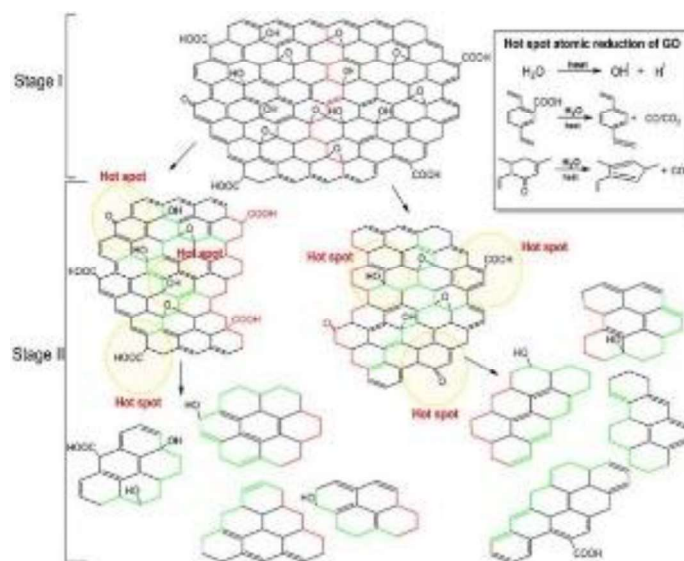


Figura 12. Mecanismo fototérmico de GO redução via hotspots

5. Metodologia

5.1. Parte experimental

5.1.2. Materiais para à síntese do óxido de grafeno

Grafite, Ácido sulfúrico, Ácido nítrico, Clorato de potássio, agitador.

5.1.3 Síntese do óxido de grafeno

A obtenção do óxido de grafeno foi utilizada o método staundenmeyer, utilizando o grafite em flocos. A oxidação é realizada em solução sulfonítrica ($3\text{H}_2\text{SO}_4 - 1\text{HNO}_3$) por clorato de potássio (KClO_3). Após 72 h de agitação, a mistura é filtrada e lavada com uma solução de HCl 1 mM e posteriormente com água destilada, após coletar a pasta de óxido de grafeno, essa mistura será dissolvida em água destilada.

5.1.4 Preparação da dispersão coloidal de óxido de grafeno pura e dopada com ácido bórico.

A dispersão coloidal pura de óxido de grafeno é separada em tubos de ensaio e dopadas em diferentes proporções com o óxido de boro, após as dopagens serem realizadas as dispersões são sanicados por um dispersor de ponta por 30 min.

5.1.5 Deposição de filmes.

Os filmes são depositados pelo método dip coating (**Figura 13**). Para tanto, um eletrodo foi imerso em uma dispersão de óxido de grafeno dopada com óxido de boro. Após 30 segundos o eletrodo foi retirado, deixado na horizontal até completa remoção do excesso de dispersão. O eletrodo foi, então, deixado em estufa há 100 graus Celsius por cerca de 2 minutos até completa secura. Esse processo pode ser aplicado para deposição de filmes multicamadas sucessivas e empilhadas. No caso deste trabalho, foi realizada a deposição de 10 camadas da dispersão em uma placa de baquelite, com uma fissura e as bordas cobreadas, com a dimensão total de cerca de 2cm x 4cm. Os contatos foram realizados apenas nas extremidades cobreadas com uma garra de contato.

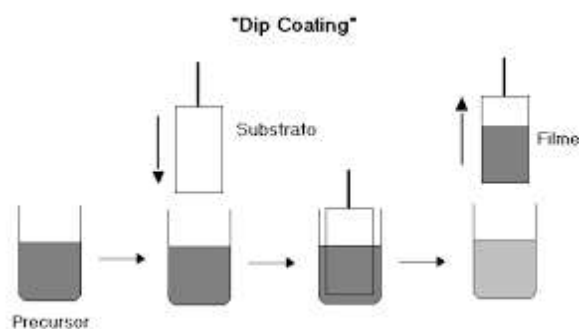


Figura 13. Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por “dip-coating.

5.1.6 Materiais e métodos para os testes sensoriais.

Materiais: Computador com sistema do laser Neje, sensor, ponte LCR (**figura 14**) voltado a medida e avaliação da precisão e qualidade de componentes do tipo indutor (L), capacitor (C) e resistor (R). Capaz de utilizar cinco frequências seleccionáveis (100Hz/120Hz/1kHz/10kHz/100kHz), com Impedância de Saída de 120Ω e Tensão de Teste: 0,6V, tornando as medições mais confiáveis. Possui interface USB e, através do software. Um sistema fechado de vidro contendo o solvente a ser analisado.

Método: Com o analito nas proporções de 05 ml/1,0ml/1,5ml em 100ml de água adicionado dentro de um sistema fechado (**figura 15**), o sensor com o propósito de captar uma substancia química por adsorção, será posicionado no interior do sistema, e esse sinal será transcrito pela ponte LCR e será expressado através de um software agregada a ponte LCR quantos **PPMs** desse analitos estará presente na solução, lembrando que Quando trabalhamos com soluções em que a quantidade de soluto dissolvida é muito pequena, costuma-se utilizar a unidade **PPM** (parte por milhão)



Figura 14. Ponte LCR computador.

Acoplada ao

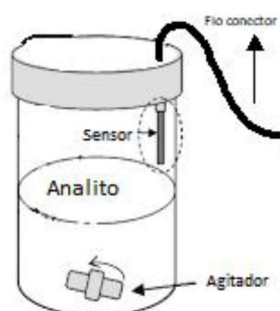


Figura 15: Sensor posicionado no interior de um vidro (método *headspace*) conectado em uma ponte LCR por uma garra jacaré isolada.

5.1.7. Redução a laser dos filmes de óxido de grafeno.

Após a deposição do filme, a lâmina é irradiada com laser, (1 W, $\lambda = 405$ nm) em um sistema de gravação a laser Neje (**figura 16**), com interface para computadores pessoais via comunicação serial USB. O sistema permite o design da área de irradiação através de uma interface gráfica para inserção de formas desenvolvidas no software paint brush.



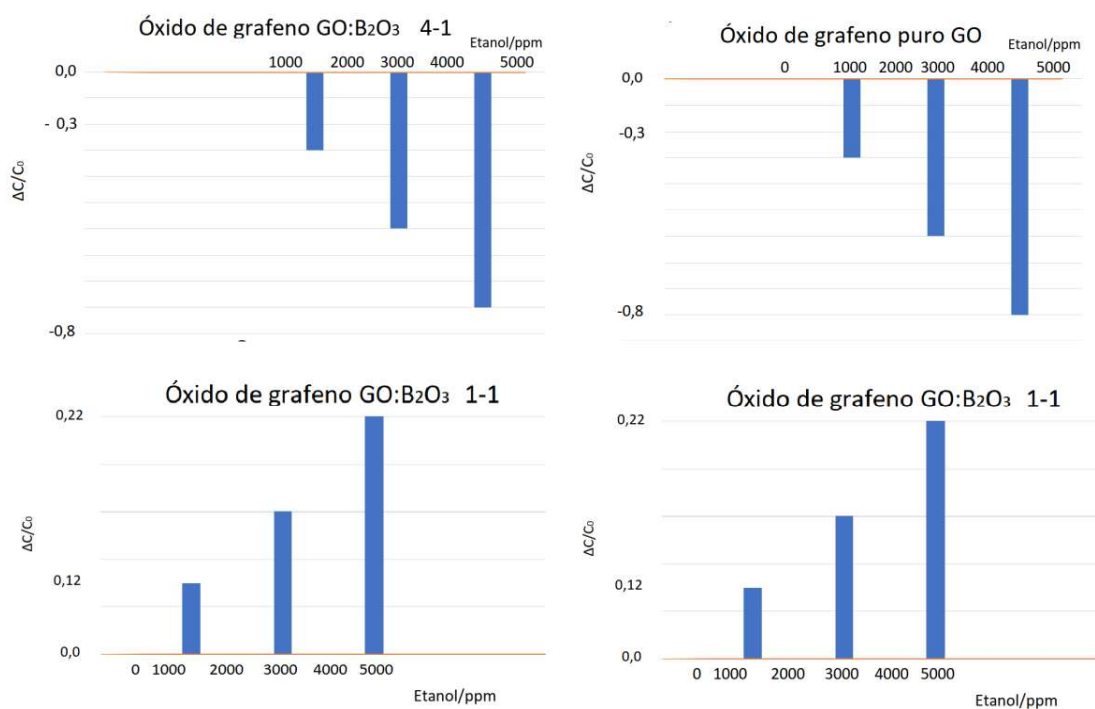
Figura 16. Dispositivo laser para gravação em madeira utilizado neste trabalho.

6. Resultados

A **figura 17** mostra os resultados dos ensaios sensoriais iniciais de soluções de etanol em água nas concentrações indicadas na figura. Embora os ensaios mostrem as respostas dos sensores à apenas três concentrações

de etanol em água, a resposta varia linearmente com a concentração. Dependendo do compósito, a variação da capacitância é positiva ou negativa, porém a linearidade é mantida para todos os compósitos.

Os compósitos com concentração de ácido bórico superior a 50% em massa apresentam resposta positiva. Em concentrações de ácido bórico menores, a partir de 25% em massa, apresentam resposta com variação negativa da capacitância. Os dados sugerem que a resposta do sensor depende da cobertura total da superfície dos platelets de óxido de grafeno. Quando totalmente coberta, em dopagens de 50% ou 25%. Mais investigações são necessárias para a atribuição correta desta mudança de regime de resposta do sensor a etanol. Além disso, outros solventes devem ser testados, tendo em vista que o sensor não é específico, para a elucidação da natureza da resposta para etanol. Outros solventes devem ser testados para a diferenciação da resposta do sensor, em relação ao álcool



headspace.

Figura 17. Resultados dos testes sensoriais via medidas de capacitância em sistema

7. Conclusões

Esta pesquisa mostrou que este sistema oferece uma boa discriminação da quantidade do analito presente na amostra, que a utilização do óxido de boro como dopante do óxido de grafeno é uma opção conveniente, e que há grandes possibilidades para desenvolver sensores mais apurados e específicos com o intuito de determinar a

proporção de outros solventes. O eletrodo com a quantidade determinada de duas camadas do filme de oxido de grafeno reduzido consegue cumprir com o esperado; detectar a presença do solvente (etanol) em sistema headspace., porem ainda não é um sistema apurado, precisando ter um melhor desenvolvimento com artificios mais sofisticados.

8. Referências.

A. Lerf, H. He, M. Forster e J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B.*, v.102, p. 4477–4482, 1998

A. Simon, R. Dronskowski, B. Krebs e B. Hettich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* v.26, p. 139–140, 1987

Atson, A. "Beaming into the Dark Corners of the Nuclear Kitchen". *Science.* v. 286, p. 28–31,1999

Sheridan Bowman. **Radiocarbon Dating** University of California, 1990.

Brown, Tom. Lawrence Livermore National Laboratory: Carbon Goes Full Circle in the Amazon. lbnl.gov/str/march06/brown.html, 2006

Byrne, M.; Gun'Ko, Y. K.; Boland, J. J.; Niraj, P.; Duesberg, G.; Krishnamurthy, S.; Goodhue, R.; COTE, Laura J.; CRUZ-SILVA, Rodolfo; HUANG, Jiaying. **Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, p. 11027-11032, 2009.

[Carbon – Naturally occurring isotopes.](https://www.webelements.com) <https://www.webelements.com> Último acesso 08/11/2019

Eigler, S.; Enzelberger-Heim, M.; Grimm, S.; Hofmann, P.; Kroener, W.; Geworski, A.; Dotzer, C.; Röckert, M.; Xiao, J.; Papp, C.; Lytken, O.; Steinrück, H.-P.; Müller, P.; Hirsch, A., **Wet Chemical Synthesis of Graphene: Advanced Materials**, 2013

F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo e M. Bochmann, **Advanced Inorganic Chemistry**, Wiley India, Singapore, 2004

G. Ruess, *Monatsh. Chem.* v.76, p. 381–417, 1946.

G. Wang, J. Yang, J. Park, X. Gou, B. Wang, H. Liu e J. Yao, *J. Phys. Chem. C.* v. 112, p.8192–8195, 2008

Gannes, Leonard Z.; Del Rio, Carlos Martínez; Koch, Paul. "Natural Abundance Variations in Stable Isotopes and their Potential Uses in Animal Physiological Ecology: Comparative Biochemistry and Physiology – Molecular & Integrative Physiology." v. 119, p.725–737, 1998.

GEIM, Andre K.; NOVOSELOV, Konstantin S. **The rise of graphene.** In: *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals.* p. 11-19, 2010

- H. He, T. Riedl, A. Lerf e J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, v.100, p.19954–19958, 1996
- H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer e U. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, v. 316, p.119–127, 1962
- H.-J. Shin, K. K. Sim, A. Benayad, S.-M. Yoon, H. K. Park, I.-S. Jung, M. H. Jin, H.-K. Jeong, J. M. Kim, J.-Y. Choi e Y. H. Lee, *Adv. Funct. Mater.* v.19, p.1987–1992, 2009
- H.-P. Boehm e E. Stumpp, *Carbon*, v.45, p.1381–1383, 2007.
- Hernandez, Y.; Nicolosi, V.; Lotya, M.; Blighe, F. M.; Sun, Z.; De, S.; McGovern, I. T.; Holland, B.; Hutchison, J.; Scardaci, V.; Ferrari, A. C.; Coleman, J. N. **Nature Nanotechnology : High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite.** v.3, p.563–568, 2008.
- J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso e J. M. D. Tascon, *Langmuir*. v. 24, p.10560–10564, 2008
- J. T. Robinson, M. Zalalutdinov, J. W. Baldwin, E. S. Snow, Z. Wei, P. Sheehan e B. H. Houston, *Nano Lett.* v.8, p.3441–3445, 2008
- K. R. Koch e P. F. Krause, *J. Chem.*, v.59, p. 973–974, 1982
- Kamali, D.J.Fray. **Nanoscale :Large-scale preparation of graphene by high temperature insertion of hydrogen into graphite.** v.7 p.11310–11320, 2015.
- Kusmartsev, F. V.; Wu, W. M.; Pierpoint, M. P.; Yung, K. C **Application of Graphene within Optoelectronic Devices and Transistors.** 2014
- Libby, W. F. **Radiocarbon dating.** Chicago University Press, 1952
- Liquid method: pure graphene production. Disponivel em: <https://phys.org/news/2010-05-liquid-method-pure-graphene-production.html>. Acesso em 11/11/2019
- M. J. McAllister, J.-L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud'homme e A. Aksay, *Chem. Mater.* v.19, p.4396–4404, 2007.
- M. Mermoux, Y. Chabre e A. Rousseau, *Carbon*. v.29, p. 469–474, 1991.
- M. Trömel e M. Russ, *Angew. Chem.* .v.99, p.1037–1038, 1987.
- M. Wissler, Graphite and carbon powders for electrochemical applications. *J. Power Sources*, v.156, p.142–150 ,2006
- M. Zhou, Y. Wang, Y. Zhai, J. Zhai, W. Ren, F. Wang e S. Dong, *Chem.* v.15, p.6116–6120, 2009
- MF El-Kady, V Strong, S Dubin, RB Kaner. Laser Scribing of High-Performance and Flexible Graphene-Based Electrochemical Capacitors. *Science*. v.335, p. 1326-1330, 2012.
- N. Zhang, L.-y. Wang, H. Liu e Q.-K. Cai, *Surf. Interface Anal.*, v.40, p.1190–1194, 2008.
- P. V. Lakshminarayanan, H. Toghiani e C. U. P. Jr, *Carbon*. v.42, p.2433–2442, 2004

- Rad Sadri, K. Zangeneh Kamali, M. Hosseini, Nashrul Zubir, S. N. Kazi, Goodarz Ahmadi, Mahidzal Dahari, N. M. Huang & A. M. Golsheikh (2017) Experimental study on thermo-physical and rheological properties of stable and green reduced graphene oxide nanofluids: Hydrothermal assisted technique, *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 38, p. 1302, 2017
- R. S. Sundaram, C. Gomez-Navarro, K. Balasubramanian, M. Burghard e K. Kern, **Adv. Mater.** v.20, p.3050–3053. 2008.
- S. Brunauer, P. H. Emmett e E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* v.60, p.309–319, 1938.
- S. Park, D. A. Dikin, S. T. Nguyen e R. S. Ruoff, **J. Phys. Chem. C**, v.113, p.15801–15804, 2009
- S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen e R. S. Ruoff, **Carbon**.v.45, p.1558–1565, 2007.
- T. Nakajima e Y. Matsuo, **Carbon**, , v.32, p.469–475, 1994.
- T. Nakajima, A. Mabuchi e R. Hagiwara, **Carbon**, v.26, p. 357–361, 1988.
- T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis e I. Dekany, **Chem. Mater.**, v.18, p. 2740–2749, 2006.
- T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis e I. Dekany, **Chem. Mater.**, v.18, p.2740–2749, 2006
- This Month in Physics History: Discovery of Graphene. **APS News**. v.18 n.9, 2009. Disponível em: <https://www.aps.org/publications/apsnews/200910/physicshistory.cfm>
- U. Hofmann e R. Holst. **Chem.** v.72, p.754–771 ,1939
- Use query for carbon-8.** www.barwinski.net.isotopes/query_select.php Último acesso 08/11/2019
- W. Scholz e H. P. Boehm, **Z. Chem.**. v. 369, p.327–340 ,1969.
- Wang, J. Biossensores eletroquímicos de glicose. v108 p. 814–825, 2008.
- William F, McDonough The composition of the Earth Archived 2011-09-28 at the Wayback Machine in Majewski, Eugeniusz (2000). Earthquake Thermodynamics and Phase Transformation in the Earth's Interior.
- X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, S. Wang, G. Zhang e F. Zhang, **Adv. Mater.** v.20, p.4490–4493, 2008.
- Y. Si e E. T. Samulski, **Nano Lett.** v.8, p.1679–1682, 2008.
- Z.-S. Wu, W. Ren, L. Gao, B. Liu, C. Jiang e H.-M. Cheng, **Carbon**. v.47, p.493–499, 2009.
-