



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química-Mestrado



PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO VIA MICRO-ONDAS

José Corrêa Rodrigues Filho

Orientador: Prof. Dr. Além–Mar Bernardes Gonçalves

Campo Grande – 2016
12 de dezembro

Unidade XI- Instituto de Química UFMS

Cidade Universitária, s/n *Caixa Postal 549 Fone/Fax 067xx3345-7009 Fone 067xx3345-7010
79070-900 *Campo Grande (MS)

<http://www.ufms.br> e-mail: pgquimica.propp@ufms.br



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química-Mestrado



PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO VIA MICRO-ONDAS

José Corrêa Rodrigues Filho

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química- Nível de Mestrado- do Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, para a obtenção do título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Além–Mar Bernades Gonçalves

Campo Grande – 2016

12 de dezembro

Unidade XI- Instituto de Química UFMS

Cidade Universitária, s/n *Caixa Postal 549 Fone/Fax 067xx3345-7009 Fone 067xx3345-7010
79070-900 *Campo Grande (MS)

<http://www.ufms.br> e-mail: pgquimica.propp@ufms.br



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO E DOUTORADO

TERMO DE DEFESA

(X) – Dissertação () – Tese () – Qualificação

ALUNO
José Corrêa Rodrigues Filho

TÍTULO DO TRABALHO
PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO VIA MICRO-ONDAS

Defesa de Dissertação de Mestrado submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Química – Nível de Mestrado e Doutorado (Resolução nº 175/2016) da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como parte dos requisitos necessários para titulação no curso.

COMISSÃO EXAMINADORA		
NOME	INSTITUIÇÃO DE ENSINO	ASSINATURA
Alem Mar Bernardes Gonçalves	UFMS	
Diego Carvalho Barbosa Alves	UFMS	
Diogo Duarte dos Reis	UFMS	
Gilberto Maia	UFMS	_____
Sérgio Carvalho de Araújo	UFMS	_____

Campo Grande, 17 de novembro de 2016.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus e toda minha família, em especial a minha esposa Cicera.

GRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que sempre está presente em todos os momentos da minha vida e por abrir as portas necessárias no momento certo para que eu conseguisse alcançar meus objetivos.

A minha esposa, Cicera, pelo amor, incentivo e por sempre está do meu lado.

Aos meus filhos por todo o carinho, apoio e confiança. A minha mãe por sempre acreditar no meu sonho. Aos meus irmãos.

A meu orientador, Prof. Dr. Além-Mar pela orientação, por todo apoio e incentivo, pela paciência, conselhos e, sobretudo amizade.

A meu amigo Prof. Dr. Diego Carvalho Barbosa Alves, por todas as informações que me passou, pois foram de fundamental importância, muito obrigado mesmo.

Gostaria de agradecer ao pessoal dos laboratórios que fizeram as medidas das amostras, em especial aos professores: Gleison Casagrande, Marco Utrera e Joaquim Corsino.

A todos os colegas de trabalho IFMS *campus* Coxim pelo apoio, convivência e amizade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFMS;

Aos secretários Ademar e Celestino pelos serviços prestados.

Gostaria de agradecer a Nacional do Grafite por ter cedido o grafite para a pesquisa.

Aos amigos: Alex Fonseca, Danilo, Geziel e Hygor.

A CAPES, CNPq e FUNDECT.

A todas as pessoas que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho aborda a síntese do óxido de grafeno, tendo como base o método de Hummer modificado, e o uso de um micro-ondas doméstico para acelerar a reação química, visando a produção do óxido de grafeno em larga escala e em um menor espaço de tempo. A síntese foi realizada em duas partes, sendo que na primeira parte da síntese do óxido de grafeno, misturou-se grafite com ácido nítrico 65% e permanganato de potássio sob agitação magnética por 10 minutos e depois o material foi levado ao forno de micro-ondas por 60 segundos, sendo que foi dividido em duas vezes de 30 segundos, produzindo o grafeno expandido, esse sólido foi lavado com água deionizada até que o pH ficasse neutro e então a amostra foi secada em uma estufa. Na segunda parte da síntese o grafeno expandido foi misturado com ácido sulfúrico 98% e permanganato de potássio com agitação magnética por 30 minutos formando uma dispersão inicialmente verde que no fim ficou escura, adicionou-se água deionizada provocando uma mudança na cor da dispersão que passou para marrom, a solução foi deixada em repouso por três horas, após esse período foi adicionada água oxigenada 35% onde se verificou que a cor ficou amarela e resultando em uma dispersão de pH ácido. Essa dispersão foi lavada repetidas vezes com água deionizada até pH neutro e o sólido foi secado em uma estufa por uma noite. O material foi caracterizado pelas seguintes técnicas: espectroscopia Raman, análise termogravimétrica, espectroscopia de infravermelho e difração em raio X, apresentando resultados compatíveis com os da literatura.

Palavras-chave: Grafeno. Óxido de grafeno. Síntese por micro-ondas.

ABSTRACT

In this thesis work will be discussed the synthesis of graphene oxide, based on modified Hummer method, and the use of domestic microwave oven to accelerate the chemical reaction, aiming the production of graphene oxide on a large scale and in a smaller space of time. The synthesis was conducted in two parts. In the first part of the synthesis of the graphene oxide, graphite was mixed with 65% nitric acid and potassium permanganate under magnetic stirring for 10 minutes and then the material was taken to the microwave oven for 60 seconds, being divided in two times of 30 seconds, producing the expanded graphene, this solid was then washed with deionized water until the pH was neutral, and then the sample was dried in an oven. In the second part of the synthesis, the expanded graphene was mixed with 98% sulfuric acid and potassium permanganate with magnetic stirring for 30 minutes to form initially a green dispersion that in the end became dark, deionized water was added causing a change in the color of the dispersion that turn brown, the solution was left to stand for three hours. After this period, it was added 35% hydrogen peroxide where it was verified that the color turned yellow, resulting in an acidic pH dispersion. This dispersion was washed repeatedly with deionized water until neutral pH and the solid was dried in an oven over a night. The material was characterized by the following techniques: Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy and X-ray diffraction, presenting results that are consistent with the literature.

Palavras-chave: Graphene. Graphene Oxide. Synthesis by microwave.

Sumário

1.INTRODUÇÃO	15
2. ÓXIDO DE GRAFENO	23
2.1.Sínteses	23
2.1.1.Método de Brodie	23
2.1.2.Método de Staudenmaier	24
2.1.3.Método de Hummer	24
2.1.4.Método Viana,Marcelo M. et al. (Método de Hummer modificado)	26
2.2.Estrutura e morfologia.	27
3.PROPRIEDADES E APLICAÇÕES	30
3.1.Propriedades	30
3.2. Aplicações	32
4.OBJETIVO	33
4.1.Objetivo Geral	33
4.2.Objetivo Específico	33
5.PARTE EXPERIMENTAL	34
5.1.Materiais e reagentes	34
5.2 Metodologia	34
6.PROCESSOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.	41
6.1.Espectroscopia Raman	41
6.2.Difração de raios X	44
6.3.Espectroscopia no infravermelho	47
6.4.Análise Termogravimétrica	50
7.1.Raman	54
7.2.Infravermelho	58
7.3.Termogravimétria	61

7.5.Raios-x	66
8.CONCLUSÕES	69
9.REFERENCIAS	70

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Estrutura do Grafite [87] Erro! Indicador não definido.**
- Figura 2: Estrutura do Diamante [87] 15**
- Figura 3: Estrutura do Fulereno [87] 16**
- Figura 4 (A): Os anéis de carbono alinhado com o eixo principal de um nanotubo, condutor. (B): O padrão dos anéis hexagonais em um nanotubo é deformado, semicondutores. [87]..... 17**
- Figura 5: Conjunto usado para obter o grafeno e uma (foto superior esquerda) foto do processo de esfoliação (foto superior direita) e uma imagem de microscopia óptica do substrato mostrando flocos de grafite e o grafeno (imagem inferior). [69]. Erro! Indicador não definido.**
- Figura 6: Esquema da Geração das Demais Estruturas Grafíticas a Partir do Grafeno, Fulereno, Nanotubo de Carbono e Grafite. [72]..... 20**
- Figura 7: Possível estrutura Para o Óxido de Grafeno [74]Erro! Indicador não definido.**
- Figura 8: Grupos funcionais encontrados no óxido de grafeno [68].....Erro! Indicador não definido.**
- Figura 9: Modelo esquemático da estrutura do óxido de grafeno [39]...Erro! Indicador não definido.**
- Figura 10: Esquema mostrando várias configurações das ligações de Hidrogênio no óxido de grafeno. As linhas cinza representam as camadas de grafeno [41]..... 31**
- Figura 11: Mostra do principal reagente usado na síntese do óxido de grafeno.. 35**
- Figura 12: Uma dispersão pastosa representa a mistura entre o grafite, ácido nítrico e permanganato de potássio depois da agitação magnética por 10 minutos..... 35**
- Figura 13:Foto do micro-ondas usado para aquecer a mistura..... 36**
- Figura 14: Representa a mistura do sólido com 300 mL de água destilada.. Erro! Indicador não definido.**
- Figura 15: Foto do sólido obtido depois de seco na estufa a 50 °C chamada de grafeno expandido..... Erro! Indicador não definido.**

Figura 16: Sólido produzido na primeira parte do experimento..	Erro!
<i>Indicador não definido.</i>		
Figura 17: Possível Estrutura para o Óxido de Grafeno [74]	Erro! Indicador não definido.
Figura 18: Dispersão obtida da mistura do grafeno expandido, ácido sulfúrico e permanganato de potássio.....	39	
Figura 19: Foto da mistura depois de 30 minutos de agitação magnética.	39
Figura 20: Foto da mistura depois da adição de 10 mL de água oxigenada 30%.....	39	
Figura 21: Foto do óxido de grafeno depois de seco na estufa a 50 °C....	40	
Figura 22: Esquema do espectrômetro Raman [82].....	42	
Figura 23: Equipamento Raman Do Tipo Advantage 532 Do Laboratório De Materiais Do Instituto De Física Da UFMS.....	42	
Figura 24: Espectro Raman do grafeno [60].	43
Figura 25: Espectro de Raman do óxido de grafeno presente na literatura [62].....	43	
Figura 26: Interferência entre raios a nível planar, gerada pela diferença de caminho [83].....	44	
Figura 27 – Arranjo experimental utilizado para a difração de raios X [83].	45
Figura 28: Equipamento de Difração de raios-x(DRX) do tipo D2 PHASER da marca BRUKER do Instituto de Química da UFMS..	46
Figura 29: Difratoograma de raios-X do óxido de grafeno presente na literatura [62].....	47	
Figura 30 - Esquema do processo de análise de uma amostra [84, 85 e 86].	48
Figura 31: Aparelho de Infravermelho do tipo TT/IR-FTIR-PerkinElmer modelo frontier do laboratório LP 6 do Instituto de Química da UFMS.....	49	
Figura 32: Espectro de infravermelho do óxido de grafeno [62].....	Erro!
<i>Indicador não definido.</i>		

Figura 33: Aparelho termogravimétrico da marca PerkinElmer STA 6000 do laboratório de Química do Instituto Federal de Matogrosso do Sul IFMS.....	51
Figura 34: Curva termogravimétrica(TG) e DTG do óxido de grafeno em atmosfera de ar sintético presente na literatura [63].	52
Figura 35: Espectro de espalhamento Raman para a amostra 001..	55
Figura 36: Espectro de espalhamento Raman para a amostra 002.	56
Figura 37: Espectro de espalhamento Raman para a amostra 003.	56
Figura 38: Espectro de espalhamento Raman para a amostra 004..	57
Figura 39: Comparação dos espectros Raman das estruturas gráficas sp^2 [68].	57
Figura 40: Espectro de duas amostra de óxido de grafeno sendo uma produzida em micro-ondas e pouco oxidado em vermelho, a outra amostra obtida pelo método de Hummer modificado em preto [66].	58
Figura 41: Espectro de Raman do óxido de grafeno [62]..	58
Figura 42:Infravermelho amostra 002.....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
Figura 43:Infravermelho amostra 003.....	62
Figura 44: Infravermelho amostra 004.....	61
Figura 45: Espectro de infravermelho do óxido de grafeno [62].....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
Figura 46: TG da amostra 002	63
Figura 47: TG da amostra 003	63
Figura 48: TG da amostra 004	63
Figura 49: TG grafite puro	64
Figura 50: Sobreposição 002, 003, 004 e GRAFITE :Laranja = grafite, Rosa = 004, Roxa = 003 e Azul = 002	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
Figura 51: Curva termogravimétrica(TG) e DTG do óxido de grafeno em atmosfera de ar sintético [63].....	64
Figura 52: Curva termogravimétrica de duas amostra de óxido de grafeno sendo que uma em vermelho para óxido de grafeno produzido em micro-ondas com a duração de 30 segundos e pouco oxigenada, e outra em azul para óxido de grafeno produzida pelo método de Hummmer [66].	66

Figura 53: Curva termogravimétrica contendo 5 amostra de óxido de grafeno, sendo que a amostra que apresenta a maior temperatura para queima do óxido de grafeno foi produzida em micro-ondas com duração de 30 segundos e com maior oxidação [65]

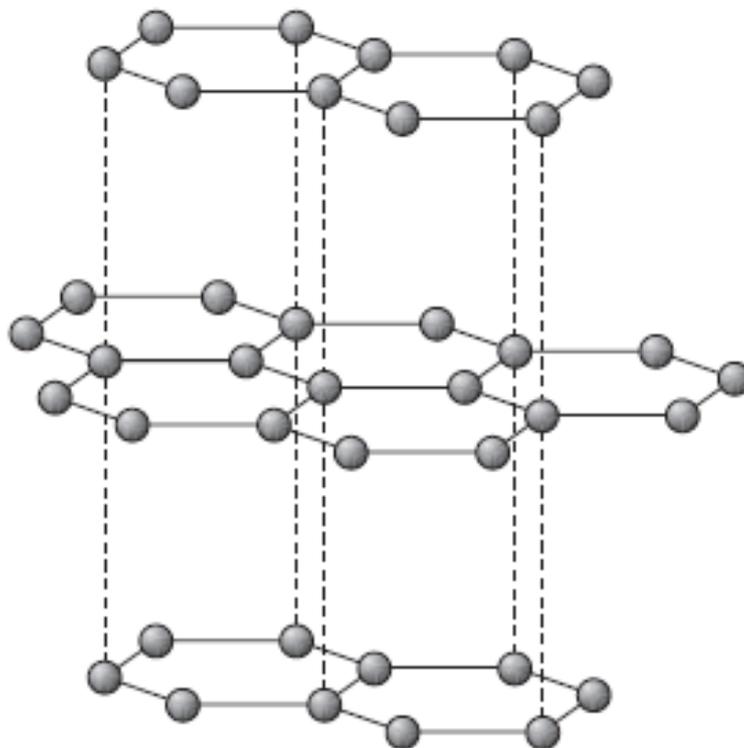
.....	65
Figura 54: Difratoograma da amostra 002.....	67
Figura 55: Difratoograma da amostra 003.....	67
Figura 56: Difratoograma da amostra 004.....	67
Figura 57: Difratoograma do óxido de grafeno [62].....	68

Tabela 1: Relação teórico com possíveis modelos para óxido de grafeno[39 , 81].....	28
Tabela 2: Relação do número de camada do óxido de grafeno com o módulo de Young [40].....	28
Tabela 3: Ligações ou grupos funcionais com as suas bandas características [62].....	50
Tabela 4: Tabela que compara os métodos mais conhecidos de síntese química de óxido de grafeno com o nosso método.....	54

1.INTRODUÇÃO

O carbono é o quarto elemento mais abundante do universo [88] e é a base de muitos materiais do nosso cotidiano, por isso tem sido objeto de estudos desde muito tempo. Até algumas décadas eram conhecidas somente duas estruturas alotrópicas para o carbono[68], o grafite e o diamante que estão representados nas **Figuras 1 e 2**.

Figura 10: Estrutura do Grafite [87].



Grafite

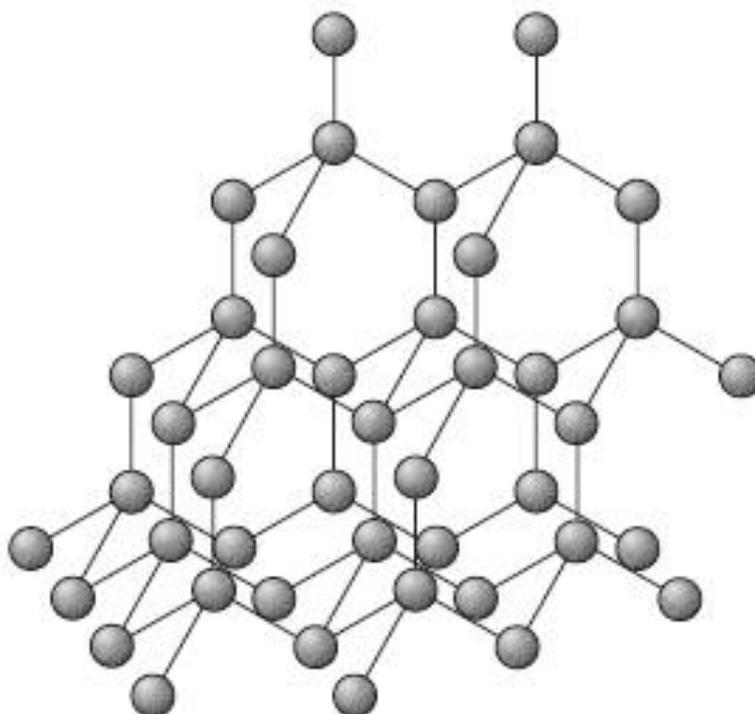
Ângulo entre as ligações = 120°

Comprimento das ligações:

— em cada "camada" de átomos, 141 pm;

— entre "camadas", 335 pm.

Figura 11: Estrutura do Diamante [87].

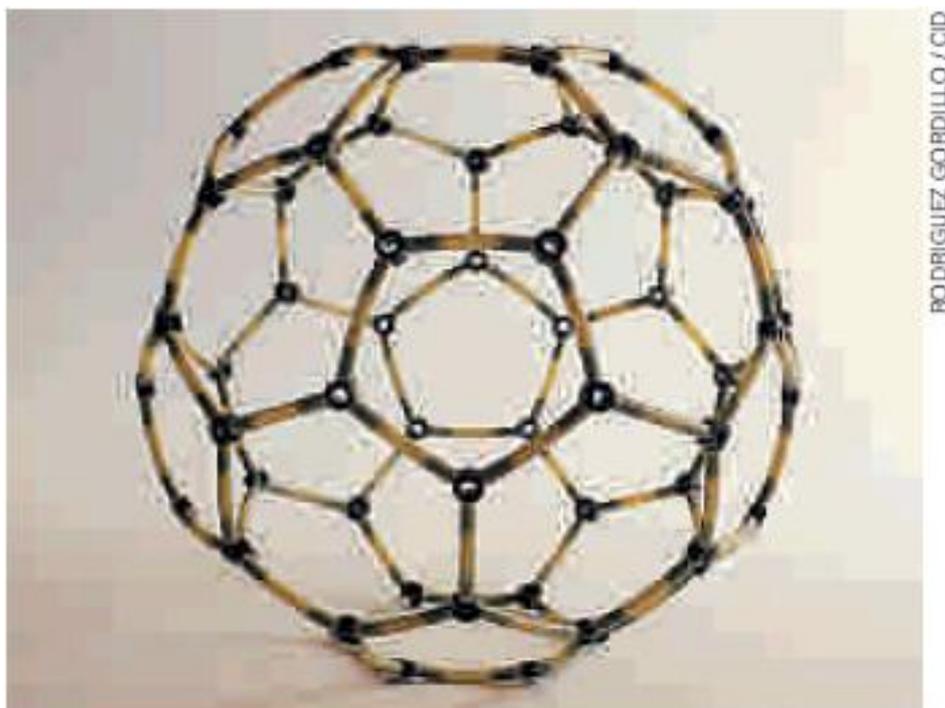


Diamante

Ângulo entre as ligações $\approx 109^\circ$
 Comprimento das ligações = 154 pm
 (1 pm = 10^{-12} m)

Desde 1966, acreditava-se na possibilidade da existência de outro alótropo do carbono, que por cálculo teóricos seria uma espécie de "gaiola" estáveis formadas exclusivamente por átomos de carbono, mas somente em 1985, pesquisadores descobriram uma nova forma alotrópica do carbono, o fulereno [1]. Na realidade, o fulereno representa uma classe de estruturas, e dentre elas, a molécula formada por 60 átomos de carbono, o buckminsterfulereno, fulereno(C_{60}) ou simplesmente C_{60} , é a mais comum. O C_{60} tem a estrutura formada de 32 faces sendo 20 hexágonos e 12 pentágonos. As ligações entre os anéis de seis membros têm características de ligações $\pi(\pi)$ e são mais curtas (1,38 Å) [71] do que as ligações entre os anéis de seis e cinco membros (1,45 Å) que são melhores descritas como ligações simples. A **Figura 3** representa a molécula mais comum dessa classe, o fulereno(C_{60}).

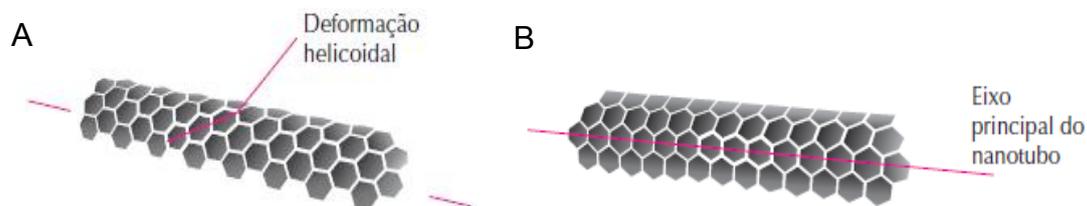
Figura 12: Estrutura do Fulereo [87]

Estrutura do C_{60}

A síntese de moléculas na forma de fulerenos incentivou pesquisas na busca de outras estruturas fechadas de carbono, de maneira, que em 1991, Sumio Iijima [2], apresentou um novo tipo de estrutura finita de carbono, a qual chamou de nanotubos de carbono, devido sua morfologia tubular com dimensões nanométricas .

A estrutura dos nanotubos de carbono pode ser formada, teoricamente, enrolando-se uma folha de grafeno, a direção que essa folha é enrolada (quiralidade) [4] vai determinar grande parte das propriedades do nanotubo , como por exemplo, se ele será metálico ou semicondutor. Os nanotubos de carbono representados nas **Figuras 4a e 4b** , são estruturas cristalinas unidimensionais, o que os torna adequados para construir canhão emissores de elétrons, podendo ser utilizados como componentes de telas eletrônicas [3,4,5], são cerca de 50 vezes mais resistentes que o aço [6,7], possui ainda alta resistência a tensão, boa flexibilidade [8], tudo isso aliado ao fato de ser um material de baixa densidade.

Figura 13 (A): Os anéis de carbono alinhado com o eixo principal de um nanotubo, condutor. (B): O padrão dos anéis hexagonais em um nanotubo é deformado, semicondutores. [87]

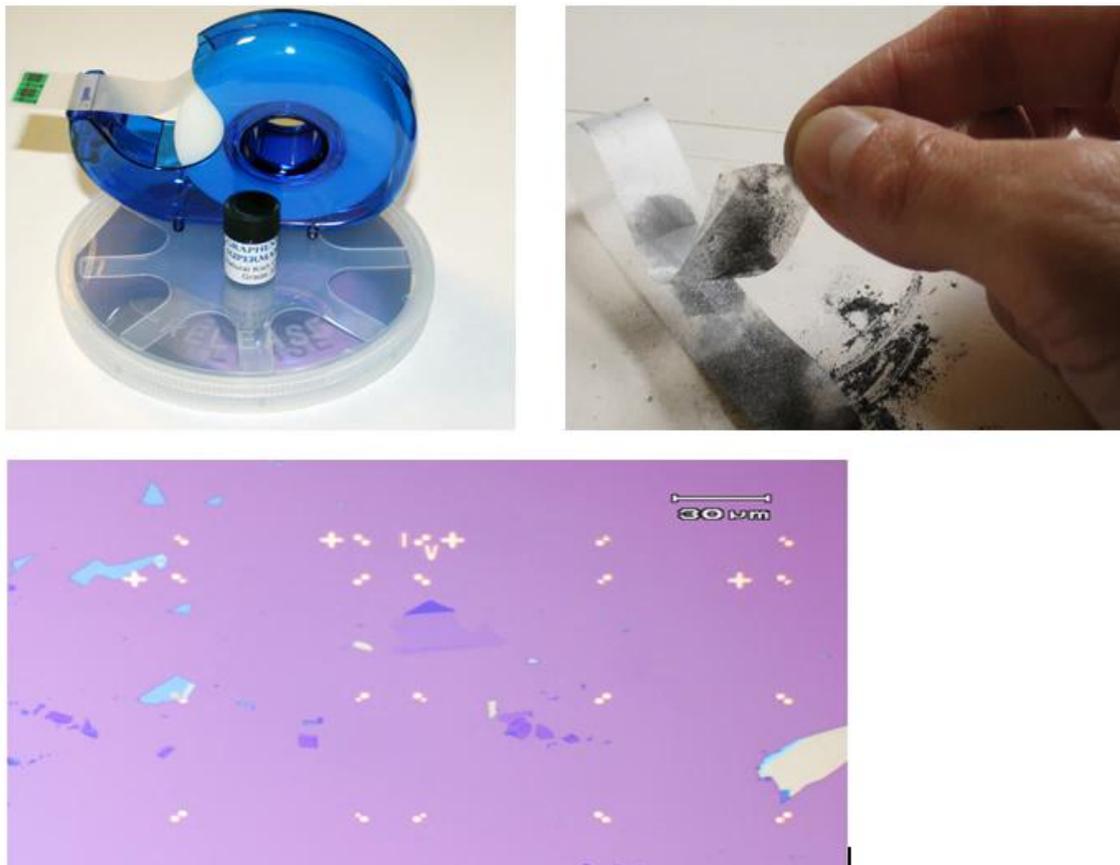


Desde 1940, a teoria já anunciava a possibilidade de se obter uma camada isolada de grafite, a qual teria uma fantástica propriedade eletrônica, o material possuiria uma condutividade elétrica cerca de 100 vezes maior que na forma bulk. Fato esse que não foi completamente ratificado posteriormente, mas outras propriedades para esse material foram observadas [18].

O termo grafeno é usado para identificar diferentes estruturas formadas por monocamadas de átomos de carbono, em 1986 Boehm et al. recomendaram a padronização do termo: “ a terminação eno será usada para hidrocarbonetos aromáticos policíclicos fundidos, mesmo quando a raiz do nome é de origem trivial. Uma única camada de carbono da estrutura gráfica deve ser o membro final de tamanho infinito desta série. O termo grafeno deve ser utilizado para tal camada única de carbono” [19]. A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) aceitou essa recomendação desde 1997, para ser usado apenas quando as reações, relações estruturais ou outras propriedades das camadas individuais são mencionadas [20].

Mais recentemente, em 2004, pesquisadores conseguiram obter em laboratório de forma simples o grafeno [8]. Este feito foi realizado pro microclivagem de pedaços de grafite com uma fita adesiva e depois depositando o grafite microclivado sobre um substrato com uma camada de óxido de silício (SiO_2). O processo de microclivagem é apresentado na **Figura 5**. O grafeno é formado por uma monocamada de grafite e pode ser visto como a base elementar de construção dos fulerenos e nanotubos de carbonos.

Figura 14: Conjunto usado para obter o grafeno e uma (foto superior esquerda) foto do processo de esfoliação (foto superior direita) e uma imagem de microscopia óptica do substrato mostrando flocos de grafite e o grafeno (imagem inferior). [69]



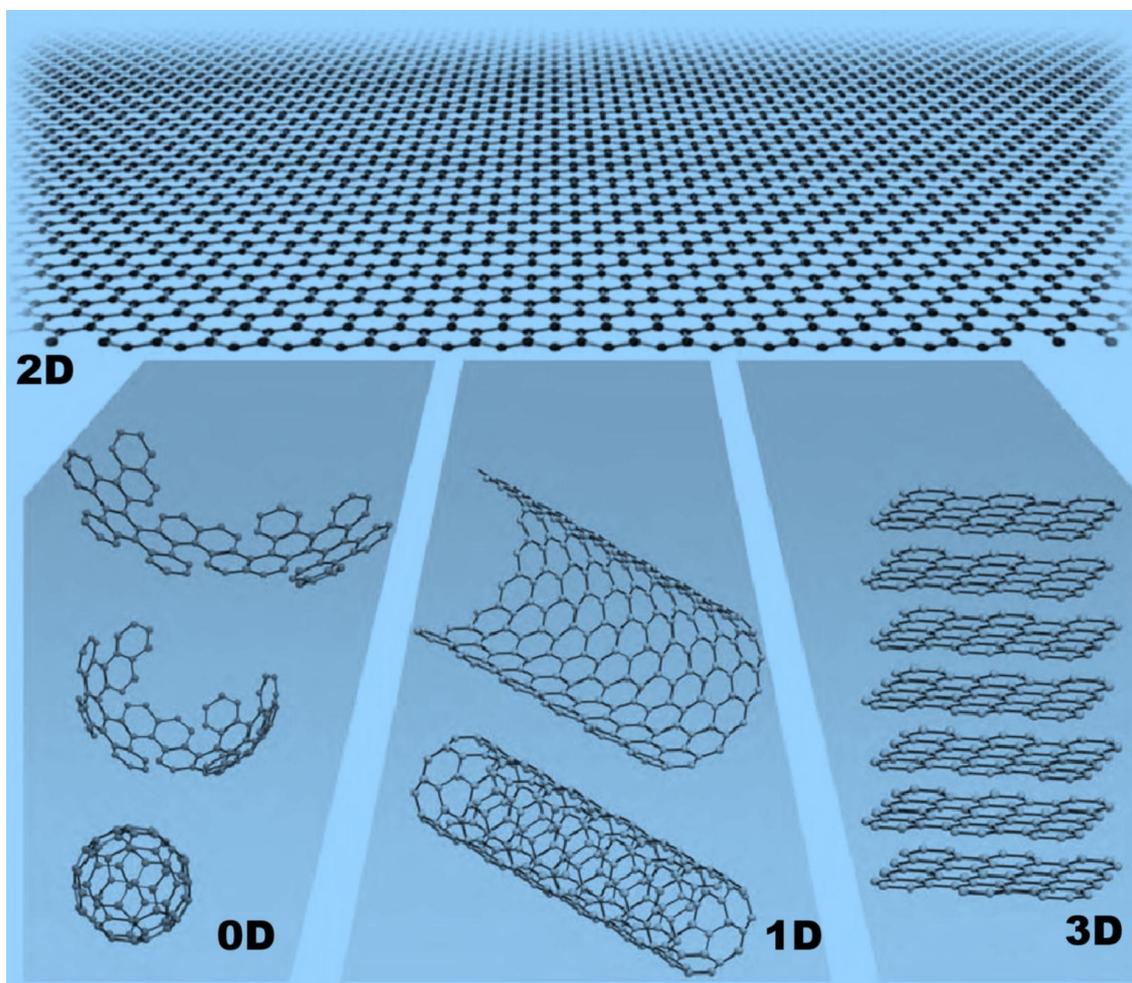
A estrutura do grafeno é bidimensional composta por átomos de carbono com hibridação do tipo sp^2 , ou seja, cada átomo tem um orbital do tipo s e dois tipo p, que contribuem para estabilidade mecânica da folha de carbono.

O grafeno é um material promissor na área das ciências dos materiais, devido às suas propriedades que vêm despertando grande interesse tanto da pesquisa quanto da indústria. Entre as propriedades podemos destacar elevada área superficial específica, alta mobilidade eletrônica [11,12], alto módulo de Young [10], alta condutividade térmica [13] e além disso é um forte candidato para aplicações como eletrodos transparentes [14,15], devido a sua alta condutividade elétrica e alta transmitância ótica.

Em resumo, essas estruturas carbonáceas, em especial o grafeno, abrem novos caminhos para o conhecimento da ciência fundamental, trazendo a promessa de aplicações tecnológicas em escala manométrica. O

óxido de grafeno serve de base para a obtenção das estruturas conforme a **Figura 6.**

Figura 15: Esquema da Geração das Demais Estruturas Gráficas a Partir do Grafeno, Fulereo, Nanotubo de Carbono e Grafite. [72]

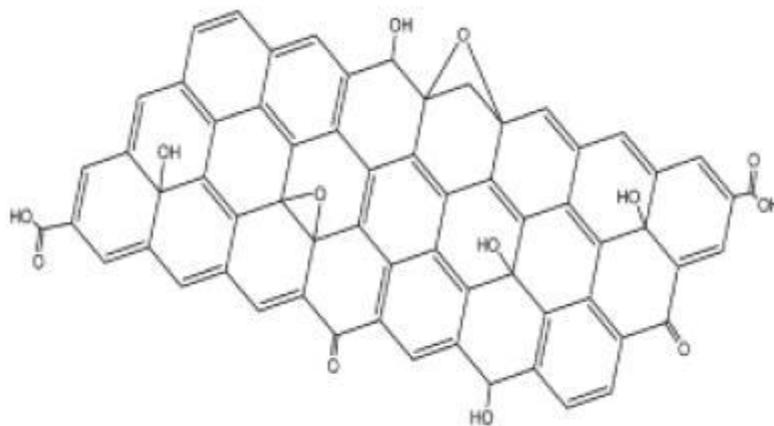


Embora a obtenção de uma única camada de grafeno fisicamente seja simples sua produção em larga escala ainda é um obstáculo a ser superado. Com base na situação atual, os pesquisadores buscaram por uma estrutura derivada do grafeno e que possa ser produzida em larga escala. O óxido de grafeno, é formado basicamente de uma monocamada de grafeno adicionada quimicamente dos possíveis grupos funcionais: hidroxilas, carbonilas, carboxilas e epóxidos [16], o mesmo poderá ser usado na produção do óxido de grafeno reduzido em larga escala [17] além disso possui propriedades singulares dentre elas estão: sua dispersividade em água, elevada área superficial, por ser hidrofílicas fato que possibilita seu uso em aplicações onde

o solvente tem que ser a água, em terem elevada resistência e flexibilidade [75].

Os estudos sobre o óxido de grafeno como integrante da classe de nanoestruturas é muito recente, desde 2014 [76], deixando várias perguntas sem respostas, tais como: qual é a sua estequiometria precisa?, sua rota correta de síntese que garanta reprodutibilidade, suas propriedades que realmente podem ser utilizadas no nosso cotidiano [68]?, uma provável estrutura [74] está representada na **Figura 7**.

Figura 16: Possível estrutura Para o Óxido de Grafeno [74]



Desde de 1840 já existem registros da obtenção do óxido de grafite por microclivagem química do grafite [56, 57, 58], algumas das técnicas usadas ao longo do tempo para a obtenção do óxido de grafeno serão relatadas a seguir.

Em 1859, Brodie relata que a estrutura do óxido de grafite pode ser obtido através do tratamento do grafite com uma mistura de ácido nítrico e clorato de potássio [30].

Em 1898, Staudenmaier modifica o método de Brodie onde o grafite é oxidado em uma mistura de ácido sulfúrico concentrado, ácido nítrico e clorato de potássio [31].

Em 1959, Hummer propõem um método onde o grafite é oxidado em uma mistura de ácido sulfúrico, ácido nítrico concentrado, nitrato de sódio e permanganato de potássio [32].

Em 2004 Gein e Novoselov desenvolveram um método que permitiu obter lamelas individuais de grafeno a partir do grafite [69].

A necessidade de ratificar as propriedades até então reportadas na literatura, de caráter teórico e/ ou experimental para o óxido de grafeno, além de verificar as varias possibilidades de sua aplicação em diversas áreas, aumentou significativamente as pesquisas sobre a síntese do óxido de grafeno, fato que será demonstrado no próximo capítulo.

2. ÓXIDO DE GRAFENO.

Neste capítulo, serão relatados os principais métodos de obtenção do óxido de grafeno, algumas das estruturas proposta para o mesmo.

2.1.Sínteses

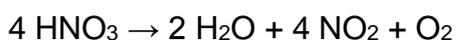
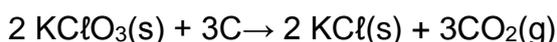
Os métodos químicos que são mais usados para produção do óxido de grafeno são o de Brodie [30], de Staudenmaier [31] e o de Hummer [32], ou ainda uma variação de algum desses métodos. Tais métodos estão descritos a seguir.

2.1.1.Método de Brodie

O grafite é misturado com o clorato de potássio na proporção de 1 para 3 em massa e depois é colocada numa retorta, ácido nítrico fumegante é adicionado em quantidade suficiente para tornar toda a mistura líquida. A retorta é deixada em banho-maria sob uma temperatura de 60 °C por três a quatro dias até que os vapores amarelos referentes a NO₂ e/ ou N₂O₄ não sejam emitidos. A amostra é adicionada a água em grande quantidade e lavada por decantação com a finalidade de retirar os ácidos e sais que estão presentes na amostra. A secagem é feita em banho-maria e o processo de oxidação é repetido até quando nenhuma alteração seja observada. A amostra é seca em vácuo e então a 100 °C. O processo pode ser alterado da seguinte forma, colocar a mistura oxidada em um recipiente e expor ao sol, nesse caso nota-se que a mudança ocorre mais rapidamente e sem aplicação de calor artificial[30].



Reações que possivelmente ocorrem nesse método



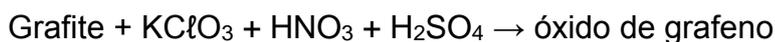
O oxigênio produzido reage com o grafite produzindo alguns grupos funcionais tais como o epóxi, hidrilas, carbonilas e carboxilas, a água e o gás

carbônico ficam entre as camadas do grafite, provocando um distanciamento entre as camadas.

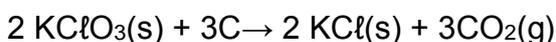
2.1.2.Método de Staudenmaier

Em 1898, Staudenmaier propôs uma variação do método de Brodie, onde o grafite é oxidado em uma mistura de ácido sulfúrico concentrado e ácido nítrico, juntamente com clorato de potássio.

Nesse método, o grafite é oxidado em uma mistura de ácido sulfúrico, ácido nítrico e clorato de potássio, um exemplo dessa síntese se dá adicionando 10 g de grafite em pó a uma mistura de 400 ml de ácido sulfúrico (95-97%) e 200 ml de ácido nítrico (65%), sob agitação e resfriamento em banho de gelo é feita a adição de 200 g de clorato de potássio em pequenas quantidades. Após 18 horas, a mistura é posta em água destilada e o produto da oxidação é lavado até o pH atinja o valor 6 [31].



Reações que possivelmente ocorrem nesse método



O oxigênio produzido reage com o grafite produzindo alguns grupos funcionais tais como o epóxi, hidrilas, carbonilas e carboxilas, a água e o gás carbônico ficam entre as camadas do grafite, provocando um distanciamento entre as camadas, produzindo o óxido de grafeno.

2.1.3.Método de Hummer

Neste método, o grafite é oxidado em uma mistura de ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sódio e permanganato de potássio. A duração do processo como um todo gira em torno de 2 horas é realizado sob temperatura inferior a 45°C, sendo um processo relativamente seguro se comparado aos métodos anteriores. Nesse método são misturados sob agitação 100 g de grafite em pó e 50 g de nitrato de sódio em 2,3 litros de

ácido sulfúrico, mantendo essa mistura em banho de gelo por segurança. Adicionando 300 g de permanganato de potássio sob agitação vigorosa e controlando a temperatura para que a mesma não seja superior a 20°C.

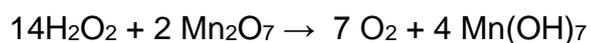
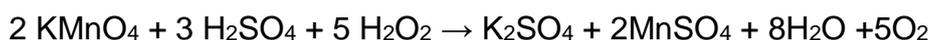
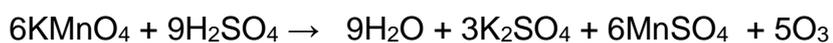
A suspensão é removida do banho de gelo e então a temperatura se eleva para 35 °C com uma margem de 3°C para mais ou menos, mantendo-se por 30 minutos, com o tempo a reação ocorre aumentando o volume gradativamente enquanto a efervescência diminui, depois de 20 minutos a mistura se torna pastosa de cor cinza acastanhado com liberação de uma pequena quantidade de gás.

Depois de meia hora, 4,6 litros de água são lentamente misturados à pasta, causando uma vigorosa efervescência e a temperatura é elevada para 98 °C, a suspensão é mantida nessa temperatura por 15 minutos e a mesma será diluída para 14 litros com adição de água quente e tratada com peróxido de hidrogênio 3% para transformar o permanganato de potássio e o dióxido de manganês para o sulfato de manganês que é solúvel e incolor resultando uma suspensão amarelo brilhante que deve ser filtrada ainda aquecida formando um material pastoso de cor marrom.

O sólido marrom foi lavado por três vezes com um 14 litros de água quente e o resíduo estará disperso em 32 litros de água, onde a parte sólida representa, aproximadamente, 0,5 % do total[32].

Grafite + NaNO₃ + H₂SO₄ + KMnO₄ → óxido de grafeno

Reações que possivelmente ocorrem nesse método



O oxigênio produzido reage com o grafite produzindo alguns grupos funcionais tais como o epóxi, hidroxilas, carbonilas e carboxilas, a água e o gás

carbônico ficam entre as camadas do grafite, provocando um distanciamento entre as camadas, produzindo o óxido de grafeno.

A água oxigenada reage com o excesso de permanganato de potássio e óxidos de manganês para produzir gás oxigênio que será usado na oxidação do grafite e para formar compostos mais solúveis em água.

2.1.4. Método de Hummer modificado

Mistura-se pó de grafite natural com solução de ácido nítrico 70% e KMnO_4 na proporção em massa de 1:2:1. A mistura foi agitada magneticamente num balão de vidro por 10 minutos à temperatura constante. A dispersão foi transferida para um cadinho, e irradiada num forno de micro-ondas doméstico EMERSON de potencia 900 W durante 60 s. O pó obtido foi lavado com água deionizada até pH 7, secou a 110 °C durante 3 horas originando o grafeno expandido[78].

Na oxidação e microclivagem misturou-se 1,0 g do grafeno expandido com 1,0 g de KMnO_4 e 2,2 mL sob agitação magnética por 30 minutos produzindo uma dispersão verde. Adicionou água deionizada e deixando em repouso por 2 horas mudando a cor para marron. Foi adicionado 10 mL de H_2O_2 a 30% lentamente a cor muda para amarelo brilhante. A mistura foi lavada com solução de HCl 10% e com água deionizada até pH 7. O pó castanho precipitado de óxido de grafeno foi seco a 110 °C durante a noite 12 horas, o óxido de grafeno foi obtido depois que a água evaporou.

Tempo total para a reação de 24 horas

Grafite + ácido nítrico + $\text{KMnO}_4 \rightarrow$ grafeno expandido

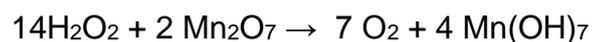
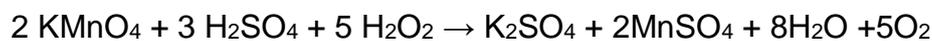
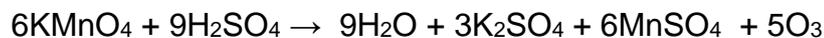
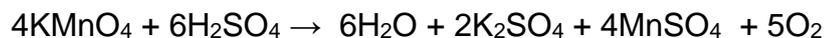
Reações que possivelmente ocorrem nesse método



Já em meio ácido, o KMnO_4 o oxidante é bastante energético e produz ruptura na posição da dupla ligação.

Grafeno expandido + ácido sulfúrico + $\text{KMnO}_4 \rightarrow$ óxido de grafeno

Reações que possivelmente ocorrem nesse método



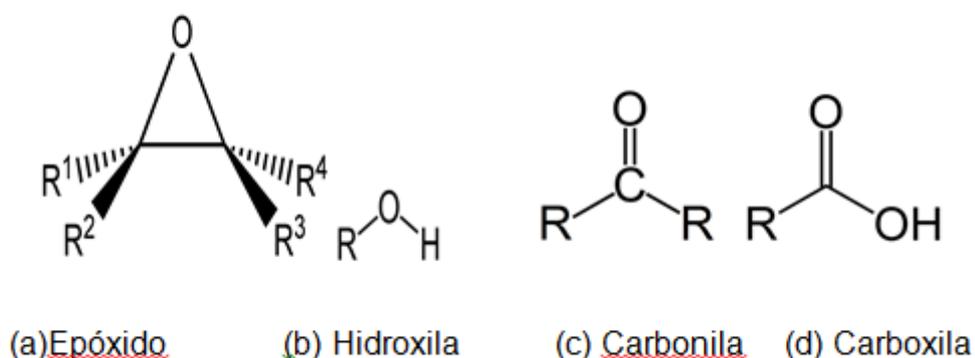
O oxigênio produzido reage com o grafite produzindo alguns grupos funcionais tais como o epóxi, hidrilas, carbonilas e carboxilas, a água e o gás carbônico ficam entre as camadas do grafite, provocando um distanciamento entre as camadas, produzindo o óxido de grafeno.

A água oxigenada reage com o excesso de permanganato de potássio e óxidos de manganês para produzir gás oxigênio que será usado na oxidação do grafite e para formar compostos mais solúveis em água.

2.2. Estrutura e morfologia.

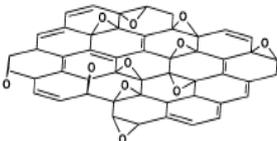
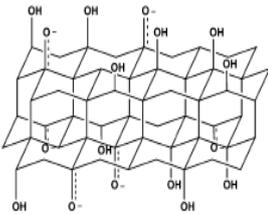
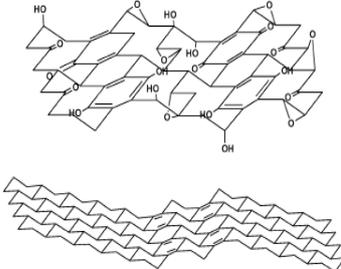
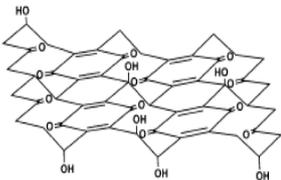
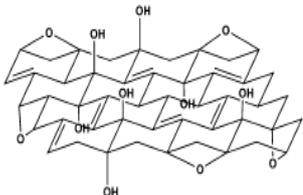
O óxido de grafeno consiste em uma estrutura formada por uma monocamada de átomos de carbono resultando em uma rede hexagonal que apresenta carbonos com hibridização sp^2 e sp^3 , no seu plano basal existem os grupos funcionais hidroxilas e epóxido e nas suas bordas existem principalmente os grupos carboxilas e carbonilas, grupos funcionais que são representados na **Figura 8**.

Figura 17: Grupos funcionais encontrados no óxido de grafeno [68]



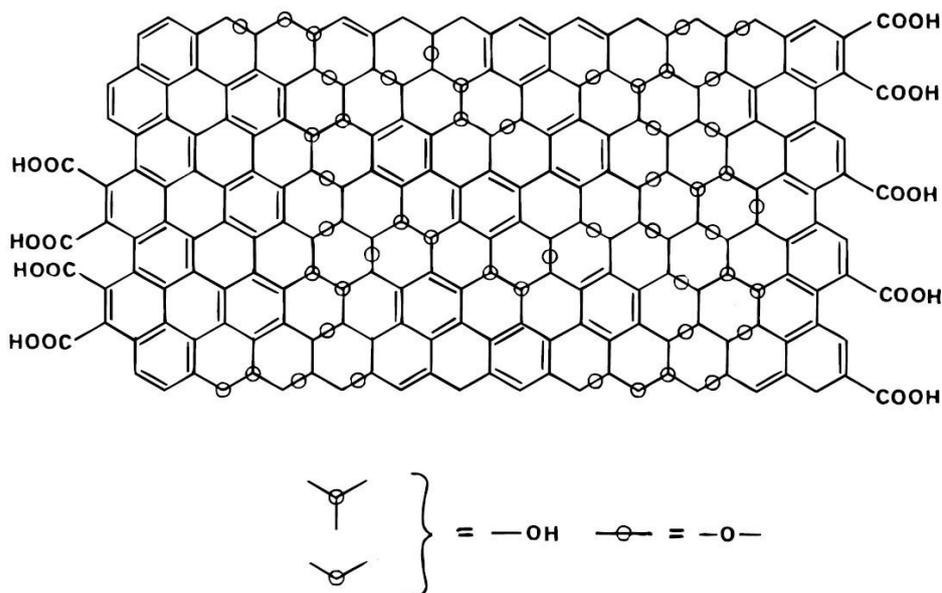
A estrutura do óxido de grafeno não é conhecida com exatidão, os métodos de difração apresentam limitações devido a natureza amorfa do óxido de grafeno, já outros métodos como a microscopia de transmissão eletrônica de varredura (STEM) juntamente com espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) revelaram que os grupos funcionais no óxido de grafeno estão distribuídos de maneira aperiódica, com 40% de ligações do tipo sp^3 respeitando uma proporção entre O/C de 1:5 [38]. A **Tabela 1** mostra as possíveis estruturas para o óxido de grafite.

Tabela 1: Relação teórico com possíveis modelos para óxido de grafeno[39, 81]:

Teórico	modelos propostos para a estrutura do óxido de grafite
Hofmann	
Nakajima-Matsuo	
Dékány	
Scholz-Boehm	
Ruess	

O modelo mais aceito para a estrutura do óxido de grafeno entre os diversos modelos propostos é o Lerf-Klinowski [39]. Um esquema deste modelo pode ser visto na **Figura 9**.

Figura 9: Modelo esquemático da estrutura do óxido de grafeno [39]



O óxido de grafeno é uma promessa de aplicação em diversas áreas, salientando que o termo óxido de grafeno é usado para uma classe de estruturas cuja formação depende do seu método de síntese, logo não existe uma estrutura única bem definida. Existe uma necessidade de se entender as propriedades fundamentais comuns a essa classe de nanoestruturas, para se obter um banco de dados para aplicações. No próximo capítulo, serão mostras algumas dessas propriedades até então relatadas na literatura.

3.PROPRIEDADES E APLICAÇÕES.

Neste capítulo, serão mostradas algumas das propriedades já reportadas na literatura para o óxido de grafeno, além de possíveis aplicações em diversas áreas para o mesmo.

O óxido de grafeno é um material muito promissor em varias áreas tais como compósitos poliméricos [34], condutores transparentes [35], sistemas de armazenamentos de energia [36], dentre outras aplicações. Sabendo que o termo óxido de grafeno não trata de uma estrutura bem definida e sim de uma classe de estruturas cuja formação depende do seu método de síntese. É necessário entender as propriedades fundamentais dessa classe de nanoestruturas bem como obter aplicações relevantes e confiáveis para essa classe de estruturas, é importante ficar claro que cada amostra produzida é única, podendo apresentar propriedades diferentes, uma vez que no nível nanométrico pequenas alterações na estrutura ou na composição podem provocar enormes modificações nas propriedades de um material. A seguir, serão mostradas algumas dessas propriedades relatadas na literatura.

3.1.Propriedades.

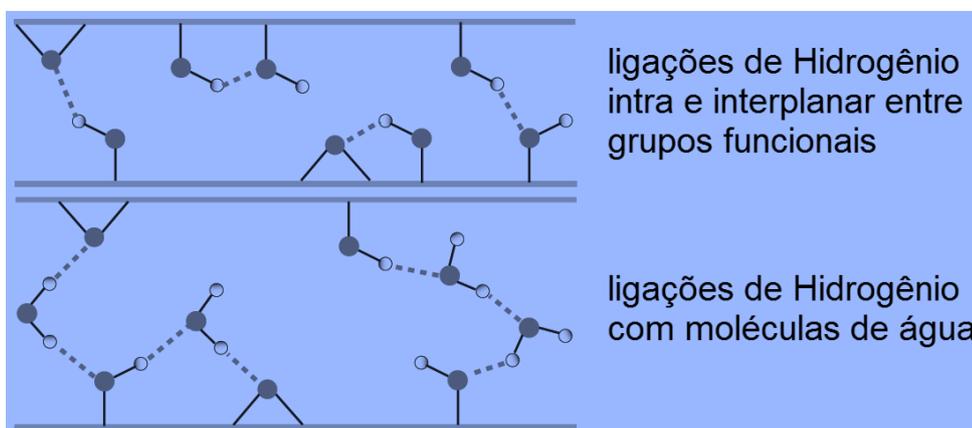
Módulo Young efetivo para o óxido de grafeno contendo uma, duas e três camadas foi determinada usando a microscopia de transmissão eletrônica de varredura (STEM) juntamente com o método de elementos finitos (FEM), observa-se que os valores obtidos na **Tabela 2** para as membranas com uma, duas e três camadas apresentam um módulo de Young muito próximos, o que indica que as ligações entre as camadas são fortes o suficiente para evitar deslizamentos entre elas [40] .

Tabela 2: Relação do número de camada do óxido de grafeno com o módulo de Young [40]

NÚMERO DE CAMADAS DE ÓXIDO DE GRAFENO E GRAFENO	MÓDULO DE YOUNG (GPa)
1 camada	207,6 ± 23,4
2 camadas	223,9 ± 17,7
3 camadas	229,5 ± 27,0

Entre as camadas de óxido de grafeno que estão empilhadas existem interações do tipo ligações de hidrogênios que ocorrem entre os grupos funcionais do óxido de grafeno, esse material pode estar hidratado com isso as moléculas de água interferem nas interações interplanares e nas distâncias entre as camadas representada na **Figura 10**, logo as folhas secas do óxido de grafeno são mais compactas e rígidas que as hidratadas [41].

Figura 10: Esquema mostrando várias configurações das ligações de Hidrogênio no óxido de grafeno. As linhas cinza representam as camadas de grafeno [41]



Uma espécie de “papel” de óxido de grafeno é obtida através do empilhamento das folhas de óxido de grafeno, apresentando uma interessante propriedade que após aplicar uma tensão nesse material o mesmo sofre uma alteração na estrutura de modo permanente permitindo assim um aumento de 20% no seu módulo de elasticidade [42]. Essa tensão quando aplicada sobre as folhas de óxido de grafeno reorganiza as camadas que antes se encontravam relativamente desorganizadas com isso provoca uma maior

interação entre os grupos funcionais interplanares, esse comportamento é bem conhecido em cadeias de polímeros alinhados e outros materiais fibrosos.

O óxido de grafeno é condutor no gap zero, mas a medida que a diferença entre a banda de valência e banda de condução aumenta a sua condução eletrônica diminui, chegando a ser considerado um isolante em um largo gap, a estrutura de bandas depende da estequiometria do óxido de grafeno [61], portanto controlando a oxidação é possível modificar a estrutura eletrônica do óxido de grafeno.

3.2. Aplicações

O óxido de grafeno poderá ser usado para armazenar dados através de uma tecnologia denominada Memória Resistiva de Acesso Randômico (RRAM) [49], que leva vantagem sobre os demais óxidos por ser flexível, ter caráter resistivo, ou seja, capacidade de manutenção de sua memória mesmo quando a fonte elétrica é desligada, uma baixa voltagem de operação e uma excelente retenção de dados.

O óxido de grafeno quando misturado com polímeros forma nanocompósitos que aumentam ou criam novas propriedades aos polímeros originais, tais como maior elasticidade, resistência à tensão, condutividade elétrica e estabilidade térmica. O óxido de grafeno reduzido apresenta uma grande área superficial, que faz desse material uma promessa no que refere a eletrodos de baterias e capacitores de dupla camada, células combustíveis e células solares. O óxido de grafeno poderá ser usado como biosensores, na detecção precoce de doenças, carregadores de drogas, antibactericida, membranas biodegradável [50].

4.OBJETIVO

4.1.Objetivo Geral

Produzir e caracterizar o óxido de grafeno por uma rota química que propõem ser mais rápida, onde se usa uma menor quantidade de reagentes de caráter ácido.

4.2.Objetivo Específico

- Sintetizar óxido de grafeno usando um forno de micro-ondas comercial
- Caracterizar a amostra por meio das técnicas: RAMAN, RAIO-X, TG e INFRAVERMELHO.
- Tornar o processo reprodutível.

5.PARTE EXPERIMENTAL

5.1.Materiais e reagentes

Ácido nítrico 65%

Ácido sulfúrico 98%

Água oxigenada 35%

Grafite HC 30

Permanganato de potássio

Micro-ondas de 1200W

Agitador magnético

Centrifuga de 4000 rpm de rotação

Estufa

Medidor de pH

Aparelho de RAMAN

Aparelho de Raio-X

Aparelho de Infravermelho

Aparelho de TG

5.2.Metodologia

Neste capítulo, será descrito detalhadamente o método de síntese do óxido de grafeno via micro-ondas da amostra 001, sendo que as amostras 002, 003 e 004 diferem quanto a quantidade de partida do carbono puro, e com isso. os demais componentes são alterados estequiometricamente. O procedimento da síntese do óxido de grafeno, ocorreu em duas etapas:

1ª etapa

Em um recipiente misturou-se 0,10 g de grafite puro representado na **Figura 11** e 0,10 g de permanganato de potássio com 3,0 mL de ácido nítrico 65% sob agitação magnética por 10 minutos até se tornar uma pasta

homogênea, representado na **Figura 12**. Posteriormente a mistura foi levada a um micro-ondas de 1200 W de potencia representado na **Figura 13** por 60 segundos, dividido em duas etapas de 30 segundos cada. O produto sólido obtido foi lavado com 300 mL de água destilada, conforme apresentado na **Figura 14** e o pH foi medido. Então a mistura foi centrifugada a 3000 rpm por 5 minutos. O processo foi repetido por 10 vezes até o pH ficar entre 6,5 e 7,0. Em seguida a mistura foi levada a uma estufa a 50 °C por 3 h até ficar seca resultando 0,13 g de um sólido chamado de grafeno expandido representado na **Figura 15**.

Observações experimentais detalhadas por fotos que ocorreram na 1ª parte da síntese, serão mostradas abaixo.

Figura 11: Mostra do principal reagente usado na síntese do óxido de grafeno.



Figura 12: Uma dispersão pastosa representa a mistura entre o grafite, ácido nítrico e permanganato de potássio depois da agitação magnética por 10 minutos.

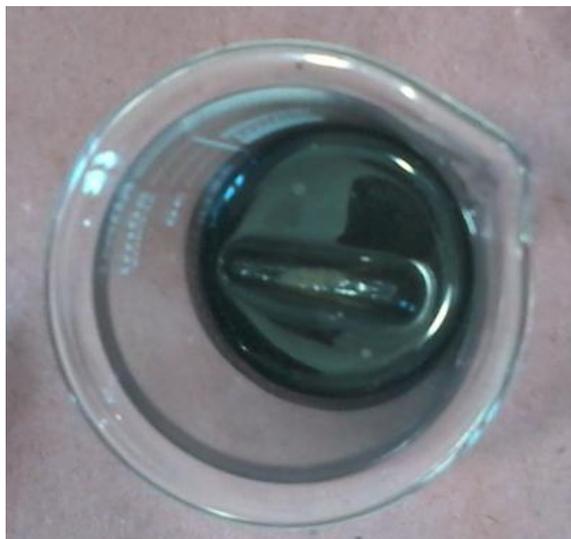


Figura 13:Foto do micro-ondas usado para aquecer a mistura.



Figura 14: Representa a mistura do sólido com 300 mℓ de água destilada.



Figura 15: Foto do sólido obtido depois de seco na estufa a 50 °C chamada de grafeno expandido.



Grafite + ácido nítrico + $\text{KMnO}_4 \rightarrow$ grafeno expandido

Reações que possivelmente ocorrem nesse método



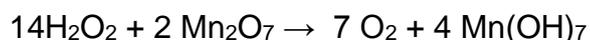
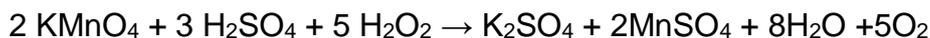
Já em meio ácido, o KMnO_4 o oxidante é bastante energético e produz ruptura na posição da dupla ligação.

2ª etapa (Oxidação e microclivagem)

Misturou-se 0,10 g do grafeno expandido representado na **Figura 16** com 3,0 mL de ácido sulfúrico 98% sob agitação magnética, nessa mistura foi adicionado 0,10 g de permanganato de potássio lentamente, resultando uma dispersão inicialmente verde conforme apresentado na **Figura 17**, sendo que após por 30 minutos a dispersão ficou escura conforme mostrado na **Figura 18**. Posteriormente foi adicionada lentamente sob agitação 10 mL de solução de peróxido de hidrogênio 30% resultando uma dispersão amarela (**Figura 19**), a solução foi lavada com 300 mL de água destilada e o pH da solução foi medido. A mistura foi centrifugada a 3000 rpm por 5 minutos, então a solução foi decantada cuidadosamente até restar apenas o sólido, repetindo esse processo por 10 vezes até o pH ficar entre 6,5 e 7,0. O sólido preto obtido, óxido de grafeno, foi seco em estufa a 50 °C por 2 horas (**Figura 20**), obtendo uma massa final de 0,10 g.

Grafeno expandido + ácido sulfúrico + $\text{KMnO}_4 \rightarrow$ óxido de grafeno

Reações que possivelmente ocorrem nesse método



O oxigênio produzido reage com o grafite produzindo alguns grupos funcionais tais como o epóxi, hidrilas, carbonilas e carboxilas., a água e o gás

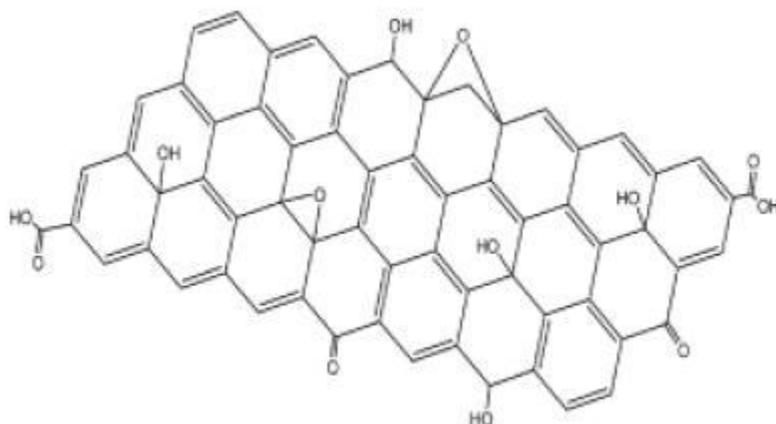
carbônico ficam entre as camadas do grafite expandido (**Figura 21**), provocando um distanciamento entre as camadas e até mesmo a separação das mesmas.

Figura 16: Sólido produzido na primeira parte do experimento.



Produzindo o óxido de grafite que apresenta a suposta estrutura, representada pela **Figura 22**.

Figura 17: Possível Estrutura para o Óxido de Grafeno [74]



A água oxigenada reage com o excesso de permanganato de potássio e óxidos de manganês, para produzir gás oxigênio que será usado na oxidação do grafite e para formar compostos mais solúveis em água, que serão separados do óxido de grafeno na lavagem do mesmo.

Observações experimentais detalhadas por fotos são mostradas abaixo, que ocorreram na 2ª síntese.

Figura 18: Dispersão obtida da mistura do grafeno expandido, ácido sulfúrico e permanganato de potássio.

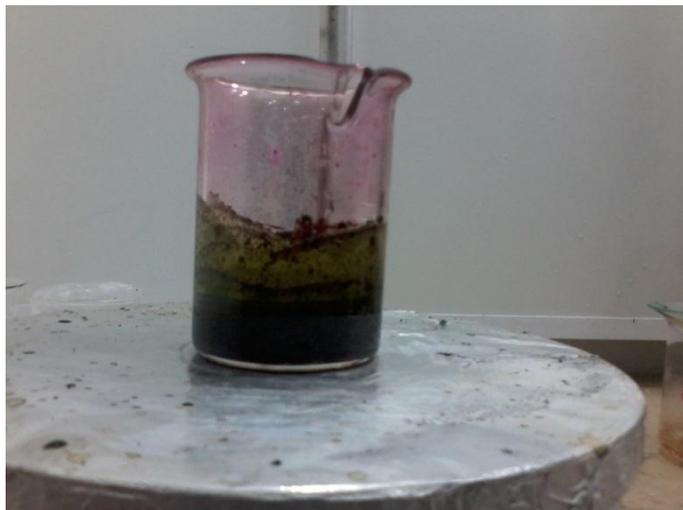


Figura 19: Foto da mistura depois de 30 minutos de agitação magnética.



Figura 20: Foto da mistura depois da adição de 10 mL de água oxigenada 30%.

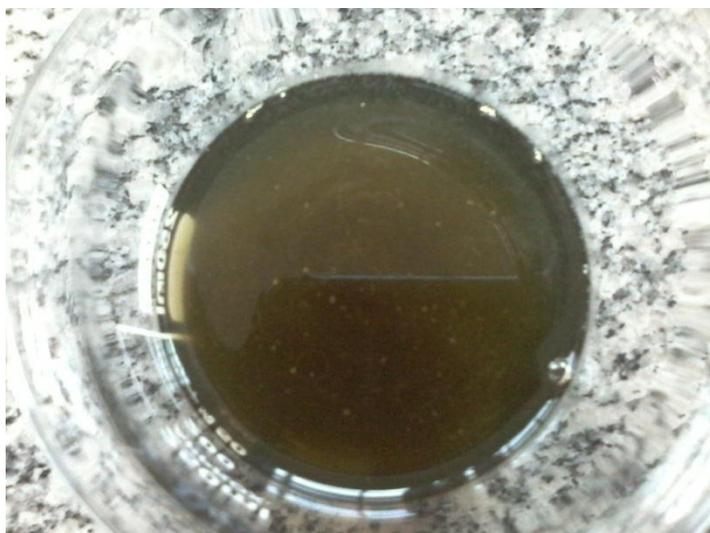


Figura 21: Foto do óxido de grafeno depois de seco na estufa a 50 °C.



O material formado após a secagem foi submetido a varias técnicas de caracterização, no próximo capítulo serão relatadas as técnicas experimentais usadas na caracterização do óxido de grafeno.

6.PROCESSOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.

Neste capítulo, serão discutidas as técnicas usadas na caracterização do óxido de grafeno que são: espectroscopia Raman, difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho e análise termogravimétrica.

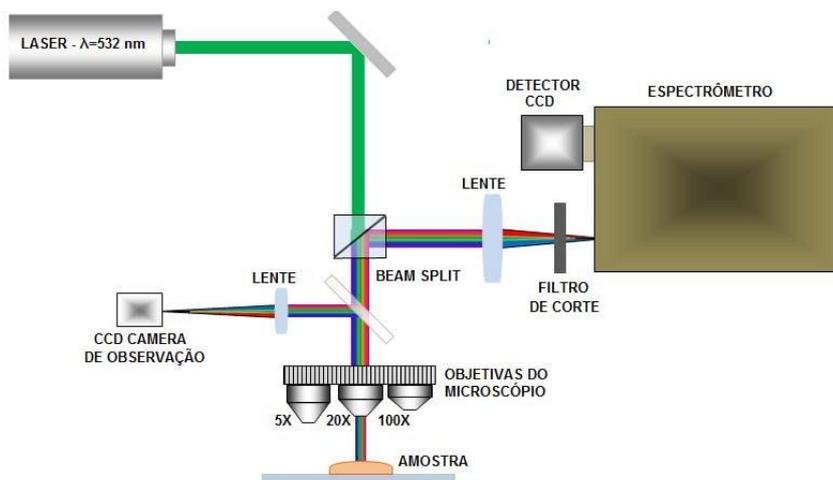
6.1.Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de alta resolução podendo proporcionar em pouco tempo informações químicas e estruturais da matéria, possibilitando dessa maneira a sua identificação. O efeito Raman foi observado em 1928 por Chandrasekhara Venkata Raman , que se baseia incidência da luz monocromática e de determinada frequência que será espalhada sobre o material a ser estudado.

O efeito Raman é basicamente explicado a partir da interação do campo elétrico da luz de frequência conhecida com as vibrações das moléculas de um meio ou material, sendo que esta interação pode provocar espalhamentos elásticos, com mesma frequência da luz incidente, e espalhamentos inelásticos, com frequências diferentes ,estes resultam no espalhamento Raman, segundo Alves 2013. O processo de espalhamento apresenta a seguinte explicação: semiclássica a qual envolve as transições entre os estados eletrônicos e vibracionais de uma molécula . Quando um sistema de moléculas , em seu estado fundamental, absorve a energia dos fótons incidentes, elétrons são excitados para um estado mais energético localizado entre o estado fundamental e o próximo estado eletrônico excitado respectivamente, HOMO do inglês Highest Occupied Molecular Orbital e LUMO do inglês Lowest Unoccupied Molecular Orbital para moléculas e banda de valência e de condução para cristais e, em seguida retornam para o estado fundamental emitindo fótons. O espalhamento elástico é caracterizado quando o elétron decai para o mesmo estado vibracional , ou seja, o fóton emitido tem a mesma frequência do fóton incidente, já o espalhamento inelástico é caracterizado quando o elétron decai para estados vibracionais vizinhos, a frequência pode aumentar ou diminuir dependendo da interação com o fônon. [79, 80 e 81].

O funcionamento do espalhamento Raman está representado no esquema a seguir na **Figura 22** ...

Figura 22: Esquema do espectrômetro Raman [82]



O espectro de espalhamento Raman é um gráfico que representa essa intensidade da radiação espalhada em função de sua energia dada em número de ondas que é expressa em cm^{-1} . Cada espécie química apresenta um espectro particular, isto é, como se fosse sua impressão digital, possibilitando sua identificação ou a detecção de alterações químicas devido a sua interação com outras substâncias ou com a luz. A análise por espectroscopia Raman não necessita de preparos de qualquer natureza.

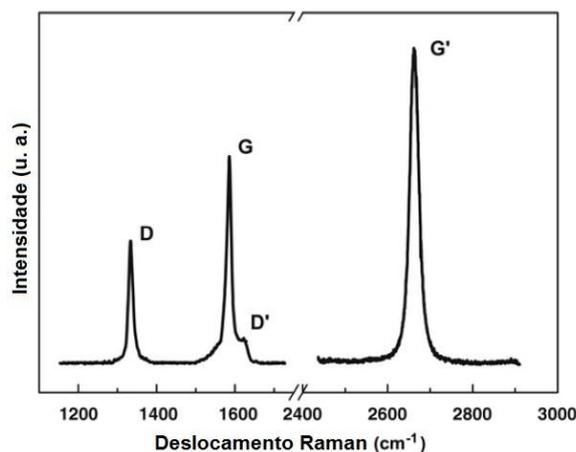
O equipamento de Raman usado na determinação da análise das amostras está representado na **Figura 23**.

Figura 23: Equipamento Raman Do Tipo Advantage 532 Do Laboratório De Materiais Do Instituto De Física Da UFMS.



O espectro Raman do grafeno, de acordo com a literatura, tem dois picos característicos, a banda G em aproximadamente 1580 cm^{-1} e banda 2D também chamada de G' em aproximadamente 2700 cm^{-1} . A estrutura cristalina do grafeno pode apresentar algumas desordens como por exemplo a presença dos grupos funcionais: hidroxilas, carbonilas, carboxilas ou epóxis, surgindo assim uma nova banda.

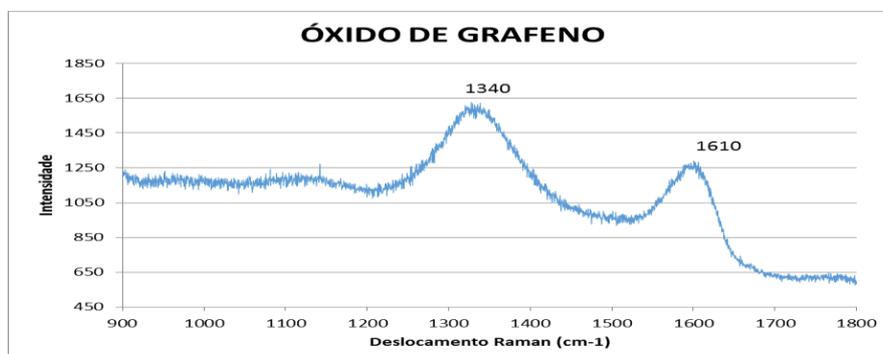
Figura 24: Espectro Raman do grafeno [60]



denominada banda D, em aproximadamente 1350 cm^{-1} , outra banda que surge em aproximadamente 1620 cm^{-1} denominada D' que também está relacionada a desordem do sistema. A banda G é resultado do modo de estiramento dos pares de carbono sp^2 , sendo esse único no espectro Raman do grafeno, de acordo com o esquema da **Figura 24** [60].

O espectro do óxido de grafeno deve apresentar as bandas G e D segundo a literatura de acordo com a **Figura 25**.

Figura 25: Espectro de Raman do óxido de grafeno presente na literatura [62]



Nas medidas de espectroscopia Raman, foi utilizado um equipamento ADVANTAGE 532 da SciAps (**Figura 23**). A amostra foi submetida a um

laser de 532 nm de comprimento de onda com potencia média por 10 segundos.

6.2. Difração de raios X

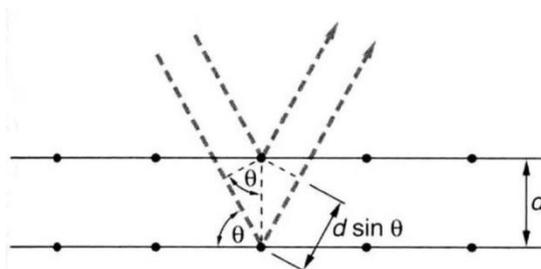
Uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos é a difratometria de raios X, podendo ser usados em diversos campos de conhecimento, principalmente na engenharia e ciências de materiais, engenharias metalúrgica, química, minas, geociências, dentre outros.

As técnica de difração de raios X, é usada em cristalografia na determinação, classificação e interpretação das estruturas cristalinas. Ao encontrar os átomos do cristal, o feixe de raios X interage elasticamente e inelasticamente com o material. A interação inelástica é conhecida como espalhamento Compton. A difração de raios X ocorre quando um feixe de raios X incide sobre um objeto e interage de forma elástica com os elétrons dos átomos daquele objeto, segundo Gonçalves 2012. De maneira simplificada, a difração de raios X por cristais pode ser interpretada como “reflexões” pelos planos da rede cristalina **Figura 26**. As ondas que refletem em planos diferentes irão interferir devido à diferença de caminho médio. Observa-se então, que para que haja uma interferência construtiva das ondas espalhadas, é necessário que seja obedecida a condição mostrada abaixo:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

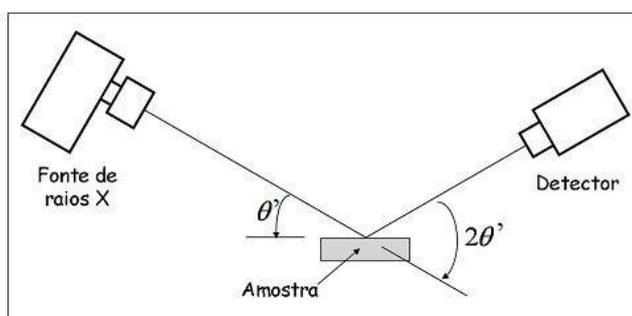
Essa equação é conhecida como a Lei de Bragg, onde d é o espaçamento interplanar no conjunto de planos, λ o comprimento de onda do feixe, θ o ângulo entre o feixe incidente e o plano cristalográfico, n ($n = 1, 2, 3, \dots$) é ordem da reflexão [83].

Figura 26: Interferência entre raios a nível planar, gerada pela diferença de caminho [83].



As medidas de difração de raios X consistem em incidir sobre a amostra um feixe de raios X, fazendo um ângulo θ com a superfície, e medir o feixe difratado que faz com a amostra o mesmo ângulo. Na prática, a fonte de raios X fica fixa. A medida é feita girando a amostra de um ângulo θ' , em relação ao feixe de raios X que sai da fonte, enquanto o detector gira de um ângulo de $2\theta'$ em relação à mesma referência **Figura 27**. Dessa forma, sempre que a amostra estiver em posições em que o ângulo θ' atende a condição de Bragg para um determinado conjunto de planos de espaçamento d haverá um aumento da contagem de fótons feita no detector, o que formará um pico de acumulações.

Figura 27 – Arranjo experimental utilizado para a difração de raios X [83].



Em alguns casos, mesmo que a condição de Bragg seja satisfeita, podem não ocorrer picos de difração. Isso acontece porque a intensidade de um feixe de raios X difratado é proporcional ao quadrado do fator de estrutura $F(h)$ de uma célula unitária, definido por:

$$F(h) = \int \rho(r) \exp[2\pi i(r \cdot h)] dr$$

Ao integrar o fator de estrutura na célula unitária, existem algumas direções onde o fator de estrutura se anula. Por essa razão, mesmo com a condição de Bragg sendo satisfeita para um dado plano do material, pode ser que a intensidade dada pelo fator de estrutura seja nula, e o pico de difração correspondente ao plano não existirá [83].

Para experimentos de difração de raios X são usados, basicamente, dois tipos de fonte:

O tubo de raios X, onde se faz incidir um feixe de elétrons sobre um alvo metálico com energia suficiente para retirar elétrons das camadas mais internas dos átomos. A radiação produzida por um tubo de raios X consiste da radiação característica, devido à reocupação das vacâncias por elétrons de camadas superiores, e um “contínuo de frequência” devido ao processo de desaceleração do feixe de elétrons incidente (“bremsstrahlung”) [83].

A **figura 28** abaixo é do equipamento usado para fazer a medida das amostras.

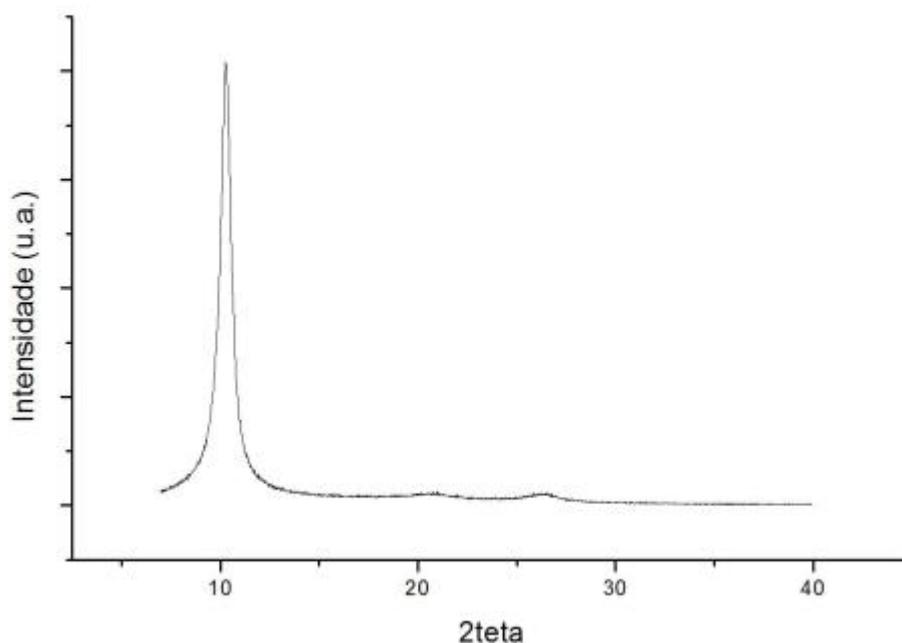
Figura 28: Equipamento de Difração de raios-x(DRX) do tipo D2 PHASER da marca BRUKER do Instituto de Química da UFMS.



No difratograma mostrado na **Figura 29**, podemos observar a presença de um único pico em $2\theta \approx 11^\circ$ que equivale a uma distância interplanar de ($d = 0,86 \text{ nm}$). Um pico de difração típico para o grafite será observado em $2\theta \approx 26^\circ$ ($d = 0,34 \text{ nm}$). Como o óxido de grafeno é proveniente de sucessivas etapas de oxidação do grafite, a ausência do pico em 26° indica, um total afastamento das camadas interplanares do material inicial (grafite) devido ao processo de oxidação conforme a literatura, ou seja, uma total

oxidação do material grafítico [62], mas nas amostras surgiram pequenos picos em aproximadamente 26° que indica a existência de uma pequena parte de grafite puro.

Figura 29: Difratograma de raios-X do óxido de grafeno presente na literatura [62]



Em nosso trabalho o óxido de grafeno foi caracterizado por difração de raios-x (DRX), usando um equipamento D2 PHASER da marca BRUKER. As análises foram realizadas com 2θ variando de 8° a 60° com passo de 0,50 e tempo de 15s com rotação de 15 rpm, empregando radiação $\text{CuK}\alpha$.

6.3. Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia de infravermelho estuda a vibração dos átomos da molécula presentes em uma determinada matéria quando esta recebem uma radiação. Geralmente, as transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de micro-ondas [84, 85 e 86].

A molécula deve possuir características bem específicas para que apresente absorção no infravermelho, tais como: que haja variação no seu

momento dipolar como consequência do seu movimento vibracional ou rotacional quer seja um estiramento ou uma deformação angular.

O método de espectroscopia infravermelho mais usada é a espectroscopia de FTIR (*Fourier Transform InfraRed*), tendo como vantagens a sua elevada sensibilidade, elevada resolução e rapidez de registro, apresentando como desvantagens a complexidade dos instrumentos e seu elevado custo. Este método consiste na interferência da radiação entre dois feixes produzindo um interferograma, que é registro do sinal produzido pela combinação das múltiplas frequências possíveis de obter com a transformada de Fourier [84, 85 e 86]. A conversão do interferograma para espectro é conseguida pelo tratamento matemático com transformadas de Fourier, o esquema desta técnica está representado na **Figura 30**

Figura 30 - Esquema do processo de análise de uma amostra [84, 85 e 86]



O processo instrumental é normalmente composto pelas seguintes etapas:

1. A fonte: a energia infravermelha é emitida por uma fonte de corpo negro. Este feixe passa através de uma abertura que controla a quantidade de energia presente na amostra (e, conseqüentemente, no detector).

2. O interferômetro: o feixe entra no interferômetro onde é feita a “codificação espectral”, e o sinal resultante do interferograma sai do interferômetro.

3. A amostra: O feixe entra no compartimento da amostra que é atravessada pelo feixe ou o reflecte, dependendo do tipo de análise a ser

feita. É aqui que frequências específicas de energia, características de cada amostra, são absorvidas.

4. O detector: O feixe passa finalmente para o detector para uma medição final. Os detectores utilizados são apropriados para medir o sinal especial do interferograma.

5 O computador: o sinal medido é digitalizado e enviado para o computador onde a transformada de *Fourier* é feita.

6 O espectro infravermelho final é então apresentado ao utilizador para interpretação e posterior manipulação.

Os espectros de infravermelho são comumente representados como o inverso do comprimento de onda, expresso em cm^{-1} .

Os espectros de infravermelho das amostras foram obtido do aparelho representada na **Figura 31**.

Figura 31: Aparelho de Infravermelho do tipo TT/IR-FTIR-PerkinElmer modelo frontier do laboratório LP 6 do Instituto de Química da UFMS.

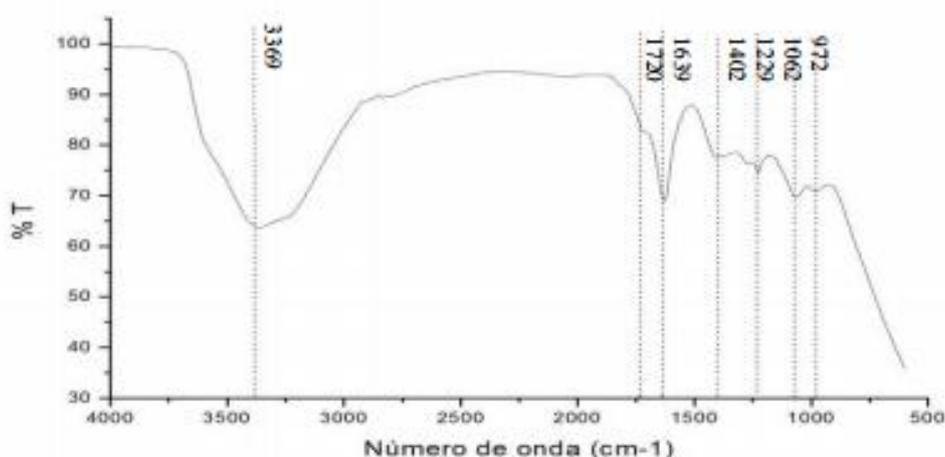


O espectro de infravermelho para o óxido de grafeno apresentado na **Figura 32**, apresenta bandas características de diversos grupos funcionais que estão descritas na **tabela 3** abaixo [62].

Tabela 3: Ligações ou grupos funcionais com as suas bandas características [62]

LIGAÇÃO OU GRUPO FUNCIONAL	BANDAS CARACTERÍSTICAS
-OH presente na água que está entre as folhas de óxido de grafeno	Vibração larga em aproximadamente 3500 cm^{-1} .
C=O nas bordas da folha do óxido	Vibração em aproximadamente 1700 cm^{-1} .
C=C de aromáticos	Vibração em aproximadamente 1600 cm^{-1} .
-OH na superfície das folhas	Vibração em aproximadamente 1400 cm^{-1} .
C-O de grupos epóxido	Vibração em aproximadamente 1200 cm^{-1} .
C-O de alcóxidos	Vibração em aproximadamente 1000 cm^{-1} .
C=C da estrutura do grafeno	Vibração em aproximadamente 1000 cm^{-1} .

Figura 32: Espectro de infravermelho do óxido de grafeno [62]



Os valores espectrais na região do infravermelho foram obtidos no espectrômetro TT/IR-FTIR-PerkinElmer modelo frontier, na janela espectral de 400 até 4000 cm^{-1} , utilizando a amostra diluída em Pastilha de KBr.

6.4. Análise Termogravimétrica

A análise térmica é uma técnica termogravimétrica que relaciona a variação de massa da amostra em função da temperatura e / ou tempo, enquanto é submetido a uma programação controlada. Esta técnica possibilita conhecer a faixa de temperatura em que a amostra adquire uma composição

química fixa, o andamento das reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição etc.

O equipamento usado na análise termogravimétrica é constituído pela termobalança basicamente, sendo que ela permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura. A termobalança é constituída principalmente por: balança registradora, forno, suporte de amostra, sensor de temperatura, programador de temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno.

A taxa de aquecimento do forno pode variar de $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $100\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ conforme o fabricante, já a temperatura final dependendo do forno pode chegar a, $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ e sua sensibilidade da balança é da ordem de $0,1\text{ }\mu\text{g}$ sendo que a capacidade máxima é de 1 g .

Principais fatores que podem afetar as medidas de TG/DTG:

a) Fatores instrumentais: razão de aquecimento do forno, velocidade de registro(papel), atmosfera do forno, geometria do suporte de amostra, sensibilidade da balança e composição do suporte da amostra.

b) Fatores da amostra: quantidade de amostra, solubilidade dos gases envolvidos, tamanho das partículas e calor de reação, empacotamento da amostra, natureza da amostra e condutividade térmica.

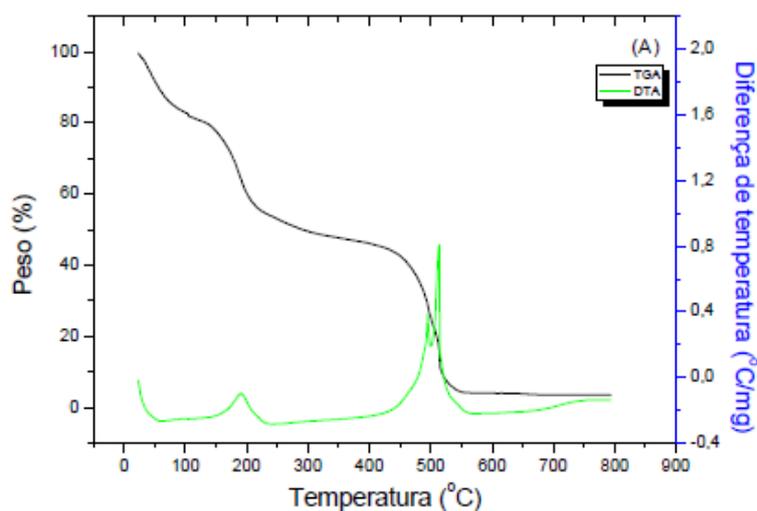
A análise termogravimétrica das amostras foram realizadas no equipamento que está representa pela **Figura 33**.

Figura 33: Aparelho termogravimétrico da marca PerkinElmer STA 6000 do laboratório de Química do Instituto Federal de Matogrosso do Sul IFMS.



As curvas termogravimétricas do óxido de grafeno, segunda a literatura devem mostram a presença de três regiões de perda de massa em diferentes temperaturas. A primeira, da temperatura ambiente até aproximadamente 100 °C, é associada à remoção de água adsorvida no material; a segunda acima de 200 °C está relacionada à remoção dos grupamentos oxigenados (hidroxilas, carboxilas e epoxilas) presentes nessas amostras, e a terceira em aproximadamente 500 °C atribuída a combustão do esqueleto carbônico [63], a **Figura 34** retrata a curva termogravimétrica de óxido de grafeno em atmosfera de ar sintético [63].

Figura 34: Curva termogravimétrica(TG) e DTG do óxido de grafeno em atmosfera de ar sintético presente na literatura [63]



Na análise termogravimétrica (TG/DTG), foi realizada em um equipamento da Perkin Elmer STA 6000. As análises foram realizadas em uma faixa de 30 °C – 800 °C com uma variação de temperatura de 10 °C e em atmosfera de ar sintético.

7.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão detalhados os resultados dos experimentos e das caracterizações das amostras, bem como comparações dos resultados com os existentes na literatura.

Neste trabalho foram realizadas 4 sínteses: 001, 002, 003 e 004 partiu-se respectivamente de 0,1 g, 0,1 g, 0,5 g e 0,3 g de grafite e após a expansão e microclivagem do mesmo, as massas de óxido de grafeno obtidas foram respectivamente de 0,050 g, 0,065 g, 0,630 e 0,400 g. As amostras 001 e 002 apresentaram baixo rendimento, pois na etapa de purificação das amostras foram realizadas filtrações a vácuo, perdendo assim boa parte do óxido de grafeno no filtro, já as amostras 003 e 004 a purificação foi realizada em uma centrifuga, além disso uma parte do óxido de grafeno pode ter ficado na água que foi usada para purificar a amostra.

Segundo a literatura não existe uma estrutura única bem definida para o óxido de grafeno pois sua estrutura depende da qualidade do grafite e do grau de oxidação. O uso de pequena quantidade de ácido nítrico, ácido sulfúrico e do oxidante permanganato de potássio torna a reação interessante do ponto de vista da química verde e também a purificação do material, pois não é necessário usar outra substância para neutralizar a amostra obtida, além de cerca de 2 litros de água deionizada em cada etapa da síntese.

Outro fator importante nessa síntese foi a utilização do micro-ondas, com a finalidade de aumentar a velocidade da reação e com isso diminuir o tempo total da reação que foi de 12 horas, todos esses fatores juntos contribuíram para a otimização da síntese das amostras como podemos observar na **Tabela 4**, que mostra uma comparação entre os três métodos tradicionais, o método de Hummer modificado que foi usado como padrão [78] e o nosso método que também é um método de Hummer modificado.

Tabela 4: Tabela que compara os métodos mais conhecidos de síntese química de óxido de grafeno com o nosso método.

MÉTODOS	Brodie	Staudenmaier	Hummer	Viana, Marcelo M. et al	NOSSO
REAGENTES ÁCIDO QUANTIDADE	ácido nítrico fumegante	ácido sulfúrico (95-97%) e ácido nítrico (65%)	ácido sulfúrico concentrado	ácido nítrico 70%, ácido sulfúrico concentrado e HCl 10%(m/v)	ácido nítrico 65% e de ácido sulfúrico concentrado
OUTROS REAGENTES QUANTIDADE	Grafite e $KClO_3$.	Grafite e $KClO_3$	Grafite, $NaNO_3$, $KMnO_4$ e água quente tratada com 3% de peróxido de hidrogênio.	Grafite, $KMnO_4$ e H_2O_2 30%.	Grafite, $KMnO_4$ e H_2O_2 30%.
TEMPO TOTAL DA REAÇÃO	4 dias	2 dia	4 dias	24 horas	12 horas
PARTICULARIDADE	Reações de oxidação consecutivas	Uma única etapa	Mais seguro que os anteriores.	Micro-ondas	Micro-ondas

7.1.Raman

O espectro Raman é uma ótima referência para compostos carbonosos tal como o óxido de grafeno, analisando o espectro Raman para as amostras 001, 002, 003 e 004 presentes nas **Figuras 35, 36, 37 e 38** foi observado banda em aproximadamente 1300 cm^{-1} chamada de banda D, correspondente

as desordens na estrutura cristalina do grafeno, devido a inserção de grupos funcionais tais como: álcool, epóxi, carbonila ou carboxilas. Outro pico foi observado em aproximadamente 1600 cm^{-1} , chamado de banda G, que é característico de todos materiais carbonosos com hibridação sp^2 .

Comparando o espectro Raman de todas as amostras que foram analisadas neste trabalho com materiais gráfiticos já analisados na literatura na **Figura 39** [68], foi possível notar uma maior intensidade para a banda D na amostra 001, indicativo que ocorreu uma maior oxidação do grafite, já nas amostras 002, 003 e 004 a banda de D apresenta uma menor intensidade, fato que revela uma menor oxidação do grafite ou então uma redução parcial do óxido de grafeno presente em cada uma dessas amostras.

A **Figura 40** apresenta os espectros Raman para duas amostra de óxido de grafeno, uma produzida via micro-ondas e pouco oxidada indicada em vermelho e a outra amostra obtida pelo método de Hummer modificado indicada em preto [66], observamos que as relações entre as bandas D e G são semelhantes. Por outro lado os espectros Raman das amostras 002, 003 e 004 apresentam as bandas D e G com maior semelhança para a amostra produzida em micro-ondas e pouco oxidado.

O espectro de uma amostra de óxido de grafeno presente na **Figura 41** produzido pelo método de Hummer modificado [62], foi comparado com os espectros Raman das amostras sintetizadas neste trabalho, notamos muitas semelhanças para as bandas D e G em todos os espectros.

Figura 35: Espectro de espalhamento Raman para a amostra 001.

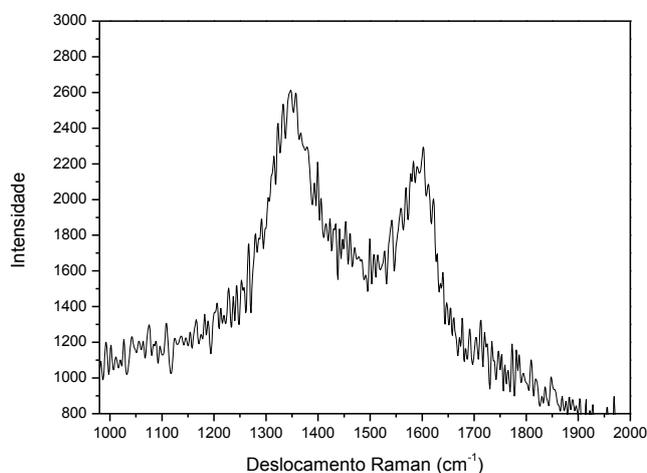


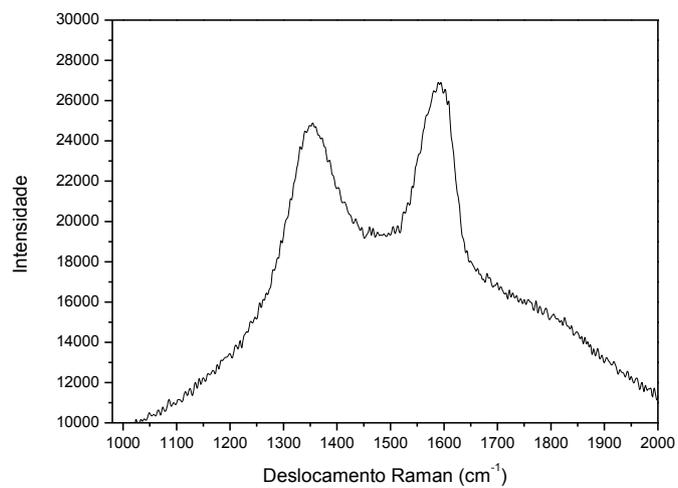
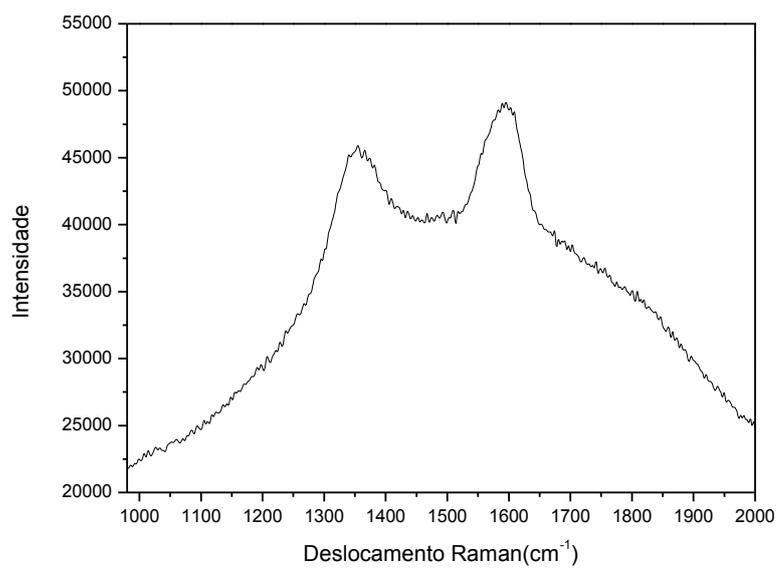
Figura 36: Espectro de espalhamento Raman para a amostra 002.**Figura 37: Espectro de espalhamento Raman para a amostra 003.**

Figura 38: Espectro de espalhamento Raman para a amostra 004.

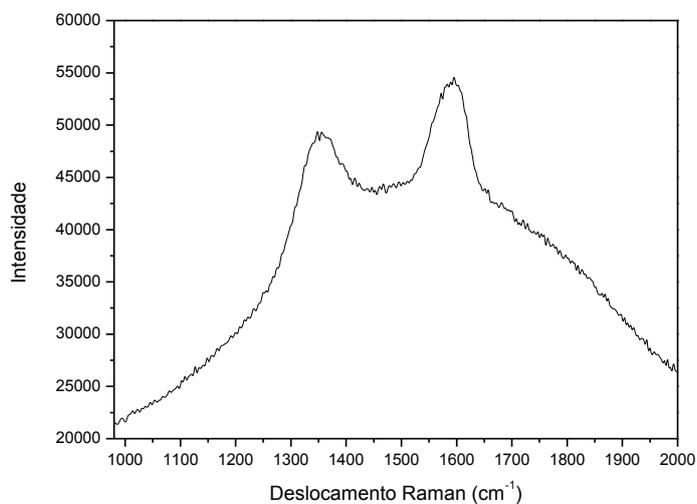


Figura 39: Comparação dos espectros Raman das estruturas gráficas sp² [68]

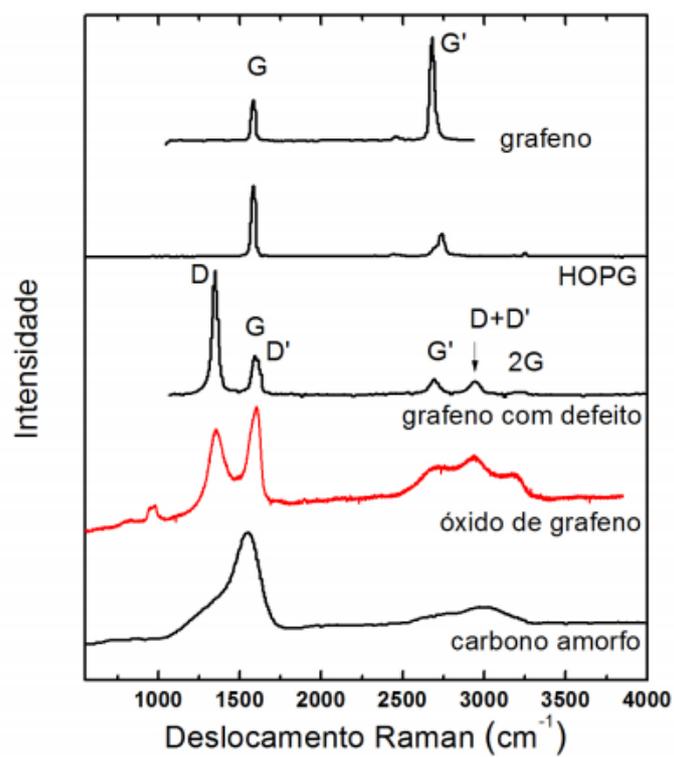


Figura 40: Espectro de duas amostras de óxido de grafeno sendo uma produzida em micro-ondas e pouco oxidado em vermelho, a outra amostra obtida pelo método de Hummer modificado em preto [66]

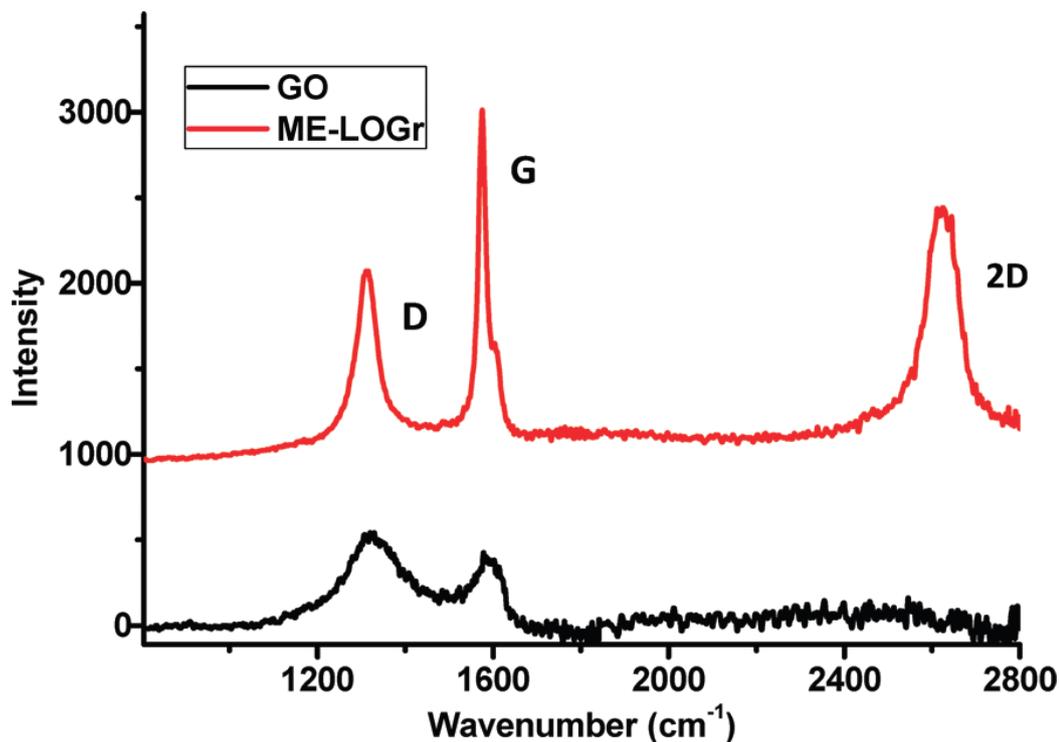
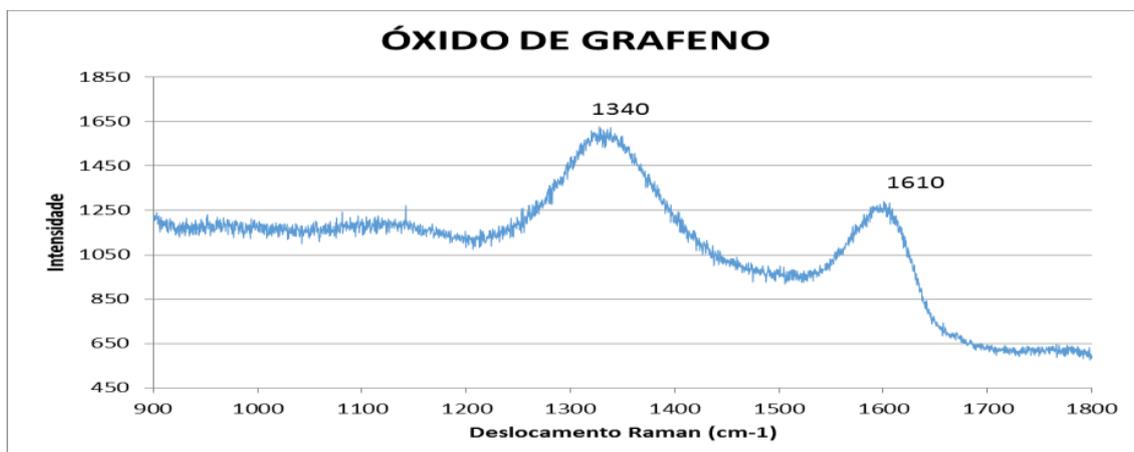


Figura 41: Espectro de Raman do óxido de grafeno [62].



Todos esses fatos corroboram que ocorreu produção do óxido de grafeno na síntese proposta, indicando ainda que a amostra 001 se encontra mais oxidada.

7.2. Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho foram feitos para as amostras 002, 003 e 004 e estão presente na **Figura 42, 43 e 44**. As quais mostram a presença de uma banda larga em aproximadamente 3400 cm^{-1} que

caracteriza a vibração na ligação da hidroxila (-OH) provocada pela presença do grupo álcool ou da água presente entre as camadas do óxido de grafeno. Uma banda centrada em aproximadamente 1700 cm^{-1} caracteriza a vibração de estiramento das ligações C=O que pode representar os grupos carbonilas ou carboxila. Uma banda em aproximadamente 1600 cm^{-1} que caracteriza o alongamento da insaturação C=C do anel aromático. Uma banda em aproximadamente 1400 cm^{-1} caracteriza a hidroxila (-OH) na superfície da estrutura do óxido de grafeno. Uma banda em aproximadamente em 1200 cm^{-1} caracteriza C-O do grupo epóxi. Uma banda um pouco acima de 1000 cm^{-1} caracteriza C-O do grupo álcool e uma banda logo abaixo de 1000 cm^{-1} que caracteriza uma ligação do tipo C=C da estrutura do grafeno, segundo a literatura [62] essas bandas são indicativos que ocorreu a oxidação do grafite com a devida introdução dos grupos funcionais no óxido de grafeno.

Ao comparar os espectros de transmitância na região do infravermelho das amostras produzidas neste trabalho com o espectro infravermelho de uma amostra de óxido de grafeno presente na **Figura 45** sintetizada pelo método de Hummer modificado [61], observa-se várias semelhanças entre todos os espectros, evidenciando que o óxido de grafeno foi sintetizado nesta dissertação.

Os espectros de infravermelho das amostras 002, 003 e 004 apresentam as seguintes legendas, para identificar as vibrações que se encontram no óxido de grafeno: A. Vibração larga em aproximadamente 3500 cm^{-1} para estiramento do -OH presente na água que está entre as folhas de óxido de grafeno. B. Vibração em aproximadamente 1700 cm^{-1} para C=O nas bordas da folha do óxido. C. Vibração em aproximadamente 1600 cm^{-1} para C=C de aromáticos. D. Vibração em aproximadamente 1400 cm^{-1} para -OH na superfície das folhas. E. Vibração em aproximadamente 1200 cm^{-1} para C-O-C de grupos epóxido. F. Vibração em aproximadamente 1000 cm^{-1} para C-OH de alcóxidos. G. Vibração em aproximadamente 1000 cm^{-1} para C=C da estrutura do grafeno.

Figura 42:Infravermelho amostra 002

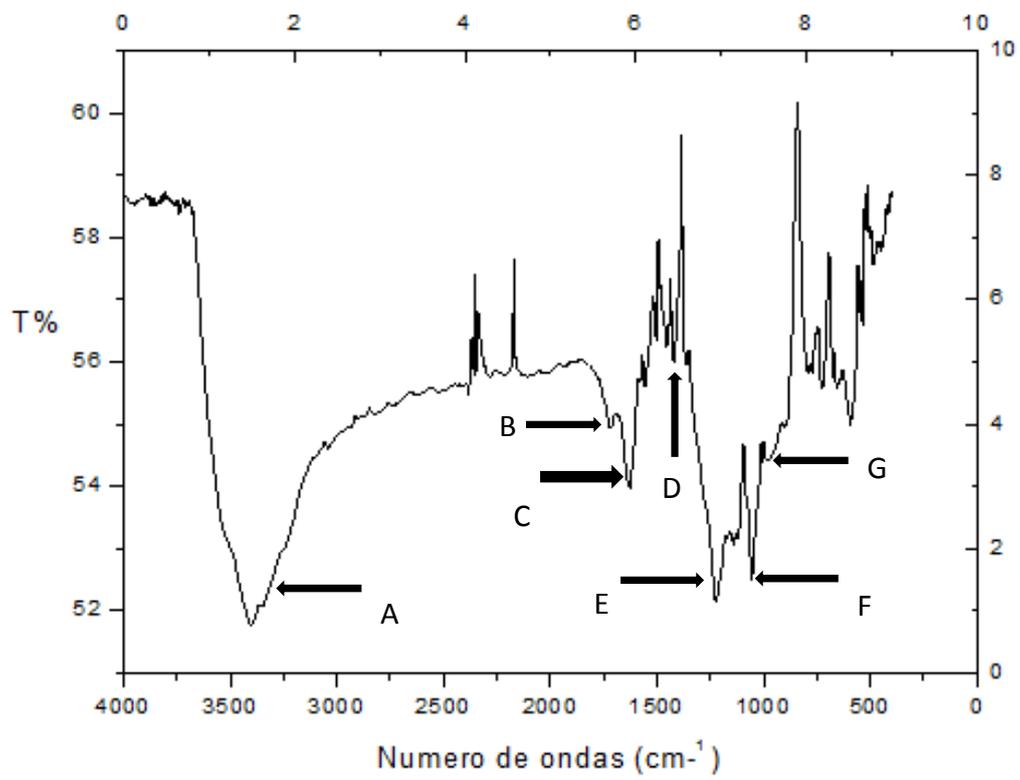


Figura 43:Infravermelho amostra 003:

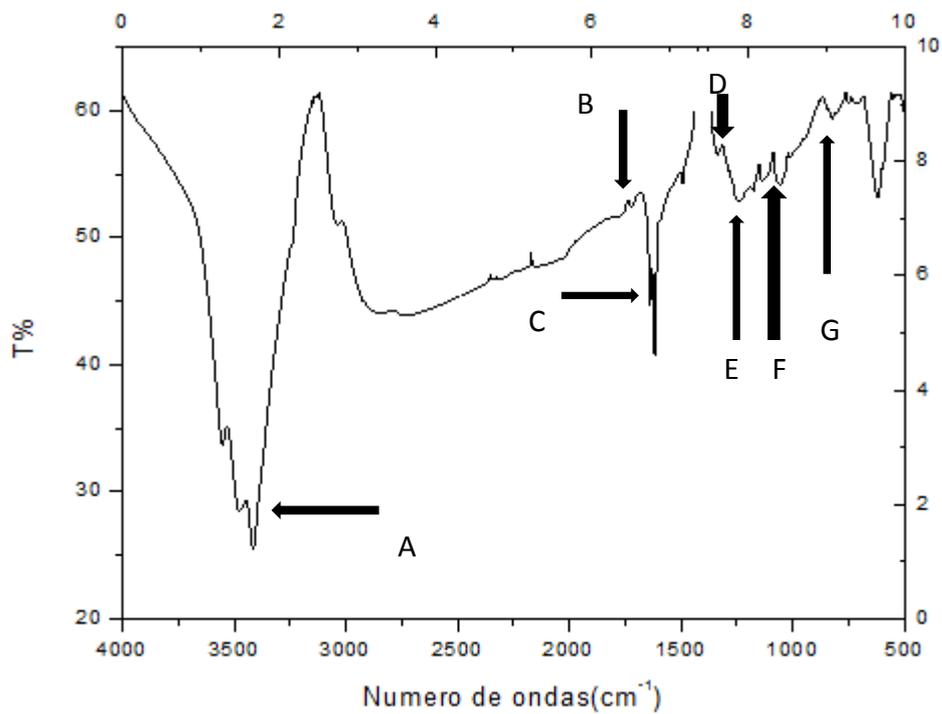


Figura 44: Infravermelho amostra 004

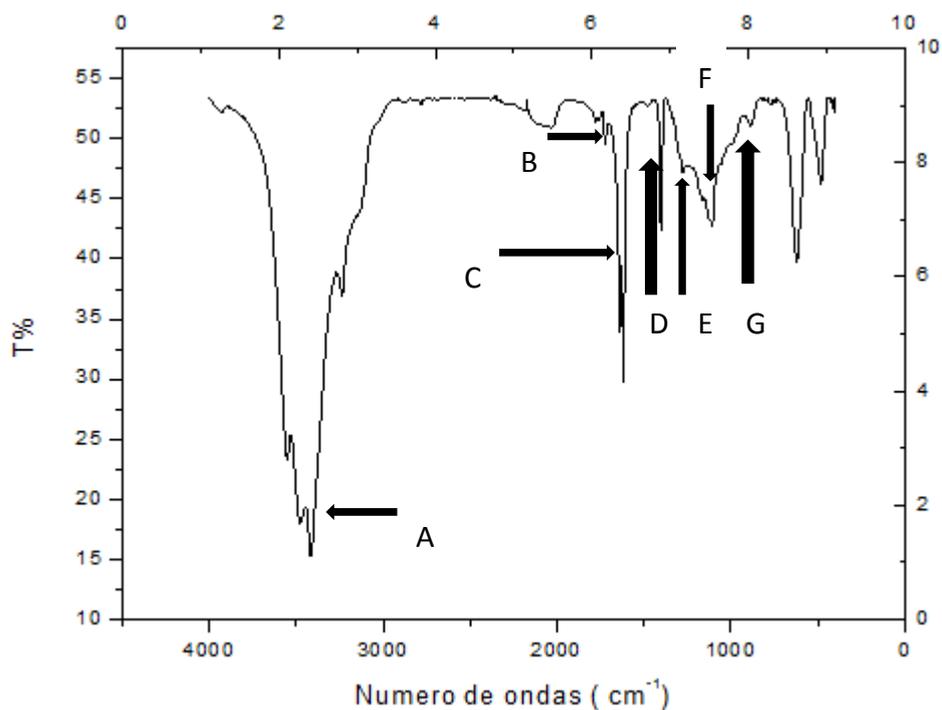
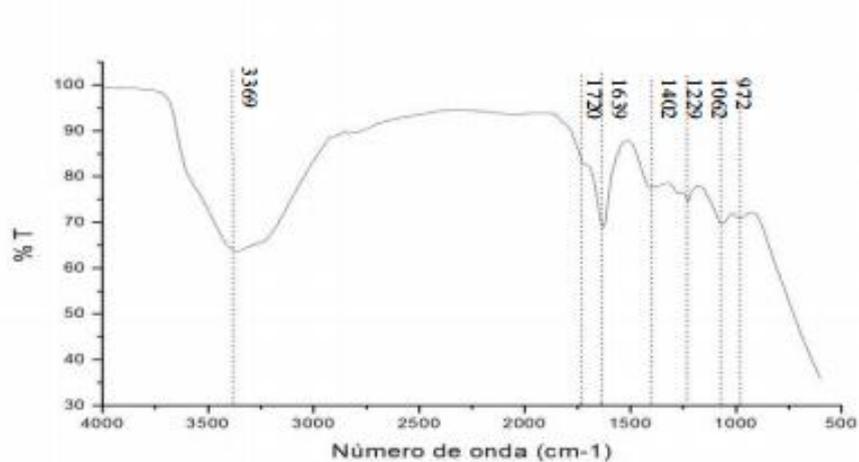


Figura 45: Espectro de infravermelho do óxido de grafeno [62]



Todos esses fatos corroboram que ocorreu a produção do óxido de grafeno na síntese proposta.

7.3. Termogravimetria

Analisando a curva termogravimétrica das amostras 002, 003 e 004 apresentadas nas **Figuras 46, 47 e 48** nota-se a presença de três patamares que são característicos do óxido de grafeno, sendo que o primeiro patamar que vai da temperatura ambiente até aproximadamente 150 °C, representa a perda de cerca de 10% da amostra, devido principalmente a secagem do material, de acordo com a literatura a estrutura do óxido de grafeno pode acumular água

entre as suas camadas [63], sabe-se ainda que por volta de 60 °C o óxido de grafeno já começa a sua degradação com perda de alguns grupos funcionais[61] .O segundo patamar que vai da faixa de 200 °C até 350 °C, nessa etapa intensificou a decomposição do óxido de grafeno, onde notou a perda de cerca de 40 % da amostra que corresponde basicamente eliminação dos grupos funcionais do óxido de grafeno, já e o terceiro patamar que ocorre acima de 500 °C com a perda de massa chegando quase a extinção de resíduos até o fim do experimento, nessa etapa ocorre a carbonização da amostra [61]. Foi feito também a análise termogravimétrica do carbono puro representado na **Figura 49** e uma comparação entre todas as curvas termogravimétrica aqui representada na **Figura 50** para posterior comparações.

As amostras foram queimadas em um ambiente de ar sintético, comparando as análises termogravimétricas das amostras com uma análise de uma amostra de óxido de grafeno presente na **Figura 51** obtida pelo método de Hummer modificado, também em ambiente de ar sintético [63], foi possível perceber os mesmos três patamares.

Comparando a análise termogravimétrica de duas amostra de óxido de grafeno sendo que uma indicada em vermelho para óxido de grafeno produzido em micro-ondas e pouco oxigenada, e outra indicada em azul para óxido de grafeno produzida pelo método de Hummer [66] modificado conforme a **Figura 52**, com a análise termogravimétrica das amostras sintetizadas neste trabalho nota-se uma maior coincidência entre as curvas termogravimétrica da amostra produzida pelo método de Hammer modificado.

Em uma outra análise termogravimétrica indicada na **Figura 53** contendo 5 amostra de óxido de grafeno e uma de carbono puro, observa-se que a amostra que apresenta a maior temperatura para queima do óxido de grafeno foi produzida em micro-ondas e com elevada oxidação [65], após a comparação entre a curva termogravimétrica das amostras 002, 003 e 004 com as curvas termogravimétricas das cinco amostra de óxido de grafeno, verificamos muita semelhança entre as curvas termogravimétricas das amostras produzidas nesse trabalho com as curvas termogravimétricas das amostras produzidas em micro-ondas e bastante oxidada.

Figura 46: TG da amostra 002

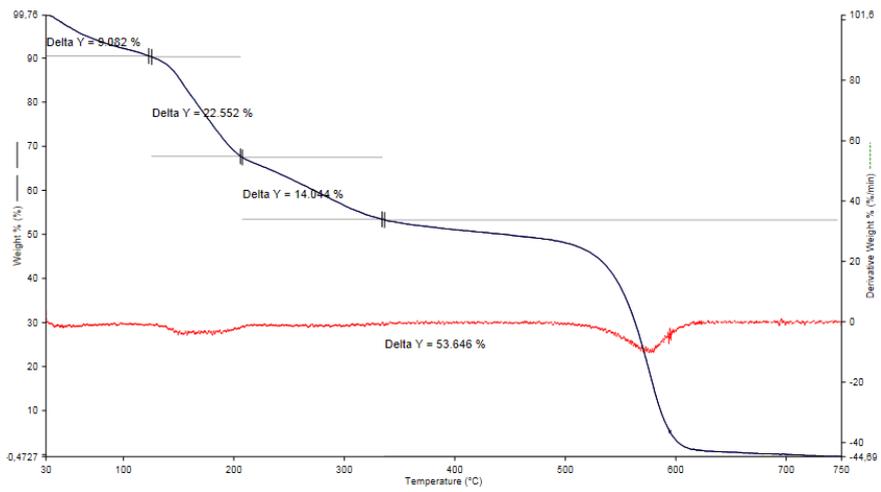


Figura 47: TG da amostra 003

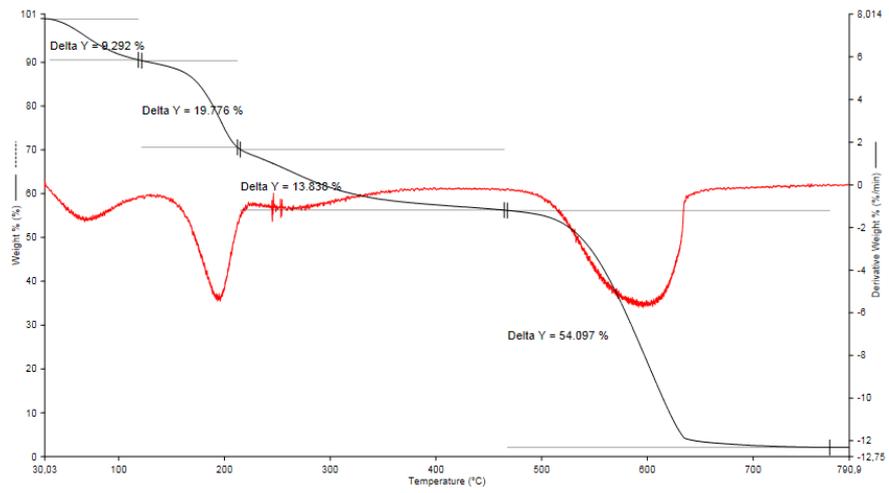


Figura 48: TG da amostra 004

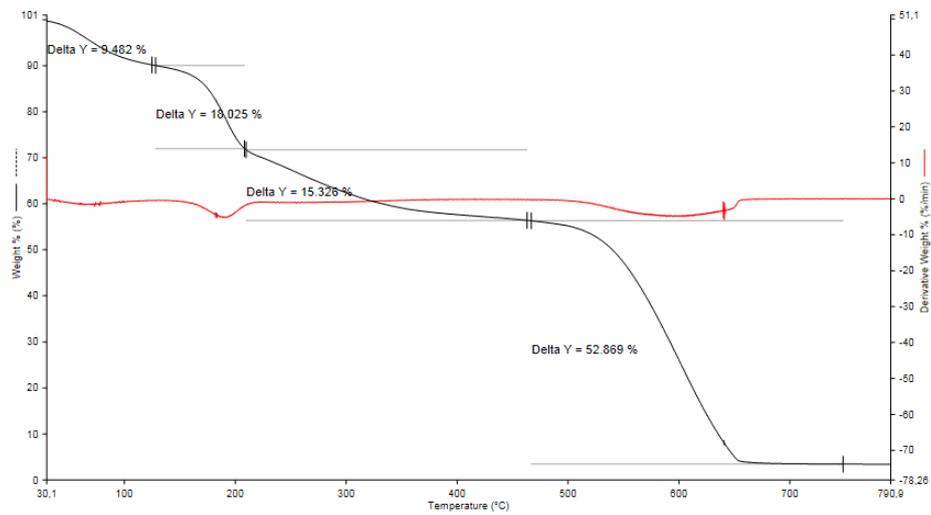


Figura 418: TG grafite puro

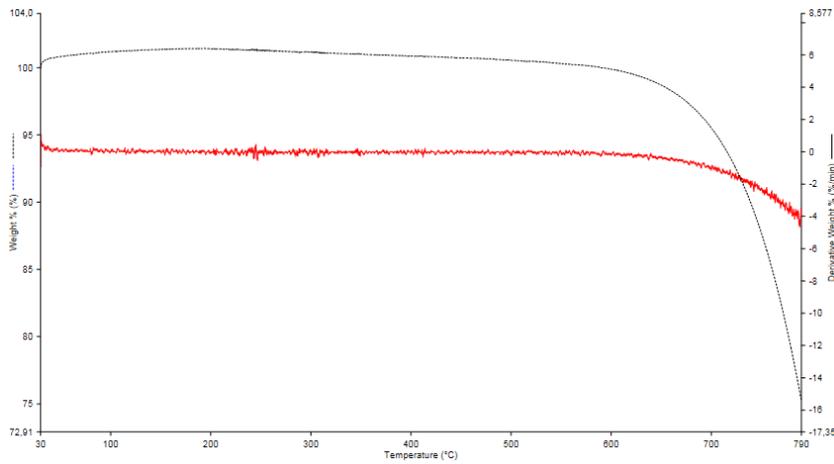


Figura 50: Sobreposição 002, 003, 004 e GRAFITE :Laranja = grafite, Rosa = 004, Roxa = 003 e Azul = 002

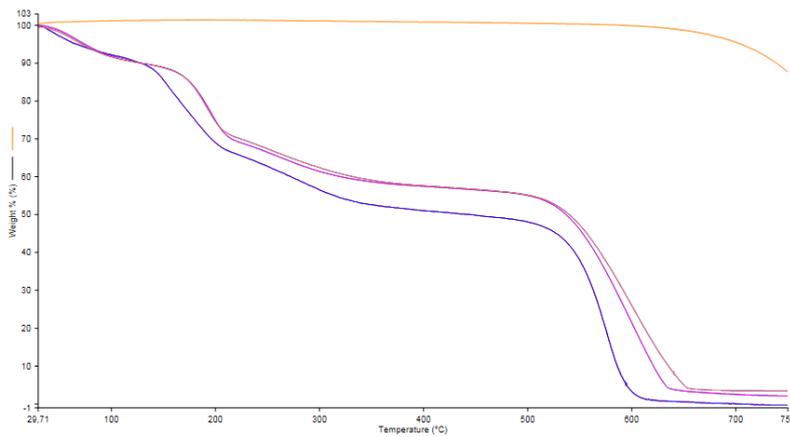


Figura 51: Curva termogravimétrica(TG) e DTG do óxido de grafeno em atmosfera de ar sintético [63]

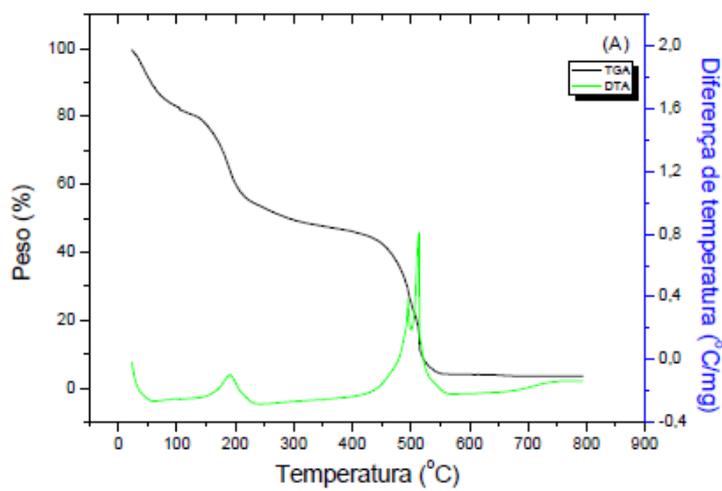


Figura 52: Curva termogravimétrica de duas amostra de óxido de grafeno sendo que uma em vermelho para óxido de grafeno produzido em micro-ondas com a duração de 30 segundos e pouco oxigenada, e outra em azul para óxido de grafeno produzida pelo método de Hummer [66].

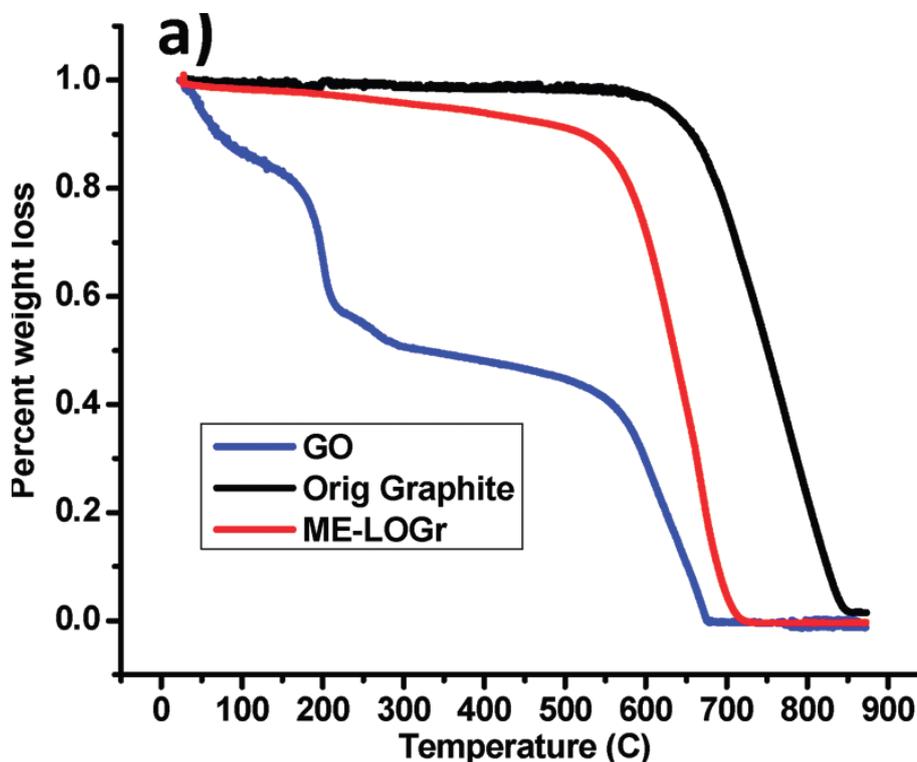
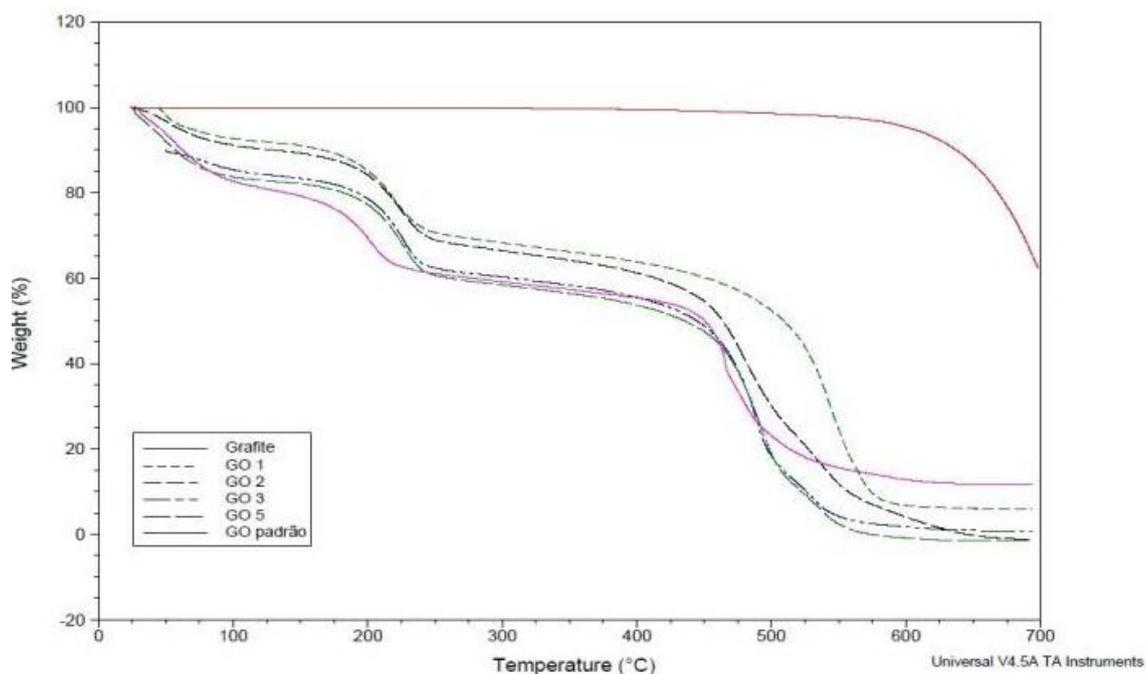


Figura 53: Curva termogravimétrica contendo 5 amostra de óxido de grafeno, sendo que a amostra que apresenta a maior temperatura para queima do óxido de grafeno foi produzida em micro-ondas com duração de 30 segundos e com maior oxidação [65]



Todos esses fatos corroboram que ocorreu a produção do óxido de grafeno na síntese proposta.

7.5.Raios-x

Analisando o espectro de difração de raios X do óxido de grafeno para amostras produzidas neste trabalho, nota-se a presença de um pico para todos os espectros em aproximadamente 11° , devido a presença dos grupos funcionais hidroxilas, epóxidos, carbonilas e carboxilas que são características do óxido do grafeno e a presença de um pequeno pico em aproximadamente 26° que corresponde ao grafite puro, ou seja, grafite não oxidado, comparando os difratogramas das amostras 002, 003 e 004 presentes nas **Figura 54, 55 e 56** com uma amostra de óxido de grafeno produzida pelo método de Hammer modificado [62] observado na **Figura 57**, verificamos uma pequena diferenças entre os difratogramas, a presença dos pequenos picos em aproximadamente em 26° nas amostras 002, 003 e 004, indica a presença residuo de grafite puro nas amostras, comparando os dados presentes na literatura com os difratogramas das amostras produzidas neste trabalho, a obtenção do óxido de grafeno por esta síntese via micro-ondas.

Figura 54: Difratograma da amostra 002

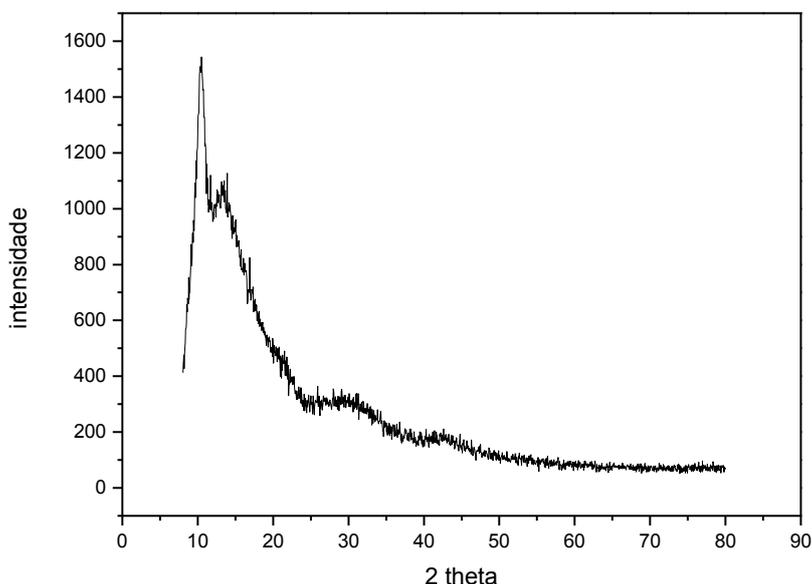


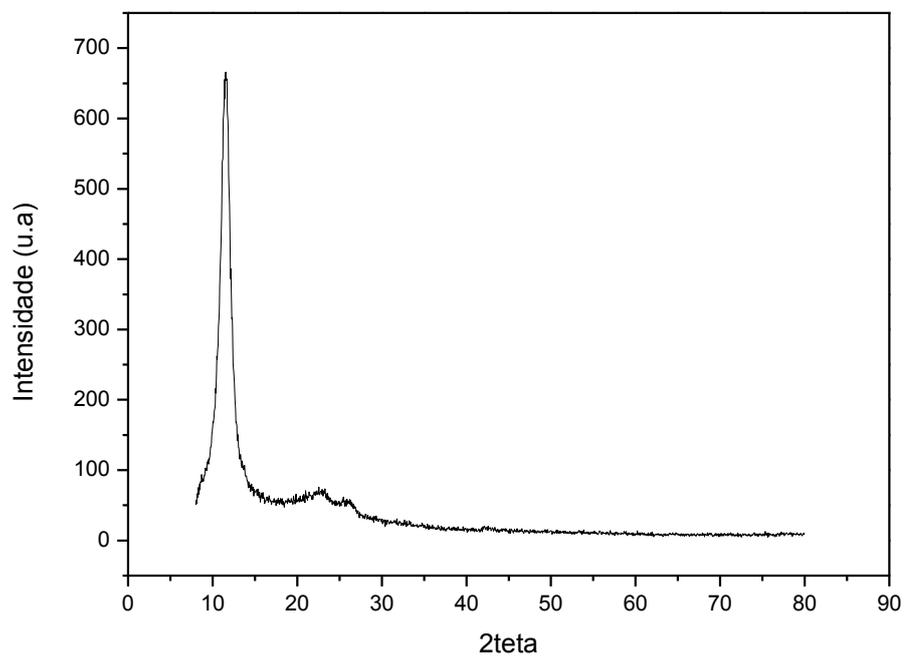
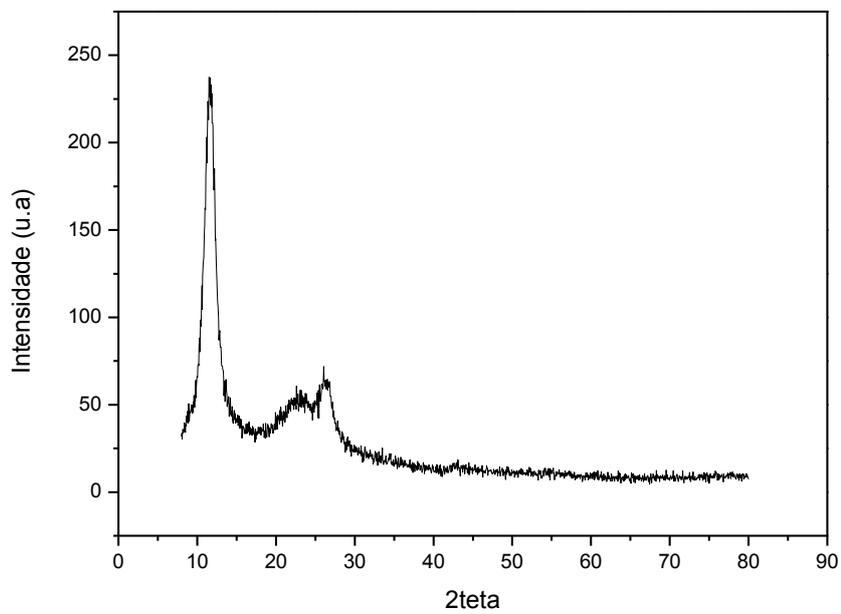
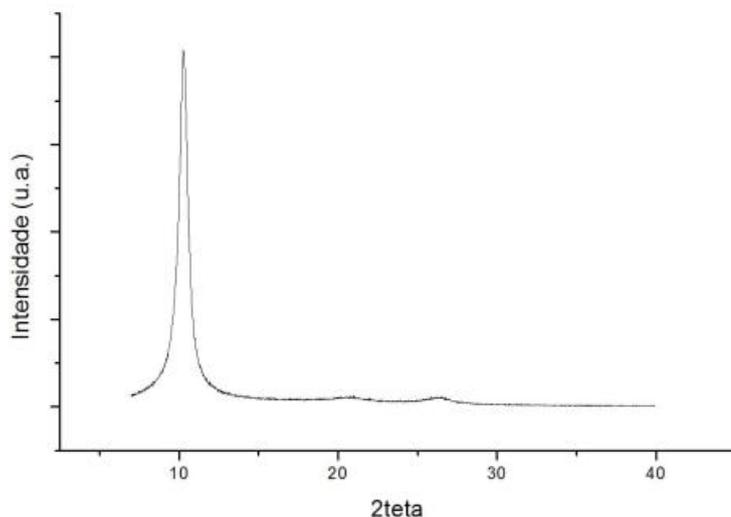
Figura 55: Difratoograma da amostra 003**Figura 56: Difratoograma da amostra 004**

Figura 57: Difratoograma do óxido de grafeno [62]

Todos esses fatos corroboram que ocorreu a produção do óxido de grafeno na síntese proposta.

Foram realizadas 4 sínteses das amostras, para as amostras 001 e 002 a quantidade de partida de grafite puro foi a mesma, ou seja, 0,1 g, para as amostras 003 e 004 as quantidades de partidas foram respectivamente 0,5g e 0,3g. O uso do micro-ondas tornou a síntese mais rápida, pois o mesmo agita as moléculas de água e gás carbônico produzidas na sínteses que se encontram entre as camadas de grafite expandindo as mesmas e com isso facilitando a oxidação do grafite.

As caracterizações das amostras nos revelam que a amostra 001 era de óxido de grafeno, fato esse observado principalmente pelo espectro de espalhamento de Raman que apresenta uma banda D mais intensa que a banda G, já as amostras 002, 003 e 004 são de óxido de grafeno reduzido, pois os espectros de espalhamento Raman apresentam a banda D com menor intensidade que a banda G. As demais caracterizações: os espectros de absorção no infravermelho, as curvas termogravimétrica e os espectros de difração de raios X apresentam informações que mostram que o grafite foi realmente oxidado, o quanto as amostras 002, 003 e 004 se encontram reduzidas não foi determinada, para isso seria necessária a realização de outras caracterizações que, podem ser realizadas no futuro.

8.CONCLUSÕES

Diante do exposto, o presente trabalho descreve uma rota de síntese para o óxido de grafeno, assim, podemos concluir que a amostra 001, 002, 003 e 004 sintetizadas pelo método de Hummer modificado e com o uso de um micro-ondas doméstico apresentou propriedades similares as descritas na literatura, sendo que a amostra 001 encontra-se mais oxidada que as amostras 002, 003 e 004.

A análise de espectroscopia Raman nos mostra a existência de um material com grande quantidade de defeitos na estrutura, oriundo da oxidação do grafite, fato observado pela intensidade da banda D. O espectro infravermelho indicou a presença dos grupos funcionais: álcool, epóxido, carbonila ou carboxila que são esperados para esse tipo de material. A análise termogravimétrica revelou a existência de três patamares que representa a perda de água, grupos funcionais e do carbono restante, respectivamente. A análise de difração de raios-x mostra uma grande oxidação do material, uma vez apresenta um pico em aproximadamente 10° correspondente a uma separação interplanar de 0,86 nm (calculado usando a Lei de Bragg) e um pequeno pico em aproximadamente 26° , característico do carbono puro.

Nesse sentido, a rota da síntese se mostrou bastante promissora e muito interessante no que se refere à química verde por meio da diminuição da quantidade de ácidos, e , em relação ao tempo total da reação, o uso do micro-ondas contribuiu muito para a diminuição do mesmo, e quanto a purificação da amostra usou-se apenas água deionizada, que é um fator bastante importante.

Portanto, ressalta-se que aperfeiçoamento da técnica, o modelo de análise dos resultados, a purificação da amostra e a forma de obter o rendimento da amostra podem levar a uma produção em larga quantidade do óxido de grafeno, tornando-se de interesse industrial.

9.REFERENCIAS

- 1 KROTO, H. W. et al. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, v. 318, n. 6042, p. 162–163, 1985. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1038/318162a0>>.
- 2 IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, n. 6348, p. 56–58, nov. 1991. ISSN 0028-0836. Disponível em:<<http://www.nature.com/doi/10.1038/354056a0>>.
- 3 HEER, W. A. de; TELAIN, A. C.; UGARTE, D. A carbon nanotube field-emission electron source. *Science*, v. 270, n. 5239, p. 1179–1180, nov. 1995. ISSN 0036-8075. Disponível em:
<<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.270.5239.1179>>.
- 4 SAITO, Y. et al. Field emission from carbon nanotubes and its application to cathode ray tube lighting elements. *Applied Surface Science*, v. 146, n. 1-4, p. 305–311, 1999. 2nd International Vacuum Electron Sources Conference 1998 (IVESC 98) JUL 07-10, 1998 TSUKUBA, JAPAN. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433299000598>>.
- 5 MAUGER, M. et al. Freestanding vertically aligned arrays of individual carbon nanotubes on metallic substrates for field emission cathodes. *Applied Physics Letters*, v. 85, n. 2, p. 305, 2004. ISSN 00036951. Disponível em:<<http://link.aip.org/link/APPLAB/v85/i2/p305/s1&Agg=doi>>.
- 6 WONG, E. W.; SHEEHAN, P. E.; LIEBER, C. M. Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, v. 277, n. 5334, p. 1971–1975, 1997. Times Cited: 1914. Disponível em:<<http://www.sciencemag.org/content/277/5334/1971>>.
- 7 TREACY, M. M. J.; EBBESEN, T. W.; GIBSON, J. M. Exceptionally high young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, v. 381, n. 6584, p. 678–680, 1996. Times Cited: 1982. Disponível em:<<http://www.nature.com/nature/journal/v381/n6584/abs/381678a0.html>>.
- 8 USING, K. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science (New York, N.Y.)*, v. 306, n. 5696, p. 666–9, out. 2004. ISSN 1095-9203. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15499015>>.
- 9 NAIR, R. R. et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science (New York, N.Y.)*, v. 320, n. 5881, p. 1308, jun. 2008. ISSN 1095-9203. Disponível em:
<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18388259>>.
- 10 LEE, C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science (New York, N.Y.)*, v. 321, n. 5887, p. 385–8, jul. 2008. ISSN 1095-9203. Disponível em:<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18635798>>.
- 11 BOLOTIN, K. et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, v. 146, n. 9-10, p. 351–355, jun. 2008. ISSN 00381098. Disponível em:

- <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038109808001178>>.
- 12 MOROZOV, S. et al. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical Review Letters*, v. 100, n. 1, p. 11–14, jan. 2008. ISSN 0031-9007. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.016602>>.
- 13 BALANDIN, A. a. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, v. 8, n. 3, p. 902–7, mar. 2008. ISSN 1530-6984. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18284217>>.
- 14 LI, X. et al. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes. *Nano letters*, v. 9, n. 12, p. 4359–63, dez. 2009. ISSN 1530-6992. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19845330>>.
- 15 CAI, W. et al. Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes. *Applied Physics Letters*, v. 95, n. 12, p. 123115, 2009. ISSN 00036951. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/APPLAB/v95/i12/p123115/s1&Agg=doi>>.
- 16 BOUKHVALOV, D. W.; KATSNELSON, M. I. Chemical functionalization of graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n. 34, p. 344205, ago. 2009. ISSN 0953-8984. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/21/i=34/a=344205?key=crossref.e08d6c266c0e20c78132978d0968625e>>.
- 17 SEGAL, M. Selling graphene by the ton. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 4, n. 10, p. 612–4, out. 2009. ISSN 1748-3395. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19809441>>.
- 18 WALLACE, P. The band theory of graphite. *Physical Review*, v. 71, n. 9, p. 622–634, maio 1947. ISSN 0031-899X. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.71.622>>.
- 19 BOEHM, H.; SETTON, R.; STUMPP, E. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. *Carbon*, v. 24, n. 2, p. 241 – 245, 1986. ISSN 0008-6223. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008622386901260>>.
- 20 MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. IUPAC. Compendium of chemical terminology. 2nd ed. (the "gold book"). ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997. ISBN 0865426848. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/G02683.html>>.
- 21 LANDAU, L. D. Zur theorie der phasenumwandlungen ii. *Phys. Z. Sowjetunion*, v. 11, p. 26 – 35, 1937.
- 22 PEIERLS, R. E. Quelques proprietes typiques des corps solides. *Ann. I. H. Poincare*, v. 5, p. 177 – 222, 1935.
- 23 MERMIN, N. Crystalline order in two dimensions. *Physical Review*, v. 176, n.

1, p. 250–254, dez. 1968. ISSN 0031-899X. Disponível em:<<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.176.250>>.

24 VENABLES, J. A.; SPILLER, G. D. T.; HANBUCKEN, M. Nucleation and growth of thin-films. Reports On Progress In Physics, IOP Publishing LTD, Dirac house, Temple Back, Bristol, England BS1 6BE, v. 47, n. 4, p. 399–459, 1984. ISSN 0034-4885.

25 EVANS, J.; THIEL, P.; BARTELT, M. Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2d islands and 3d mounds. Surface Science Reports, v. 61, n. 1-2, p. 1 – 128, 2006. ISSN 0167-5729. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572906000021>>.

26 BELASH, I.; ZHARIKOV, O.; PALNICHENKO, A. Superconductivity of gic with li, na and k. Synthetic Metals, v. 34, n. 1-3, p. 455–460, dez. 1989. ISSN 03796779. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0379677989904244>>.

27 KOIKE, Y. et al. Superconductivity in the graphite-potassium intercalation compound c8k. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 41, n. 10, p. 1111–1118, jan. 1980. ISSN 00223697. Disponível em:<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022369780900670>>.

28 KOIKE, Y. et al. Superconductivity in graphite-alkali metal intercalation compounds. Physica B+C, v. 99, n. 1-4, p. 503–508, jan. 1980. ISSN 03784363. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0378436380902867>>.

29 DREYER, D. R.; RUOFF, R. S.; BIELAWSKI, C. W. From conception to realization: an historical account of graphene and some perspectives for its future. Angewandte Chemie (International ed. in English), v. 49, n. 49, p. 9336–44, dez. 2010. ISSN 1521-3773. Disponível em:<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21110353>>.

30 BRODIE, B. C. On the atomic weight of graphite. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, v. 149, p. 249–259, 1859. Disponível em:<<http://www.jstor.org/stable/108699>>.

31 STAUDENMAIER, L. Verfahren zur darstellung der graphits?ure. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, WILEY-VCH Verlag, v. 31, n. 2, p. 1481–1487, 1898. ISSN 1099-0682. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1002/cber.18980310237>>.

32 W. S. Hummers and R. E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 1339.

33 DIKIN, D. a. et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper. Nature, v. 448, n. 7152, p. 457–60, jul. 2007. ISSN 1476-4687. Disponível em:<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17653188>>.

34 HIGGINBOTHAM, A. L. et al. Graphite oxide flame-retardant polymer nanocomposites. ACS applied materials & interfaces, v. 1, n. 10, p. 2256–61, out. 2009. ISSN 1944-8252. Disponível

em:<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20355860>>.

35 WATCHAROTONE, S. et al. Graphene-silica composite thin films as transparent conductors. *Nano letters*, v. 7, n. 7, p. 1888–92, jul. 2007. ISSN 1530-6984. Disponível em:

<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17592880>>.

36 STOLLER, M. D. et al. Graphene-based ultracapacitors. *Nano letters*, v. 8, n. 10, p. 3498–502, out. 2008. ISSN 1530-6984. Disponível em:<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18788793>>.

37 JUNG, I. et al. Tunable electrical conductivity of individual graphene oxide sheets reduced at "low" temperatures. *Nano letters*, v. 8, n. 12, p. 4283–7, dez. 2008. ISSN 1530-6984. Disponível em:<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19367929>>.

38 MKHOYAN, Andre K. et al. Atomic and Electronic Structure of Graphene-Oxide. *Nano Lett.*, 2009, 9 (3), pp 1058-1063 . Disponível<<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl8034256>>

39 LERF, A. et al. Structure of graphite oxide revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, n. 23, p. 4477–4482, jun. 1998. ISSN 1520-6106. Disponível em:<<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp9731821>>.

40SUK, J. W. et al. Mechanical properties of monolayer graphene oxide. *ACS nano*, v. 4, n. 11, p. 6557–64, nov. 2010. ISSN 1936-086X. Disponível em:<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20942443>>.

41 MEDHEKAR, N. V. et al. Hydrogen bond networks in graphene oxide composite paper: structure and mechanical properties. *ACS nano*, v. 4, n. 4, p. 2300–6, abr. 2010. ISSN 1936-086X. Disponível em:<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20380417>>.

42 DIKIN, D. a. et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature*, v. 448, n. 7152, p. 457–60, jul. 2007. ISSN 1476-4687. Disponível em:<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17653188>>.

43 WANG, B. et al. Electrical resistivity and mechanical properties of magnetically aligned SWNT buckypapers and nanocomposites. In: *Proceedings of 49th International SAMPE Symposium and Exhibition*. Long Beach, CA, USA: Society for the Advancement of Material and Process Engineering, 2004. Disponível em:<<http://www.sampe.org/store/paper.aspx?pid=2816#p2816>>.

44 JIANG, K.; LI, Q.; FAN, S. Nanotechnology: Spinning continuous carbon nanotube yarns. *Nature*, v. 419, n. 6909, p. 801, 2002. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1038/419801a>>.

45 LI, Y.-L.; KINLOCH, I. A.; WINDLE, A. H. Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis. *Science*, v. 304, n. 5668, p. 276–278, 2004. Disponível em:<<http://www.sciencemag.org/content/304/5668/276.abstract>>.

46 ZHANG, M.; ATKINSON, K. R.; BAUGHMAN, R. H. Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology. *Science*, v. 306, n. 5700, p.

- 1358–1361, 2004. Disponível em:<<http://www.sciencemag.org/content/306/5700/1358.abstract>>.
- 47EKIZ, O. O. et al. Reversible electrical reduction and oxidation of graphene oxide. *ACS nano*, v. 5, n. 4, p. 2475–82, abr. 2011. ISSN 1936-086X. Disponível em:<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21391707>>.
- 48 Poh, Hwee Ling, *et al.* Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties, *Nanoscale*, 2012, 4, pp3515-3522. Disponível em <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/nr/c2nr30490b#!divAbstract>>.
- 49 HONG, S. K. et al. Flexible resistive switching memory device based on graphene oxide. *IEEE Electron Device Letters*, v. 31, n. 9, p. 1005–1007, set. 2010. ISSN 0741-3106. Disponível em:<<http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=5518354>>.
- 50 YANG, X. et al. Multi-functionalized graphene oxide based anticancer drug-carrier with dual-targeting function and ph-sensitivity. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, n. 10, p. 3448, 2011. ISSN 0959-9428. Disponível em:<<http://xlink.rsc.org/?DOI=c0jm02494e>>.
- 51 HU, W. et al. Graphene-based antibacterial paper. *ACS nano*, v. 4, n. 7, p. 4317–23, jul. 2010. ISSN 1936-086X. Disponível em:<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20593851>>.
- 52 WAN, C.; CHEN, B. Poly(epsilon-caprolactone)/graphene oxide biocomposites: mechanical properties and bioactivity. *Biomedical Materials*, v. 6, n. 5, oct 2011. ISSN 1748-6041.
- 53 KIM, J. et al. Graphene oxide sheets at interfaces. *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, n. 23, p. 8180–6, jun. 2010. ISSN 1520-5126. Disponível em:<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20527938>>.
54. Jeong, H.-K.; Lee, Y. P.; Jin, M. H.; Kim, E. S.; Bae, J. J.; Lee, Y. H.; *Chem. Phys. Lett.* 2009, 470, 255.
55. Chen, W.; Yan, L.; Bangal, P. R.; *Carbon* 2010, 48, 1146.
56. Pham, T. A.; Kim, J. S.; Kim, J. S.; Jeong, Y. T.; *Colloids Surf., A* 2011, 384, 543.
57. SCHAFFHAEUTL, C. Lxxxvi. on the combinations of carbon with silicon and iron, and other metals, forming the different species of cast iron, steel, and malleable iron. *Philosophical Magazine Series 3*, v. 16, n. 106, p. 570–590, 1840. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786444008650094>>.
58. SCHAFFHAEUTL, C. Ueber die verbindungen des kohlenstoffes mit silicium, eisen und anderen metallen, welche die verschiedenen gallungen von roheisen, stahl und schmiedeeisen bilden. *Journal für Praktische Chemie*, v. 21, n. 1, p. 129–157, 1840. ISSN 0021-8383. Disponível em:<<http://doi.wiley.com/10.1002/prac.18400210117>>.
59. DREYER, D. R.; RUOFF, R. S.; BIELAWSKI, C. W. From conception to realization: an historical account of graphene and some perspectives for its future.

Angewandte Chemie (International ed. in English), v. 49, n. 49, p. 9336–44, dez. 2010. ISSN 1521-3773. Disponível em:<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21110353>>.

60.MALARD, L. et al. Raman spectroscopy in graphene. Physics Reports, ElsevierB.V., v. 473, n. 5-6, p. 51–87, abr. 2009. ISSN 03701573. Disponível em:<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0370157309000520>>.

61.YAN, J.-A.; XIAN, L.; CHOU, M. Structural and electronic properties of oxidizedgraphene. Physical Review Letters, v. 103, n. 8, p. 1–4, ago. 2009. ISSN 0031-9007. Disponível em:<<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.086802>>.

62 I ENCONTRO DE ENGENHARIA, CIÊNCIA DE MATERIAIS E INOVAÇÃO DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO, 1, 2015. Nova Friburgo, RJ, PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO PARA PRODUÇÃO DE ELETRODOS. UERJ, Rio de Janeiro – RJ, 2015

63.MACEDO, Nadia Guerra. Estudo e desenvolvimento de grafite como agente antichama para PVC. Ribeirão Preto: USP, 2011. 70 f. Tese (Mestrado em ciências) – Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo.2011.

64.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. 2009, 42, xx.

65 CONTI, Stella M. Síntese do óxido de grafeno por micro-ondas. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Repositório Digital da Produção Técnico Científica, São Paulo-SP, 2014. Pág 152 e 153 Disponível em : <<http://repositorio.ipen.br:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/26021/22003.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>

66.Pui Lam Chiu,† Daniel D. T. Mastrogiovanni,‡ Dongguang Wei,§ Cassandre Louis,⊥ Min Jeong,† Guo Yu,†

67 Caetano, Gustavo Machado Domingues. Caracterização morfológica e estrutural de fibras de carbono tratadas a diferentes temperaturas. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Relatório final de projeto de iniciação científica- INPE, São Paulo-SP, 2014. Disponível em : < <http://mtc-m21b.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m21b/2014/08.28.18.38/doc/Gustavo%20Machado%20Domingues%20Caetano.pdf?metadatarepository=&mirror=iconet.com.br/banon/2006/11.26.21.31>>

68 Silva, José Júnior Alves da. Microscopia de força elétrica em amostra de óxido de grafeno. Fortaleza, 2013. 100 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Doutorado em Física, Fortaleza, 2013.

69 GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The Rise of Graphene. Nat. Mater. 2007,n.6,p. 183-191.

70 FERREIRA, V.S.S.A. et al. Diferenças nas características física e textural do óxido de grafite em função da variação da temperatura de oxidação. EBA-Encontro Brasileiro sobre Adsorção. 2014.

71.SANTOS, L.J.; ROCHA, G. P. ; ALVES, R.B.; FREITAS, R. P. Fulereño C₆₀: chemistry and applications. QUÍMICA NOVA Vol.33 nº.3 São Paulo 2010. Disponível

72 NASCIMENTO, REGIANE DO. Funcionalização do grafeno por ácidos fosfônicos: Estudos por primeiros princípios. Belo Horizonte, MG, 2011. 68 f. (Mestrado em Física), – Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Física, Mestrado em Física, Belo Horizonte, 2011.

73.Machado, I. R. M.; Mendes, H. M. F.; Alves, G. E. S.; Faleiros, R. R. Nanotubos de carbono: potencial de uso em medicina veterinária. Cienc. Rural vol.44nº.10. Santa Maria Oct. 2014 Disponível em< <http://dx.doi.org/10.1590/0103-8478cr20140003>>

74 FIM, FABIANA DE CARVALHO. Síntese e propriedades de nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos através de polimerização in situ. Porto Alegre, RS, 2012. 105 f. (Tese Doutorado), - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais

75. Barbosa, Davide Fernandes. Influência do óxido de grafeno em argamassas de cal hidráulica natural. Lisboa, Portugal. 2015.(Tese Mestrado), - Faculdade de Ciências e Tecnologia. Departamento de Engenharia Civil – Dissertações de Mestrado. Disponível em < <http://hdl.handle.net/10362/16566>>

76. Gomes, Mariany Ludgero Gomes. Síntese e caracterização de óxido de grafeno e/ou grafeno pelo método de oxidação química da grafite visando suas aplicações como materiais nanoestruturados em capacitores eletroquímicos.(Relatório final de iniciação científica).São Paulo. 2015. Universidade Federal de São Paulo(UNIFESP) Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais(INPE)

77.Erdócia, Félix Anderson Barros. Difração de raios X em minerais de bauxita e análise de refinamento pelo método de rietveld. Belém – Para. 2011. 93 f(Dissertação de Mestrado), - Universidade Federal do Pará. Instituto de Ciências Exatas e Naturais. Programa de Pós-Graduação em Física. Disponível em<

<http://docplayer.com.br/5058537-Difracao-de-raios-x-em-minerais-de-bauxita-e-analise-atraves-de-refinamento-pelo-metodo-de-rietveld.html>>

78. Viana, Marcelo M. et al. Facile Graphene Oxide Preparation by Microwave-Assisted Acid Method. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 26. N° 5, 978-984.2015. Disponível em < <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20150061>>

79. GUIMARÃES, L. M. *Perfis de espalhamento Raman ressonante em estruturas unidimensionais de carbono: cadeias lineares e nanotubos quiralmente enriquecidos*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.

80., FERRANO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. *Introductory Raman Spectroscopy*. [S.l.]: Academic Press. ISBN 978-0-12-254105-6.

81. Alves, Diego C. B. *Estudo e Aplicações de Nanomateriais Multifuncionais: Propriedades de Transporte de Nanotubos de Titanato e Novos Materiais Baseados em Óxido de Grafeno*. Tese (Doutorado) – do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, 2013

82. Gomez, Sonia M. V. *CARACTERIZAÇÃO DE CAROTENÓIDES E LÍPIDEOS DE MICROALGAS IN VIVO UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA RAMAN*. Tese (Mestrado) do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial da Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia-UFBA, 2013

83. Gonçalves, Além-Mar B. *Crescimento, Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Grafeno Epitaxial*. Tese (Doutorado) – do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, 2012

84. Leite, Joana G. *Aplicação das Técnicas de Espectroscopia FTIR e de Micro Espectrometria Confocal Raman à Preservação do Patrimônio*. Tese (Mestrado). Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto – Sala, 2008.

85 - Keck Interdisciplinary Surface Science Center, Northwestern University. Disponível em <http://www.nuance.northwestern.edu/keckii/ftir1.asp> [Consultado em Junho de 2008]

86 - Thermo Nicolet (2001). *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Thermo Nicolet Corporation © Disponível em <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf> [Consultado em Junho de 2008]

87. FELTRE, R. *Química geral*. 6. Ed. São Paulo: Moderna, 2004. 159 e 160 p.

88. Astronoo. O universo em todas suas forma,. Google analytics. Disponível em < <http://www.astronoo.com/pt/artigos/abundancia-dos-elementos.html>>. Acesso em 16 de dezembro de 2016.