

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico (CDTec)
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais



Dissertação

Síntese e caracterização de nanocompósitos derivados do óxido de grafeno pela incorporação de nanopartículas metálicas de Ag, Fe e Ni, com aplicações tecnológicas.

Gerson Rutz Dewantier

Pelotas, 2014

GERSON RUTZ DEWANTIER

Síntese e caracterização de nanocompósitos derivados do óxido de grafeno pela incorporação de nanopartículas metálicas de Ag, Fe e Ni, com aplicações tecnológicas.

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Área de Concentração Materiais Nanoestruturados, da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Neftalí L. V. Carreño

Co-Orientador: Prof. Dr. César A. O. Avellaneda

Pelotas, 2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

D515s Dewantier, Gerson Rutz

Síntese e caracterização de nanocompósitos derivados do óxido de grafeno pela incorporação de nanopartículas metálicas de Ag, Fe e Ni, com aplicações tecnológicas / Gerson Rutz Dewantier; Neftali Lenin Villarreal Carreño, orientador; César Antonio Oropesa Avellaneda, coorientador. - Pelotas, 2014.

63 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2014.

1. Grafeno quimicamente modificado. 2. Nanocompósitos.
I. Villarreal Carreño, Neftali Lenin, orient. II. Avellaneda, César Antonio Oropesa, coorient. III. Título.

CDD: 620.11063

Catalogação na Fonte: Aline Herbstrith Batista CRB 10/ 1737
Biblioteca Campus Porto - UFPel



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO D PÓS-GRADUAÇÃO



5

DEFESA DE DISSERTAÇÃO OU TESE

NOME DO ESTUDANTE Gerson Rutz Dewantier	MATRÍCULA 12127009
CURSO OU PROGRAMA Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais	NÍVEL <input checked="" type="checkbox"/> MESTRADO <input type="checkbox"/> DOUTORADO

PROJETO DE PESQUISA REGISTRADO SOB O Nº

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA	TÍTULO	ASSINATURA
Prof. Dr. Neftalí Lenin Villarreal Carreño (orientador)	Doutor	<i>[Signature]</i>
Prof. Dr. Antônio Shigueaki Takimi	Doutor	<i>[Signature]</i>
Profª. Drª. Silvana Dadalt	Doutora	<i>[Signature]</i>

APRECIÇÃO SOBRE A DISSERTAÇÃO OU TESE

SIGILOSA NÃO SIGILOSA

Observações:
Aos dez dias do mês de fevereiro de 2014 os membros acima nomeados para a defesa da dissertação do estudante Gerson Rutz Dewantier, matriculado no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, consideraram APROVADO, estabelecendo o título definitivo da dissertação como sendo (CONFORME ANEXO) e estabelecendo um prazo máximo de 45 dias para as correções e entrega da versão definitiva.

DADOS PESSOAIS DOS MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

NOME COMPLETO	CPF	ANO NASCIMENTO	TITULAÇÃO		
			Área	Local	Ano
Prof. Dr. Neftalí Lenin Villarreal Carreño	003490649-54	1973	Química	UFSCAR	2002
Prof. Dr. Antônio Takimi	936669770-49	1978	Ciência e Tecn. dos Materiais	UFRGS	2012
Profª. Drª. Silvana Dadalt	815829510-04	1977	Eng. Materiais	UFRGS	2012

1ª Via – Coordenador do Curso; 2ª Via – Orientador; 3ª Via – PRPPG.
DISTRIBUIÇÃO A CARGO DA COORDENAÇÃO DO PROGRAMA.

Dedico esse trabalho a minha
esposa Ingrid e a nossos filhos
Fernando e Mariana

Agradecimentos

À minha esposa, que assumiu a casa sozinha na minha ausência.

À minha família, pelo incentivo.

À Miss. Débora, grande incentivadora para eu iniciar o mestrado.

Ao IFSul, que me concedeu redução de carga horária para poder estudar e aos colegas do CAVG, que apoiaram meus estudos.

Às gurias da COAGRO – CAVG Letícia, Lorena e Miriam, que sempre me ajudaram às vezes que precisava da centrífuga ou de água destilada para meu trabalho.

Ao Prof. Éder da Química – UFPel, que conseguiu um reagente já perto do fim do trabalho.

Aos colegas Ricardo, Bruno, Daiane, Gean, Tatiana (da Odonto), pelas análises feitas no meu material.

Às colegas Juliana e Camila, pela ajuda, companhia e debates desse presente trabalho.

Aos colegas Ulysses e Anderson, pela ajuda na execução desse trabalho.

Obrigado!

Tudo fez Deus formoso no seu devido tempo; também pôs a eternidade no coração do homem, sem que este possa descobrir as obras que Deus fez desde o princípio até ao fim. Eclesiastes 3.11

Resumo

Dewantier, Gerson Rutz. **Síntese e caracterização de nanocompósitos derivados do óxido de grafeno pela incorporação de nanopartículas metálicas de Ag, Fe e Ni, com aplicações tecnológicas.** 2014. 63f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

A nanociência e nanotecnologia (N&N) trouxeram grande avanço no desenvolvimento de novos materiais que melhoram as propriedades dos materiais convencionais, tanto em aumentar uma propriedade como em atribuir uma propriedade diversa do material de origem. Nesse contexto da N&N está o grafeno, a monocamada isolada do grafite e que nesse 2014 completa 10 anos que foi reportado pela primeira vez. Detentor de propriedades muito cobiçadas, combiná-lo com novos materiais é um desafio que sabiamente está sendo conseguido por engenheiros de materiais. No presente trabalho objetivou-se preparar grafeno quimicamente modificado (*CMG*) com a incorporação de nanopartículas (NP) metálicas e daí testar as propriedades desse novo material. Mas essa síntese não pode ser feita diretamente, pela inviabilidade de ligar NP de metais ao grafeno em uma etapa. Por isso o grafite, matéria-prima para o preparo dos *CMG*, foi oxidado e formou o principal intermediário dos *CMG*, o óxido de grafite (*GO*). Esse *GO* foi disperso em solução de íon metálico juntamente com ácido cítrico e etilenoglicol, reagentes que serviram para agregar o íon metálico às folhas de *GO*. O tratamento térmico ocorreu em forno tubular e atmosfera inerte, *GO* e metal foram reduzidos juntos. O intermediário *GO* foi caracterizado por *FTIR*, *DRX*, *MEV*, *BET* e *TGA*. O óxido de grafite reduzido funcionalizado com NP metálicas foi caracterizado por *DRX*, *EDX*, *MET*, *MEV*, medidas elétricas e magnéticas. O desempenho do novo material foi testado em ensaios tecnológicos de atividade catalítica de decomposição do metano para geração de hidrogênio.

Palavras-chave: Grafeno quimicamente modificado. Nanocompósitos.

Abstract

Dewantier, Gerson Rutz. **Síntese e caracterização de nanocompósitos derivados do óxido de grafeno pela incorporação de nanopartículas metálicas de Ag, Fe e Ni, com aplicações tecnológicas.** 2014. 63f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Nanoscience and nanotechnology (N&N) bring major breakthrough in the development of new materials that improve the properties of conventional materials, both increase as a property to assign a different property from the source material. In this context of N&N is graphene, isolated monolayer of graphite and in 2014 celebrates 10 years since it was first reported. Holder much coveted properties, combine it with new materials is a challenge that is being wisely managed by materials engineers. In the present work aimed to prepare chemically modified graphene (CMG) with the incorporation of metal nanoparticles (NP) and then test the properties of this new material. But this synthesis cannot be done directly, by the impossibility of connecting metals NP to graphene in one step. So the graphite feedstock for the preparation of CMG, was oxidized and formed the main intermediary of CMG, graphite oxide (GO). This GO was dispersed in the metal ion solution together with citric acid and ethylene glycol, such reagents which were used to add the metal ion to the GO sheets. With heat treatment in a tubular oven and inert atmosphere, the GO and metal were reduced together. The GO intermediate was characterized by FTIR, XRD, SEM, BET and TGA. The reduced graphite oxide functionalized with metal NP was characterized by XRD, EDX, TEM, SEM, electrical and magnetic measurements. The performance of the new material was tested in technological tests of catalytic activity of decomposition of methane to hydrogen generation.

Keywords : Chemically modified graphene . Nanocomposites .

Lista de Figuras

Figura 1 – Publicações do grafeno x Ano (SINGH <i>et al.</i> , 2011).	21
Figura 2 – O grafeno como precursor do fulereno, de nanotubos e do grafite (GEIM; NOVOSELOV, 2007).	21
Figura 3 – Medida da transparência do grafeno (ZHU <i>et al.</i> , 2010).	24
Figura 4 – (A) Esquema da produção baseada em rolo de películas de grafeno crescidas sobre uma folha de cobre. O processo inclui a aderência de suportes poliméricos, gravar cobre (lavagem) e seca-impressão de transferência sobre um substrato alvo. Uma dopagem úmida química pode ser realizada utilizando uma configuração semelhante ao utilizado para a decapagem. (B) transferência rolo-a-rolo de películas de grafeno a partir de uma fita por libertação térmica para um filme de politereftalato de etileno (PET) a 120 °C. (C) Uma película transparente de grafeno ultra-larga transferida em uma folha de PET de 35 polegadas. (D) Um painel de toque grafeno / PET montado mostrando excelente flexibilidade (BAE <i>et al.</i> , 2010).	25
Figura 5 – Espectro de RMN 13C do óxido de grafeno, segundo (CAI <i>et al.</i> , 2008).	27
Figura 6 – Espectro de 1H do óxido de grafeno (LERF <i>et al.</i> , 2008).	27
Figura 7 – Espectro de IR do óxido de grafeno, conforme (YANG <i>et al.</i> , 2012).	28
Figura 8 – Uma variação do modelo de Lerf-Klinowski da estrutura molecular do óxido de grafeno (LERF <i>et al.</i> , 2008).	29
Figura 9 – Comportamento do óxido de grafeno disperso em água e em 13 solventes orgânicos após 1h de ultrassom de banho (em cima) e depois de três semanas do ultrassom (embaixo) (PAREDES <i>et al.</i> , 2008).	30
Figura 10 – Fotografia de soluções aquosas de (a) Álcool polivinílico (PVA) puro, (b) PVA + óxido de grafeno disperso, (c) PVA + óxido de grafeno reduzido disperso e (d) PVA + grafite disperso, tudo após três semanas (WANG <i>et al.</i> , 2011).	31
Figura 11 - Imagem MET com resolução atômica de uma única membrana de óxido de grafeno reduzido. (a) Imagem original e (b) com cores para destacar	

os diferentes defeitos. Cinza escuro: regiões contaminadas; Azul: redes desordenadas ou defeitos topográficos prolongados; Vermelho: hetero-átomos; Verdes: defeitos topológicos isolados; Amarelo: buracos. Escala da barra: 1 nm. (GÓMEZ-NAVARRO <i>et al.</i> , 2010)	31
Figura 12 - Estrutura molecular do PDMS	35
Figura 13 - Etapas do preparo dos derivados de grafeno usados nesse trabalho.	37
Figura 14 - Representação esquemática simplificada da unidade catalítica de bancada empregada nas reações de reforma a vapor do etanol e decomposição do metano	42
Figura 15 - Espectro de infravermelho do GO. Nota: ν = deformação axila; δ = deformação angular.	44
Figura 16 - Difratoograma de raios-X do GO e do POG.....	45
Figura 17 - Difratoogramas de Raios X do rGO-Ag.....	46
Figura 18 - Difratoograma de raios-X do rGO-Ni.....	47
Figura 19 – a) Imagens de MEV do GO e b) do GO-Ag.....	48
Figura 20 - Imagens do MET de alta resolução do rGO-Ag	49
Figura 21 - Isotermas de absorção/dessorção de N ₂ obtidas pelo método BET de amostras do grafite e do GO	50
Figura 22 - Isotermas de absorção/dessorção de N ₂ obtidas pelo método BET de amostras do GO calcinado a 1150°C	51
Figura 23 - a) Gráfico da análise de termogravimetria e b) varredura diferencial de calorimetria do GO.	53
Figura 24 - Comportamento magnético do compósito óxido de grafeno reduzido + Fe em matriz polimérica de PDMS.....	56

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Módulo de Young de alguns materiais	22
Tabela 2 – Valor da mobilidade μ_e de diferentes materiais.	23
Tabela 3 - Área superficial, volume do poro e diâmetro do poro do grafite, do GO e do GO calcinado a 1150°C	51
Tabela 4 – Resultados da análise de EDX do <i>rGO-Ni</i>	54
Tabela 5 - Taxa de conversão do metano com os diferentes catalisadores <i>rGO-Ni</i> e <i>rGO-Fe</i> em várias temperaturas	55

Lista de Símbolos

CMG – Grafenos quimicamente modificados

NTC – Nanotubos de carbono

PDMS – Polidimetilsiloxano

GO – Óxido de grafite

POG – Grafite parcialmente oxidado

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

DRX – Difração de Raios X

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

nm – nanômetro

TPa – Tera Pascal, unidade de pressão.

μ_e – mobilidade do elétron

E – campo elétrico

vd – velocidade de deriva

SI – Sistema Internacional de Unidades

PET – politereftalato de etileno

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

δ – Deslocamento químico (medido em ppm). É a frequência de oscilação do núcleo (que possui spin magnético) quando submetido ao RMN

rGO – Óxido de grafite reduzido

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_F – Temperatura de fusão

ν – Deformação axila da molécula num espectro infravermelho

δ – Deformação angular da molécula num espectro infravermelho

G – Fluxo magnético (Gauss)

Sumário

1	Introdução	16
2	Objetivos	19
2.1	Objetivo Geral	19
2.2	Objetivos Específicos.....	19
3	Revisão da Literatura	20
3.1	O Grafeno	20
3.2	O Óxido de Grafeno	25
3.2.1	Restrospectivas	25
3.2.2	Estrutura química do óxido de grafeno	26
3.2.3	Principais reações do óxido de grafeno	29
3.2.4	Funcionalização do óxido de grafeno	32
3.3	Aplicações.....	32
3.4	Atividade catalítica de compostos a base de grafeno	33
3.5	O PDMS	35
4	Materiais e Métodos	37
4.1	Preparo dos derivados do grafeno	37
4.1.1	Preparo do óxido de grafite.....	38
4.1.2	Preparo do grafite parcialmente oxidado	38
4.1.3	Funcionalização do GO com nanopartículas de Ag	38
4.1.4	Funcionalização do GO com nanopartículas de Ni.....	39
4.1.5	Funcionalização do GO com nanopartículas de Fe	39
4.2	Incorporação do rGO-Fe na matriz polimérica de PDMS.....	39
4.3	Técnicas de caracterização	40
4.3.1	FTIR.....	40

4.3.2 DRX	40
4.3.3 MEV	40
4.3.4 MET	40
4.3.5 BET	41
4.3.6 Análises térmicas.....	41
4.3.7 EDX	41
4.3.8 Teste de atividade catalítica	41
4.3.9 Medidas magnéticas.....	42
5 Resultados e Discussão	44
5.1 FTIR.....	44
5.2 DRX	44
5.3 MEV	47
5.4 MET	48
5.5 BET	49
5.6 Análises térmicas.....	52
5.7 EDX.....	54
5.8 Teste de atividade catalítica.....	54
5.9 Medidas magnéticas	55
6 Conclusões.....	57
Referências Bibliográficas	58

1 Introdução

É fácil justificar a importância de um estudo quando ele traz consigo aspectos ambientais como, por exemplo, dispositivos para energia renovável ou tratamento de resíduos e efluentes, ou ainda com o emprego de fontes menos poluidoras, de preferência mais baratas que as convencionais. Também não é difícil argumentar a favor do desenvolvimento de novos materiais que tenham aplicações biomédicas ou então outras aplicações tecnológicas específicas, como sensores ou algum componente eletrônico. Para todos esses casos há vários argumentos com muitos dados estatísticos de como está a demanda atual e como a situação tende a ficar, para aí dizer que o que se está propondo é uma ótima opção para atacar esse problema que foi lançado. Agora quando se está trabalhando com algo que tem aplicação com todas essas áreas citadas e muitas outras, o apelo que deveria ser muito fácil se torna difícil, pelo risco de ser omissivo ou parcial. Assim é para quem trabalha com o grafeno.

Compostos a base de grafeno são aplicados em diversas áreas. Suas excepcionais propriedades elétricas permitem a confecção de ótimos dispositivos eletrônicos. As propriedades químicas de seus derivados dão um universo de possibilidades. Além de suas ótimas propriedades mecânicas, térmicas e óticas. Soma-se a tudo isso o fato de ser um material abundante (grafenos quimicamente modificados – CMG – são obtidos a partir do grafite) e fácil de trabalhar.

Por tudo isso, o grafeno tornou-se objeto de intenso interesse em campos como o da química, física e ciência dos materiais. Por possuir muitos superlativos como a maior área superficial específica teórica, o material mais fino que existe, a maior resistência mecânica, ele passou a receber alguns adjetivos dos pesquisadores que trabalham com ele: (ZHU *et al.*, 2010) e (GEIM; NOVOSELOV, 2007) chamam-no de “um material excitante”. (SHING *et al.*, 2011) e (OBENG; SRINIVASAV, 2011) escrevem “suas propriedades surpreendentes”. Chegam ao ponto da poesia: “Grafeno é uma estrela que rapidamente ascende no horizonte da ciência dos materiais e na física da matéria condensada” (GEIM; NOVOSELOV, 2007).

Para amenizar os ânimos um editorial foi escrito para dizer que o grafeno não é um material milagroso, apenas muito promissor (LEAF, 2011). Em outro lugar Herb Brody, um dos editores da revista Nature, fala dos materiais que definiram as épocas da humanidade. Idade da Pedra, Idade do Bronze, Idade do Ferro. Nas épocas mais modernas o aço e nos últimos 60 anos o silício. Ele diz que podemos estar no início de uma nova Era, dominada por um dos mais comuns de todos os elementos, o carbono. Cita a importância dos fulerenos, dos nanotubos de carbono (NTC) e do grafeno (BRODY; MURPHY; SMITH, 2012).

Com uma história mais recente, o grafeno está com publicações em alta, bem como o depósito de patentes, enquanto que seus alótropos fulereno e NTC estabilizaram (SINGH *et al.*, 2011) (NOORDEN, 2011). Sendo assim reconhecidamente promissor, espera-se que ele substitua o silício em alguns componentes eletrônicos, e também figure em outros diversos dispositivos, como já está acontecendo em telas de toque, células solares, sensores, catalizadores. Um fato interessante comentado por (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013) é de que o grafeno surgiu depois dos fulerenos e NTCs, sendo que muito conhecimento desenvolvido para os NTCs foi adaptado para o grafeno "e o caminho das pedras certamente se tornou menos inóspito".

Devido ao seu tamanho em escala nanométrica, os compostos de grafeno são ótimos para formar nanocompósitos, o que é de imenso interesse e crescente importância para futuras aplicações tecnológicas. Materiais nanoestruturados, geralmente, exibem propriedades diferenciadas em relação aos materiais convencionais. Muitas das aplicações destes materiais estão diretamente relacionadas às suas propriedades estruturais, mecânicas, físicas, químicas, térmicas, óticas, magnéticas. Em ciências de materiais, o tamanho das partículas figura como um parâmetro importante na explicação de vários fenômenos físicos e químicos, tais como propriedades elétricas, magnéticas e superficiais, entre outras, apresentadas por um determinado material (CARREÑO *et al.*, 2008). Isso está dentro do que é chamado nanociência e nanotecnologia (N&N), onde está demonstrado que propriedades da matéria dependem não só da sua composição e estrutura, como também de seu tamanho e formato. A N&N se caracteriza por multi e interdisciplinaridade, na

qual diferentes especialistas corroboram: químicos, físicos, engenheiros, biólogos, matemáticos, médicos, ambientalistas, dentre outros que possibilitaram a compreensão de fenômenos e a geração de produtos com aplicações em potencial em todos os ramos da atividade humana: energia, agricultura, meio ambiente, bens de consumo, saúde e medicina, construção civil, transporte, eletrônica, tecnologia da informação, cosméticos, comunicação, lazer, etc (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Conhecer melhor o grafeno, estudar suas propriedades, reatividade e possibilidades de combinação com outros materiais. Preparar nanocompósitos a base de grafeno quimicamente modificados fazendo a adição de nanopartículas metálicas por meio de uma rota sintética definida, que permita repetibilidade, avaliar os novos compostos formados com várias técnicas de caracterização de materiais, fazer alguns ensaios para verificar o comportamento deles em possíveis aplicações tecnológicas que poderão ser usados.

2.2 Objetivos Específicos

Oxidar o grafite para obter o óxido de grafite (*GO*) e o óxido de grafite parcialmente oxidado (*POG*);

Funcionalizar o óxido de grafeno (*GO* esfoliado) com nanopartículas de metais Ag, Fe e Ni;

Incorporar óxido de grafite funcionalizado em matriz polimérica de silicone, o polidimetilsiloxano (*PDMS*);

Caracterizar os materiais formados com várias técnicas: MEV, MET, BET, DRX, *EDX*, *FTIR*, *TGA* e medidas magnéticas;

Avaliar os novos materiais em ensaios tecnológicos de atividade catalítica de decomposição do metano para geração de hidrogênio.

3 Revisão da Literatura

3.1 O Grafeno

O grafeno é a monocamada do grafite. Ele sempre existiu junto com outras camadas, e isso lhe conferia estabilidade. Acreditava-se, baseando-se em observações experimentais e em cálculos teóricos, que materiais estritamente 2D não poderiam existir sem uma base 3D. Isso foi assim até 2004 quando a descoberta experimental de materiais cristalino de 2D de grafeno e outros (por exemplo, nitreto de boro de camada única) foi publicada. Esses cristais 2D podiam ser obtidos em cima de substratos não cristalinos, em suspensão líquida e como membrana suspensa em cima de um líquido. Cálculos em simuladores termodinâmicos mostraram que uma folha de grafeno era termodinamicamente instável em relação a outras estruturas de fulereno se o seu tamanho fosse menor do que cerca de 20nm (" grafeno é a estrutura menos estável até cerca de 6000 átomos" e torna-se o mais estável (como dentro do grafite) apenas para os tamanhos maiores que 24 mil átomos de carbono). Assim foi possível obter grafeno de alta qualidade com o tamanho de centenas de microns e, a partir desse novo material cristalino, realizou-se a investigação de suas propriedades surpreendentes. (SHING *et al.*, 2011)

O reconhecimento da importância do grafeno para a área de novos materiais pode ser visto no alto número de publicações que abordam estudo sobre esse material, conforme a Fig. 1, e o recente prêmio Nobel de Física, em 2010, ganho por Andre Geim e Konstantin Novoselov, ambos da University of Manchester, "por experiências pioneiras sobre o material grafeno bidimensional." (SHING *et al.*, 2011).

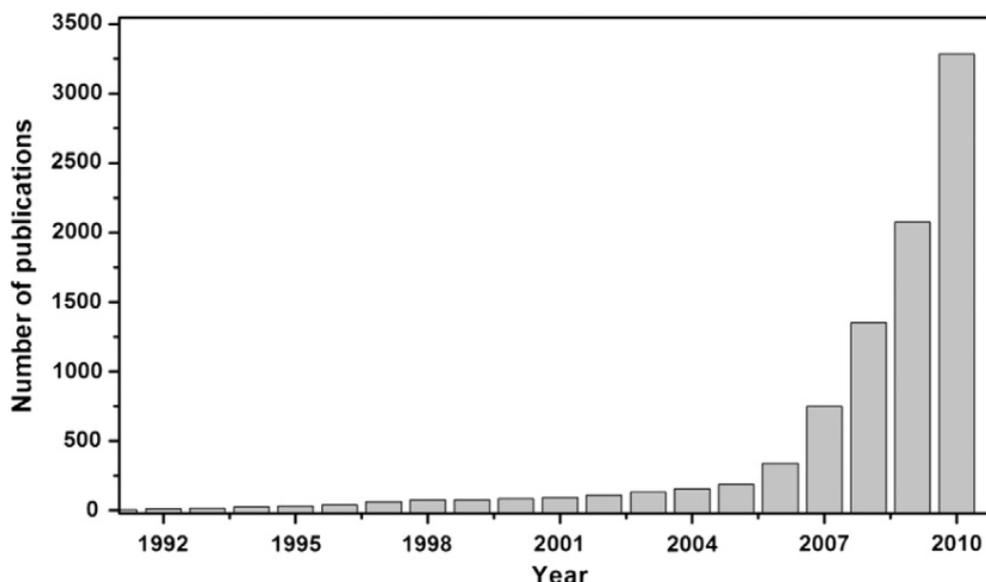


Figura 1 – Publicações do grafeno x Ano (SINGH *et al.*, 2011).

Caminho semelhante seguiu os fulerenos. Com sua descoberta em 1985 e a intensa produção científica que ocorreu em cima desse novo alótropo do carbono, em apenas 11 anos, deu aos descobridores o Prêmio Nobel, desta vez de Química. E o grafeno nada mais é que o precursor desses fulerenos, bem como dos nanotubos, pois alguns de seus métodos de obtenção partem do grafite. Veja a Fig. 2.

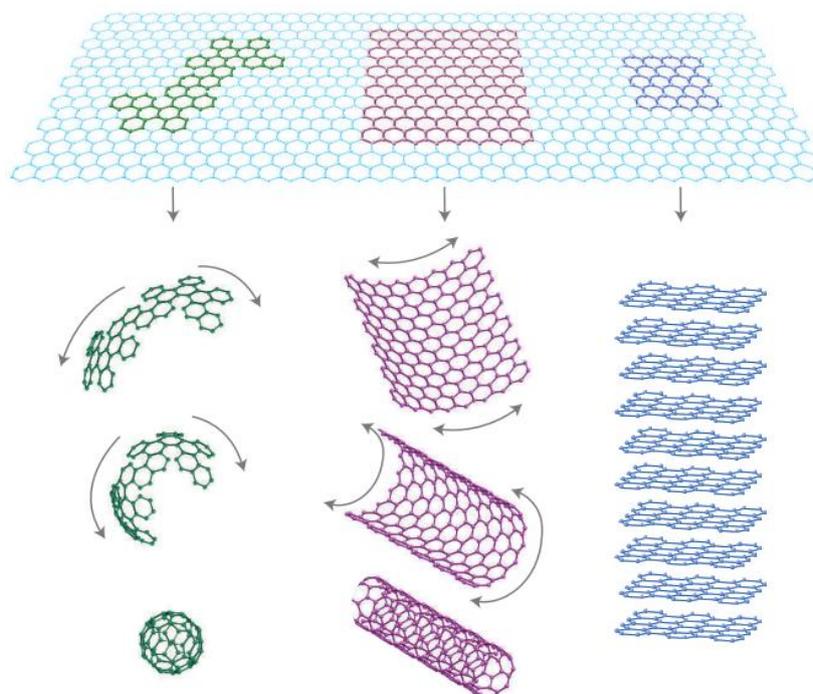


Figura 2 – O grafeno como precursor do fulereno, de nanotubos e do grafite (GEIM; NOVOSELOV, 2007).

Estruturalmente, o grafeno é uma monocamada planar de átomos de carbono com hibridização sp^2 formando uma estrutura cristalina hexagonal em duas dimensões, com o comprimento de ligação de 0,142nm. Sua rede de ligações covalentes entre átomos de carbono somado a regularidade da estrutura dão a sua altíssima resistência mecânica, com módulo de Young de 1,0TPa, "Essas experiências estabeleceram o grafeno como o material mais forte já medido" (LEE *et al.*, 2008). O módulo de Young ou módulo de elasticidade é um parâmetro mecânico que mede a rigidez de um material no regime de deformação elástica. É um parâmetro fundamental para a engenharia e aplicação de materiais, pois está associado com a descrição de várias outras propriedades mecânicas como, por exemplo, a tensão de escoamento, a tensão de ruptura, a variação de temperatura crítica para a propagação de trincas sob a ação de choque térmico, etc. A Tabela 1 traz exemplos do valor do módulo de Young de materiais conhecidos. Observamos que o grafeno é 5x superior ao aço.

Tabela 1 – Módulo de Young de alguns materiais

Material	Módulo de Young (10^9 N/m ²)
Grafeno	1000
Aço	200
Alumínio	70
Vidro	65
Concreto	30
Madeira	13
Osso	9
Poliestireno	3

Fonte: (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 1996), adaptado.

Ainda avaliando a estrutura molecular, o grafeno possui elétrons que podem ser facilmente deslocalizados, por causa da rede de ligações π . Essa característica já era objeto de estudo na mecânica quântica, onde elétrons no grafeno comportam como partículas relativísticas sem massa, que contribuem para as propriedades peculiares, tais como um efeito Hall quântico anômalo e a ausência de localização. Estudos estes ordinariamente teóricos. Experimentalmente se verificou que o grafeno é um material muito bom

condutor elétrico, com alta mobilidade de elétrons à temperatura ambiente ($250.000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) (BALANDIN *et al.*, 2008).

A qualidade de materiais eletrônicos é usualmente expressa pela mobilidade do elétron μ_e (MOROZOV; NOVOSELOV, 2008). Na física do estado sólido essa mobilidade caracteriza quão rápido um elétron pode se mover através de um metal ou um semicondutor ao ser exposto a um campo elétrico. Quando um campo elétrico E é aplicado a um material os elétrons respondem movendo-se com uma velocidade média chamada velocidade de deriva v_d . Então μ_e é definida como:

$$v_d = \mu_e \cdot E \quad (1)$$

A unidade de μ_e no Sistema Internacional de Unidades (SI) é ($\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). A Tabela 2 trás valores da mobilidade do elétron de alguns materiais.

Tabela 2 – Valor da mobilidade μ_e de diferentes materiais.

Material	$\mu_e(\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$	Condições	Referência
Si	0,140	Temperatura ambiente	Ioffe Institute Database
NTC	10	Temperatura ambiente	(DÜRKOP <i>et al.</i> , 2004)
Grafeno	20	Temperatura ambiente	(BALANDIN <i>et al.</i> , 2008)

Outra característica remarcável é a condutividade térmica, da ordem de $5.000\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (BALANDIN *et al.*, 2008). Tomando como referência a prata, o metal com a maior condutividade térmica, de valor $429\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, vê-se que o grafeno é mais de 10 vezes superior. Essa propriedade é interessante quando se pensa em produzir dispositivos eletrônicos onde o calor afeta o desempenho do componente como, por exemplo, processadores.

Soma-se a esses superlativos já citados o de altíssima área superficial específica teórica, $2.630\text{m}^2\text{g}^{-1}$, o de ser o material mais fino que existe, elevada transparência, da ordem de 97,7% de transmitância ótica (veja a Fig. 3). Na verdade o grafeno é um dos materiais com a maior capacidade de absorção da luz visível, tanto que uma camada da espessura de um átomo retém 2,3% da luz. Mas justamente por ser possível preparar uma única camada dele, sua transparência é considerada elevada para aplicações práticas, como confecções de dispositivos eletrônico, por exemplo. É impermeável a gases. O

valor de sua capacitância é altíssimo, de 135Fg^{-1} (ZHU *et al.*, 2010). Um importante derivado seu, o óxido de grafeno reduzido, teve valores de capacitância de 165Fg^{-1} , enquanto seu primo NTC apresentaram valores de 86Fg^{-1} (CHEN *et al.*, 2012).

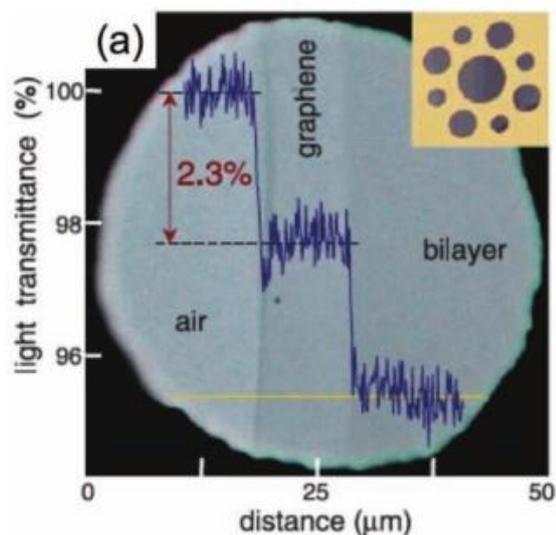


Figura 3 – Medida da transparência do grafeno (ZHU *et al.*, 2010).

Essas características todas geram a expectativa de que novos materiais combinados com grafeno possam ter essas propriedades superiores, excelente para dar maior resistência mecânica e também para dispositivos eletrônicos. E isso tem sido largamente estudado, com demonstração da aplicação em potencial do grafeno em supercapacitores, eletrodos transparentes (veja a Fig. 4 que mostra a confecção de uma camada de grafeno depositada em PET), sensores de gás, transistores, células solares, fotodetectores, tela sensível ao toque.

Por ser constituído apenas de carbono, uma modificação química direta não é favorável, ainda que tal já foi obtida (KIANGÁCHUA, 2012). O principal caminho para obter os CMGs é através do óxido de grafeno.

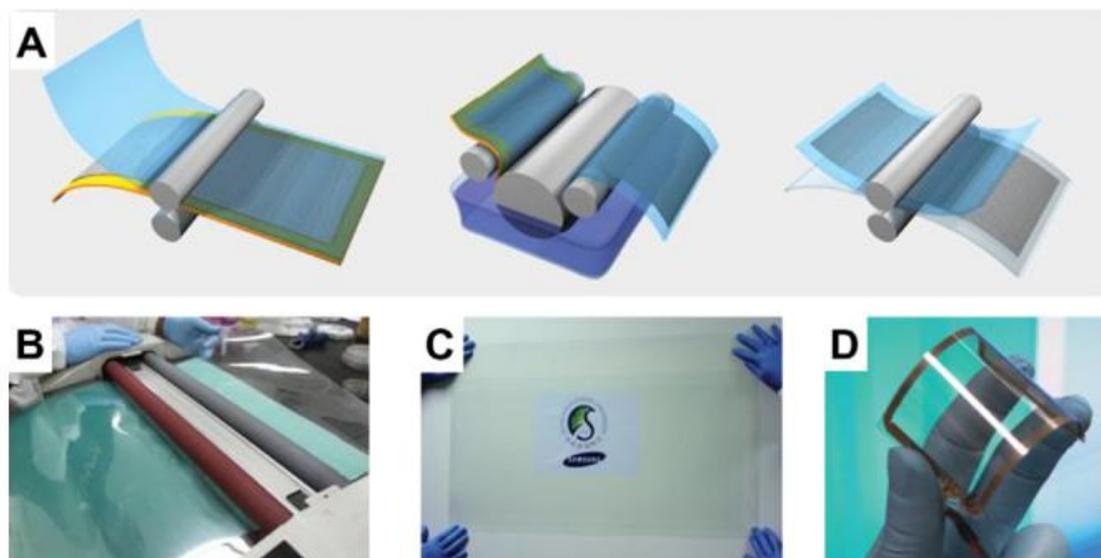


Figura 4 – (A) Esquema da produção baseada em rolo de películas de grafeno crescidas sobre uma folha de cobre. O processo inclui a aderência de suportes poliméricos, gravar cobre (lavagem) e seca-impressão de transferência sobre um substrato alvo. Uma dopagem úmida química pode ser realizada utilizando uma configuração semelhante ao utilizado para a decapagem. (B) transferência rolo-a-rolo de películas de grafeno a partir de uma fita por libertação térmica para um filme de politereftalato de etileno (PET) a 120 °C. (C) Uma película transparente de grafeno ultra-larga transferida em uma folha de PET de 35 polegadas. (D) Um painel de toque grafeno / PET montado mostrando excelente flexibilidade (BAE *et al.*, 2010).

3.2 O Óxido de Grafeno

3.2.1 Restrospectivas

O óxido de grafeno é considerado o material que vai permitir a produção de CMG em grande escala, devido a facilidade de obtenção e por ser o meio viável para funcionalizar o grafeno. Sua primeira síntese foi publicada em 1859 por Brodie, onde foram usados clorato de potássio $KClO_3$ e ácido nítrico HNO_3 (BRODIE, 1859). Esse pesquisador estava buscando a massa discreta do grafite. Ensaio usado na época demonstrou ser o novo material solúvel em água e em meio básico, e insolúvel em meio ácido, de onde veio a sugestão de chamar esse novo material de “*Graffitic acid*”. Depois dessa, em 1958, Offeman e Hummers ajustaram os oxidantes para outros que não gerassem o risco de explosão (JR; OFFEMAN, 1958). Eles usaram ácido sulfúrico, nitrato de sódio e

permanganato de potássio¹. Foi usado como ensaio de caracterização a análise elementar, que revelou a proporção C:O 2,1 – 2,9. Esse método é o mais citado e usado para obter o óxido de grafeno, sempre com alguma modificação, ou no tempo de reação, ou na temperatura, ou na quantidade de algum reagente. Há algumas outras variações, onde um autor usou o reagente de Jonas ($\text{H}_2\text{CrO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$) e outro usou H_3PO_4 junto com H_2SO_4 na proporção 1:9, para evitar a geração de gás NO, tóxico (MARCANO *et al.*, 2010). Observa-se, com tudo isso, que a essência do processo não mudou: todos os métodos empregam oxidação energética com oxidantes fortes. Todavia, esses aspectos da síntese do grafeno merecem atenção. Foi demonstrado que os produtos das diferentes reações de oxidação do grafite apresentam grandes variações, dependendo não somente do oxidante usado, mas também do grafite e das condições da reação.

3.2.2 Estrutura química do óxido de grafeno

Apesar de bem conhecido e experimentado a síntese do óxido de grafeno, ainda não há certeza da sua exata estrutura molecular. Investigando essa molécula por ressonância magnética nuclear do isótopo de carbono 13 (RMN 13C), os deslocamentos (δ) em maior destaque são o $\delta = 60\text{ppm}$, atribuído a álcool terciário, $\delta = 70\text{ppm}$, para o grupo epóxido, e finalmente $\delta = 129\text{ppm}$, para uma mistura de alcenos (CAI *et al.*, 2008). Esse espectro está mostrado na Fig. 5.

¹ Um fato interessante de comentar aqui é a descrição da síntese, onde Hummers usaram 100g de pó de grafite, 50g de NaNO_3 , 2,3L de H_2SO_4 e 4,6L de água. Isso é uma quantidade muito grande de reagente, comparando com a maioria dos artigos de hoje, que descrevem 1,0g de pó de grafite e 23mL de H_2SO_4 , como o presente trabalho.

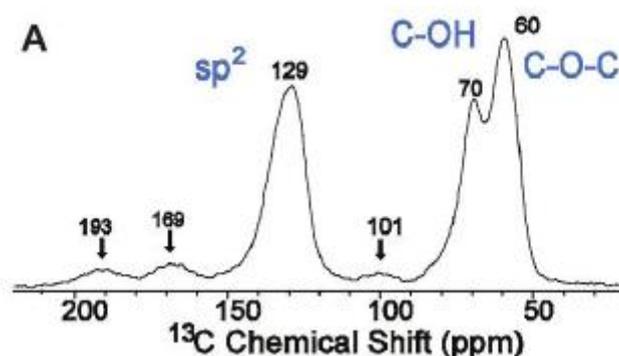


Figura 5 – Espectro de RMN ^{13}C do óxido de grafeno, segundo (CAI *et al.*, 2008).

O espectro de RMN ^1H também trás algumas informações, como visto na Fig. 6. Em destaque os deslocamentos químicos de $\delta = 1,3\text{ppm}$, atribuído ao hidrogênio de álcool terciário, e um segundo deslocamento em destaque, em $\delta = 1,0\text{ppm}$. Este é devido a outro tipo de álcool, mas que não foi possível definir com exatidão. É notável perceber como os espectros de RMN do ^1H são largos, devido à forte interação do tipo ligação de hidrogênio que essa molécula exerce com a água e com ela mesma (LERF *et al.*, 2008).

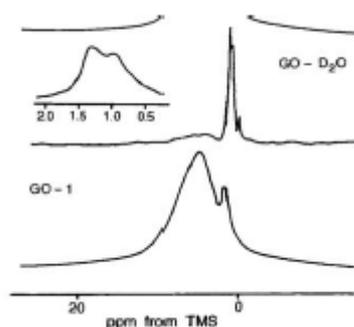


Figura 6 – Espectro de ^1H do óxido de grafeno (LERF *et al.*, 2008).

O espectro de infravermelho mostra os grupos oxigenados do óxido de grafeno (Fig. 7). O pico relativamente largo em 3.414cm^{-1} e do pico relativamente estreito a 1620cm^{-1} indica que esse óxido de grafeno contém água adsorvida. Picos a 1397cm^{-1} e $1,081\text{cm}^{-1}$ são atribuídos à deformação e ao alongamento de O--H e de C--O, respectivamente. Bandas características de C=O carbonila de alongamento e vibração de C--O--C localizado em 1720cm^{-1} e 1250cm^{-1} são muito fracas, o que indica a pequena quantidade destes dois grupos funcionais (YANG *et al.*, 2012). A carbonila vista não

necessariamente indica ácido carboxílico, mas mais provável para uma cetona ou quinona. Então uma análise complementar de titulação potenciométrica ácido-base (SZABÓ *et al.*, 2006) mostrou dois equilíbrios: a dissociação de COOH e a de grupos enólicos e fenólicos. Assim, aquele pico de IR está mostrando a carbonila do grupo ácido carboxílico.

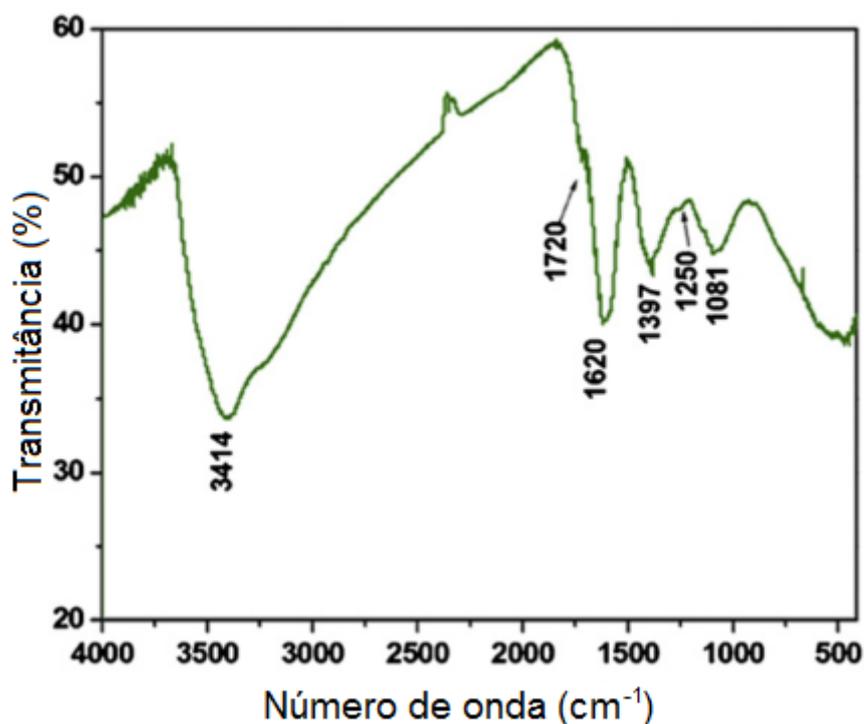


Figura 7 – Espectro de IR do óxido de grafeno, conforme (YANG *et al.*, 2012).

Dedicou-se muito tempo aqui a estrutura química do óxido de grafeno porque ela é o caminho para gerar os CMGs. Também é por causa desses grupos oxigenados que o óxido de grafeno disperso tem boa estabilidade e ficam em suspensão, muito mais que o grafite. Resumindo essa parte, é certo que grupos epóxi e hidroxil estejam ligados a carbono de hibridização sp^3 no plano basal do óxido de grafeno e em grande quantidade, e que há carbonilas e carboxilas em menor número nas bordas da folha. Há também parte das ligações gráficas originais de átomos de carbono sp^2 . Mas os modelos propostos, entre eles o da Fig. 8, não permitem determinar a posição desses grupos. A certeza da presença desses grupos oxigenados é tão clara que os trabalhos sobre preparo do óxido de grafeno para depois funcionalizá-lo não se preocupam em demonstrar que cada um desses grupos funcionais foi gerado.

Apenas pesquisadores que se dedicam em elucidar a sua estrutura é que o fazem. Dreyer *et al.* comentam na conclusão de um de seus artigos que

“muito trabalho resta a ser feito, no entanto, no desenvolvimento de métodos de caracterização de confiança que ajudarão na identificação estrutural inequívoca, bem como procedimentos sintéticos que levam aos produtos relativamente uniformes.” (DREYER *et al.*, 2010).

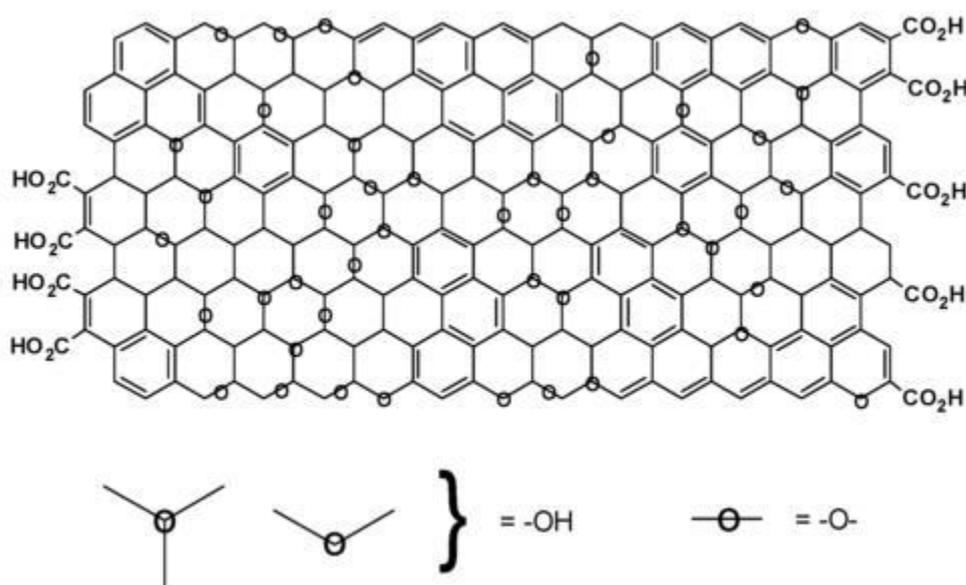


Figura 8 – Uma variação do modelo de Lerf-Klinowski da estrutura molecular do óxido de grafeno (LERF *et al.*, 2008).

3.2.3 Principais reações do óxido de grafeno

As duas principais características que tornam o óxido de grafeno preferível no preparo de compósitos que seu precursor são a facilidade de reação e a muito boa dispersão em uma grande variedade de solventes, inclusive a água. A Fig. 9 mostra o comportamento do óxido de grafeno em vários solventes.

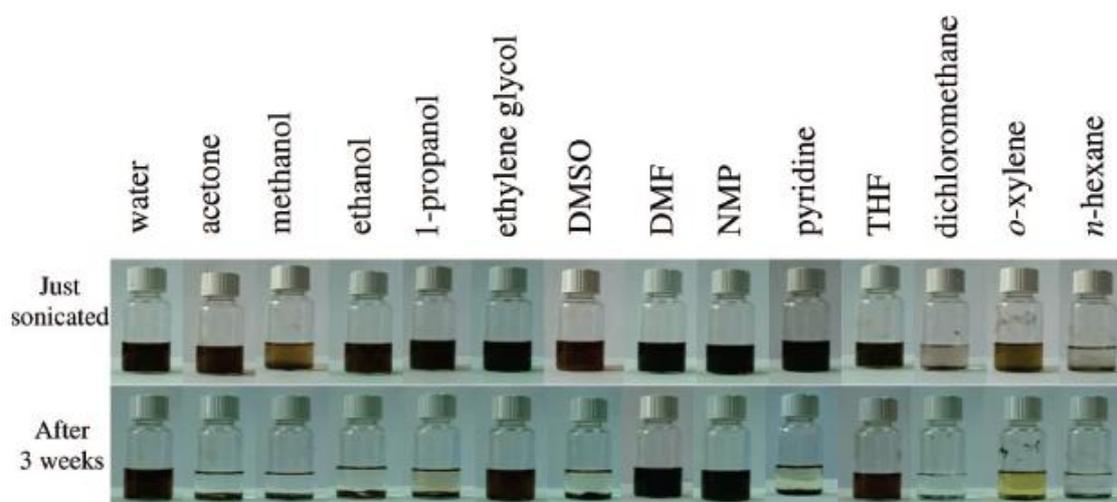


Figura 9 – Comportamento do óxido de grafeno disperso em água e em 13 solventes orgânicos após 1h de ultrassom de banho (em cima) e depois de três semanas do ultrassom (embaixo) (PAREDES *et al.*, 2008).

Na prática, o rompimento da rede de ligações sp^2 que o grafeno sofre para formar as ligações com o oxigênio reduz a condutividade elétrica. Tanto que o óxido de grafeno é considerado um material isolante (SINGH *et al.*, 2011). Assim, das infinitas possibilidades de reação e funcionalização que o óxido de grafeno pode sofrer, a principal delas é a redução, isto é, a retirada dos grupos oxigenados e a consequente recuperação da malha grafítica e da condutividade. Há vários modos de fazer essa redução, que estão classificados em redução por tratamento químico (como reagir com hidrazina, borohidreto e outros redutores) e em redução por tratamento térmico (PEI; CHENG, 2011). É importante dizer que o grafite puro e o óxido de grafeno reduzido são materiais diferentes. Durante a redução algumas funções oxigenadas permanecem e isso dá mais estabilidade à suspensão. Uma dispersão que é inviável com o grafite diretamente torna-se possível dispersando o óxido de grafeno reduzido, como ilustra a Fig. 10.



Figura 10 – Fotografia de soluções aquosas de (a) Álcool polivinílico (PVA) puro, (b) PVA + óxido de grafeno disperso, (c) PVA + óxido de grafeno reduzido disperso e (d) PVA + grafite disperso, tudo após três semanas (WANG *et al.*, 2011).

Mas esse processo de oxidação/redução causa danos a malha gráfica (GÓMEZ-NAVARRO *et al.*, 2010). Pensando nesse problema (EDA *et al.*, 2011) prepararam o grafite parcialmente oxidado (POG) fazendo ajuste na quantidade do oxidante e obtendo óxido de grafeno bem menos oxidado, com boa condutividade e boa dissolução. A Fig. 11 traz uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do óxido de grafeno reduzido.

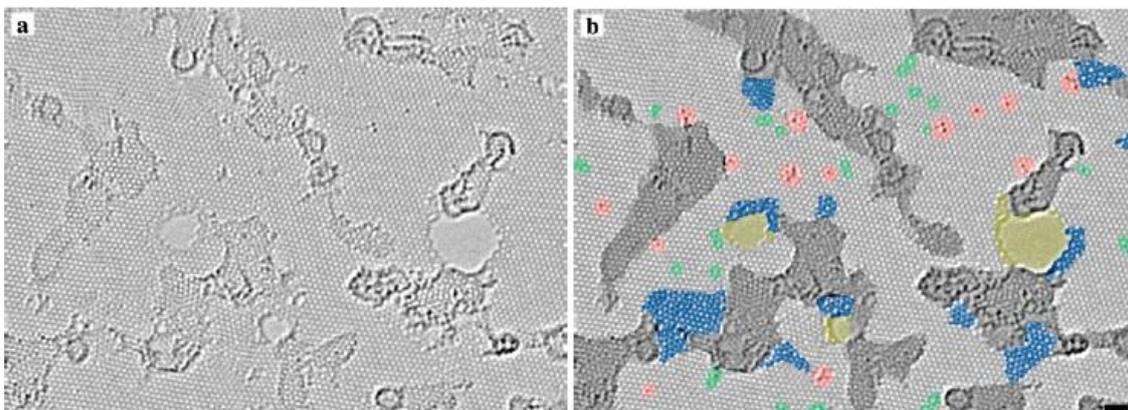


Figura 11 - Imagem MET com resolução atômica de uma única membrana de óxido de grafeno reduzido. (a) Imagem original e (b) com cores para destacar os diferentes defeitos. Cinza escuro: regiões contaminadas; Azul: redes desordenadas ou defeitos topográficos prolongados; Vermelho: hetero-átomos; Verdes: defeitos topológicos isolados; Amarelo: buracos. Escala da barra: 1 nm. (GÓMEZ-NAVARRO *et al.*, 2010)

3.2.4 Funcionalização do óxido de grafeno

3.2.4.1 Funcionalização com nanopartículas

Nanopartículas de metais (como Au, Pt, Ru) e de óxidos (TiO₂, ZnO, SnO₂, Cu₂O, MnO₂, Mn₃O₄, NiO e SiO₂) são ligados ao óxido de grafeno por diferentes métodos: redução química *in situ*, processo de impregnação, auto-montagem, spray-pirólise ultrassônico e outros (CHEN; FENG; LI, 2012).

3.2.4.2 Funcionalização com compostos orgânicos

Moléculas orgânicas reagem com os grupos funcionais do óxido de grafeno formando ligações covalentes ou não-covalentes, resultando em um novo composto híbrido, que pode ser disperso tanto em água como em solventes orgânicos (CHEN; FENG; LI, 2012).

3.2.4.3 Funcionalização com polímeros

Vários polímeros funcionalizaram nanofolhas de óxido de grafeno gerando nanocompósitos com novas funções e aplicações. Aqui há dois métodos principais de funcionalização, i) intercalação com polimerização *in situ* que dispersa o óxido de grafeno no monômero e depois polimeriza e ii) intercalação na solução (dissolve-se o polímero num solvente e dispersa-se o óxido de grafeno) (KUILLA *et al.*, 2010) (CHEN; FENG; LI, 2012).

Funcionalização com biopolímeros

Por ser o óxido de grafeno abundante de grupos funcionais, biomoléculas são ligadas a ele tanto de modo covalente como de não-covalente (ZHANG *et al.*, 2010) (CHEN; FENG; LI, 2012).

3.3 Aplicações

Uma grande variedade de aplicações já foram propostas para materiais a base de grafeno e seus derivados. A maior parte delas para aplicações eletroquímicas. Abaixo estão listadas algumas dessas aplicações.

- *Aplicações Eletroquímicas:*
 - *Eletrocatalise (TANG et al., 2009);*
 - *Eletroquimiluminescência (XU et al., 2009);*

- *Sensor de gás eletroquímico (SCHEDIN et al., 2007);*
- *Biossensores eletroquímico (GU et al., 2011);*
- *Imunossensor eletroquímico (LI et al., 2011);*
- *Sensor de DNA (LIU; CHOI; SEO, 2010);*
- *Outros sensores (CHEN; FENG; LI, 2012).*
- *Baterias recarregáveis de lítio (PAN et al., 2009);*
- *Catalisador de célula combustível (PARK; KIM, 2013);*
- *Células solares (LIU; XUE; DAI, 2012);*
- *Entregador de medicamentos no organismo (MA et al., 2012);*
- *Filmes transparentes condutores (PARK; RUOFF, 2009);*
- *Semicondutores (BHUNIA et al., 2012);*
- *Supercapacitores (PERERA et al., 2012);*
- *Suporte para metais que geram imagens na ressonância magnética (MA et al., 2012);*
- *Telas de toque (XU et al., 2009);*
- *Transistores de efeito de campo (FET) (NOVOSELOV et al., 2004).*

3.4 Atividade catalítica de compostos a base de grafeno

A ampliação do uso de energia proveniente de fontes de energia renováveis intermitentes, como a solar e eólica, vai exigir a capacidade de converter energia elétrica de forma eficiente à energia química para o armazenamento de combustíveis. O hidrogênio é atualmente considerado como um dos mais promissores combustíveis "verdes", devido ao fato de que o seu conteúdo impressionante de energia de 142MJ.kg^{-1} excede a do petróleo por um fator de três, e que o produto da sua combustão é vapor de água (TOZZINI; PELLEGRINI, 2013). Tal demanda pelo hidrogênio tem alcance ambiental e econômico. A *International Energy Agency - IEA* - diz que para se atingir o cenário de $+2^{\circ}\text{C}$ até 2020 uma das adaptações que a sociedade precisa fazer é usar mais veículos elétricos e veículos elétricos híbridos. Tal aspecto teve bons resultados em 2012, onde 1,2 milhões de veículos desse tipo foram vendidos, a maior parte no Japão e nos Estados Unidos. Para que o cenário de $+2^{\circ}\text{C}$ previsto pela *IEA* possa ser atingido, a venda dos veículos

elétricos precisa aumentar ao menos 50% por ano. Os referidos veículos são os elétricos comuns, com motor elétrico e bateria recarregável pela rede elétrica. O hidrogênio em células combustíveis fornece a eletricidade para mover esses veículos (TOZZINI; PELLEGRINI, 2013).

Todavia, hoje, o hidrogênio é produzido principalmente a partir do gás natural, reforma a vapor ou oxidação parcial do metano, cujo método gera CO_2 e CO (STEINBERG; CHENG, 1989). São esses gases o primeiro causador do efeito estufa e o segundo nocivo a saúde e ao catalisador das células combustíveis. É a água uma fonte abundante e bastante visada para gerar hidrogênio (TURNER, 2004). Os métodos existentes para essa transformação são a decomposição térmica direta a temperaturas superiores a 2000°C e diversos métodos catalíticos e fotocatalíticos. Uma alternativa conhecida, porém pouco estudada, é o etanol. Oriundo da biomassa, esse álcool é uma fonte renovável de energia e ao mesmo tempo fixador de CO_2 .

Em todos os processos de obtenção do hidrogênio são empregados diferentes tipos de catalisadores sólidos. Esses atuam de modo a baixar a energia de ligação entre os átomos do precursor e assim decompor o material em temperaturas mais baixas. Catalisadores eficientes são necessários, tanto para a produção e a utilização do hidrogênio. Platina é excelente catalisador para a produção e a oxidação de hidrogênio. No entanto ela é um metal precioso com alto custo e baixa abundância (BULLOCK, 2010). Estas considerações geraram esforços para projetar catalisadores que empregam metais mais abundantes, como o níquel, cobalto, de ferro, ou molibdênio (DUBOIS, D. L.; BULLOCK, R. M., 2011) (STEWART, M. P.; *et al.*, 2013). Dentre os vários tipos de catalisadores o grafeno tem apresentado bons resultados em diversos trabalhos (MOU *et al.*, 2011). Uma característica a parte que faz o grafeno ter boas propriedades catalíticas são atribuídas às suas falhas. Reconhecidamente como uma região de alta energia num material, as falhas do grafeno são altamente reativas, e seu potencial como catalisadores abre todo um novo leque de possibilidades em química (HUANG *et al.*, 2010).

3.5 O PDMS

Polidimetilsiloxano (PDMS), de fórmula química $\text{CH}_3[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, pertence a um grupo de compostos poliméricos de organo-silício comumente chamados de silicones. A Fig. 12 apresenta a estrutura molecular do PDMS.

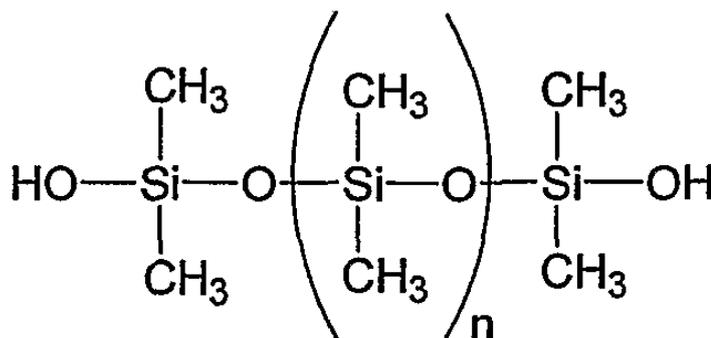
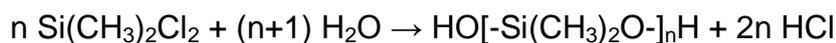


Figura 12 - Estrutura molecular do PDMS

O PDMS é o polímero orgânico mais utilizado à base de silício. É ópticamente transparente e, em geral, inerte, não-tóxico e não-inflamável. Elastômeros do PDMS tem a temperatura de transição vítrea muito baixa ($T_g = -120^\circ\text{C}$) e alta estabilidade térmica ($T_F = 250^\circ\text{C}$), hidrofobicidade e fácil de fabricar. É também chamado de dimeticona e é um dos vários tipos de óleo de silicone (siloxano polimerizado). Suas aplicações vão desde as lentes de contato e dispositivos médicos para elastômeros, medicamentos (COLAS; AGUADISCH, 1997) que também está presente em xampus (como dimeticona deixa o cabelo brilhante e escorregadio), alimentos (agente antiespumante), calafetagem, óleos lubrificantes, e as telhas resistentes ao calor.

Na síntese dos silicones, o comprimento da cadeia principal, o tipo dos grupamentos laterais e as ligações entre cadeias, dão origem a produtos com uma grande variedade de composições e propriedades, de diferentes consistência, variando do estado líquido (fluido) para a de gel ou de elastômero (borracha sintética) ou de resina (plástico duro). Desta maneira, mudando o número de meros da cadeia polimérica e do grau de reticulação, produz-se diferentes produtos a base de silicone (CALLISTER JR., 2002) Síntese industrial começa a partir dimetildiclorosilano e água com a seguinte reação em cadeia:



O PDMS foi submetido a nano/micro tribologia (avalia os efeitos que o atrito gera nos materiais) e observou-se que o material dissipa muito bem a energia, chegando à fusão localizada. Por isso é um material que pode ser usado sem significativo desgaste (TAMBE; BHUSHAN, 2005)

Tem viscosidade variada, em função do tamanho da cadeia. É possível torná-lo condutor combinando com outros materiais (HARMS; WILHELM; GRATHWOHL, 2011).

O PDMS já foi combinado com NTC para formar um material elástico e condutor, onde foi possível um estiramento de 70% sem causar danos mecânicos ou elétricos (SEKITANI *et al.*, 2008).

Também o PDMS foi usado como matriz de um nanocompósito polimérico híbrido, onde materiais orgânico e inorgânicos foram combinados e resultou numa melhora drástica na resistência mecânica do novo material (CHAKRABARTY *et al.*, 2010)

4 Materiais e Métodos

4.1 Preparo dos derivados do grafeno

A parte inicial do trabalho foi preparar os derivados do grafeno, que foi feito a partir do grafite em pó nas etapas ilustradas na Fig. 13.

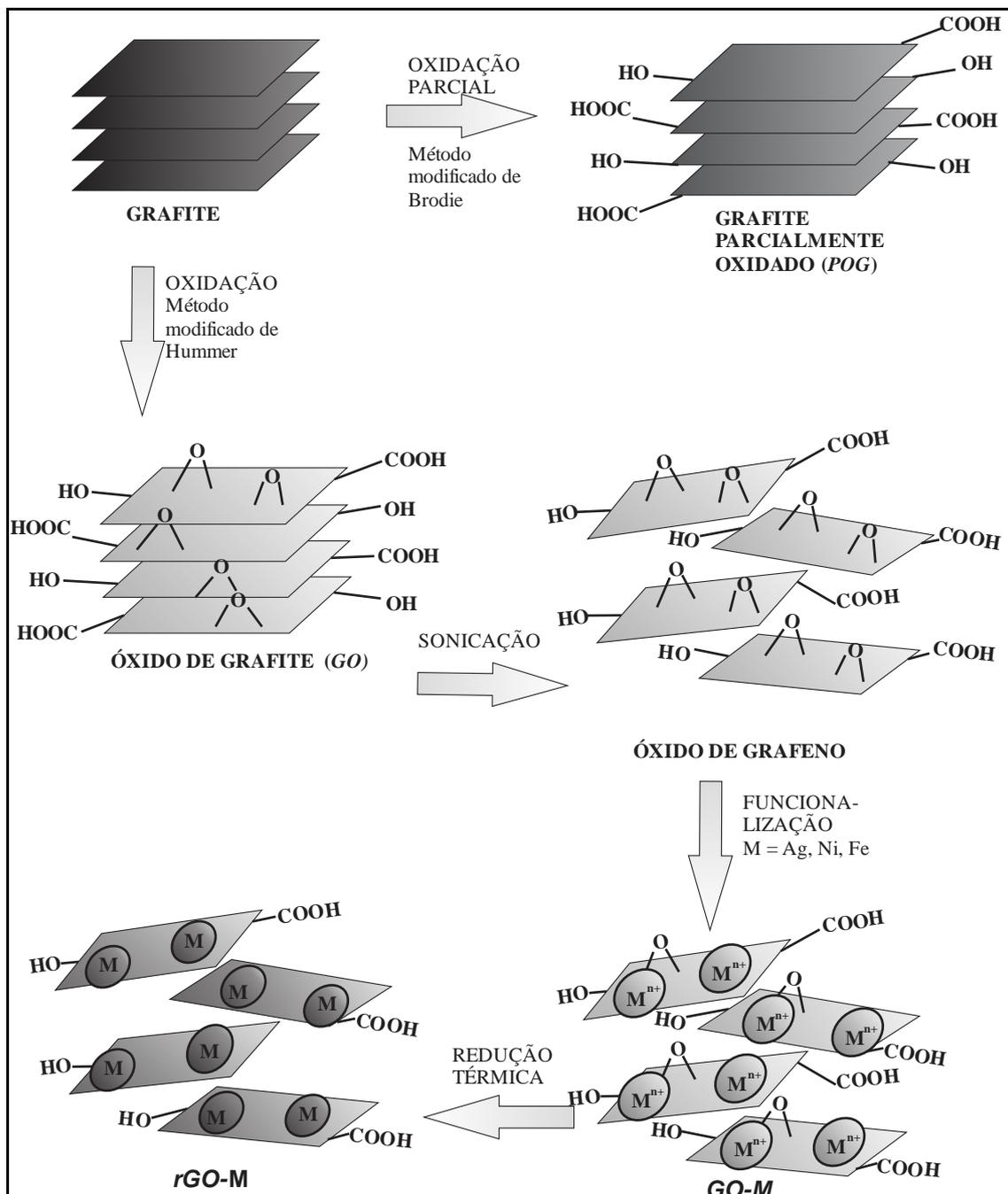


Figura 13 - Etapas do preparo dos derivados de grafeno usados nesse trabalho.

Em todas as reações descritas os reagentes foram usados da maneira como foram recebidos, sem nenhuma outra etapa de purificação.

4.1.1 Preparo do óxido de grafite

Óxido de grafite foi preparado pelo método modificado de Hummer. Cada reação 1,0g de grafite em pó (Synth, pureza 98%) foi completamente misturado com 23mL de ácido sulfúrico P.A. (Próton química, pureza 98%). Adicionou-se 0,5 g de nitrato de sódio (Synth, pureza 99%) e por último 3,0g de permanganato de potássio (Synth, pureza 99%), sempre com constante agitação. A mistura reacional ficou com a cor verde escura. Após 30 minutos 46mL de água destilada foram lentamente adicionados com auxílio de uma bureta e a temperatura do sistema chegou a 90°C. A cor do sistema mudou para marrom. Depois de mais 15 minutos a reação foi terminada com a adição de 140mL de água destilada e 10mL de peróxido de hidrogênio (Synth, teor 29%). A cor ficou amarela brilhante. O sólido foi separado por centrifugação a 6.000rpm por 5 minutos e lavado com solução de HCl (Vetec, pureza 37%) 3,6molL⁻¹ para remoção dos íons SO₄²⁻ e outros subprodutos da reação e então foi novamente centrifugado. Nesse trabalho foi usado óxido de grafite lavado e centrifugado mais de 5 vezes. O sólido foi seco em estufa a 50 °C por 3 dias.

4.1.2 Preparo do grafite parcialmente oxidado

Baseado no método de Brodie de oxidação do grafite (BRODIE,1859) o grafite parcialmente oxidado foi preparado (EDA *et al.*, 2011). Aqui 0,5g de grafite em pó foi imerso em 10mL de ácido nítrico (Synth, pureza 65%). e então 5,0g de clorato de potássio (Synth, pureza 98%) foram lentamente adicionados sob constante agitação a temperatura ambiente. À semelhança do óxido de grafite, a cor verde escura foi observada, mas estava tão escura que apenas pode ser observada quando a mistura escorria na parede do balão. Após 1 hora a mistura foi lavada com água destilada várias vezes para remover o ácido, o oxidante e o grafite totalmente oxidado.

4.1.3 Funcionalização do GO com nanopartículas de Ag

Em 50mL de solução de nitrato de prata (Synth, pureza 99%) com concentração mássica do íon Ag⁺ de 1% foram adicionados 200mg de óxido de grafite, 900mg de ácido cítrico anidro (Synth, pureza 99,5%) e 65μL de

etilenoglicol (Synth, pureza 99,6%). Essas quantidades de ácido cítrico e etilenoglicol foram usadas para obter a proporção molar de 80:20 respectivamente. Essa mistura foi totalmente dispersa empregando aparelho de ultrassom de ponta por 5 minutos. Nesse processo o óxido de grafite é esfoliado e torna-se óxido de grafeno. A mistura ficou sob agitação e aquecimento por 1 hora a 80°C. O sólido foi separado por filtração à vácuo e seco em estufa a 40 °C por 3 dias. Depois de seco o sólido foi moído e posto cápsula de porcelana e calcinado em forno tubular com atmosfera inerte de argônio a 350°C por 1 hora e 30 minutos com rampa de aquecimento de 5°C.min⁻¹.

4.1.4 Funcionalização do GO com nanopartículas de Ni

O método é idêntico ao da funcionalização com prata, mudando apenas a solução inicial, que passa a ser de Ni(NO₃)₂.6H₂O (Synth, pureza 99%) com concentração mássica de Ni²⁺ de 1%, e o forno tubular, cuja temperatura foi de 550°C por 2 horas.

4.1.5 Funcionalização do GO com nanopartículas de Fe

O método é idêntico ao da funcionalização com prata e níquel, mudando apenas a solução inicial, que passa a ser de Fe(NO₃)₃.9H₂O (Synth, pureza 99%) com concentração mássica de Fe³⁺ de 1%, e o forno tubular, cuja temperatura foi de 750°C por 4 horas.

4.2 Incorporação do rGO-Fe na matriz polimérica de PDMS

O PDMS usado nesse trabalho foi o Sylgard 184 fornecido pela Dow Corning. O componente químico da base é o dimetil-siloxano-dimetil-vinil-terminado e do agente de cura é dimetil-metilhidrogênio-siloxano. A base e o agente de cura foram misturados na quantidade ótima recomendada pelo fabricante que é de 10:1.

Nessa etapa 8mg de rGO-Fe foram completamente dispersas em 12mL de etanol (Synth, pureza 99,5%) com auxílio de ultrassom de banho por 30 minutos. Dessa mistura 1,0mL foi tomado e misturado completamente com 2,00g de base do PDMS e 0,20g do agente de cura. Verteu-se o material numa

placa de petri pequena de 4cm de diâmetro, aí foi feito vácuo para remoção das bolhas de ar e então polimerizado na estufa por 30 minutos a 100°C.

4.3 Técnicas de caracterização

4.3.1 FTIR

FTIR é reconhecida como uma importante ferramenta para a caracterização dos grupos funcionais do GO. As medidas de *FTIR* foram realizadas num equipamento (Shimadzu Prestige21, Columbia, MD, USA) equipado com um dispositivo de refletância total atenuada por um composto de cristal de ZnSe, com um ângulo de espelho de 45° com a horizontal (Pike Technologies, Madison, WI, USA), do Laboratório de Biomateriais do Prof. Piva, Odontologia – Universidade Federal de Pelotas – UFPel.

4.3.2 DRX

DRX evidencia os picos característicos do grafite em $2\theta = 26^\circ$, do GO em $2\theta = 9,8^\circ$, bem com a ausência desses picos no compósito que os tem como constituintes, indicando uma boa esfoliação e dispersão no material. As medidas de raios-x foram realizadas no difratômetro Shimadzu com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) a 40 kV e 40 mA, em um intervalo de ângulo de $5 - 80^\circ$ (2θ), no Laboratório de Raios-x da Engenharia de Materiais - UFPel.

4.3.3 MEV

A microestrutura das partículas de GO, GO-Ag foi analisada no Laboratório de Microscopia da UFPel empregando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura marca SHIMADZU e modelo SSX-550. As partículas foram dispersas em 10mL de acetona em aparelho de ultrassom de banho Sonics Vibra cells. O material disperso foi pipetado sobre uma placa de silício, secas e recobertas com ouro, em metalizador Quick Coater da marca Sanyu Electron, com espessura de recobrimento de 30nm. A corrente do feixe desse aparelho é de 1pA e a potência do feixe de 15kW.

4.3.4 MET

A microscopia eletrônica de transmissão evidencia o tamanho nanométrico dos derivados do grafeno. As imagens do MET foram obtidas no

microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução - *HRTEM* (Philips CM200 TEM) da University of Surrey, Guildford, Surrey, Reino Unido.

4.3.5 BET

As amostras foram caracterizadas por isotermas de adsorção/dessorção de N₂ obtida à temperatura do nitrogênio líquido num instrumento automatizado de fisiossorção (Micromeritics TriStar II 3020) da UFRGS. Antes da análise, as amostras foram desgaseificada sob vácuo a 150 °C durante 2-3 horas. Áreas superficiais específicas foram calculadas de acordo com o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER *et al.*, 1938), e as distribuições de tamanho de poros foram obtidos de acordo com o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a partir dos dados do ramo de adsorção.

4.3.6 Análises térmicas

A análise termogravimétrica (*TGA*) análise térmica diferencial (*DTA*) foram realizadas no aparelho Shimadzu com detectores DTG-60 e DSC-60 da Central Analítica do *Campus* Capão do Leão, UFPel, com a rampa de aquecimento de 5°C.min⁻¹ em atmosfera inerte de N₂.

4.3.7 EDX

A concentração de níquel na amostra de rGO-Ni foi determinada no espectômetro de energia dispersiva de raios-X (EDX) (Shimadzu EDX 720) da Engenharia de Materiais - UFPel.

4.3.8 Teste de atividade catalítica

As reações foram conduzidas em um reator de quartzo, de leito fixo e fluxo contínuo, inserido em um forno tubular com temperatura programável (Fig. 14). Os catalisadores a base de grafeno serão previamente ativados no próprio leito catalítico sob atmosfera redutora antes das reações. A mistura reacional será introduzida na linha reacional e carregada através da mesma por um gás de arraste inerte (Ar, He ou N₂), passando pelo reator, acoplado a mesma, carregado com o catalisador no leito catalítico.

As avaliações do comportamento catalítico, em termos das análises quantitativas dos reagentes e produtos, foram feitas em série por um sistema de injeção conectado a um cromatógrafo gasoso equipado com duas colunas

em paralelo (Porapak-Q e Peneira Molecular 5A) e com detectores de condutividade térmica e ionização de chama. A atividade catalítica será avaliada pela quantidade de conversão do metano, com base nos cromatogramas obtidos.

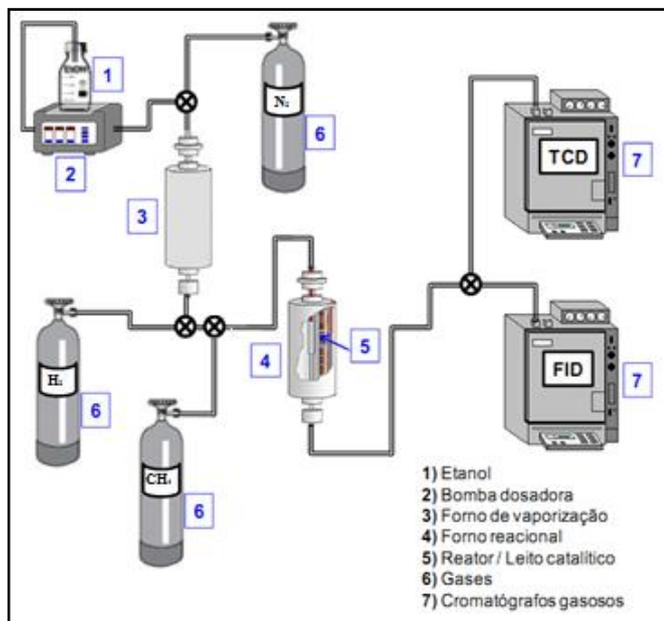


Figura 14 - Representação esquemática simplificada da unidade catalítica de bancada empregada nas reações de reforma a vapor do etanol e decomposição do metano

No Laboratório de Materiais Moleculares e Catálise (LMMCat) da Universidade Federal do Ceará - UFC - Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Campus do Pici, sob a supervisão do Prof. Dr. Antoninho Valentini, esse teste foi conduzido.

4.3.9 Medidas magnéticas

Quando a um material ferromagnético é aplicado campo magnético crescente, sua magnetização cresce de 0 até a saturação, uma vez que todos os domínios magnéticos estão alinhados. Assim, a curva de magnetização é obtida. Então, se é campo magnético aplicado diminui gradualmente até zero, a magnetização não diminui da mesma maneira como a reorientação dos domínios não é completamente reversível, deixando uma magnetização remanescente: o material tornou-se um ímã permanente. (FRANCOIS-LAVET; HENROTTE, 2011)

A área dentro da curva de histerese é proporcional à energia dissipada na forma de calor no processo de magnetização e desmagnetização irreversível. Se esta região é pequena, a perda de energia em cada ciclo será pequena, e o material é chamado magneticamente macio.

As medidas magnéticas para as amostras de *rGO-Fe* foram realizadas à temperatura ambiente usando um magnetômetro de amostra vibratória (VSM, Lakeshore 7407, USA) e com o campo magnético externo que varia entre -1 e 1 kG, na Central Analítica da UFABC, Santo André/SP.

5 Resultados e Discussão

5.1 FTIR

A imagem do espectro de infravermelho do GO está apresentada na Fig.

15.

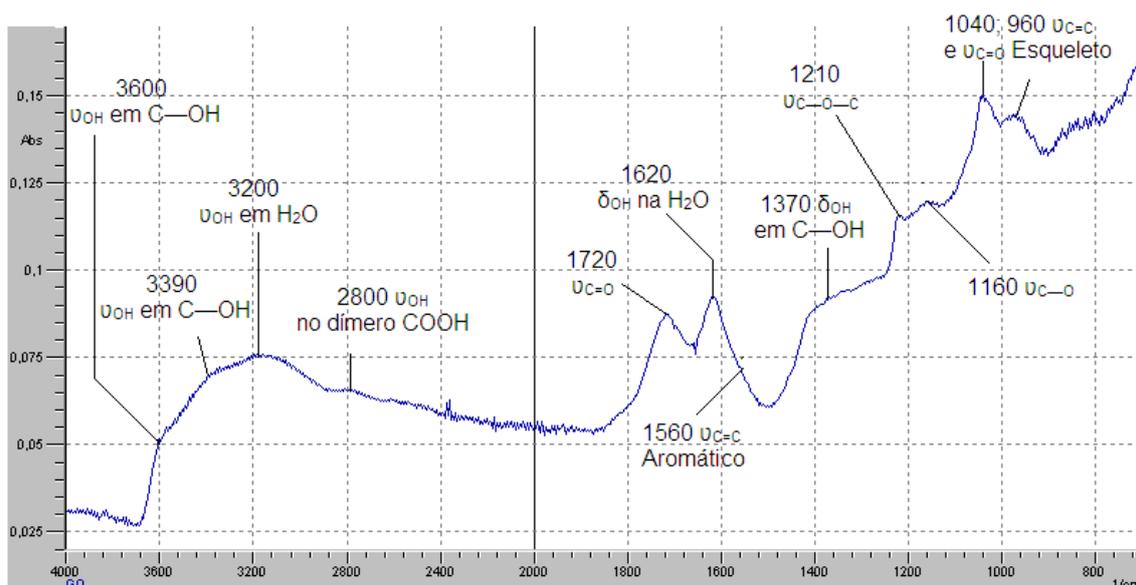


Figura 15 - Espectro de infravermelho do GO. Nota: ν = deformação axila; δ = deformação angular.

É possível distinguir vários picos de grupos oxigenados de diferentes intensidades. A localização do pico e sua identificação estão junto do espectro na Fig. 15. Em vistas gerais os picos assemelham-se à localização dos picos da Fig. 7 (página 28), obtido por (YANG *et al.*, 2012) e outro obtido por (SZABÓ; BERKESI; DéKÁNY, 2005). Esse espectro confirma a presença de grupos oxigenados no material. Esse resultado, junto com o DRX (a seguir), são suficientes para confirmar a formação do GO (YANG *et al.*, 2012).

5.2 DRX

Na Fig. 16 estão os difratogramas de raios-X das amostras de GO e POG.

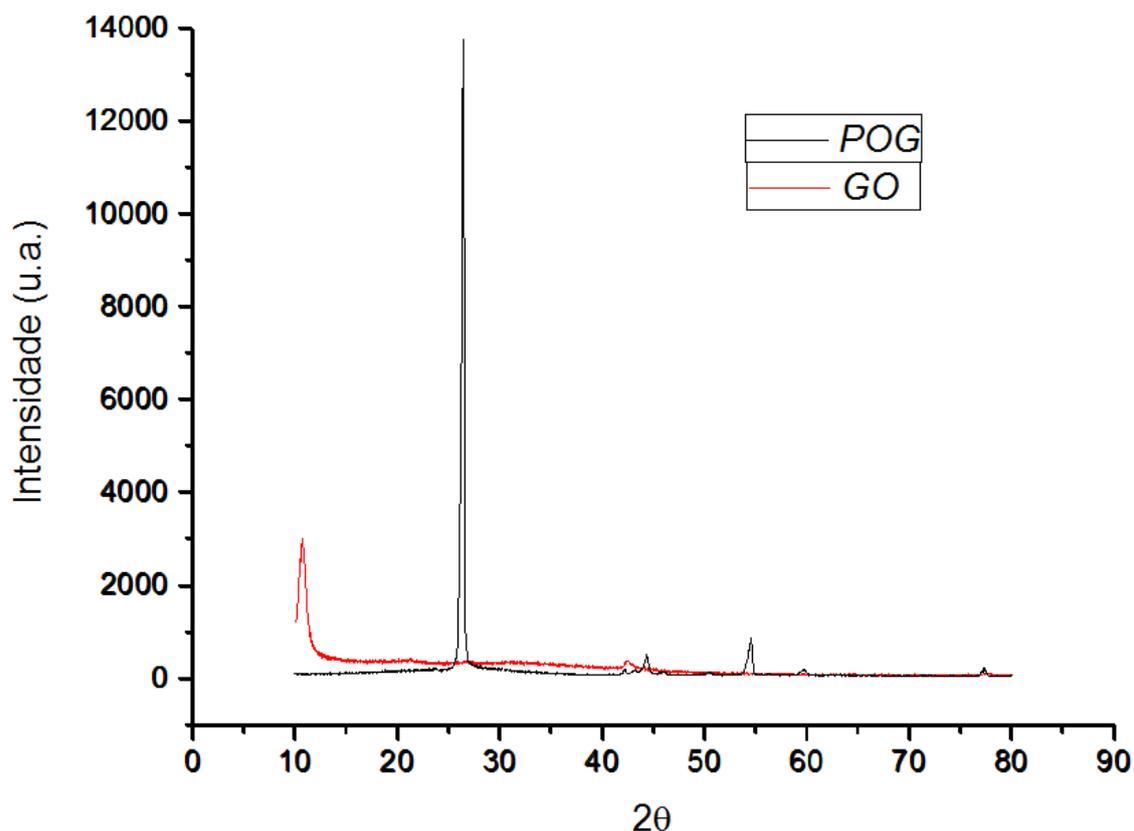


Figura 16 - Difratograma de raios-X do GO e do POG

Analisando o resultado apresentado nesse gráfico conclui-se que a formação do GO se deu como esperado, apresentando o pico principal em $2\theta = 10,2^\circ$ (ANSARI; GIANNELIS, 2009). O mesmo não pode ser dito do POG. O pico característico para ele reportado na literatura é em $2\theta = 15^\circ$ (EDA *et al.*, 2011). O que se conclui é que o grafite não reagiu, sendo necessário rever a metodologia. O pico em 26° é do grafite.

Duas razões explicam a não formação do POG:

1ª) A metodologia de referência não descreveu o tempo de reação (EDA *et al.*, 2011). Arbitrou-se fazer a reação em 1h, tempo aproximada reação do GO;

2ª) O reagente KClO_3 usado não era novo e aparentava estar muito hidratado.

Na análise do *rGO-Ag*, apresentada na Fig. 17, foi possível convalidar o resultado obtido com a ficha cristalográfica da prata e do carbono grafite, quais

estão indicadas no gráfico. As fichas correspondem ao comitê internacional de arquivos de difração, ICDD- JCPDS.

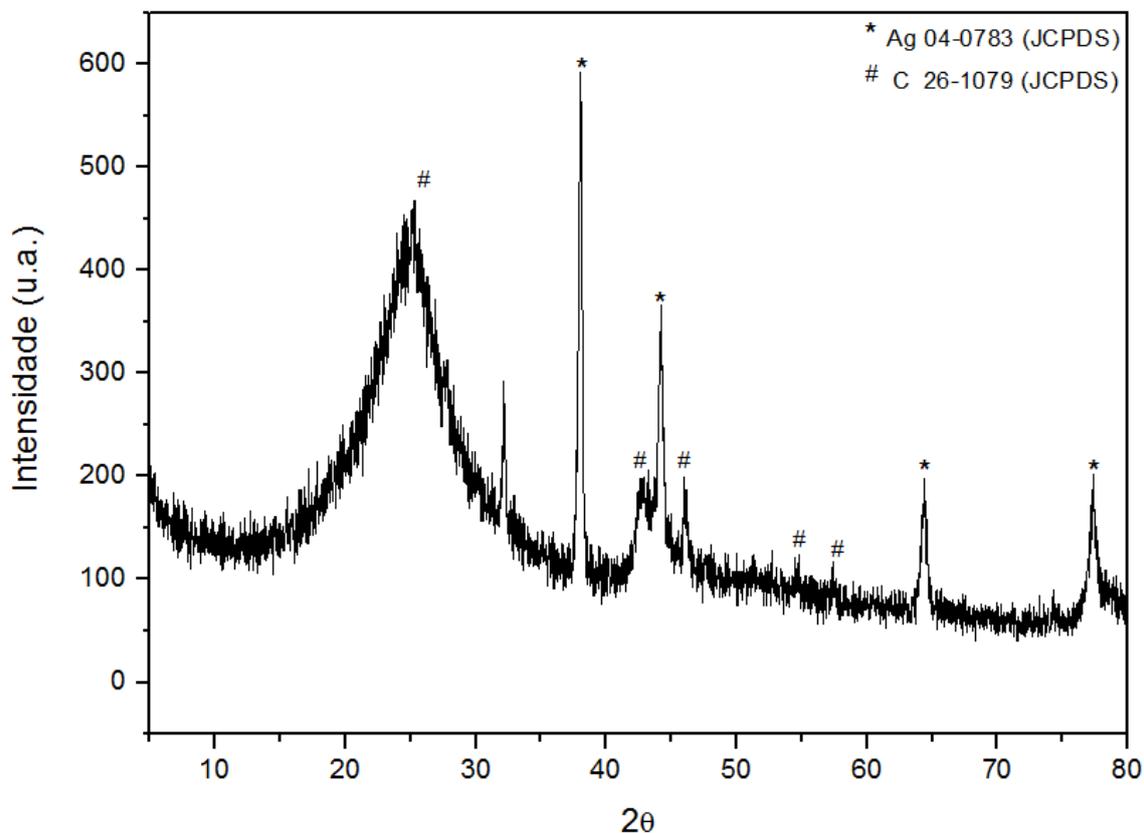


Figura 17 - Difratoformas de Raios X do *rGO-Ag*

O pico principal de grafite apresenta um desvio de seu centro devido a presença de grupos oxigenados que restaram do GO, ainda que poucos. Os picos de difração correspondentes a prata apresentam-se coerentes sem desvios significativos. O pico em torno em $2\theta = 32^\circ$, não foi encontrado. Foi feita uma busca por todas as fichas cristalográficas dos possíveis subprodutos formados e reagentes não consumidos.

Por esse resultado confirmamos que o tratamento no forno tubular foi eficiente para a redução do GO e da prata, mesmo nas condições relativamente brandas de preparo, que foram temperatura de 350°C por 1h30. (SCHNIEPP *et al.*, 2006) preparou *rGO* a temperaturas de 500°C e 750°C .

O último difratograma está na Fig. 18, da amostra de *rGO-Ni*. Em evidência o pico grafítico em $2\theta = 26^\circ$ e um pico menor em $2\theta = 43^\circ$, que pode ser do grafite, dada a semelhança com o difratograma da Fig.17, mas também que correspondente ao níquel metálico na fase cúbico de face centrada. Devido

a quantidade diminuta do metal no material, informação esta obtida no EDX, não é possível distinguir o pico desse metal.

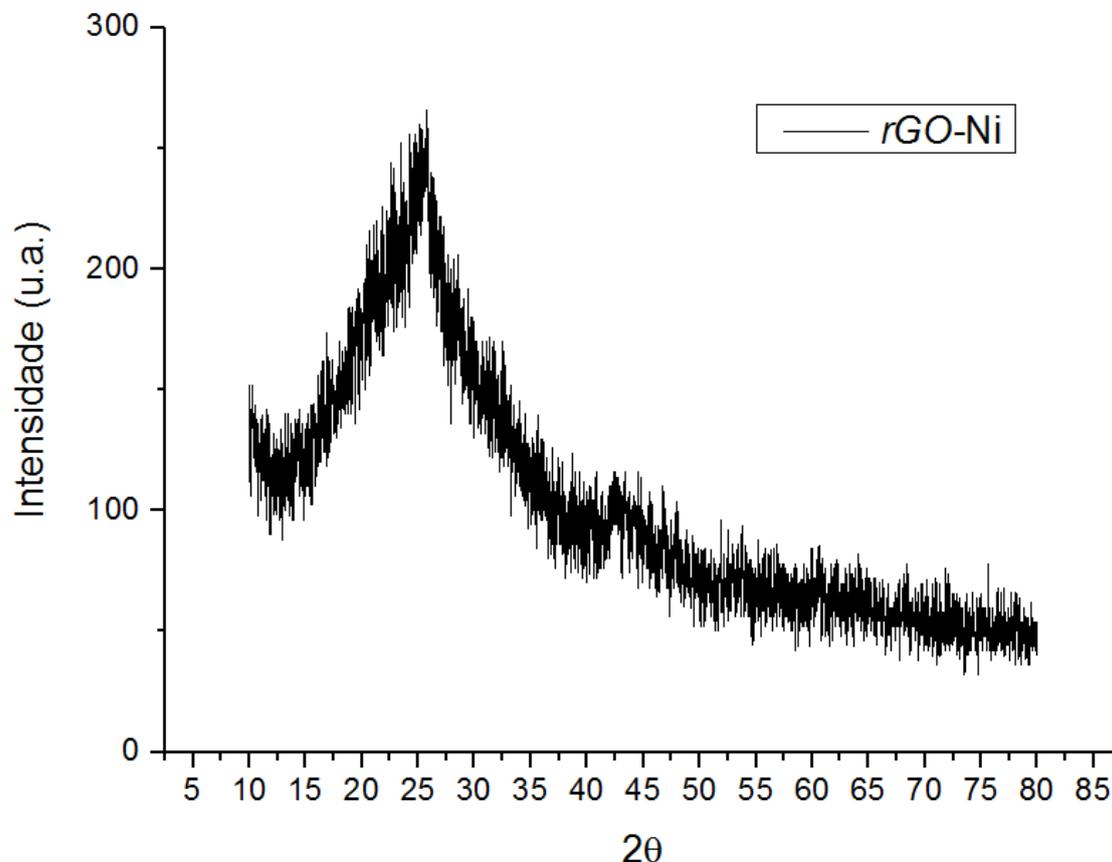


Figura 18 - Difratograma de raios-X do *rGO-Ni*

Quando a difração de raios-X ocorre por causa de partículas grandes de um metal na amostra, o pico é fino e bem definido. Quando aquele metal está em tamanho muito reduzido, da ordem de nm, o pico de difração fica largo e menos definido, podendo às vezes não aparecer (CALLISTER, 2002). O pico de Ni nesse difratograma corresponde ao da segunda descrição.

Os picos do GO e do grafite estão bem exemplificados por (HUH, 2011).

5.3 MEV

A microscopia de varredura do GO mostra formações que se assemelham a camadas. As imagens da micrografia estão na Fig. 19. Percebe-se uma dispersão parcial, com agregados de várias camadas de GO. Sobre esses grandes agregados vê-se com clareza o contorno da última camada.

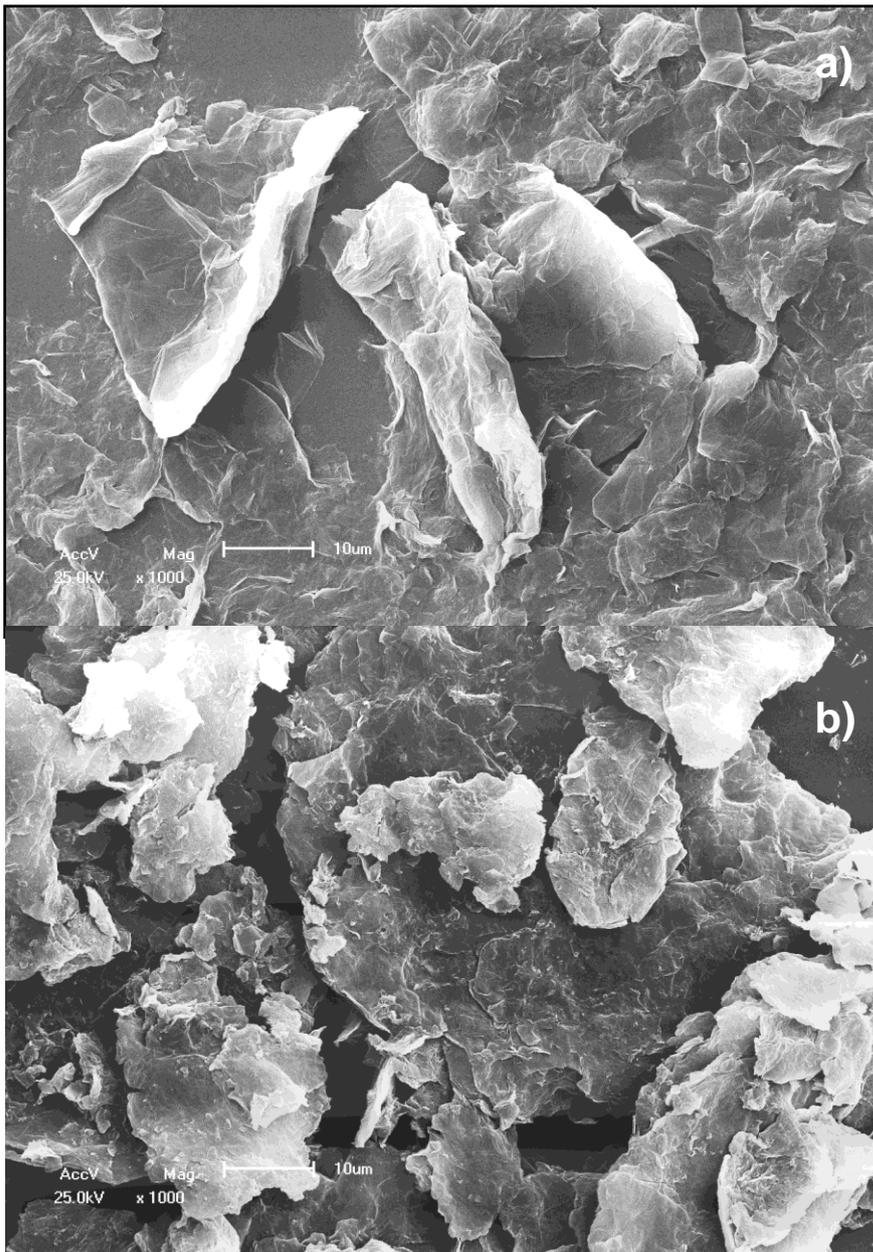


Figura 19 – a) Imagens de MEV do GO e b) do GO-Ag

5.4 MET

A Fig. 20 traz imagens do MET de alta resolução do rGO-Ag

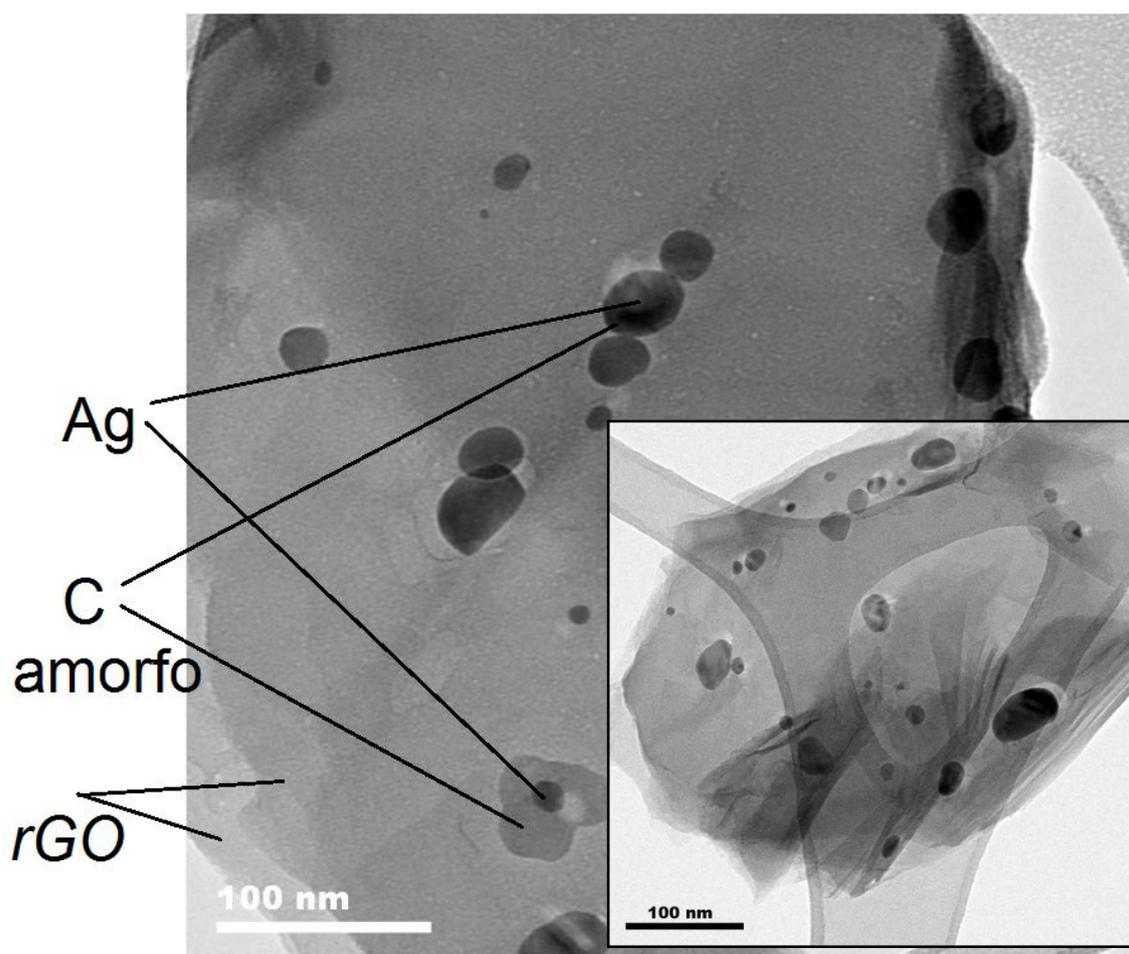


Figura 20 - Imagens do MET de alta resolução do *rGO-Ag*

O material foi suspenso numa tela polimérica que aparece nas imagens. O cinza claro do material é a parte gráfica do *rGO*, em diferentes tons por causa de diferentes quantidades de camadas. As manchas pretas são as nanopartículas de prata, que aparecem nessas imagens com diâmetros de 5 - 60nm. A porção da imagem cinza escura em volta das manchas escuras são de carbono amorfo, formado da decomposição do ácido cítrico e etilenoglicol durante o tratamento térmico, e que auxiliaram na fixação do íon prata nas folhas de óxido de grafeno precursor.

5.5 BET

A Fig. 21 mostra as isotérmicas de adsorção/dessorção de N_2 , obtidos do grafite e do *GO*. A isoterma do grafite, de acordo com a nomenclatura da União Internacional de Química Pura e Aplicada (*IUPAC*) (ROUQUEROL, 1994), mostra um circuito semelhante ao tipo H4, que está muitas vezes

associada com poros tipo fenda estreitas, mas, neste caso, o tipo I isotérmica de caráter é indicativa de microporosidade. A isoterma do GO ilustram uma isoterma do tipo IV com uma histerese tipo H2, geralmente associada a condensação capilar em estruturas mesoporosas. Mesma forma teve o GO 1150°C na Fig. 22, contudo com um volume adsorvido muito maior. O estudo da distribuição de poros, obtido pelo método BJH, mostra que as amostras porosas são muito heterogêneas. Resultado semelhante (KROLOW, 2010) teve em seu trabalho com carbono amorfo.

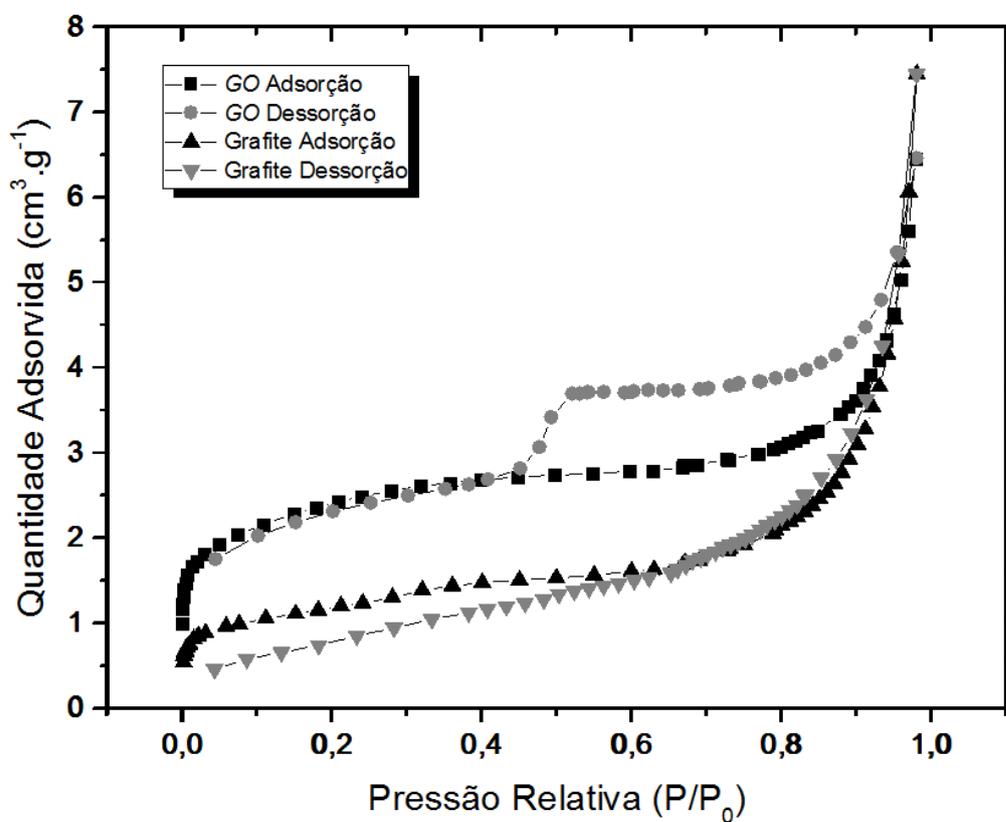


Figura 21 - Isotermas de absorção/dessorção de N₂ obtidas pelo método BET de amostras do grafite e do GO

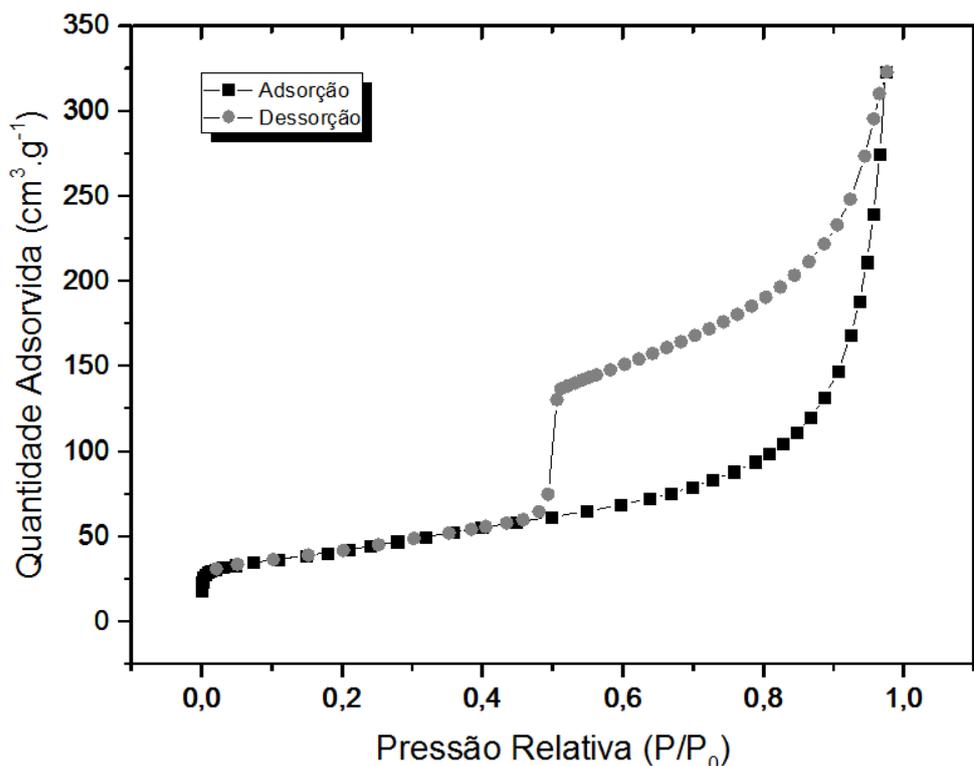


Figura 22 - Isotermas de absorção/dessorção de N_2 obtidas pelo método BET de amostras do GO calcinado a $1150^\circ C$

A Tabela 3 resume a área superficial do material, o volume e o diâmetro do poro. Os resultados mostram um significativo aumento da área superficial e do volume do poro do GO após a calcinação.

Tabela 3 - Área superficial, volume do poro e diâmetro do poro do grafite, do GO e do GO calcinado a $1150^\circ C$

	Área superficial ($m^2.g^{-1}$)	Volume do poro ($cm^3.g^{-1}$)	Diâmetro do poro (nm)
Grafite	4,11	0,011	12,0
GO	7,89	0,010	5,7
GO $1150^\circ C$	149,66	0,502	6,4

(SCHNIEPP *et al.*, 2006) encontrou valores de $700 - 1500 m^2.g^{-1}$ para o óxido de grafeno. Ele esfoliou bastante o material, diferente do tratamento feito aqui, onde o aumento de área superficial se deu pela mudança da textura e queima das folhas do grafeno que a temperatura causou. A faixa de $2 - 50nm$ é classificada como mesoporosidade, onde esses materiais se enquadram (ROUQUEROL, 1994).

5.6 Análises térmicas

Os resultados da termogravimetria diferencial e da varredura diferencial de calorimetria das amostras de GO estão na Fig. 23, que contém o gráfico gerado com os resultados.

(SHULGA *et al.*, 2013) também observaram perda de massa do GO na análise de termogravimetria de seu trabalho. Eles evidenciaram três estágios: Na primeira fase, $T < 100^{\circ}\text{C}$, a perda de peso foi associada com a perda de vapor de água absorvida na amostra em contato com o ar. Uma segunda fase bem pronunciada a $180^{\circ}\text{C} < T < 240^{\circ}\text{C}$ está associada com a libertação de moléculas de água formadas como resultado da reação entre dois grupos hidroxila. Óxidos de carbono também são formados nesta fase, assim como a temperaturas mais elevadas. E o último estágio tem menor variação de massa, pois para formar uma molécula de CO_2 necessitam dois grupos contendo oxigênio, grupos esses cada vez mais escassos. Tal descrição feita por eles é ótima para descrever o comportamento do que o GO deste presente trabalho teve, ressaltando que em nossa análise não houve perda de massa em $T < 100^{\circ}\text{C}$, indicando que o material estava bem seco e abrigado da umidade do ambiente.

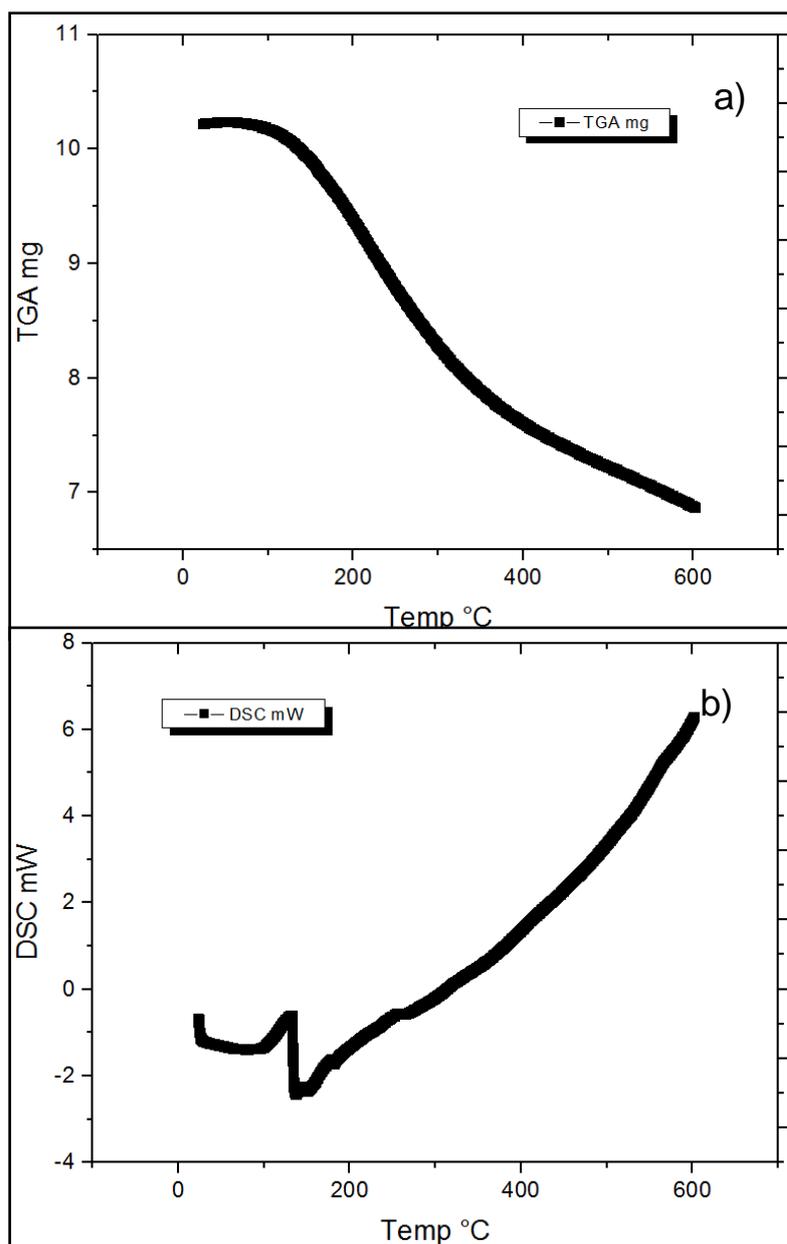


Figura 23 - a) Gráfico da análise de termogravimetria e b) varredura diferencial de calorimetria do GO.

Os gráficos de varredura diferencial de calorimetria são típicos para evidenciar mudanças de fase. Para o GO isso não é possível porque ele vai se decompondo com o aumento da temperatura. A grande inflexão que ele sofre entre 131°C e 137°C pode ser explicada pela liberação de moléculas de água presa entre as camadas do GO, moléculas essas fortemente ligadas e que não saem em temperaturas menores, fato esse que gera uma grande mudança nas propriedades térmicas do material. Acima de 137°C o comportamento do

material é regular, variando a capacidade calorífica a medida que o material se transforma por causa da decomposição térmica.

5.7 EDX

EDX do *rGO-Ni*, dá a quantidade mássica que o metal está presente nas folhas de *rGO*. A Tabela 4 trás resumido o resultado dessa análise.

Tabela 4 – Resultados da análise de EDX do *rGO-Ni*

Componente	Quantidade
Ni	0.203 %
Outros componentes	0.467 %
C	99.330 %

Era desejável que mais metal estivesse ligado às folhas de grafeno. Não obstante isso, o novo material apresentou atividade catalítica.

5.8 Teste de atividade catalítica

As amostras *rGO-Fe* e *rGO-Ni* foram testadas para verificar a atividade catalítica de três diferentes reações formadoras de hidrogênio:

- - decomposição do metanol;
- - decomposição do metano;
- - desidrogenação do etilbenzeno.

Mas apenas na decomposição do metano é que apresentou conversão com a formação de hidrogênio. Os dados estão na Tabela 5. As massas usadas foram:

- *rGO-Fe* m=157 mg
- *rGO-Ni* m=130 mg

Tabela 5 - Taxa de conversão do metano com os diferentes catalisadores *rGO-Ni* e *rGO-Fe* em várias temperaturas

<i>rGO-Ni</i>		<i>rGO-Fe</i>	
T (°C)	Conv. Metano (%)	T (°C)	Conv. Metano (%)
356	0	465	0
375	0	500	0
410	0	525	0
450	0	560	0
480	0	580	0
500	0	613	0
550	0	633	0
575	0	655	0
610	2,5	680	2
645	1,3	710	1,4
673	5	725	2,6
735	3,4	755	2,3
760	5,3	775	5
780	5	790	5,1
800	3,9	820	8,1
820	5,3	840	8,4

O responsável pela reforma do metano é o metal. (SANG *et al.*, 2012) fizeram a reforma do metano em $600^{\circ}\text{C} < T < 1000^{\circ}\text{C}$ usando catalisador metálico em forma de esponja. (OSHIMA *et al.*, 2013) também reformaram o metano, a temperatura de 162°C usando catalisador de platina e campo elétrico. Os resultados encontrados para o *rGO-Fe* e *rGO-Ni* podiam ser melhores. O motivo para baixa taxa de conversão está no metal estar em boa parte encapsulado por carbono amorfo.

5.9 Medidas magnéticas

O compósito preparado de PDMS com óxido de grafeno reduzido + Fe está com as medidas magnéticas na Fig. 24. Ela exibir o ciclo de histerese do tipo M-H medido. Pelo ciclo de histerese apresentado vemos que se trata de um material macio, com pouca perda de energia em cada ciclo, e que domínios magnéticos estavam alinhados quase a totalidade em 6.000G. Esta observação evidencia a mudança direta das propriedades físicas relacionadas com a adição do óxido de grafeno reduzido + Fe incorporado no PDMS. O novo material consiste em um nanocompósitos polimérico com potenciais aplicações de revestimento com uma superfície flexível e funcional.

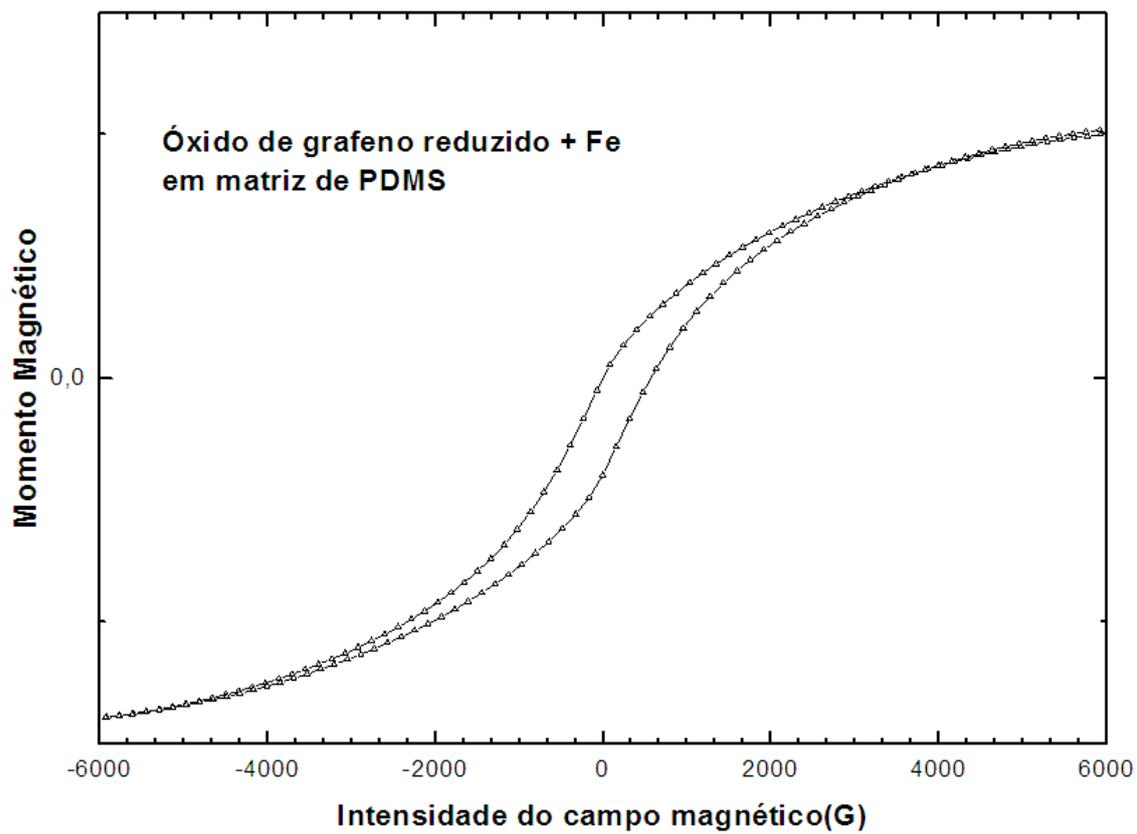


Figura 24 - Comportamento magnético do compósito óxido de grafeno reduzido + Fe em matriz polimérica de PDMS

6 Conclusões

Por tudo que foi visto aqui é possível concluir que o método utilizado de preparo de grafeno quimicamente modificado funcionalizado com nanopartículas de metais representa um método eficiente de preparo de nanomateriais de grafeno.

A atividade magnética que o compósito polimérico *rGO-Fe* em PDMS apresentou deu uma propriedade a mais a esse silano. O novo material é flexível e pode servir de revestimentos de circuitos eletrônicos onde uma camada isolante e com magnetismo tenha aplicação.

A alta área superficial que o *GO* calcinado apresentou na análise do BET o torna um potencial acumulador químico de gases, como por exemplo o H_2 , fato este muito importante considerando o futuro breve onde os veículos serão movidos por esse combustível. Para isso o método precisa ser aprimorado e testado.

Os *CMGs rGO-Ni* e *rGO-Fe* apresentaram atividade catalítica na reforma do metano. A taxa de conversão, contudo, poderia ser maior. O agente de ligação do metal nas folhas de *GO* foram o ácido cítrico e o etilenoglicol. No tratamento térmico eles se transformaram em carbono amorfo, deixando a superfície do metal pouco descoberta, como observado na análise de MET. Ajustes na quantidade desses reagentes pode ser feita para conseguir boa ligação do metal ao *GO* e sem recobrir muito o metal no composto final.

Referências Bibliográficas

ANSARI, S.; GIANNELIS, E. Functionalized graphene sheet—Poly (vinylidene fluoride) conductive nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: . . .*, 2009. n. December 2008, p. 888–897, 2009. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002-/polb.21695/full>>.

BAE, S. et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature nanotechnology*, 2010. v. 5, n. 8, p. 574–8, ago. 2010. ISSN 1748-3395. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20562870>>.

BALANDIN, A. a. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, 2008. v. 8, n. 3, p. 902–7, mar. 2008. ISSN 1530-6984. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18284217>>.

BHUNIA, P. et al. Synthesis of highly n-type graphene by using an ionic liquid. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 2012. v. 18, n. 39, p. 12207–12, set. 2012. ISSN 1521-3765. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22899106>>.

BRODIE, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1859. v. 149, n. January, p. 249–259, jan. 1859. ISSN 0261-0523. Disponível em: <<http://rstl.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rstl.1859.0013>>.

BRODY, H.; MURPHY, P.; SMITH, Y. graphene. *Nature*, 2012. v. 483, p. 70, 2012. .

CAI, W. et al. Synthesis and solid-state NMR structural characterization of ¹³C-labeled graphite oxide. *Science (New York, N.Y.)*, 2008. v. 321, n. 5897, p. 1815–7, set. 2008. ISSN 1095-9203. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18818353>> .

CALLISTER, JR; M. D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705p.

CHAKRABARTY, S. et al. Processing dependence of surface morphology in condensation cured PDMS nanocomposites. *Polymer*, 2010. Elsevier Ltd, v. 51, n. 24, p. 5756–5763, nov. 2010. ISSN 00323861. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386110008360>>.

CHEN, D.; FENG, H.; LI, J. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical reviews*, 2012. v. 112, n. 11, p. 6027–53, nov. 2012. ISSN 1520-6890. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22889102>>.

COLAS, A.; AGUADISCH, L. Silicones in pharmaceutical applications. *Chimie Nouvelle*, 1997. 1997. Disponível em: <<http://www3.dowcorning.com/content/publishedlit/52-1090-01.pdf>> .

DUBOIS, D. L.; BULLOCK, R. M. Molecular Electrocatalysts for the Oxidation of Hydrogen and the Production of Hydrogen - The Role of Pendant Amines as Proton Relays. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011. v. 2011, n. 7, p. 1017–1027, mar. 2011. ISSN 14341948. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/ejic.201001081>.

DÜRKOP, T. et al. Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes. *Nano Letters*, 2004. v. 4, n. 1, p. 35–39, jan. 2004. ISSN 1530-6984. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl034841q>.

EDA, G. et al. Partially oxidized graphene as a precursor to graphene. *Journal of Materials Chemistry*, 2011. v. 21, n. 30, p. 11217, 2011. ISSN 0959-9428. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c1jm11266j>.

FRANCOIS-LAVET, V.; HENROTTE, F. Vectorial incremental nonconservative consistent hysteresis model. *Fifth International Conference on Advanced COmputational Methods in ENgineering (ACOMEN 2011)*. p. 14–17, 2011. Disponível em: <http://vincent.francois-l.be/VINCH\ model.pdf>.

GEIM, a. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature materials*, 2007. v. 6, n. 3, p. 183–91, mar. 2007. ISSN 1476-1122. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17330084>.

GÓMEZ-NAVARRO, C. et al. Atomic structure of reduced graphene oxide. *Nano letters*, 2010. v. 10, n. 4, p. 1144–8, abr. 2010. ISSN 1530-6992. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20199057>.

GUO, J. et al. Cyclability study of silicon–carbon composite anodes for lithium-ion batteries using electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 2011. Elsevier Ltd, v. 56, n. 11, p. 3981–3987, abr. 2011. ISSN 00134686. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468611002258>.

HARMS, C.; WILHELM, M.; GRATHWOHL, G. Influence of PDMS chain length on proton conductivity in polysiloxane based membranes for HT-PEMFC application. *Journal of Membrane Science*, 2011. Elsevier B.V., v. 383, n. 1-2, p. 135–143, nov. 2011. ISSN 03767388. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738811006387>.

HUH, S. Thermal reduction of graphene oxide. *Physics and Applications of Graphene—Experiments*, 2011. 2011. Disponível em: <http://www.intechopen.com-/source/pdfs/15270/intech-thermal\ reduction\ of\ graphene\ oxide.pdf>.

International Energy Agency, Tracking Clean Energy Progress, Paris, 2013.

JR, W. H.; OFFEMAN, R. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical . . .*, 1958. v. 208, n. 1937, p. 1937, 1958. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01539a017>.

KROLOW, M. Z. Síntese de nanocompósitos magnéticos porosos com potencial aplicação nos processos de encapsulamento de hidrogênio e

separação imunomagnética. 2010. 68p. Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

KIANGÁCHUA, C. Introducing dichlorocarbene in graphene. *Chemical Communications*, 2012. p. 5376–5378, 2012. Disponível em: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml-/2012/cc/c2cc31936e>. .

KUILLA, T. et al. Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science*, 2010. Elsevier Ltd, v. 35, n. 11, p. 1350–1375, nov. 2010. ISSN 00796700. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670010000699>.

LEAF, B. The Long Game. *journals.tdl.org*, 2011. p. 6–7, 2011. Disponível em: <http://journals.tdl.org/NotTheHellm1/article/viewFile/2131/1800>.

LEE, C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science (New York, N.Y.)*, 2008. v. 321, n. 5887, p. 385–8, jul. 2008. ISSN 1095-9203. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18635798>.

LERF, A. et al. Structure of Graphite Oxide Revisited||. *The Journal of Physical* . . . , 1998. v. 5647, n. 97, p. 4477–4482, 1998. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs-/10.1021/jp9731821> .

LI, H. et al. Electrochemical immunosensors for cancer biomarker with signal amplification based on ferrocene functionalized iron oxide nanoparticles. *Biosensors & bioelectronics*, 2011. v. 26, n. 8, p. 3590–5, abr. 2011. ISSN 1873-4235. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21388798>. .

LIU, F.; CHOI, J. Y.; SEO, T. S. Graphene oxide arrays for detecting specific DNA hybridization by fluorescence resonance energy transfer. *Biosensors & bioelectronics*, 2010. Elsevier B.V., v. 25, n. 10, p. 2361–5, jun. 2010. ISSN 1873-4235. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20299201> . .

MA, X. et al. A functionalized graphene oxide-iron oxide nanocomposite for magnetically targeted drug delivery, photothermal therapy, and magnetic resonance imaging. *Nano Research*, 2012. Tsinghua University Press, co-published with Springer-Verlag GmbH, v. 5, n. 3, p. 1–14, 2012. ISSN 19980124. Disponível em: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/s12274-012-0200-y>. .

MARCANO, D. C. et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*, 2010. v. 4, n. 8, p. 4806–14, ago. 2010. ISSN 1936-086X. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21286599>. .

MOROZOV, S.; NOVOSELOV, K. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical Review Letters*, 2008. v. 016602, n. January, p. 11–14, 2008. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.016602>. .

NOORDEN, R. V. The trials of new carbon. *Nature*, 2011.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science (New York, N.Y.)*, 2004. v. 306, n. 5696, p. 666–9, out. 2004. ISSN 1095-9203. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15499015>>. .

OBENG, Y.; SRINIVASAN, P. Graphene: Is It the Future for Semiconductors? An Overview of the Material, Devices, and Applications. *Interface-Electrochemical Society*, 2011. v. 184, n. 2007, p. 47–52, 2011. Disponível em: <<http://www.electrochem.org/dl/Interface/spr11/spr11\p047-052.pdf>>.

PAN, D. et al. Li Storage Properties of Disordered Graphene Nanosheets. *Chemistry of Materials*, 2009. v. 21, n. 14, p. 3136–3142, jul. 2009. ISSN 0897-4756. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm900395k>>. .

PAREDES, J. I. et al. Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, 2008. v. 24, n. 19, p. 10560–4, out. 2008. ISSN 0743-7463. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20586422>>.

PARK, J. Y.; KIM, S. Preparation and electroactivity of polymer-functionalized graphene oxide-supported platinum nanoparticles catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. Elsevier Ltd, p. 1–8, jan. 2013. ISSN 03603199. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319912027292>>.

PARK, S.; RUOFF, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature nanotechnology*, 2009. v. 4, n. 4, p. 217–24, abr. 2009. ISSN 1748-3395. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19350030>>. .

PEI, S.; CHENG, H.-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 2012. Elsevier Ltd, v. 50, n. 9, p. 3210–3228, ago. 2012. ISSN 00086223. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622311008967>>.

PERERA, S. D. et al. Alkaline deoxygenated graphene oxide for supercapacitor applications: An effective green alternative for chemically reduced graphene. *Journal of Power Sources*, 2012. Elsevier B.V, v. 215, p. 1–10, out. 2012. ISSN 03787753. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775312007938>>.

ROUQUEROL, J. Recommendations for the characterization of porous solids. *IUPAC*. 1994. v. 66, n. 8, p. 1739–1758, 1994. .

SANG, L. et al. Catalytic reforming of methane with CO₂ over metal foam based monolithic catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. Elsevier Ltd, v. 37, n. 17, p. 13037–13043, set. 2012. ISSN 03603199. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319912011998>>.

SCHEDIN, F. et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature materials*, 2007. v. 6, n. 9, p. 652–5, set. 2007. ISSN 1476-1122. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17660825>>. .

SCHNIEPP, H. C. et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *The journal of physical chemistry. B*, 2006. v. 110, n. 17,

p. 8535–9, maio 2006. ISSN 1520-6106. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed-/16640401>. .

SEKITANI, T. et al. A rubberlike stretchable active matrix using elastic conductors. *Science (New York, N.Y.)*, 2008. v. 321, n. 5895, p. 1468–72, set. 2008. ISSN 1095-9203. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18687922>.

SHULGA, Y. et al. Composite material for supercapacitors formed by polymerization of aniline in the presence of graphene oxide nanosheets. *Journal of Power Sources*, 2013. v. 224, p. 195–201, fev. 2013. ISSN 03787753. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037877531201539X>. .

SINGH, V. et al. Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science*, 2011. Elsevier Ltd, v. 56, n. 8, p. 1178–1271, out. 2011. ISSN 00796425. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642511000442>.

STEWART, M. P. et al. High catalytic rates for hydrogen production using nickel electrocatalysts with seven-membered cyclic diphosphine ligands containing one pendant amine. *Journal of the American Chemical Society*, 2013. v. 135, n. 16, p. 6033–46, abr. 2013. ISSN 1520-5126. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed-/23384205>. .

SZABÓ, T.; BERKESI, O.; DÉKÁNY, I. DRIFT study of deuterium-exchanged graphite oxide. *Carbon*, 2005. v. 43, n. 15, p. 3186–3189, dez. 2005. ISSN 00086223. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622305004070>.

SZABÓ, T. et al. Enhanced acidity and pH-dependent surface charge characterization of successively oxidized graphite oxides. *Carbon*, 2006. v. 44, n. 3, p. 537–545, mar. 2006. ISSN 00086223. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii-/S000862230500480X>. .

TAMBE, N. S.; BHUSHAN, B. Durability studies of micro/nanoelectromechanical systems materials, coatings and lubricants at high sliding velocities (up to 10mms) using a modified atomic force microscope. *Journal of Vacuum Science & Technology A*:

Vacuum, Surfaces, and Films, 2005. v. 23, n. 4, p. 830, 2005. ISSN 07342101. Disponível em: <http://link.aip.org/link/JVTAD6/v23/i4/p830/s1\Agg=doi>.

TOZZINI, V.; PELLEGRINI, V. Prospects for hydrogen storage in graphene. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2013. v. 15, n. 1, p. 80–9, jan. 2013. ISSN 1463-9084. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23165421>.

WANG, J. et al. Preparation of graphene/poly(vinyl alcohol) nanocomposites with enhanced mechanical properties and water resistance. *Polymer International*, 2011. v. 60, n. 5, p. 816–822, maio 2011. ISSN 09598103. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10-.1002/pi.3025>. .

XU, S. et al. Positive Potential Operation of a Cathodic Electrogenerated Chemiluminescence Immunosensor Based on Luminol and Graphene. *Analytical Chemistry*, 2011. p. 3817–3823, 2011.

XU, Y. et al. A hybrid material of graphene and poly (3, 4-ethyldioxythiophene) with high conductivity, flexibility, and transparency. *Nano Research*, 2009. p. 3–8, 2009. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/s12274-009-9032-9>>.

YANG, H. et al. Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement. *Journal of Materials Chemistry*, 2009. v. 19, n. 26, p. 4632, 2009. ISSN 0959-9428. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=b901421g>>.

YANG, J. et al. Synthesis, characterization and optical property of graphene oxide films. *Applied Surface Science*, 2012. Elsevier B.V., v. 258, n. 12, p. 5056–5060, abr. 2012. ISSN 01694332. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433212001377>> .

ZARBIN, A.; OLIVEIRA, M. NANOESTRUTURAS DE CARBONO (NANOTUBOS, GRAFENO): QUO VADIS? *quimicanova.sbq.org.br*, 2013. v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013. Disponível em: <[http://quimicanova.sbq.org.br/qn/No Prelo/NE/NE13510.pdf](http://quimicanova.sbq.org.br/qn/No%20Prelo/NE/NE13510.pdf)>

ZHANG, J. et al. Graphene oxide as a matrix for enzyme immobilization. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 2010. v. 26, n. 9, p. 6083–5, maio 2010. ISSN 1520-5827. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20297789>>.

ZHU, Y. et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2010. v. 22, n. 35, p. 3906–24, set. 2010. ISSN 1521-4095. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20706983>>.