



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

GABRIELA DE PAULA CAVALCANTI

**SÍNTESE DE NOVOS MATERIAIS DE GRAFITE E SUA AVALIAÇÃO
COMO MEIO ORIENTADOR EM RESSONÂNCIA MAGNÉTICO NUCLEAR**

Recife
2020

GABRIELA DE PAULA CAVALCANTI

**SÍNTESE DE NOVOS MATERIAIS DE GRAFITE E SUA AVALIAÇÃO
COMO MEIO ORIENTADOR EM RESSONÂNCIA MAGNÉTICO NUCLEAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco para a obtenção do título de mestre em ciência de Materiais.

Área de concentração: Materiais Não Metálicos

Orientador: Dr. Armando J. N. Vázquez

Co-orientador: Dr. Fernando Hallwass

Recife
2020

Catálogo na fonte
Bibliotecária Monick Raquel Silvestre da S. Portes, CRB4-1217

C376s Cavalcanti, Gabriela de Paula
 Síntese de novos materiais de grafite e sua avaliação como meio orientador
 em ressonância magnético nuclear / Gabriela de Paula Cavalcanti. – 2020.
 87 f.: il., fig., tab.

 Orientador: Armando Juan Navarro Vázquez.
 Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN,
 Ciência de Materiais, Recife, 2020.
 Inclui referências.

 1. Materiais não-metálicos. 2. Cristais líquidos. I. Navarro Vázquez,
 Armando Juan (orientador). II. Título.

620.19 CDD (23. ed.) UFPE- CCEN 2021 - 37

GABRIELA DE PAULA CAVALCANTI

**SÍNTESE DE NOVOS MATERIAIS DE GRAFITE E SUA AVALIAÇÃO
COMO MEIO ORIENTADOR EM RESSONÂNCIA MAGNÉTICO
NUCLEAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 03/03/2020

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Armando Juan Navarro Vázquez (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Wilson Barros Júnior (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me dar saúde e força para conquistar os meus objetivos.

À minha família por estarem sempre ao meu lado. Em especial, à minha mãe Márcia pela dedicação total a mim, estando sempre comigo sem deixar nada faltar para que eu continuasse firme com os meus estudos com muito carinho e amor.

Ao meu esposo, companheiro e amigo Jhonnathar pelas palavras de incentivos, paciência, amor e dedicação.

Aos meus orientadores Prof. Armando Navarro e o Prof. Fernando Hallwass pelas excelentes contribuições, disponibilidade em ajudar, paciência e pelos conhecimentos compartilhados comigo nesse período.

Aos meus amigos de laboratório Adonias, Cleyton, Daiane, Danilo, Erick, Gerson, Higor e Letícia pelas boas conversas e trocas de conhecimentos. Em especial ao Adonias por partilhar dos bons e maus momentos encontrados na realização deste trabalho.

Ao meu amigo Jailson pela amizade, incentivos e por estar sempre disponível a me ajudar.

Aos meus amigos do Perturbadores de equilíbrio, Luluzinhas e do Bloco da Saudade pelas mensagens de motivação, compreensão e carinho.

À Prof.^a Hellen Khoury do Departamento de Energia Nuclear da UFPE por permitir o uso do acelerador de partículas.

À Prof.^a Giovannia Pereira do Departamento de Química Fundamental por consentir o uso do banho ultrassônico e da centrífuga do seu laboratório.

À Prof. Joana Kulesza e sua aluna Lyara Pereira do SupraMatlab pelo uso do ultrassom de ponteira. Assim como ao Aldebarã Ferreira do Laboratório de Química do Estado Sólido.

Ao Prof. Cláudio Tormenta e a Laiza Bruzadelle do Laboratório de Físico-Química Orgânica da Unicamp pela disponibilidade e paciência em analisar as minhas amostras.

À Prof. Giovanna Machado do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste por realizar a análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Ao Dyego do Departamento de Física pelas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Aos técnicos da Central Analítica do DQF da UFPE pelas contribuições na realização das análises de Espectroscopia de Infravermelho.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco pelo auxílio financeiro durante o mestrado.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais da UFPE pela minha formação.

RESUMO

Este projeto tem como objetivo sintetizar materiais de grafite como meios orientadores para ressonância magnética nuclear (RMN) em diferentes solventes orgânicos e estudar a sua aplicabilidade em problemas de elucidação estrutural de moléculas orgânicas. Inicialmente, o grafite foi disperso em vários solventes e misturas. Em seguida foi enxertado com glicóis (dietilenoglicol e trietilenoglicol) através da irradiação de Raios- γ em uma fonte cobalto. Esses materiais foram analisados por RMN e pela espectroscopia de deutério não apresentaram orientação do solvente deuterado. Em uma segunda aproximação, ao problema, foram utilizados grafites de diferentes fabricantes para a síntese do óxido de grafeno (GO). O GO foi sintetizado via método de *Hummers* modificado, pré-oxidação + *Hummers* modificado, esfoliação do grafite por ultrassom e síntese por micro-ondas. Estes materiais foram analisados pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e RMN. O GO obtido pelo método de pré-oxidação + *Hummers* modificado foi o que apresentou sinal do acoplamento quadrupolar de deutério. Este resultado, torna o GO um excelente candidato para ser empregado como meio orientador em RMN. Nas imagens de MEV, foi possível observar as folhas de GO. A técnica de Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) também foi utilizada. Nesta, ficou constatado a presença dos grupos funcionais característicos do GO. Finalmente, o GO foi utilizado como reagente na síntese de géis poliméricos rígidos de poliacrilonitrila e *N,N*-dimetilacrilamida, os quais foram analisados via RMN, mas o sinal do acoplamento não foi observado.

Palavras-chave: Cristais Líquidos. Óxido de Grafeno. Elucidação Estrutural. Irradiação de Raios- γ . Folhas de Grafeno. RMN.

ABSTRACT

The aim of this work is the synthesis of new graphite materials as alignment media in spectroscopy of Nuclear Magnetic Resonance (NMR) in different organic solvents and to study of their applicability in structural elucidation problems of organic molecules. Initially, the graphite was dispersed in various solvents and mixtures. Next, the graphite was grafted with glycols (triethyleneglycol e diethyleneglycol) by γ -ray irradiation in a cobalto source. These materials were analyzed by NMR and by spectroscopy of deuterium didn't showed orientation of the deuterated solvent. In a second approach, to the problem, were used graphites from different manufacturers for synthesis of the graphene oxide (GO). The GO was synthesized via modified Hummer's method, pre-oxidation with modified Hummer's method, graphite exfoliation for ultrasound and by microwave. These materials were analyzed by techniques of Scanning Electronic Microscopy (SEM), Transmission Electronic Microscopy (TEM) and NMR. Between the methodologies, that the synthesized GO showed signal of deuterium quadrupole coupling was the pre-oxidation with modified Hummer's method. In the images of the SEM, was possible to observe the GO sheets. The technique of Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was also used. In this, was found the presence of characteristic functional groups of the GO. The GO was used as a reagent in the synthesis of rigid polymeric gels of the polyacrylonitrile (PAN) and *N,N*-dimethylacrylamide, which were analyzed by NMR, but the signal of quadrupole coupling wasn't observed.

Keywords: Liquid Crystal. Graphene Oxide. Structural Elucidation. γ -ray Irradiation. Graphene Sheets. NMR.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	a) Representação da estrutura da grafita; b) Diagrama de fases do carbono.	20
Figura 2 –	a) Estrutura hexagonal compacta da grafita AB; b) estrutura cristalina.	21
Figura 3 –	a) bandas de energia do grafite; b) representação do diagrama de bandas do grafite em uma dimensão.	22
Figura 4 –	Esquema das bandas de energia do grafite em 3D.	22
Figura 5 –	Representação da estrutura cristalina do grafeno.	23
Figura 6 –	Esquema do processo de síntese do grafeno via CVD.	24
Figura 7 –	a) Exemplo da descompactação dos NTC; b) Mecanismo proposto para o desenrolamento do NTC.	25
Figura 8 –	Esquema representativo para produção de grafeno via colagem anódica.	26
Figura 9 –	a) Esquema mostrando a redução química do óxido de grafite; b) Representação química da redução.	27
Figura 10 –	Esfoliação química com o uso do ultrassom.	27
Figura 11 –	Esfoliação mecânica dos flocos de grafite com fita adesiva em substrato de SiO ₂ .	28
Figura 12 –	Folha de óxido de grafeno.	29
Figura 13 –	Estruturas do óxido de grafeno proposta por: a) Hoffman e Holst; b) Ruess; c) Scholz e Boehm; d) Nakajima e Matsuo; e) Lerf.	31
Figura 14 –	Ilustração do comportamento de um cristal líquido.	34

Figura 15 –	a) Estrutura do benzoato de colesterila; b) Benzoato de colesterila aquecido; c) Resfriado.	34
Figura 16 –	Ilustração de uma molécula anfifílica.	36
Figura 17 –	Esquema dos arranjos moleculares das mesofases: a) esmética A; b) esmética B; c) esmética C.	36
Figura 18 –	Microscopias da textura cônica focal de um cristal líquido: a) e b) esmético quiral; c) esmético C quiral.	37
Figura 19 –	Arranjo molecular da fase nemática.	37
Figura 20 –	Exemplos de mesógenos: a) calamítico; b) discótico.	38
Figura 21 –	Microscopias da textura da mesofase nemática: a) tipo textura de Shlieren de um filme com defeitos pontuais em sua superfície; b) de um filme isotrópico; c) fio nemático.	38
Figura 22 –	Arranjo molecular da mesofase colestérica.	39
Figura 23 –	Estrutura do nananoato de colesteril.	39
Figura 24 –	Texturas típicas da mesofase colestérica: a) de estrutura helicoidal; b) textura de Grandjean, onde as fortes cores representam a diferença de potencial após um rápido resfriamento; c) do cristal líquido do DNA.	39
Figura 25 –	Estruturas da mesofase colunar: a) em 3D hexagonal; b) retangular; c) e em 2D.	40
Figura 26 –	Texturas típicas da fase colunar tipo: a) esferulítica da fase colunar hexagonal; b) fase retangular; c) fase colunar hexagonal.	40
Figura 27 –	Representação de um cristal líquido discótico.	41
Figura 28 –	Estruturas moleculares dos compostos aromáticos que formam cristais líquidos discóticos.	41

Figura 29 –	Microscopia que apresenta a textura de Schlieren típica de um mesógeno nemático.	42
Figura 30 –	Modelos do comportamento das folhas do óxido de grafeno em: a) meio isotrópico; b) fase nemática em dispersão aquosa.	43
Figura 31 –	a) textura do óxido de grafeno disperso em água do tipo “ventilador”; b) Modelo proposto da estrutura lamelar do cristal líquido de óxido de grafeno.	43
Figura 32 –	Diagrama de fases do óxido de grafeno em dispersões.	44
Figura 33 –	Acoplamento dipolar heteronuclear, onde o eixo z representa a orientação do campo magnético externo e θ o ângulo formado com a ligação.	45
Figura 34 –	Exemplo do splitting de deutério.	47
Figura 35 –	Dispersão do grafite em água e acetona após 14 dias.	59
Figura 36 –	Amostras de dispersões de grafite em misturas de solventes 10 minutos após sonicação.	60
Figura 37 –	Estabilidade das dispersões de grafite: a) na proporção 1:1; b) e na proporção 1:3.	61
Figura 38 –	Espectro de RMN de ^2H da dispersão do grafite em água e acetona.	62
Figura 39 –	Fotografia das dispersões de grafite enxertado com os glicóis.	63
Figura 40 –	Espectro de infravermelho para o grafite puro e o grafite enxertado com TRIOH.	64
Figura 41 –	Micrografia do grafite natural.	65
Figura 42 –	Micrografias do grafite enxertado com TRIOH.	66
Figura 43 –	Estrutura molecular do trietilenoglicol.	66

Figura 44 –	Dispersão do grafite enxertado com TRIOH em DMSO- d_6 em um tubo de RMN de 5,00 mm.	67
Figura 45 –	Espectro de ^2H -RMN da dispersão de grafite enxertado com a) DIOH; b) TRIOH em DMSO- d_6 .	67
Figura 46 –	Espectro FTIR do grafite intercalado via MW.	69
Figura 47 –	Imagens de MEV do grafite expandido via MW.	69
Figura 48 –	Dispersão do grafite intercalado em DMSO e H_2O .	70
Figura 49 –	Espectro de RMN de ^2H do grafite expandido em DMSO- d_6 .	70
Figura 50 –	Fotografias das dispersões de GO obtidos por diferentes metodologias em meio aquoso.	71
Figura 51 –	Espectro de FTIR dos GOS sintetizados pela diferentes metodologias.	72
Figura 52 –	Micrografias dos GOs sintetizados pelos métodos: a) Hummers modificado A; b) Hummers modificado B; c) pré-oxidação + método de Hummers modificado (C); e d) método via MW caseiro (D).	73
Figura 53 –	Esquema representativo do processo de obtenção do óxido de grafeno.	75
Figura 54 –	Imagens obtidas por MET mostrando a presença de estruturas em camadas.	75
Figura 55 –	Espectros de RMN de ^2H das amostras de óxidos de grafeno em D_2O a 25 °C.	76
Figura 56 –	Espectros de ^2H para as soluções de concentrações de 5 mg/mL, 10 mg/mL e 15 mg/mL.	77
Figura 57 –	Géis poliméricos produzidos com GO.	78

- Figura 58 – Espectro de RMN de ^2H do gel de PAN comprimido e relaxado, respectivamente, intumescido em D_2O . 78
- Figura 59 – Espectros de RMN de ^2H para o gel de DMMA intumescido em $\text{DMSO-}d_6$. 78
- Figura 60 – Espectros de RMN de ^2H dos géis de PAN e DMMA intumescidos em $\text{DMSO-}d_6$ e D_2O , respectivamente. 79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Alguns exemplos de métodos para síntese do óxido de grafeno a partir do grafite.	30
Tabela 2 –	Solventes e misturas de solventes utilizados para dispersão do grafite.	50
Tabela 3 –	Dados das constantes dielétrica e momentos de dipolo dos solventes.	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CVD	Chemical Vapor Deposition
DIOH	Dietilenoglicol
DMMA	N,N-dimetilacrilamida
DMSO <i>d</i> 6	Dimetilsulfóxido Deuterado
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
GO	Óxido de Grafeno
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	Dimetilformamida
MW	Micro-ondas
NOE	Nuclear Overhauser Effect
NTC	Nanotubos de Carbono
PAN	Poliacrilonitrila
PTFE	Politetrafluoretileno
RCSA	Residual Chemical Shift Anisotropy
RDC	Residual Dipolar Coupling
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RQC	Residual Quadrupolar Coupling
TRIOH	Trietilenoglicol

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVOS	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1	GRAFITE	20
2.2	GRAFENO	23
2.2.1	Processos de produção	24
2.3	ÓXIDO DE GRAFENO	28
2.3.1	Estrutura do GO	31
2.3.2	Esfoliação	33
2.3.3	Propriedades do GO	33
2.4	CRISTAIS LÍQUIDOS	33
2.4.1	Cristais líquidos termotrópicos	35
2.4.2	Cristais líquidos liotrópicos	35
2.4.3	Tipos de mesofases	36
2.4.4	Óxido de grafeno como cristal líquido	42
2.5	MEIOS DE ALINHAMENTO EM RMN	44
2.5.1	A técnica de RMN	44
3	MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1	REAGENTES	49
3.2	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	49
3.3	METODOLOGIA	50
3.3.1	Dispersão do grafite em diferentes solventes	50
3.3.2	Enxerto do grafite com glicóis via irradiação	51
3.3.3	Expansão do grafite via micro-ondas (MW)	52
3.3.4	Síntese do óxido de grafeno (GO)	53
3.3.5	Síntese de géis poliméricos com óxido de grafeno	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1	DISPERSÃO DO GRAFITE EM DIFERENTES SOLVENTES E MISTURAS	59
4.1.1	Avaliação das dispersões como meio orientador em Ressonância Magnética Nuclear	61

4.2	SÍNTESE DE GRAFITE ENXERTADO COM GLICÓIS VIA IRRADIAÇÃO DE RAIOS- γ	62
	Análise do grafite enxertado com glicóis por Espectroscopia	
4.2.1	Vibracional Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	63
4.2.2	Análise dos grafites enxertados com glicóis via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	65
4.2.3	Análise das amostras de grafites enxertados com glicóis por Ressonância Magnética Nuclear	67
4.3	SÍNTESE DO GRAFITE EXPANDIDO VIA MICRO-ONDAS (MW) CASEIRO	68
4.3.1	Análise do grafite expandido por FTIR	68
4.3.2	Análise das amostras de grafite expandido por MEV	69
4.3.3	Análise de RMN de ^2H das amostras de grafite expandido	70
4.4	ÓXIDO DE GRAFENO (GO)	71
4.4.1	Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos GOs sintetizados	72
4.4.2	Caracterização dos óxidos de grafeno sintetizados por Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão	73
4.4.3	Análise do potencial das amostras de GOs como meio orientador em Ressonância Magnética Nuclear	76
4.5	GÉIS POLIMÉRICOS COM GO	77
5	CONCLUSÕES E PERPECTIVAS	80
	REFERÊNCIAS	82

1 INTRODUÇÃO

O natural interesse em se determinar a configuração e conformação correta de um composto químico natural ou sintético torna a técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) essencial para a elucidação estrutural. Apesar disso, para algumas moléculas os experimentos tradicionais de RMN não são suficientes para a determinação exata de sua estrutura. Portanto novos métodos têm sido desenvolvidos com o intuito de resolver esses difíceis problemas estruturais (GIL, R. R., NAVARRO-VÁZQUEZ, A., 2017; NATH, N. *et al.*, 2016; TELES, R. R. *et al.*, 2015).

Os parâmetros do RMN, como deslocamento químico, efeito nuclear *Overhauser* (NOE) e constante de acoplamento escalar, são dependentes da orientação da molécula com relação ao campo magnético, em solução. Apesar da rotação rápida da molécula gerar o cancelamento (acoplamento dipolar ou quadrupolar) ou surgimento de um valor médio (acoplamento escalar ou deslocamento químico) desses parâmetros, o uso do RMN em meios orientados ou meios de alinhamento permite recuperar parcialmente a parte anisotrópica desses parâmetros (GIL, R. R., NAVARRO-VÁZQUEZ, A., 2017; NATH, N. *et al.*, 2016; TELES, R. R. *et al.*, 2015).

O uso de meios de alinhamento em RMN faz com que a orientação de uma molécula seja transferida para a molécula de interesse. Esta metodologia gera novos parâmetros capazes de fornecer informação geométrica aplicável à elucidação de estruturas correta, sem ambiguidades. Dentre eles, tem-se: o acoplamento dipolar residual (RDC), acoplamento quadrupolar residual (RQC) e anisotropia do deslocamento químico residual (RCSA) (NATH, N. *et al.*, 2016, GIL, R. R., NAVARRO-VÁZQUEZ, A., 2017).

Cristais líquidos e géis poliméricos são exemplos de meios de alinhamento utilizados em RMN. Nos cristais líquidos a orientação ocorre espontaneamente em consequência da interação do analito com as fases nemáticas orientada pelo campo. Já os géis se alinham após uma deformação mecânica como: a relaxação, compressão e estreitamento. Ambos meios geram um bom grau de alinhamento (NARAYAN, R. *et al.*, 2016; COMPTON, O. C., NGUYEN, S. T., 2010; VACCHI, I. A., *et al.*, 2016).

Recentemente, foi descoberto que óxido de grafeno é capaz de formar cristais líquidos nemáticos ou lamelares, espontaneamente, tanto em meio aquoso quanto em solventes orgânicos (COMPTOM, O. C., NGUYEN, S. T., 2010; CHEN, D., FENG, H., LI, J., 2012; VACCHI, I. A., *et al.*, 2016)

O grafite e o grafeno são formas alotrópicas do carbono. No grafite os átomos de carbonos sp^2 estão empacotados da maneira hexagonal formando milhares de folhas de grafeno. O grafeno, por sua vez, é formado por uma monocamada de grafite. As folhas de grafeno podem ser separadas por meio químico ou físico (SIMOM, 2016; GHENO, G., GUTERRES, J. M., DE SOUZA BASSO, N. R., 2008).

A funcionalização oxidativa do grafite resulta no óxido de grafeno. Neste processo grupos oxigenados são inseridos nos planos basais das folhas de grafeno. Isso torna o material capaz de se dispersar em água e em solventes polares assim como potencializa as suas propriedades. Atualmente, o óxido de grafeno tem sido alvo de pesquisas das mais diversas áreas, tais como: a eletrônica e a optoeletrônica. Um outro contexto no qual o óxido tem sido bastante estudado é como cristal líquido. Neste caso ele pode ser empregado como um novo meio orientador anisotrópico em RMN (LEI, X. *et al.*, 2014; LIU, Z. *et al.*, 2013).

Dentro deste contexto, este trabalho foi realizado com o objetivo de sintetizar novos materiais de grafite que pudessem ser utilizados como meio de alinhamento para RMN e, estudar a sua aplicabilidade em problemas de elucidação estrutural de moléculas orgânicas. Optou-se por enxertar o grafite com glicóis através da irradiação de raios γ , por fazer uso da técnica de esfoliação de grafite em meio líquido e pela síntese de óxido de grafeno mediante métodos químicos. Os materiais obtidos foram caracterizados por espectroscopia de RMN e infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET).

1.1 OBJETIVOS

- Enxerto do grafite com glicóis: dietilenoglicol e trietilenoglicol via irradiação de raios- γ ;
- Esfoliação do grafite em meio líquido;
- Síntese de óxido de grafeno por diferentes metodologias;

- Avaliação dos materiais como meio de alinhamento em meio anisotrópico em RMN;
- Caracterização dos materiais via RMN, FTIR, MEV e MET.

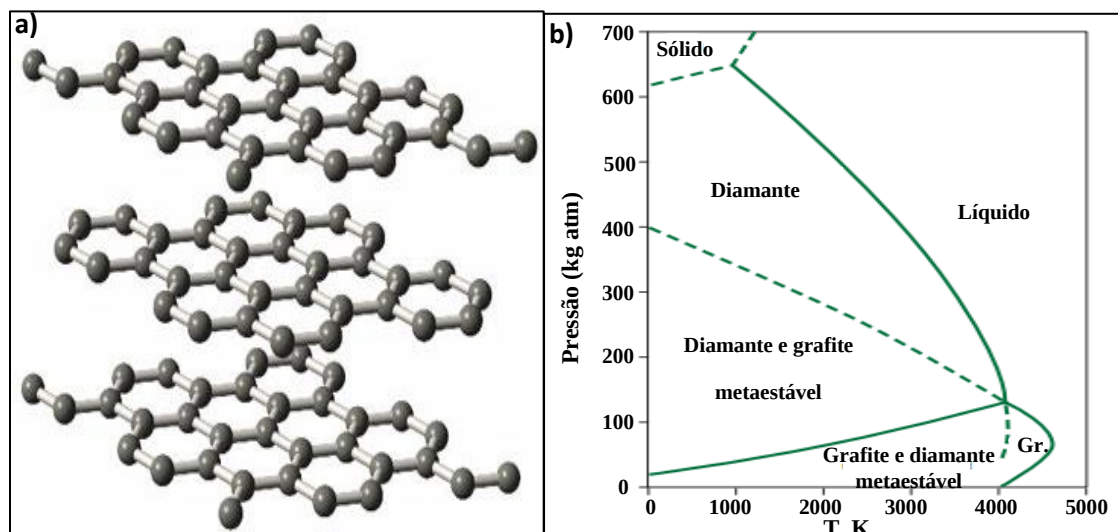
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 GRAFITE

O grafite é um dos alótropos do carbono mais abundante na natureza. É constituído por milhares de folhas de átomos de carbono, que interagem entre si através de interações fracas do tipo Van der Waals, sendo estável e resistente (figura 1.a). Em sua forma natural se apresenta em diferentes formas: cristalina, amorfa e aglomerada (POCO GRAFITE, INC., 2015; GEIN, 2007).

Nas condições normais de temperatura e pressão, o grafite é estável e pode se transformar em diamante apenas em altas pressões e temperaturas conforme é apresentado no diagrama de fases na figura 1.b. Possui coloração preto acinzentado, é insolúvel em água e em solventes orgânicos. E é comumente utilizado na produção de lápis, nanocompósitos, como lubrificantes (POCO GRAFITE, INC., 2015; GEIN, 2007).

Figura 1 – a) Representação da estrutura da grafita; b) Diagrama de fases do carbono.

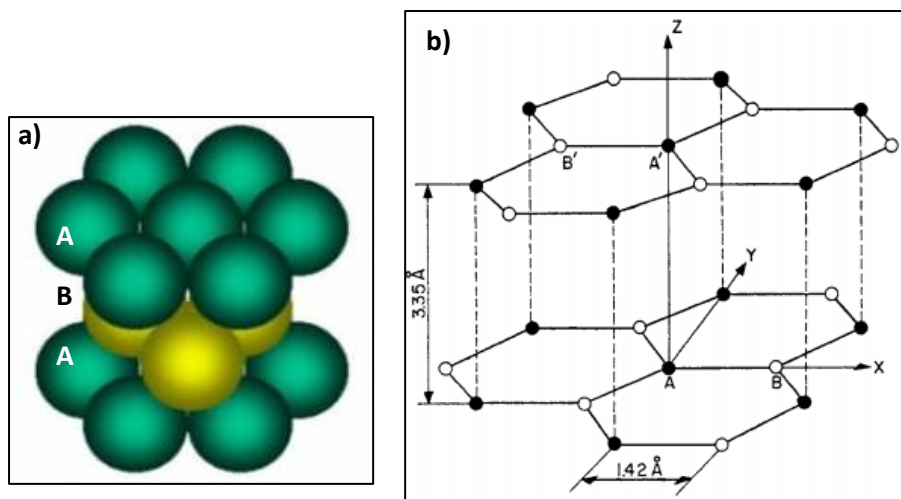


Fonte: Adaptada de: POCO GRAPHITE, I. (2015, p.3); KOPELIOBICH, D., (2013). Disponível em: <<https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=graphite>>. Acessado em: janeiro de 2020.

Os átomos de carbono estão arranjados em um padrão hexagonal com empacotamento do tipo AB (ver figura 2. a). Sua célula unitária é hexagonal, com dimensões $a = 2,46 \text{ \AA}$ e $c = 6,71 \text{ \AA}$. A distância entre os átomos no plano é de $1,42 \text{ \AA}$ e a interplanar (d) é de $3,35 \text{ \AA}$. Em cada célula unitária existem quatro

átomos. Na figura 2. b, os átomos A e A' são circundados, diretamente, por vizinhos acima e abaixo, enquanto que os B e B' não os têm. (CHUNG, D. D. L., 2002; SPAIN, I. L., 1981).

Figura 2 – a) Estrutura hexagonal compacta da grafita AB; b) estrutura cristalina.



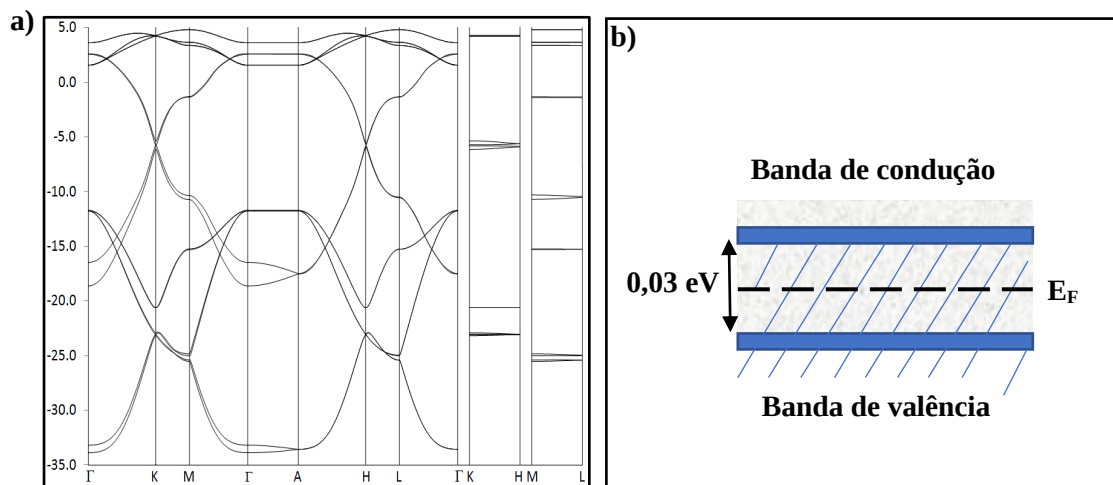
Fonte: CHUNG, D. D. L., (2002, p. 1476).

Os carbonos apresentam hibridização sp^2 gerando os híbridos sp^2 ligações covalentes tipo σ com os átomos adjacentes. Os elétrons remanescentes nos orbitais p_z formam ligações tipo π deslocalizadas. (CHUNG, D. D. L., 2002; POCO, GRAFITE, INC., 2015; SPAIN, I. L., 1981).

2.1.1 Estrutura de bandas

Na célula unitária do grafite existem quatro átomos por unidade de célula. Em cada átomo de carbono existem quatro elétrons em sua camada de valência. Com isso ele possui dezesseis bandas de energia (figura 3.a), sendo apenas oito bandas preenchidas. Das dezesseis, doze são σ (menor nível de energia) e quatro são π (alto nível energético). O nível de Fermi (E_F) do grafite se encontra no meio das quatro bandas π (figura 3.b) (CHUNG, D. D. L., 2002; PISANTY, A., 1991) .

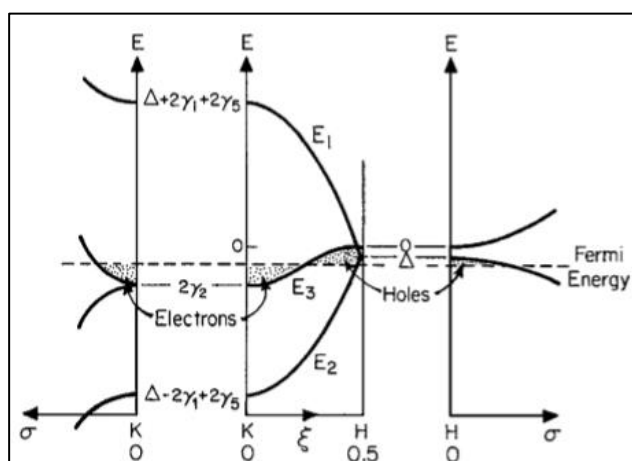
Figura 3 – a) bandas de energia do grafite; b) representação do diagrama de bandas do grafite em uma dimensão.



Fonte: Adaptado de: CHUNG, D. D. L., (2002, p. 1478). Disponível em: <http://openmopac.net/manual/Graphite/Band_structure_Graphite.html>. Acessado em: janeiro de 2020.

A energia de sobreposição das bandas é de 0,03 eV e esta sobreposição torna o grafite um semimetal. A figura 3.b ilustra as faixas de energia em uma dimensão, onde é possível observar a energia de sobreposição e o nível de Fermi do grafite. A figura 4 apresenta as faixas de energia para o grafite em 3 D.

Figura 4 – Esquema das bandas de energia do grafite em 3D.



Fonte: CHUNG, D. D. L., (2002, p.1478).

Na figura 4, nota-se que a banda de energia E1 ao longo dos eixos HKH é vazia, E3 está duplamente regenerada e parcialmente preenchida nas bordas

das zonas e E2 se encontra quase totalmente preenchida (CHUNG, D. D. L., 2002).

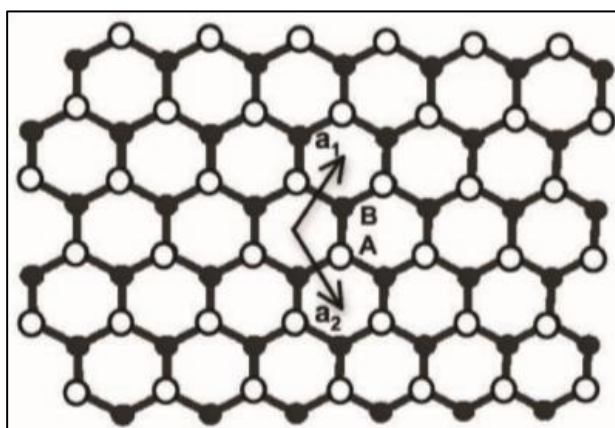
O grafite é um bom condutor elétrico e térmico dentro dos planos basais. Isto ocorre devido à ligação metálica no plano. Por outro lado, ele é um mau condutor na direção perpendicular aos planos, por causa das fracas interações de Van der Waals entre as camadas (CHUNG, D. D. L., 2002; N. G. MACEDO, 2011).

Um material é considerado anisotrópico quando ele apresentar diferentes propriedades físicas em diferentes planos e eixos cristalográficos. Essa anisotropia, permite que o grafite possa ser usada como eletrodo, escovas elétricas, lubrificante e matéria prima para lápis (CHUNG, D. D. L., 2002; N. G. MACEDO, 2011).

2.2 GRAFENO

Materiais derivados do grafite altamente interessantes surgem a partir das diferentes topologias de uma monocamada de grafite (figura 5). Por exemplo, os nanotubos, fulerenos e o grafeno (ZHU, *et al.*, 2010; VIEIRA SEGUNDO, J. E. D., VILAR, E. O., 2016).

Figura 5 – Representação da estrutura cristalina do grafeno.



Fonte: ZHU, *et al.*, (2010, p. 3908).

Em 2004, o grafeno foi isolado pelos professores Andre Geim e Kostya Novoselov da Universidade de Manchester. Eles isolaram uma única camada de átomos de grafite através da esfoliação física do grafite com o uso de uma fita

adesiva. Desde então, esse composto tem sido bastante estudado. Estes professores receberam o Prêmio Nobel de Física, em 2010, pela descoberta do grafeno (CASABIANCA, L. B. *et al.*, 2010; FARIA, G. S., *et al.*, 2017; ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. 2013; VIEIRA SEGUNDO, J. E. D., VILAR, E. O., 2016).

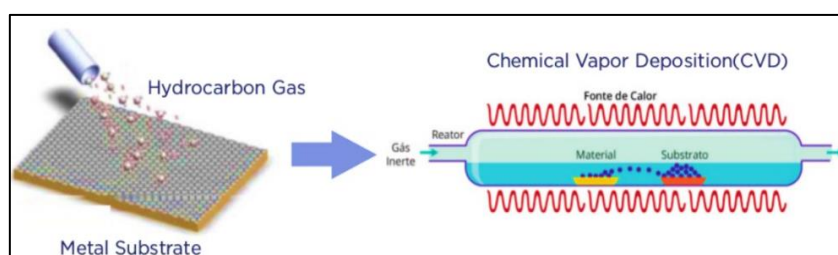
Atualmente, o grafeno tem recebido bastante destaque no mundo da tecnologia devido as suas propriedades ópticas e elétricas com condutividade térmica por volta de $5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ e condutividade elétrica correspondente à do cobre. É um material de alta resistência, leveza, transparente e elástico (ZHU, *et al.*, 2010; F.C. FIM, 2012; J-H. CHEN, *et al.* 2008; M. G. R. CARVALHO, 2011; C. LEE, *et al.*, 2008; VIEIRA SEGUNDO, J. E. D., VILAR, E. O., 2016).

Um outro aspecto importante do grafeno é que ele pode ser produzido em larga escala por diferentes métodos mecânicos e químicos. Os processos de produção do grafeno podem ser por deposição química em fase de vapor, crescimento epitaxial em carvão de silício, nanotubos de carbono, colagem anódica, redução térmica, redução química e esfoliação química e mecânica (KIM. H., ABDALA, A. A., MACOSKO, C. W., 2010; ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. 2013; COMPTON, O. C., NGUYEN, S. T., 2010).

2.2.1 Processos de produção:

Deposição química em fase de vapor (CVD): neste processo formam-se poucas folhas de grafeno livres de defeitos. Normalmente, essas folhas são de alta qualidade e grandes. As folhas são como consequência da pirólise do material de partida em carbono e pela dissociação e recombinação, uma estrutura tipo grafite, dos átomos de carbono. A figura 6 mostra o processo CVD (BERTI, L. A., 2018; COMPTON, O. C., NGUYEN, S. T., 2010; F.C. FIM, 2012; VIEIRA SEGUNDO, J. E. D., VILAR, E. O., 2016).

Figura 6 – Esquema do processo CVD.



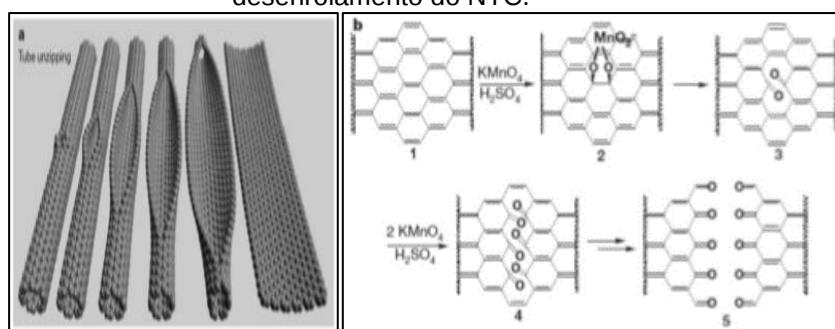
Fonte: adaptado de: BERTI, L. A., (2018, p. 8). Disponível em: <<https://pt.slideshare.net/MCTI/resumo-executivo-grafeno>>. Acessado em: janeiro de 2020.

Crescimento epitaxial em carbeto de silício (SiC): o grafeno é obtido em um monocristal de carbeto de silício pela dessorção térmica do silício. São formadas poucas camadas com grande área de grafeno puro (COMPTOM, O. C., NGUYEN, S. T., 2010; F.C. FIM, 2012; VIEIRA SEGUNDO, J. E. D., VILAR, E. O., 2016).

Desenrolamento longitudinal de nanotubos de carbono (NTC): as múltiplas camadas de grafeno podem ser formadas pela oxidação de NTC precedida do tratamento com permanganato de pótassio (KMnO_4). Na primeira etapa, é formado o manganato de ster seguida da formação da diona desidratada, o que gera a justaposição das cetonas em β,γ -alcenos. E esta justaposição induz uma tensão no ângulo de ligação provocando o alargamento do furo e por fim abertura do nanotubo (COMPTOM, O. C., NGUYEN, S. T., 2010; F.C. FIM, 2012; VIEIRA SEGUNDO, J. E. D., VILAR, E. O., 2016).

A figura 7.a e 7.b apresentam um exemplo do descompactamento dos NTC e o mecanismo proposto. Uma desvantagem desse método é que a matéria prima é de alto custo e o grafeno é oxidado parcialmente (COMPTOM, O. C., NGUYEN, S. T., 2010; F.C. FIM, 2012; VIEIRA SEGUNDO, J. E. D., VILAR, E. O., 2016).

Figura 7 – a) Exemplo da descompactação dos NTC; b) Mecanismo proposto para o desenrolamento do NTC.

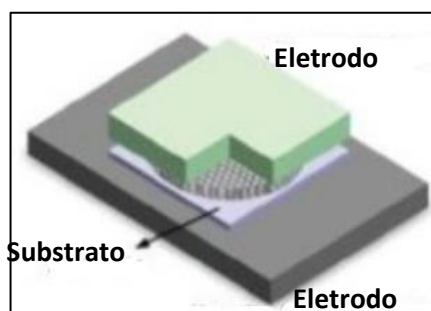


Fonte: VIEIRA SEGUNDO, J. E. D., VILAR, E. O., (2016, p. 60).

Colagem anódica: a grafita é colada em um substrato isolante como o borosilicato e fragmentada em poucas camadas. O ânodo é colocado sob a amostra e o cátodo em contato com um substrato de vidro (pirex), onde é

aplicado um potencial promovendo a colagem da grafita (figura 8). Após isso, a grafita é removida e ao material impregnado no vidro é realizada a esfoliação via fita adesiva. Poucas monocamadas e bicamadas de grafeno são geradas de comprimento entre 100 nm e alguns μm . Porém, o material apresenta impurezas carbonáceas (COMPTOM, O. C., NGUYEN, S. T., 2010; F.C. FIM, 2012; VIEIRA SEGUNDO, J. E. D., VILAR, E. O., 2016).

Figura 8 – Esquema representativo para produção de grafeno via colagem anódica.

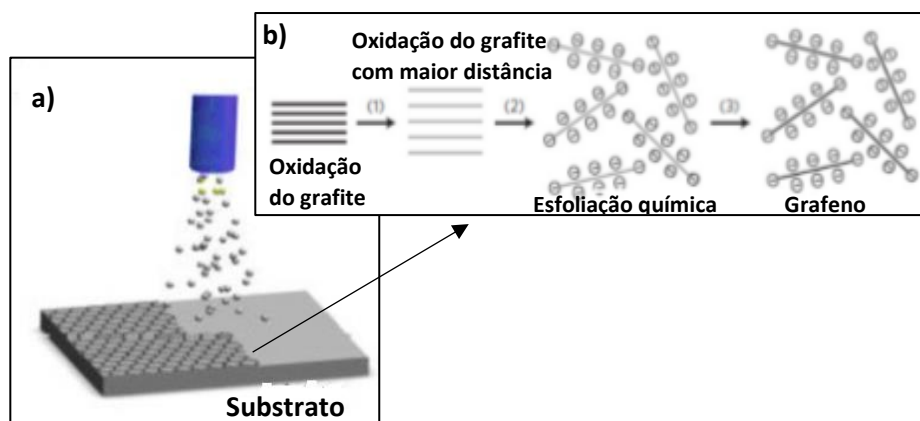


Fonte: adaptado de: BERTI, L. A., (2018, p.8). Disponível em: <https://pt.slideshare.net/MCTI/resumo-executivo-grafeno>. Acessado em: janeiro de 2020.

Redução térmica: nesta técnica o grafite é transformado em óxido de grafite. O óxido é reduzido em um tubo de quartzo em atmosfera de argônio sob rápido aquecimento, onde ocorre a separação das folhas de óxido. O volume final do grafite oxidado é 500 a 1000 vezes maior após o tratamento térmico (COMPTOM, O. C., NGUYEN, S. T., 2010; F.C. FIM, 2012; VIEIRA SEGUNDO, J. E. D., VILAR, E. O., 2016).

Redução química: nesta técnica o grafite é reduzido quimicamente com hidrazina em uma superfície de óxido de silício (SiO_2) a $150\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 9). A hidrazina permite que ocorra a formação de ligações simples (C - C) e dupla ($\text{C} = \text{C}$). Já adição dos grupos oxigenados, enfraquece as interações de Van der Waals desprendendo as folhas de grafeno (VIEIRA SEGUNDO, J. E. D., VILAR, E. O., 2016).

Figura 9 – a) Esquema mostrando a redução química do óxido de grafite; b) Representação química da redução.



Fonte: adaptado de: VIEIRA SEGUNDO, J. E. D., VILAR, E. O., (2016; p. 60). BERTI, L. A., (2020, p.8). Disponível em: <<https://pt.slideshare.net/MCTI/resumo-executivo-grafeno>>.

Esfoliação química de grafite ou de derivados: neste método a produção ocorre com o auxílio de um ultrassom. Os flocos de grafite dispersados em soluções aquosas são separados e estabilizados em solução pela repulsão eletrostática dos íons (ver figura 10). É uma técnica que pode produzir o grafeno em larga escala e com precursores de baixo custo (COMPTOM, O. C., NGUYEN, S. T., 2010; F.C. FIM, 2012; VIEIRA SEGUNDO, J. E. D., VILAR, E. O., 2016).

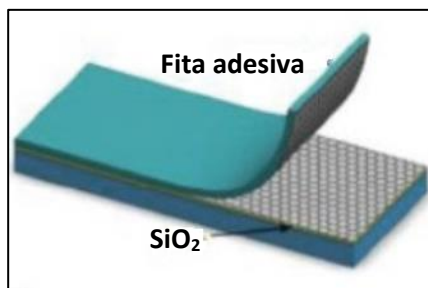
Figura 10 – Esfoliação química com o uso do ultrassom.



Fonte: adaptado de: BERTI, L. A., (2018, p. 8). Disponível em: <<https://pt.slideshare.net/MCTI/resumo-executivo-grafeno>>. Acessado em: janeiro de 2020.

Esfoliação mecânica: é um procedimento trabalhoso, que gera folhas de grafeno de baixa qualidade. Pequenas placas de floco de grafite são feitas e nelas é feita a descamação do grafite através de uma fita adesiva repetidas vezes conforme pode ser notado na figura 11 (COMPTOM, O. C., NGUYEN, S. T., 2010; F.C. FIM, 2012; VIEIRA SEGUNDO, J. E. D., VILAR, E. O., 2016).

Figura 11 – Esfoliação mecânica dos flocos de grafite com fita adesiva em substrato de SiO₂.



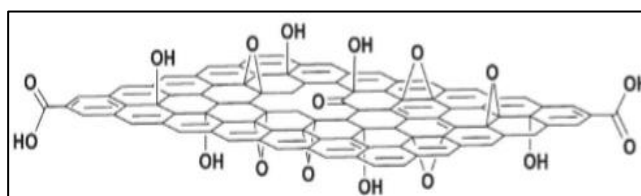
Fonte: adaptado de: BERTI, L. A., (2018, p. 8). Disponível em: <<https://pt.slideshare.net/MCTI/resumo-executivo-grafeno>>. Acessado em: janeiro de 2020.

O grafeno possui propriedades mecânicas, eletrônicas e ópticas significativas que podem ser empregadas na fabricação de transistores, biossensores, supercapacitores, eletrodos, em sistemas fotoquímicos, baterias e nanocompósitos, por exemplo. Mudanças química do grafeno possibilitam alteração em sua funcionalização que permitem maior dispersabilidade em água (CASABIANCA, L. B. *et al.*, 2010; VIEIRA SEGUNDO, J. E. D., VILAR, E. O., 2016).

2.3 ÓXIDO DE GRAFENO

O óxido de grafeno (GO) é um composto sólido obtido a partir da oxidação química do grafite. É constituído por camadas de grafeno contendo em seus planos e bordas grupos funcionais oxigenados como hidroxilas, éteres e ácido carboxílico (figura 12) (CASABIANCA, L. B. *et al.*, 2010; COMPTOM, O. C., NGUYEN, S. T., 2010).

Figura 12 – Folha de óxido de grafeno.



Fonte: COMPTOM, O. C., NGUYEN, S. T., (2010, p. 714).

A rota de síntese do óxido de grafeno consiste nos processos de oxidação do grafite a partir de agentes oxidantes e esfoliação do óxido de grafite. Na etapa

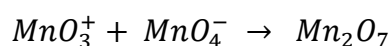
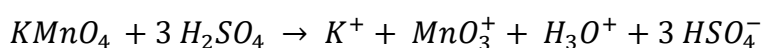
de oxidação, grupos oxigenados são adicionados aos carbonos sp^2 , tornando-os em carbonos sp^3 . Já na esfoliação, as folhas de óxido são separadas (ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M., 2013).

Já em 1859, o químico B. C. Brodie investigava a reatividade dos flocos de grafite, através da reação com ácido nítrico (HNO_3) e clorato de potássio ($KClO_3$), quando percebeu um aumento na massa molar e que o produto não era apenas composto por carbonos, mas também por oxigênios e hidrogênios. Isto fez com que ele acreditasse que a fórmula molecular do grafite era $C_{5.51}H_{0.48}O_{1.00}$. Ele também verificou a alta dispersabilidade do material em água (DREYER, D. R., *et al.*, 2010).

Quarenta anos após, L. Staudenmaier, melhorou o método ao adicionar $KClO_3$ varias vezes ao longo da reação e adicionando ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado. O resultado disto foi melhor do que a técnica de Brodie. Já em 1958, Hummers e Offeman reagiram o grafite com $KMnO_4$ e H_2SO_4 concentrado obtendo melhor nível de oxidação do óxido de grafeno. Esta ultima metodologia é uma das mais utilizadas hoje em dia na síntese de óxido de grafeno (DREYER, D. R., *et al.*, 2010).

A oxidação a partir do HNO_3 e $KClO_3$ resulta em subprodutos como a formação de lactonas, cetonas, liberação de dióxido de nitrogênio (NO_2) e tetróxido de nitrogênio (N_2O_4). De maneira análoga, o clorato de potássio é um agente oxidante forte. No método de Hummers, o $KMnO_4$ reage com o H_2SO_4 formando a espécie ativa: óxido de manganês (VII) (Mn_2O_7) (ver esquema 1) capaz de oxidar ligações duplas quando submetidos a temperaturas superiores a $55\text{ }^\circ\text{C}$ (DREYER, D. R., *et al.*, 2010).

Esquema 1 – Reação de formação do óxido de manganês (VII).



O uso de diferentes agentes oxidantes influencia o nível de oxidação e o tamanho das folhas de óxido. Existem diferentes tipos de variações desses agentes, conforme é apresentado em alguns exemplos na tabela 1 a seguir.

Tabela 1 – Alguns exemplos de métodos para síntese do óxido de grafeno a partir do grafite.

Métodologia	Reagentes	Tempo/ Temperatura	Procedimento Experimental
Brodie	HNO ₃ , KClO ₃	22 h / 0 °C	Remoção dos íons manganês através de lavagem com ácido clorídrico (HCl), filtração e secagem
Hummers	NaNO ₃ , H ₂ SO ₄ , KMnO ₄ , H ₂ O ₂	35 min / 35 °C	Filtração, centrifugação e secagem em atmosfera de pentóxido de fósforo (P ₂ O ₅)
Hummers modificado	H ₂ SO ₄ , KMnO ₄ ,	Indefinido / 25 °C	Filtração e centrifugação
Hummers modificado	H ₂ SO ₄ , KMnO ₄ , NaNO ₃ , H ₂ O ₂	3 h / 25 °C	Centrifugação e lavagem até pH ~7
Pré-oxidação + Hummers modificado	H ₂ SO ₄ , KMnO ₄ , NaNO ₃ , H ₂ O ₂	Pré-oxidação: 4 h / 80 °C Oxidação: 2 h / 25 °C	Lavagem com HCl, filtração e com lavagem até pH ~7, centrifugação, liofilização e redispersão
Staudenmaier	H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , KClO ₃	96 h / 25 °C	Lavagem com HCl, filtração com lavagem até pH ~7, centrifugação e secagem a 60 °C
Staudenmaier modificado	H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , KClO ₃ , KHCO ₃	72 h / 25 °C	Lavagem com HCl, dispersão em solução de hidróxido de amônio (NH ₄ OH) e centrifugação
Tour	H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , KMnO ₄ , H ₂ O ₂	12 h / 50 °C	Lavagem com HCl, centrifugação e filtração

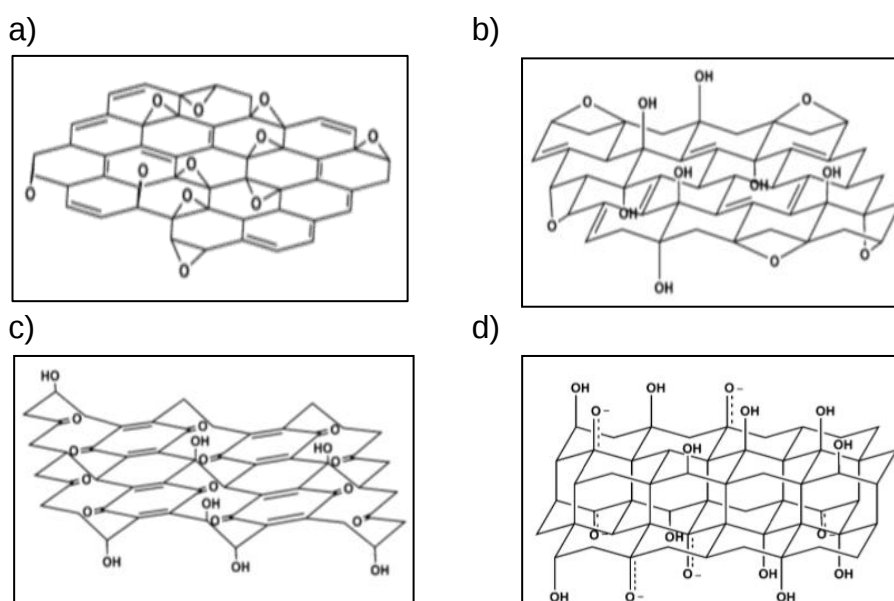
Fonte: DREYER, D. R., *et al.*, (2010, p. 228-229)

Na tabela 1 é possível observar algumas rotas de síntese para o óxido de grafeno, com diferentes combinações de agentes oxidantes, tempo, temperatura e procedimento empregado.

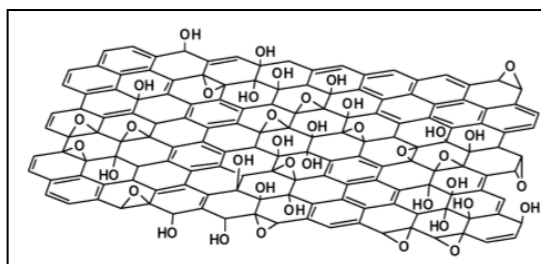
2.3.1 Estrutura do GO

A estrutura do óxido de grafeno tem sido estudada desde décadas. Inicialmente, Hoffman e Holst (1939) propuseram uma estrutura formada por grupos epóxi nos planos basais do grafite (figura 13.a). Em 1946, Ruess sugeriu que além de grupos epóxi existiam grupos hidroxila no plano basal e carbonos sp^3 (figura 13.b). Scholz e Boehm (1969) acreditaram que haviam grupos quinóides regulares ao invés dos grupos epóxido e éter (figura 13.c). Já em 1991, Mermoux *et al.* realizou análises RMN de ^{13}C e FTIR cujos resultados confirmaram a presença de hidroxilas, carbonos sp^2 e de éteres (CHEN, D., FENG, H., LI, J., 2012; CAMPTON, O. C., NGUYEN, S. T., 2010; DREYER, D. R., *et al.*, 2010; KRISHNAMOORTHY, K., *et al.*, 2013).

Figura 13 – Estruturas do óxido de grafeno proposta por: a) Hoffman e Holst; b) Ruess; c) Scholz e Boehm; d) Nakajima e Matsuo; e) Lerf.



e)



Fonte: DREYER, D. R., et al., (2010, p. 230-231).

Em 1994, Nakajima e Matsuo, mostraram que as camadas de carbono interagem entre si através de ligações carbono-carbono sp^3 perpendiculares à rede. Eles propuseram uma estrutura sem a presença de grupos epóxi, onde o oxigênio pode formar dupla ligação com os carbonos (figura 13.d). Isto foi comprovado devido à semelhança no padrão de difração de raios-X com o do composto fluoreto de grafite (C_2F) (CHEN, D., FENG, H., LI, J., 2012; DREYER, D. R., et al., 2010; YAN, J. A., CHOU, M. Y., 2010; KRISHNAMOORTHY, K., et al., 2013).

Em seguida, He e Lerf sugeriram que na estrutura do óxido de grafeno, os grupos epóxi estariam presentes, assim como os grupos hidroxila, carbonilas e carboxilas. Lerf e Klinowski utilizaram a técnica de RMN de estado sólido de alta resolução para caracterizar o material. Com a análise foi possível observar a presença dos grupos hidroxila, epóxi e de carbonos sp^2 entre as folhas e que grande parte dos átomos de carbono sp^2 interagem com os carbonos nos grupos epóxi e hidroxil. Também foi notado que uma outra fração de carbonos ligados as hidroxilas e epóxidos se ligam uns com os outros (figura 13.e) (DREYER, D. R., et al., 2010; YAN, J. A., CHOU, M. Y., 2010; KRISHNAMOORTHY, K., et al., 2013).

A presença de grupos funcionais oxigenados na estrutura permite que o óxido apresente excelentes propriedades eletrônicas, ópticas, térmicas, mecânicas e eletroquímicas. Mas essa funcionalização gera defeitos estruturais os quais prejudicam as propriedades eletrônicas do óxido. Esses defeitos causam rugas nas folhas de grafeno e aumentam a distância interplanar entre as camadas de grafite 3,35 Å para a do óxido de grafeno 6,8 Å. Uma das formas de aumentar a dispersabilidade do GO é a esfoliação (COMPTON, O. C.,

NGUYEN, S. T., 2010; YAN, J. A., CHOU, M. Y., 2010; KRISHNAMOORTHY, K., *et al.*, 2013).

2.3.2 Esfoliação

A esfoliação do óxido de grafeno pode ocorrer do tipo mecânica ou térmica. Na esfoliação mecânica, o óxido é sonicado ou submetido a agitação mecânica em meio aquoso ou em solventes polares como o etanol. Neste caso, as folhas de óxido são separadas ao longo do tempo. Embora o uso do ultrassom acelere a esfoliação, este processo pode danificar as camadas de óxido de grafeno (HERNANDEZ, Y. *et al.*, 2008; DIMITRIY, A. D., *et al.*, 2007; DREYER, D. R., *et al.*, 2010).

Na esfoliação térmica, o óxido quando aquecido em atmosfera inerte promove a decomposição dos grupos epóxido e hidroxila. Isto gera uma pressão entre as camadas de grafeno capaz de superar as interações de Van der Waals e assim separá-las. Nesta técnica, além da esfoliação do óxido de grafeno ocorre concomitantemente a sua redução sem o uso de solventes. Uma desvantagem deste método, é que ao perder dióxido de carbono (CO_2) defeitos estruturais são gerados (ZHANG, H. B., *et al.*, 2011).

2.3.3 Propriedades do GO

O óxido de grafeno, além de ser utilizado na síntese do grafeno, é bastante empregado no desenvolvimento de supercapacitores, dispositivos de memória, compósitos, como “*drug delivery*” e como cristais líquidos. (CHEN, D., FENG, H., LI, J., 2012; DREYER, D. R., *et al.*, 2010; KRISHNAMOORTHY, K., *et al.*, 2013).

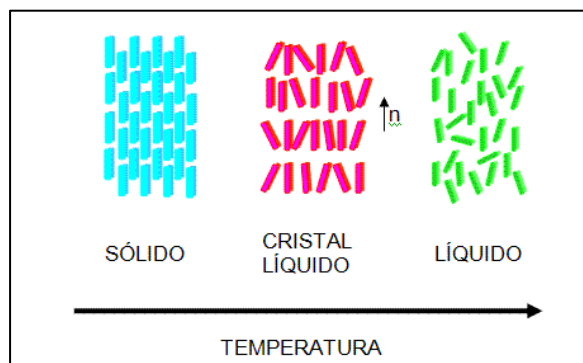
Hoje, as pesquisas mais recentes sobre óxido de grafeno é a respeito de sua capacidade de formar cristais líquidos espontaneamente. O óxido como cristal líquido é um excelente candidato no desenvolvimento de novos meios de alinhamento em meio anisotrópico (VACCHI, I. A., 2016).

2.4 CRISTAIS LÍQUIDOS

Cristais líquidos é o nome dado para a classe de materiais anisotrópicos que possuem mesofases, que apresentam ordenação molecular intermediária

entre um sólido cristalino anisotrópico e um líquido isotrópico, conforme a figura 14 (NARAYAN, R. *et al.*, 2016; DIERKING, I., 2018).

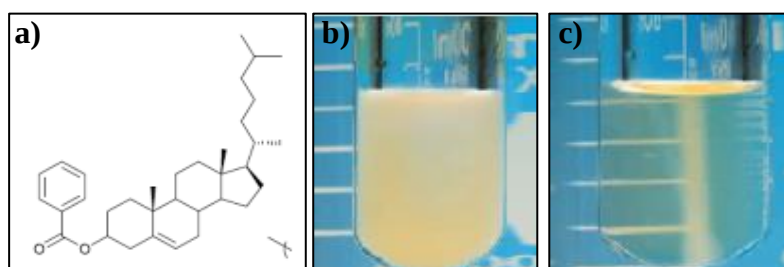
Figura 14 – Ilustração do comportamento de um cristal líquido.



Fonte: MORCILLO, P. O., (2008, p. 1580).

Os primeiros registros sobre cristais líquidos foram feitos pelo botânico Friedrich Reintzer em 1888. Ele observou que quando o benzoato de colesterila (figura 15.a) era aquecido, o sólido tornava-se líquido turvo e quando era resfriado passava a ser um líquido transparente (figura 15.b e 15.c). Posteriormente, em 1889, Otto Lehmann, observou comportamento semelhante com o composto oleato de amônio e *p*-azoxi-fenetol (BROWN, T. L., *et al.*, 2016; BECHTOLD, I. H., 2005; REINITZER, F., 1888; LEHMANN, O., 1889).

Figura 15 – a) Estrutura do benzoato de colesterila; b) Benzoato de colesterila aquecido; c) Resfriado.



Fonte: adaptado de: BROWN, T. L., *et al.*, (2016, p. 415); ELY-, F., HAMANAKA, M. H. M. O., MAMMANA, A. P., (2007, p. 1777).

Os cristais líquidos são considerados materiais que podem apresentar polimorfismo, ou seja, são capazes de apresentarem mais de uma estrutura. O estado intermediário parcialmente ordenado denomina-se mesofase, que pode ser do tipo calamítica, discótica, esmética, nemática e entre outras. Uma primeira

classificação dos cristais líquidos é como cristais líquidos termotrópicos e liotrópicos (WANG, L., *et al.*, 2018; LI, L., *et al.*, 2018; KUMAR, P., *et al.*, 2014; BECHTOLD, I. H., 2005).

2.4.1 Cristais líquidos termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos são aqueles compostos que ao serem aquecidos no estado sólido ou resfriado quando líquido formam mesofases. Em geral, essas transições são reversíveis (SAFAVI, A., TOHIDI, M., 2010; POPOV, N., *et al.*, 2017).

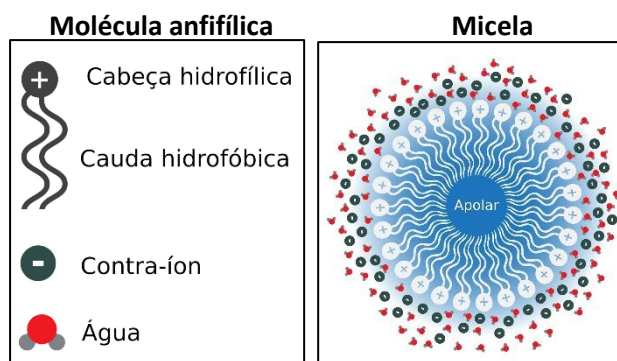
Temperatura e pressão são os fatores mais relevantes para a formação de cristais líquidos termotrópicos. De acordo com a geometria da molécula, os cristais podem apresentar diferentes mesofases entre o sólido e o líquido isotrópico (SAFAVI, A., TOHIDI, M., 2010; BECHTOLD, I. H., 2005).

Materiais desse tipo possuem propriedades ópticas birrefringentes que em conjunto com a capacidade de se comportar como um fluido podem exibirem informações. Por isso, eles têm sido bastante utilizados na fabricação de monitores de televisão e smartphones (SAFAVI, A., TOHIDI, M., 2010; POPOV, N., *et al.*, 2017).

2.4.2 Cristais líquidos liotrópicos

A formação dos cristais líquidos liotrópicos recebe influência da estrutura anfifílica da molécula (moléculas que possuem uma cadeia hidrofílica e hidrofóbica), do solvente, da presença de componentes adicionais, da concentração e temperatura do mesógeno. Esses cristais são ordenados com a dispersão de moléculas anfifílicas em um solvente adequado. Moléculas são consideradas anfifílicas quando possuírem uma cadeia polar (hidrofílica) e outra apolar (hidrofóbica), que se organizam como micelas (figura 16). O parâmetro relevante é a concentração (DIERKING, I., 2018; WANG, L., URBAS, A. M., LI, Q., 2018; KIM, D. H., *et al.*, 2014).

Figura 16– Ilustração de uma molécula anfifílica.



Fonte: adaptado de: FERREIRA, V. R., (2012). Disponível em: <<https://www.infoescola.com/quimica/compostos-tensoativos/>>. Acessado em: janeiro de 2020.

2.4.2 Tipos de mesofases

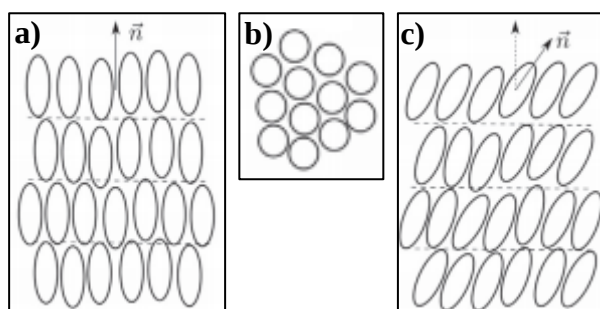
As mesofases são classificadas de acordo com o grau de ordenamento das moléculas e das suas propriedades. Elas acontecem tanto para os cristais líquidos termotrópicos quanto para os liotrópicos.

▪ Esméticas

É a primeira fase que o cristal líquido pode assumir na transição. Nesta fase, o interior das camadas das moléculas estão organizadas com uma ordem posicional definida. A organização posicional provoca o surgimento de diferentes tipos de fase esmética (A, B, C, etc.) (BROWN, T. L., *et al.*, 2016; ANDRIENKO, D., 2018; SI, G., *et al.*, 2014).

Na esmética A, o diretor é perpendicular às camadas (figura 17.a). A esmética B apresenta organização hexagonal (figura 17.b). Já na esmética C, o diretor está inclinado e os ângulos diferem de 90° conforme mostra a figura 17.c. (ANDRIENKO, D., 2018; BROWN, T. L., *et al.*, 2016).

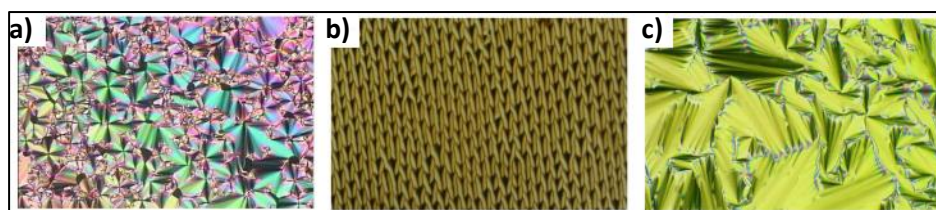
Figura 17– Esquema dos arranjos moleculares das mesofases: a) esmética A; b) esmética B; c) esmética C.



Fonte: adaptado de: ANDRIENKO, D., (2018, p. 2).

Na figura 18 é possível observar os diferentes tipos de textura típicas da fase esmética obtidas através da técnica de microscopia óptica de luz polarizada. Em figura 18.a e 18.b a textura é cônica focal de um material esmético quiral. Analogamente, a textura da figura 18.c é do tipo cônica focal, mas o material é um cristal líquido esmético C quiral (ANDRIENKO, D., 2018).

Figura 18– Microscopias da textura cônica focal de um cristal líquido: a) e b) esmético quiral; c) esmético C quiral.

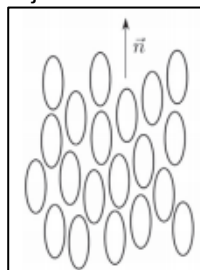


Fonte: adaptado de: ANDRIENKO, D., (2018, p. 3).

▪ Nemáticas

Esta fase é a mais fluida e desorganizada. As camadas das moléculas estão orientadas e organizadas ao longo do diretor e não possuem ordem posicional, conforme apresentado na figura 19 (NARAYAN, R., *et al.*, 2016; ANDRIENKO, D., 2018; POPOV, N, *et al.*, 2017).

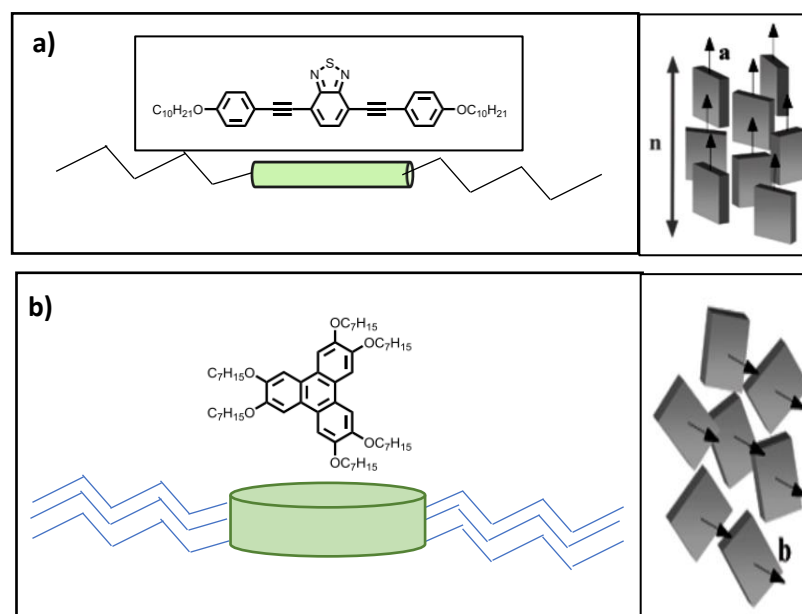
Figura 19 – Arranjo molecular da fase nemática.



Fonte: ANDRIENKO, D., (2018, p. 2).

A simetria da molécula permite que o cristal líquido termotrópico possua diferentes fases. São elas: nemática calamítica (figura 20.a) para moléculas longas ou nemática discótica (figura 20.b), para moléculas em forma de disco (BECHTOLD, I. H., 2005; PORT, V. C., 2018).

Figura 20– Exemplos de mesógenos: a) calamítico; b) discótico.



Fonte: BECHTOLD, I. H., (2005, p. 335); PORT, V. C., (2018, p.)

A figura 21 mostra exemplos das texturas formadas na mesofase nemática (BECHTOLD, I. H., 2005; PORT, V. C., 2018).

Figura 21– Microscopias da textura da mesofase nemática: a) tipo textura de Shlieren de um filme com defeitos pontuais em sua superfície; b) de um filme isotrópico; c) fio nemático.

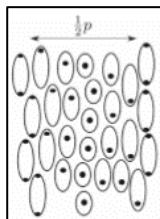


Fonte: ANDRIENKO, D., (2018, p. 3).

▪ Colestérica

Os cristais líquidos que apresentam a mesofase colestérica possuem um comportamento similar aos da mesofase nemática. Eles estão alinhadas ao longo dos eixos e as camadas estão arranjadas em estruturas do tipo helicoidal preferencialmente em um determinada direção conforme mostra a figura 22 (ANDRIENKO, D., 2018; BECHTOLD, I. H., 2005).

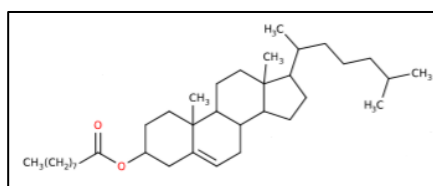
Figura 22– Arranjo molecular da mesofase colestérica.



Fonte: ANDRIENKO, D., (2018, p. 2).

Reinitzer foi o primeiro cientista a observar a fase colestérica, em 1888, do benzoato de colesterila. O nome colestérica foi dado a essa classe, porque os derivados do colesterol podem assumir essa estrutura. O derivado do colesterol, nananoato de colesteril (figura 23), é um cristal líquido que apresenta a mesofase colestérica em temperatura entre 79 a 90 °C (ANDRIENKO, D., 2018; REINITZER, 1888; BROWN, *et al.*, 2016).

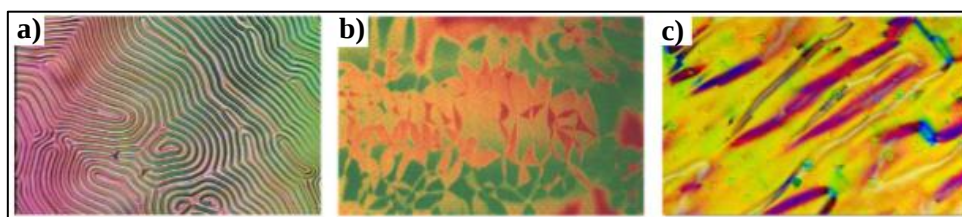
Figura 23– Estrutura do nananoato de colesteril.



Fonte: ANDRIENKO, D., (2018, p. 4).

As moléculas colestéricas são quirais e por isso elas conseguem se empacotar e formar macroestruturas opticamente ativas. O formato helicoidal as torna sensíveis à temperatura. A figura 24 mostra microscópias com as texturas típicas de um cristal líquido colestérico (BECHTOLD, I. H., 2005; ELY-, F., HAMANAKA, M. H. M. O, MAMMANA, A. P., 2007; ANDRIENKO, D., 2018).

Figura 24– Texturas típicas da mesofase colestérica: a) de estrutura helicoidal; b) textura de Grandjean, onde as fortes cores representam a diferença de potencial após um rápido resfriamento; c) do cristal líquido do DNA.

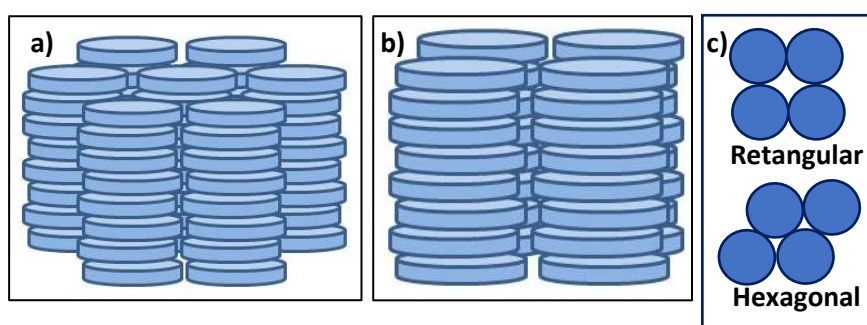


Fonte: ANDRIENKO, D., (2018, p. 3).

- Colunar

Na mesofase colunar, os cristais líquidos se arranjam em estruturas cilíndricas. Esses cilindros se empilham em diferentes distâncias e podem apresentar estruturas tipo hexagonal ou retangular como mostrado na figura 25 (OLIVEIRA, 2012; ANDRIENKO, D. 2018; DA SILVA, D. G. B, 2018).

Figura 25– Estruturas da mesofase colunar: a) em 3D hexagonal; b) retangular; c) e em 2D.



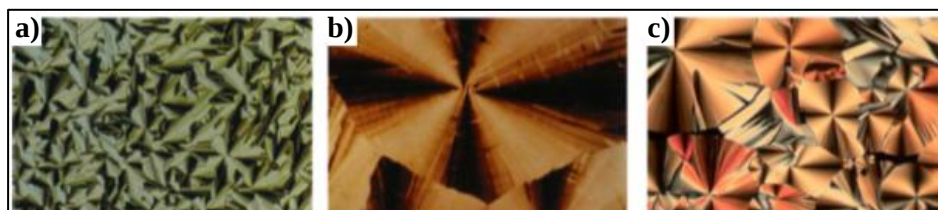
Fonte: adaptado de: TUZIMOTO, P. A., (2014, p.); ANDRIENKO, D. (2018, p.).

O processo de automontagem das colunas ocorre pela interação das moléculas entre si através das interações moleculares de tipo dipolares, Van der Waals, empacotamento π - π e interações de transferência de carga (TUZIMOTO, P. A., 2014; PORT, V. C., 2018).

A automontagem torna as estruturas colunares com grande potencial para aplicação como transistores, células voltaicas, diodos, como componentes ativos em eletrônica orgânica entre outros (TUZIMOTO, P. A., 2014; PORT, V. C. 2018).

Alguns exemplos de texturas dos cristais líquidos tipo colunar estão ilustrados na figura 26.

Figura 26– Texturas típicas da fase colunar tipo: a) esferulítica da fase colunar hexagonal; b) fase retangular; c) fase colunar hexagonal.

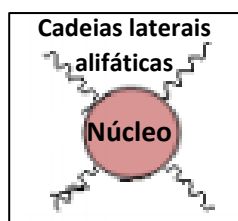


Fonte: ANDRIENKO, D., (2018, p. 3).

▪ Fases cromônicas

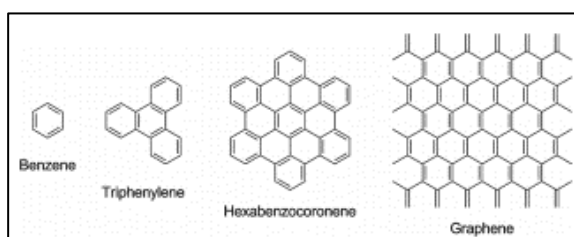
As fases cromônicas são formadas por mesógenos discóticos, que possuem um núcleo rígido (caráter cristalino) e cadeias laterais flexíveis (caráter líquido) como pode ser observado na figura 27. Podem ser hidrofóbicos, quando o grupamento que constitui o núcleo são grupos aromáticos (figura 28), e hidrofílicos, quando possuírem grupos capazes de formar ligações de hidrogênio ou iônicas em sua cadeia lateral (LYDON, 2004; BUSHBY, R. J., LOZMAN, O. R., 2002).

Figura 27– Representação de um cristal líquido discótico.



Fonte: adaptado de: DE ALAIZ, C. C., (2013, p. 4).

Figura 28– Estruturas moleculares dos compostos aromáticos que formam cristais líquidos discóticos.



Fonte: KUMAR, M., GOWDA, A., KUMAR, S., (2017, p.).

As moléculas desse tipo de cristal líquido são arranjadas em solução na forma de colunas face-a-face devido ao empacotamento π - π entre as faces das camadas das moléculas. Pesquisas mostram que as forças de Van der Waals e interações eletrostáticas dos anéis aromáticos, interações quadrupolares, segregação de microfase e contribuição entrópicas são responsáveis pela

estabilidade dos mesógenos (LYDON, 2004; PREHM, M., *et al.*, 2011; HUNTER, 1993).

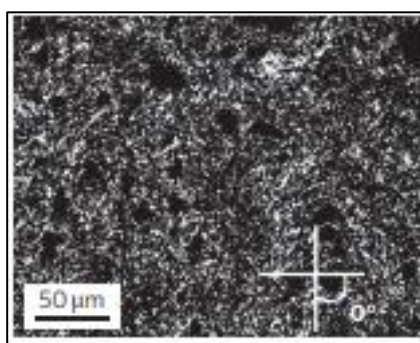
A classe desses compostos recebeu o nome de fase cromônica, deriva do mesogéno cromático arquetípico, o cromoglicato de sódio e significa “cor” e “cromossomos”(LYDON, 2004).

2.4.3 Óxido de grafeno como cristal líquido

Os cristais líquidos compostos por carbonos têm sido alvo de grandes pesquisas. Estes materiais apresentam propriedades capazes de aumentar e melhorar o desempenho de dispositivos e de outros materiais carbonáceos. Os nanotubos de carbono, por exemplo, estão sendo bastante empregados na fabricação de fiações de fibras de carbono. O óxido de grafeno tem se destacado pela sua notável e intrigante capacidade de formar cristais líquidos (KIM, J. E., *et al.*, 2011; NARAYAN, R., *et al.*, 2016).

Há pouco tempo, Behabtu e colaboradores mostraram a esfoliação do grafite com o super ácido clorossulfônico. Além disto, eles apresentaram microscópias de luz polarizada do material e observaram a formação de texturas de Schlieren do cristal líquido de óxido de grafeno em alta concentração (figura 29) (XU, Z., GAO, C., 2011; BEHABTU, N., *et al.*, 2010).

Figura 29– Microscopia que apresenta a textura de Schlieren típica de um mesógeno nemático.

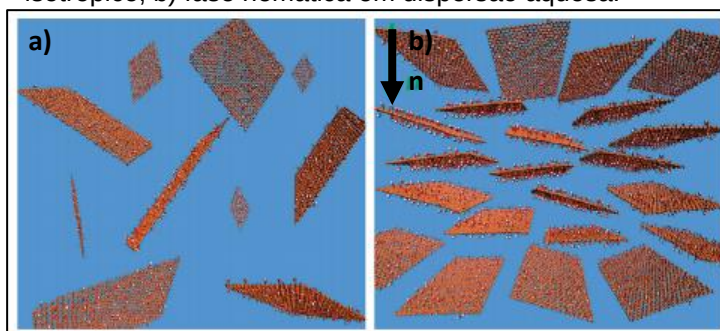


Fonte: BEHABTU, N., *et al.*, (2010, p. 409).

Em 2011, os cientistas Xu e Gao mostraram que o óxido de grafeno podem formar mesógenos de fases nemáticas ou isotrópicas em dispersões de água e solventes polares dependendo da concentração da dispersão como

mostra a figura 30 (KIM, J. E., *et al.*, 2011; NARAYAN, R., *et al.*, 2016; XU, Z., GAO, C., 2011).

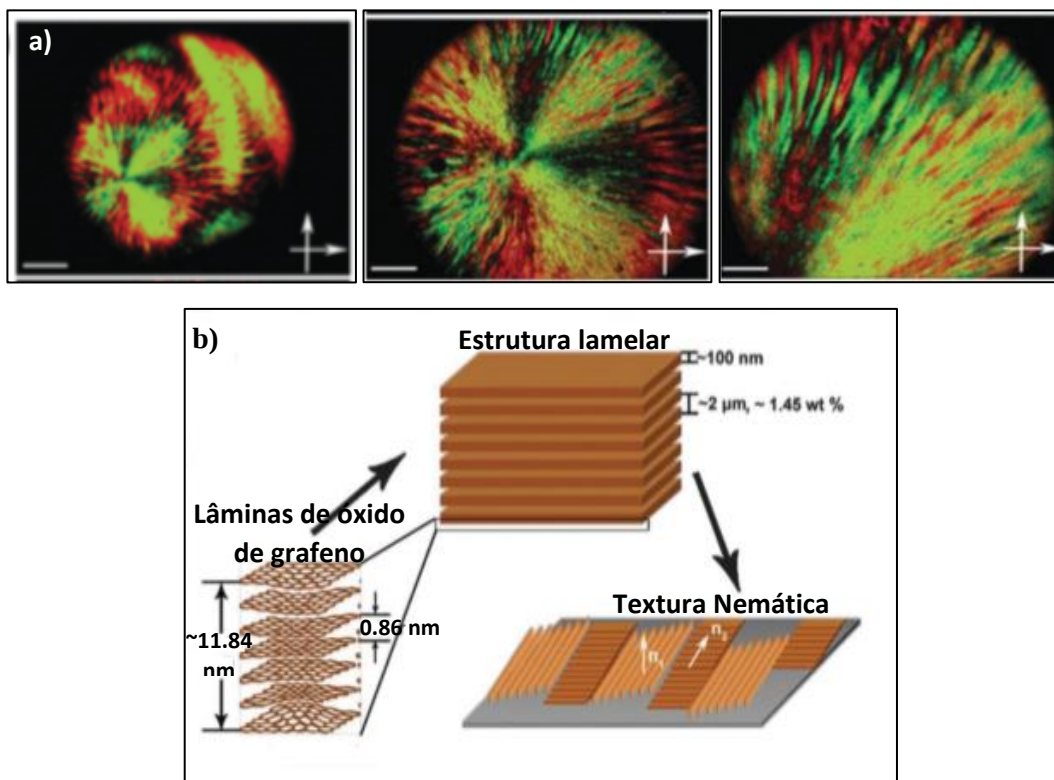
Figura 30— Modelos do comportamento das folhas do óxido de grafeno em: a) meio isotrópico; b) fase nemática em dispersão aquosa.



Fonte: XU, Z., GAO, C., (2011, p. 1013).

Além da textura de Schlieren, as altas concentrações do óxido permitem a formação de texturas do tipo “ventilador” características de mesofases colunares ou lamelares hexagonal como mostra a figura 31 (NARAYAN, R., *et al.*, 2016).

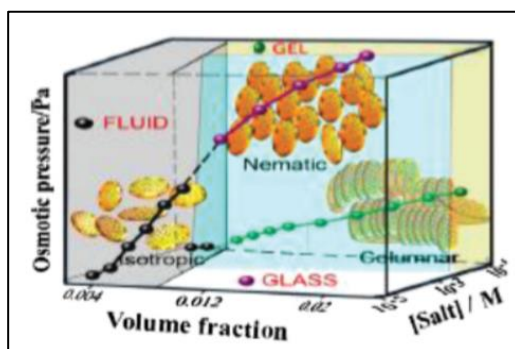
Figura 31— a) textura do óxido de grafeno disperso em água do tipo “ventilador”; b) Modelo proposto da estrutura lamelar do cristal líquido de óxido de grafeno.



Fonte: adaptado de: NARAYAN, R., (2016, p. 3053).

Konkena e Vasudevan, estudaram a estabilidade do óxido de grafeno em água. Eles explicaram que isso acontece devido à ação das forças eletrostáticas repulsivas de longo alcance, oriundas da presença dos grupos funcionais desprotonados e pelas forças atrativas das interações dispersivas. Os cientistas também apresentaram um diagrama de fases, onde é possível observar as diferentes fases em que o óxido pode se transformar (figura 32) (NARAYAN, R., *et al.*, 2016; KONKENA, B., VASUDEVAN, S., 2014).

Figura 32— Diagrama de fases do óxido de grafeno em dispersões.



Fonte: NARAYAN, R., *et al.*, (2016, p. 3052).

O óxido de grafeno como cristal líquido possui grande potencial em diferentes aplicações como a sua utilização em meio de alinhamento anisotrópico em RMN para elucidação estrutural de moléculas. É importante destacar que o uso do óxido como meio de alinhamento é ainda pouco reportado na literatura (LEI, X., *et al.*, 2014).

2.5 MEIOS DE ALINHAMENTO EM RMN

2.5.1 A técnica de RMN

A espectroscopia de RMN é considerada a técnica de análise mais usada para elucidação estrutural de moléculas. No entanto, em alguns casos, apenas os experimentos mais comuns como: RMN de próton e RMN de carbono, não são suficientes para a elucidação da estrutura. Por isso, a busca pela determinação da configuração relativa, conformação e constituição de pequenas moléculas, por RMN, em meios parcialmente alinhado tem contribuído para o

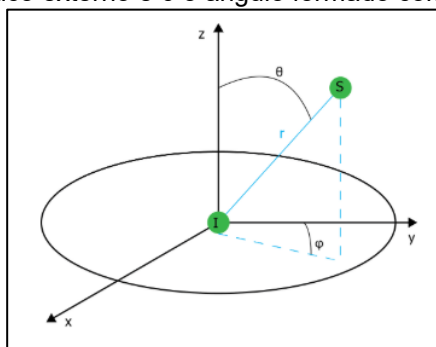
desenvolvimento de novos meios de alinhamento (GIL, R. R., GRIESINGER, C., NAVARRO-VÁZQUEZ, A., SUN, H., 2015; DA SILVA, D. G. B., 2018; TELES, R. R., FRANÇA, J. A. A., NAVARRO-VÁZQUEZ, A., HALLWASS, F., 2015).

Na técnica, os núcleos dos átomos das moléculas são distribuídos em vários níveis de energia e a diferença dos estados energeticos é proporcional ao campo. Este fenômeno é conhecido como efeito Zeeman. Apesar deste efeito auxiliar na identificação dos diferentes tipos de núcleos e de fornecer informações estruturais, o uso de outros efeitos é considerado fundamental na determinação da estrutura e conformação das moléculas. São eles: acoplamento dipolar, escalar e quadrupolar (DA SILVA, D. G. B., 2018; DAIS, P., SPYROS, A., 2012).

▪ Acoplamento dipolar

O acoplamento dipolar consiste na interação entre os momentos magnéticos de dois spins próximos. Pode ser homonuclear, para acoplamento entre dois núcleos iguais, e heteronuclear, entre núcleos distintos (figura 33) (CHEN, J.-H., SINGER, S., 2007; DA SILVA, D. G. B., 2018; DAIS, P., SPYTOS, A., 2012).

Figura 33– Acoplamento dipolar heteronuclear, onde o eixo z representa a orientação do campo magnético externo e θ o ângulo formado com a ligação.



Fonte: KASEMAN, D., (2019). Disponível em: <
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Magnetic_Resonance_Spectroscopies/Nuclear_Magnetic_Resonance/NMR%3A_Theory/NMR_Interactions](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Magnetic_Resonance_Spectroscopies/Nuclear_Magnetic_Resonance/NMR%3A_Theory/NMR_Interactions)>.
 Acessado em: janeiro de 2020.

O acoplamento dipolar depende da orientação da molécula com relação ao campo. Em uma solução isotrópica, a rápida precessão molecular cancela o

valor médio do acoplamento. Por outro lado, em um meio não isotrópico o valor médio do acoplamento se torna diferente de zero e este valor recebe o nome de acoplamento dipolar residual ou “*residual dipolar coupling*” (RDC) (GIL, R. R., NAVARRO-VÁZQUEZ, A., 2017).

No intuito de se observar o acoplamento em um meio anisotrópico, é necessário utilizar meios de alinhamento capazes de orientar as moléculas (GIL, R. R., NAVARRO-VÁZQUEZ, A., 2017).

▪ Acoplamento quadrupolar

No acoplamento quadrupolar os núcleos ativos com spin maior que $\frac{1}{2}$ possuem momento quadrupolar elétrico que acopla com o campo elétrico dos núcleos circundantes (GIL, R. R., NAVARRO-VÁZQUEZ, A., 2017; SUITS, B. H., 2006; KASEMAN. D. D., MCKENNEY, M., 2019; HUSSEIN, E. M. A., 2003).

O núcleo de deutério (^2H) tem spin -1 e são portanto possíveis três níveis de energia (+1, 0, -1), por isso, as duas transições de energia são degeneradas o que resulta em um único sinal no RMN. Mas, quando o meio não apresenta simetria o momento quadrupolar elétrico interage com o gradiente do campo elétrico e a degeneração das transições é interrompida e é observada a separação do sinal ou “*splitting*” (ver figura 34). A expressão correspondente ao acoplamento quadrupolar está apresentada a seguir pela equação 1 (GIL, R. R., NAVARRO-VÁZQUEZ, A., 2017).

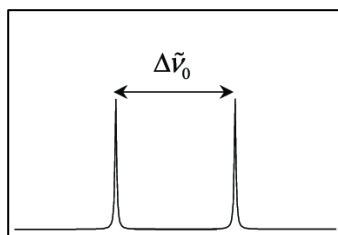
Equação 1- Expressão do acoplamento quadrupolar.

$$\Delta\nu = \frac{3e^2qQ}{2h} S_{\text{System}} \left\langle \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right\rangle$$

Fonte: GIL, R. R., NAVARRO-VÁZQUEZ, A., (2017, p. 155).

Na equação, Q representa o momento quadrupolar, q o gradiente do campo elétrico e carga elétrica, θ é o ângulo formado entre o campo magnético e o tensor de gradiente do campo elétrico. O parâmetro de ordem está simbolizado por $-S_{\text{System}}$ e a constante quadrupolar nuclear representada pelo fator e^2qQ (GIL, R. R., NAVARRO-VÁZQUEZ, A., 2017).

Figura 34– Exemplo do *splitting* de deutério.



Fonte: SUGIMURA, A., LUCKHURTS, G. R., (2016, p. 110).

A homogeneidade do meio orientador podem ser observados pelo experimento de deutério para o solvente. O aprimoramento dos espectrometros torna a técnica mais sensível e eficiente para elucidação de problemas estruturais de moléculas pequenas (GIL, R. R., NAVARRO-VÁZQUEZ, A., 2017).

- Acoplamento dipolar residual (RDC) e meios de alinhamento

As medidas de RDC têm sido consideradas uma das ferramentas mais importantes na elucidação estrutural das moléculas. Esses RDCs contribuem, em conjunto com o acoplamento escalar J , no acoplamento total T (GIL, R. R., GRIESINGER, C., NAVARRO-VÁZQUEZ, A., SUN, H., 2015; ZONG, W., *et al.*, 2016).

O método de determinação do RDC consiste em duas etapas. Na primeira etapa, a molécula é analisada no meio isotrópico o que resulta no acoplamento escalar J . Na segunda, a molécula é posta dentro do meio de alinhamento. Portanto, o RDC consiste na diferença do acoplamento total com o acoplamento escalar, ou seja, $D = T - J$ (GIL, R. R., GRIESINGER, C., NAVARRO-VÁZQUEZ, A., SUN, H., 2015).

Quando o alinhamento da molécula for fraco ($|D| < |J|$), o valor do acoplamento poderá ser medido diretamente. No entanto, se não houver o alinhamento fraco, é necessário a observação do *splitting* (GIL, R. R., GRIESINGER, C., NAVARRO-VÁZQUEZ, A., SUN, H., 2015).

Para determinar o RDC em solventes orgânicos, meios de alinhamento tem sido desenvolvidos. Dentre eles tem-se os géis de polímeros esticados e as fases de cristais líquidos (ZONG, W., *et al.*, 2016).

Os géis, quando esticados, geram um grau moderado de alinhamento das moléculas. Já os cristais líquidos conseguem alinhar as moléculas

simultaneamente. Uma das desvantagens do uso de fases de cristais líquidos é a incompatibilidade de polaridade do meio com os solventes de RMN, como o dimetilsulfóxido (DMSO) (ZONG, W., *et al.*, 2016; LEI, X., *et al.*, 2014).

Em 1963, Saupe e Englert apresentaram um sistema formado por mesógenos termotrópicos aromáticos, que ao serem submetidos há um campo magnético de RMN, se alinhavam espontaneamente. Logo, eles dispersaram no cristal líquido, em meio anisotrópico, moléculas pequenas gerando o alinhamento da molécula na mesofase. Porém, os espectros obtidos não eram de fácil interpretação (SAUPE, A., ENGLERT, G., 1963).

Atualmente, para que o meio de alinhamento seja considerado ideal é necessário que possua: baixas concentrações, compatibilidade com solventes, alta tolerância as faixas de pH e temperatura, baixo valor comercial, um simples método de preparo de amostras e alinhamento instantâneo das moléculas com o meio (LEI, X., *et al.*, 2014).

Devido as suas propriedades e a sua capacidade de formar mesógenos espontaneamente, o óxido de grafeno, tem sido usado em pesquisas como meio orientador de RMN (LEI, X., *et al.*, 2014; ZONG, W., *et al.*, 2016).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES

Os reagentes e solventes utilizados na realização deste trabalho foram de grau analítico das marcas Sigma Aldrich, Vetec, Synth, Dinâmica e Moderna obtidos comercialmente, sem purificação prévia. Os grafites utilizados foram das marcas Sigma Aldrich e XGnP.

3.2 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Os materiais e as vidrarias utilizados foram limpos para remover as impurezas impregnadas. O ultrassom de ponteira e banho ultrassônico usados nas sínteses dos compostos foram os dos seguintes laboratórios do Departamento de Química Fundamental (DQF) da UFPE: Laboratório de Química do Estado Sólido, Laboratório de Materiais Supramoleculares (SupraMatLab), Laboratório Integrado de Nanoestruturas e Compostos de Coordenação (LINCC). O acelerador de partículas utilizado está situado no Departamento de Energia Nuclear (DEN) da UFPE.

Os equipamentos utilizados na caracterização dos materiais foram os do Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste (CETENE), do laboratório de Físico-Química Orgânica (LFQO) do departamento de química da Universidade de Campinas (UNICAMP), da Central analítica do DQF e do Departamento do Programa de pós-graduação em Ciência dos Materiais da UFPE. Foram usados o espectrofotômetro, microscópio eletrônico de transmissão e varredura e ressonância magnético nuclear.

Os espectrômetros utilizados foram os modelos Agilent de 400 MHz e Avance 400 MHz, operando a temperatura de 298 K, com frequências de 399,75 MHz para o ^1H , 61,36 MHz para o ^2H e 100,51 MHz para o ^{13}C . Os experimentos foram realizados em DMSO-*d*6 (D, 99,9%) e D₂O (D, 99,8%) fazendo uso de tubos de 5 mm e 3 mm.

Baseado em metodologias já bem descritas na literatura para as sínteses de materiais compostos de grafite, apresento a seguir os procedimentos de síntese dos materiais desenvolvidos neste trabalho.

3.3 METODOLOGIA

Os materiais de grafite foram produzidos por diferentes métodos. Foram utilizadas metodologias baseadas nos seguintes trabalhos: NANOMURA, Y. e colaboradores (2010), GUPTA, B. e colaboradores (2015), AL-ZANGANA, S. e colaboradores (2017), LEI, X., e colaboradores (2014), LIU, Z. e colaboradores (2010), VIANA, e colaboradores (2015), DE CARVALHO, D. S. (2019).

3.3.1 Dispersão do grafite em diferentes solventes

Procedimento

A cerca de 2,00 mg de grafite Aldrich foram pesados, macerados e colocados, separadamente, em frascos ou tubos de vidro. E, foram adicionados diferentes solventes e misturas nos frascos conforme mostra a tabela 2.

Os recipientes foram tampados e postos em um banho ultrassônico por 3 horas em temperatura ambiente. Monitorizando-se a dispersabilidade do soluto em cada mistura. As amostras mais dispersas foram transferidas para tubos de RMN e analisadas.

Tabela 2– Solventes e misturas de solventes utilizados para dispersão do grafite.

Solventes (volume de 2,00 mL)	Misturas dos Solvente com água^a
Água	Água e acetona
Acetona^b	Água e dimetilformamida (DMF)
DMF	Água e tetrahidrofurano (THF)
THF	Água e metanol
Metanol	Água e etanol

Etanol	Água e éter etílico
Éter Etílico	Água e acetato de etila
Acetato de etila	Água e DMSO
Dimetilsulfóxido (DMSO)	Água e acetona
Etilenoglicol	Água e etilenglicol

^aAs proporções usadas nas misturas dos solventes foram (1:1) e (1:3).

^bO volume utilizado de acetona foi de 5,00 mL para 2,00 mg de grafite.

Caracterização:

Análise em RMN

Os espectros de RMN para o experimento de deutério foram adquiridos pelo espectrômetro de Ressonância modelo Agilent de 400 MHz, operando na frequência de 61,36 MHz para o ^2H . A análise foi realizada com a adição de água deuterada (D_2O) à amostra de grafite disperso em acetona.

3.3.2 Enxerto do grafite com glicóis via irradiação

Procedimento

Em um frasco de vidro foram pesados 30,0 mg de pó de grafite. Este pó foi transferido para um almofariz de ágata, onde foi macerado por 5 minutos com um pistilo. Em seguida, o grafite macerado foi colocado novamente no frasco e a ele foram adicionados 3,00 mL de glicol. Os glicóis utilizados foram o dietilenoglicol e o trietilenoglicol.

Os sistemas foram sonicados em banho ultrassônico por 3 horas em temperatura ambiente. As dispersões formadas foram transferidas para tubos de RMN, os quais foram lacrados. As aberturas dos tubos foram fundidas com um maçarico a fim de garantir total vedação do tubo. As dispersões foram submetidas a irradiação de raios- γ de cobalto por 12 horas com carga de 25 KGy h^{-1} em um acelerador de partículas.

Logo após as 12 horas, os tubos foram quebrados e os materiais irradiados foram transferidos, separadamente, para tubos Falcon, e submetidos ao processo de centrifugação por 30 min a 1300 rpm. Os materiais foram lavados com metanol. O solvente remanescente nos materiais centrifugados foi removido por rotaevaporação. Os materiais foram levados para análise.

Caracterização:

Teste de dispersabilidade

Neste teste, a cerca de 0,50 mg do material contendo dietilenoglicol e trietilenoglicol foram dissolvidos em 2,00 mL de água destilada, DMF e DMSO- d_6 e a dispersabilidade em cada um dos solventes foi monitorada.

Análise em RMN

Aproximadamente 4,00 mg do grafite enxertado com glicóis foram dissolvidos em 1,00 mL de DMSO- d_6 e transferidos para tubos de RMN. Logo em seguida, os tubos foram sonicados por 1 hora em um banho ultrassônico.

O experimento de deutério (61,36 MHz) foi realizado no RMN Agilent de 400 MHz, onde foi obtido o espectro a fim de verificar possível alinhamento com o deutério. Além deste experimento, o grafite enxertado com dietilenoglicol foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho (IV). Já o material contendo trietilenoglicol também foi analisado pela técnica de IV e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3.3.3 Expansão do grafite via micro-ondas (MW)

Um grama de grafite foi pesado dentro de um frasco de vidro, o qual foi transferido para um cadinho de porcelana, o qual foi colocado dentro de um MW caseiro da marca Panasonic modelo Style 30 L 900 W.

A potência do MW foi ajustada para o nível 6 e o tempo para 20 s. Este processo foi repetido por mais duas vezes resultando no tempo total de 60 s. É importante que este procedimento seja realizado em 20 e 20 s, pois é um método que gera faíscas dentro do MW, o que garante a segurança do laboratório e do usuário.

O grafite expandido foi resfriado a temperatura ambiente e transferido

para o frasco de vidro utilizado inicialmente para observação da altura final. Posteriormente, este grafite foi empregado na síntese do óxido de grafeno.

3.3.4 Síntese do óxido de grafeno (GO)

Síntese mediante ao método de *Hummers* modificado (Método A)

A primeira metodologia preparada foi o método de *Hummers* (AL-ZANGANA, S., *et al.*, 2017). Nesta, foram colocados 1,00 g de pó de GRI, 0,90 g de nitrato de sódio (NaNO_3) e 40,0 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) em um balão de fundo redondo. O balão foi posto sob agitação por 3 horas em temperatura ambiente. Posteriormente, o sistema foi colocado em banho de gelo e foram adicionados no balão 4,50 g de permanganato de potássio (KMnO_4), vagarosamente. Em seguida, a reação foi deixada em temperatura ambiente sob agitação por 7 dias.

Após este tempo, foram adicionados, gradativamente, 2,50 mL de uma solução 5% de H_2SO_4 e 1,30 mL da solução 35% de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). A solução de coloração marrom obtida foi centrifugada a 5000 rpm até pH 5. O óxido de grafeno (GO) obtido foi lavado com água destilada e solução 5% de H_2SO_4 , filtrado e seco em temperatura ambiente.

Esfoliação das folhas de GO

Em frascos de vidro foram colocadas as seguintes quantidades do GO sintetizado: 4,00 mg, 16,00 mg e 32,0 mg e a eles foi adicionado 1,00 mL de D_2O . O GO foi exfoliado com o uso de um ultrassom de ponteira por 5 horas e levado para análise de RMN, MEV e IV.

As condições para o uso do ultrassom foram: potência de 20 KHz, frequência de 30% e pulso de 3 s de sonicação e 1 s de relaxação.

Síntese mediante ao método de *Hummers* modificado (Método B)

Seguindo a metodologia de LEI, X. e colaboradores (2014), 100 mg de grafite foram pesados e colocados dentro de um balão de fundo redondo de 50,0 mL que continha 6,00 mL de H_2SO_4 concentrado. Em seguida, foram adicionados à mistura 0,12 g de persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) e 0,08 g de pentóxido de fósforo (P_2O_5). O sistema foi deixado sob agitação a 80 °C por 5 h.

Após as 5 h, a mistura foi transferida para um béquer contendo 25,0 mL de água deionizada gelada provocando a formação de um precipitado. Este precipitado foi neutralizado com a adição de 10,0 mL de uma solução 1,00 M de hidróxido de sódio (NaOH), vagarosamente. Logo, ele foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada.

Em um outro balão com 6,00 mL de H_2SO_4 concentrado resfriado e mantido em banho de gelo, foi posto o sólido obtido na filtração. Em seguida, a cerca de 0,30 g de KMnO_4 foram colocados dentro do sistema reacional, vagarosamente. A mistura foi mantida em banho de gelo e sob agitação durante 30 min até todo o KMnO_4 tiver sido consumido.

Passados os 30 min, a solução foi aquecida a 50 °C por 5 h e a ela foram vertidos 20,0 mL de água destilada gelada sob agitação vigorosa. A fim de remover o KMnO_4 remanescente foi somado uma solução de 35% de H_2O_2 até obter uma mistura de coloração amarela brilhante.

Por fim, a mistura foi lavada por três vezes com uma solução 1,00 M de HCl seguida de lavagens com água destilada diversas vezes até atingir pH neutro. Este processo foi realizado com o auxílio de uma centrífuga a 1500 rpm. O GO foi seco em temperatura ambiente em um dessecador a vácuo.

Síntese mediante ao método de pré-oxidação + *Hummers* modificado (Método C)

O desenvolvimento desta metodologia foi baseado na descrita por LIU, Z. e colaboradores (2010) apresentada a seguir.

Etapa de pré-oxidação:

Nesta etapa, em um balão de fundo redondo de 50 mL foram aquecidos 4,00 mL de H_2SO_4 concentrado a 80 °C. Logo após, foram adicionados 0,84 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ seguido da adição de 0,84 g de P_2O_5 . Um grama de grafite foi somado ao meio reacional, vagarosamente. A mistura foi mantida a 80 °C e deixada em agitação por 4 h e 50 min.

A mistura foi resfriada em temperatura ambiente. Posterior ao resfriamento, 50,0 mL de água destilada foram vertidos e o sistema foi deixado em repouso por uma noite. Em seguida, a mistura foi filtrada a vácuo e sendo

lavada com água destilada e o sólido preto formado foi seco em temperatura ambiente.

Etapa de oxidação: **Método de *Hummers* modificado**

Em um outro balão de fundo redondo de 250 mL foram colocados 23,0 mL de H_2SO_4 concentrado esfriado com banho de gelo mantendo baixa a temperatura. Então, a amostra pré-oxidada foi adicionada ao balão e agitada através do agitador magnético. A cerca de 6,05 g de KMnO_4 , também, foram postos lentamente dentro do sistema resfriado. A mistura foi mantida em agitação e banho de gelo até que todo o KMnO_4 fosse consumido totalmente.

O sistema voltou a ser aquecido a 35 °C e agitado por 2 h. Adiante, a mistura foi diluída com 50,0 mL de água destilada e mantida em agitação por mais 2 h. Subsequentemente, 150 mL de água destilada e 2,1 mL de solução 35% de H_2O_2 foram adicionados à reação, sucessivamente, alterando a coloração da solução de marrom para amarela brilhante.

A agitação e o aquecimento foram desligados e a mistura foi mantida em repouso coberta com papel alumínio, para garantir a ausência de luminosidade, em temperatura ambiente, durante 4 dias até obter um sobrenadante translúcido.

Após isso, o sobrenadante foi retirado do sistema com o auxílio de uma pipeta e o sólido precipitado foi lavado uma vez com uma solução 1,00 M de HCl e com água destilada até neutralizar o material. Este material foi filtrado a vácuo, o sólido foi recolhido e seco em temperatura ambiente.

Síntese mediante irradiação via MW Caseiro

Em um béquer contendo 2,00 g de uma solução 70% de ácido nítrico (H_2NO_3) e 1,0 g de KMnO_4 . A mistura foi agitada por 10 min, em temperatura ambiente. E, em seguida, foi transferida para um cadinho de porcelana, que foi colocado dentro do MW. Este material foi irradiado via MW na potência de 900 W por 60 s.

Posteriormente, o pó formado foi lavado com água deionizada até que o pH da solução estivesse neutro. Logo, o material foi seco sob aquecimento com temperatura de 110 °C por 3h para obter o grafite expandido.

Para 2,0 g de grafite expandido foram adicionados, em banho de gelo, 4,4 mL de H_2SO_4 e 2,0 g KMnO_4 . Esta mistura foi colocada sob agitação por uma noite obtendo uma solução verde. Nas primeiras 3 h, a solução mudou de verde para marrom. Então, foram adicionados 10 mL de H_2O_2 proporcionando a mudança de coloração para amarelo brilhante.

A mistura foi lavada com uma solução 10% de ácido clorídrico e água deionizada em um béquer de 1000 mL até neutralizar a solução. Nesta etapa de lavagem, o material era agitado, decantado e o pH do sobrenadante verificado e descartado com o auxílio de uma pipeta. O restante do material foi filtrado lavado a vácuo com água destilada e seco em temperatura ambiente.

Observação: todos os procedimentos foram repetidos utilizando grafites das marcas Aldrich e XGnP.

Caracterização dos óxidos de grafeno

Análise em RMN

Os experimentos foram realizados em tubos de RMN de 5 mm e os solventes deuterados utilizados foram D_2O e o $\text{DMSO-}d_6$. Os espectros obtidos foram os de deutério na frequência de 61,35 MHz para observar o potencial das amostras como orientador.

Para o experimento de RMN ^2H dos GOs sintetizados, os GOs foram dispersados em 100 μL dos solventes, separadamente. As concentrações das soluções foram: 4,00 mg/mL, 5,00 mg/mL, 8,00 mg/mL, 16 mg/mL e 32,0 mg/mL.

A dispersão foi realizada a partir do uso de um ultrassom de ponteira por 3 h e de um banho ultrassônico por 30 min. Após a dispersão, os materiais foram transferidos para os tubos de RMN.

Outras análises

Os óxidos de grafeno, assim como o grafite intercalado, foram analisados por MEV e IV. Apenas o óxido sintetizado pelo método de *Hummers* modificado B pôde ser submetido à técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

3.3.5 Síntese de géis poliméricos com óxido de grafeno

Preparação do gel de N,N-dimetilacrilamida (DMMA)

Uma suspensão de concentração de 4,00 mg/mL de GO com 1,00 mL de água destilada foi preparada. A suspensão foi dispersada em um banho ultrassônico por 30 min. Foi retirada uma alíquota de 250 μ L da dispersão. Em seguida, 440 μ L do monômero DMMA foram filtrados com o uso de uma membrana filtrante para cromatografia líquida de politetrafluoretileno (PTFE) de 0,20 μ m.

Em um frasco de vidro, foram colocados todos os reagentes supracitados e os homogeneizou para que todo o material sólido estivesse completamente diluído. Esta dispersão foi transferida para um tubo de RMN de 5,00 mm previamente silanado. Este tubo foi então posto em um ultrassom para degaseificar a dispersão por 90 min.

Após a degaseificação, o tubo foi lacrado com o auxílio de um maçarico. Na sequência, ele foi posto dentro de um béquer cheio de areia que estava na estufa em uma temperatura de 60 °C por 24 h.

Passadas as 24 h, ocorreu a formação de um gel, o qual foi retirado de dentro do tubo e mergulhado dentro de água destilada e DMSO para limpeza e para verificar qual melhor solvente o gel intumescia. Após a observação, o gel foi seco e cortado com 1,00 cm de comprimento e transferido para dentro de um outro tubo de RMN de 5,00 mm com a adição de 500 μ L de DMSO_{d6}.

O gel intumescceu novamente e foi levado para análise em RMN, onde foi realizado o experimento de ^2H .

Preparação do gel de poliacrilonitrila (PAN)

O procedimento para o preparo deste gel foi semelhante ao descrito no item anterior. Mas neste caso foram dissolvidos 4,00 mg de GO em 250 μ L de DMF com ajuda do banho ultrassônico por 90 min. Depois, a solução foi transferida para o tubo de RMN de 3,00 mm, cuja extremidade foi lacrada através do maçarico. Este tubo foi mantido dentro de um béquer com areia em uma estufa a 60 °C por 3 dias.

O gel formado foi retirado do tubo, cortado com 1,00 cm e colocado dentro de um frasco de vidro contendo DMSO para a sua limpeza. Subsequentemente, o gel foi analisado por RMN de ^2H .

Processo de Silanar os tubos

Os tubos limpos foram silanados ao adicionar, em seu interior, o reagente siliconizado Sigmacote®. Em seguida, o Sigmacote® é descartado e os tubos são lavados com álcool para remover o excesso do reagente. Depois, o tubo é seco em temperatura ambiente e já está pronto para uso.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DISPERSÃO DO GRAFITE EM DIFERENTES SOLVENTES E MISTURAS

O alvo principal deste trabalho é o preparo de meios de alinhamento a partir do grafite enxertado. Porém, sendo que já foi reportada a dispersão do próprio grafite em misturas de acetona/água decidimos em uma primeira etapa estudar a dispersibilidade do grafite em solventes e misturas com a ajuda de ultrassom. Nanomura *et al.* (2010) já mostraram que os solventes orgânicos, como a acetona capazes de dissolverem em água possuem certa afinidade com o grafite e conseguem ser adsorvidos na superfície da camada carbônica. Além disso, eles mostraram que em misturas de 2,0 g água e acetona, o grafite, continuou disperso por 14 dias, conforme mostra a figura 35.

Figura 35– Dispersão do grafite em água e acetona após 14 dias.



Devemos levar em conta que a dispersão de um material sólido ocorre por causa de propriedades inerentes dos solventes. O momento de dipolo (D) e a constante dielétrica (ϵ) são exemplos das propriedades que contribuem para que partículas sólidas se dispersem em solventes. A tabela 3 mostra os valores do momento de dipolo e a constante dielétrica dos solventes utilizados (NANOMURA, Y., MORITA, Y., DEGUCHI, S., MUKAI, S., 2010).

Em um primeiro experimento foram dispersados 2,0 mg de grafite nos solventes e misturas apresentados na tabela 2 disposta no item 3.1. Após 3 h de sonicação, as dispersões de grafite nos diferentes solventes apresentaram coloração preta e bastante turvas.

Nas misturas contendo água, metanol, etanol, tetrahidrofurano, éter etílico e acetato de etila, o pó de grafite, decantou imediatamente após o término da sonicação. Já as dispersões compostas por etilenoglicol, dimetilformamida e a

acetona passaram mais tempo estáveis, nestas o grafite levou 10 mim para decantar (figura 36).

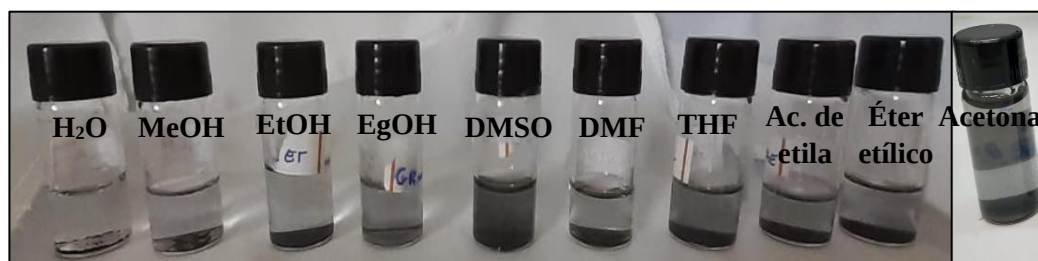
Tabela 3– Dados das constantes dielétrica e momento de dipolo dos solventes.

Solvente	Constante dielétrica (ϵ)	Momento de dipolo (Debye, D)
Acetona	20,6	2,69
Água	78,3	1,83
Acetato de etila	6,20	1,80
DMF	36,7	3,82
DMSO	46,5	3,90
Etanol (EtOH)	24,6	1,69
Etilenoglicol (EgOH)	12,0	2,70
Éter etílico	4,34	1,30
Metanol (MeOH)	32,7	1,70
THF	7,60	1,75

Fonte: Adaptado de: NELSON, W. M., (2003, p. 66).

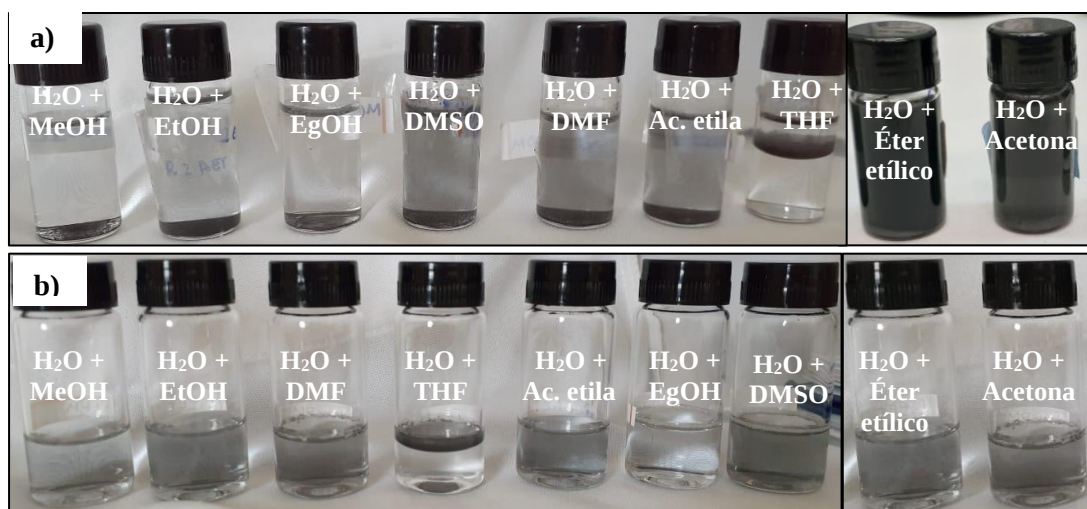
Ao observar os valores das constante dielétrica e do momento de dipolo (Tabela 3) em conjunto com análise da turbidez das dispersões apresentadas na figura 36 foi possível notar que os solventes com D entre 2,70 e 3,90 Debyes e ϵ de 12,0 a 46,5 conseguem estabilizar melhor as misturas. Visto isso, a adição de água aos diferentes solventes poderia melhorar a dispersabilidade do grafite. Aos diferentes solventes foi adicionada água destilada nas proporções de 1:1 e 1:3 e as misturas obtidas foram submetidas ao banho ultrassônico por 3 horas.

Figura 36– Amostras de dispersões de grafite em misturas de solventes 10 minutos após sonicação. A autora (2018).



As figuras 37.a e b mostram a influência da adição de 2,00 mL de água nas dispersões. Ficou constatado que a estabilidade do grafite em dispersões de solventes polares teve duração de nove dias e que ela aumenta com a adição de água. Nas dispersões contendo apenas água não foi verificado a dispersibilidade do grafite. Portanto, com a realização deste procedimento não foi possível observar os mesmos resultados que Nanomura, Y., *et al.* (2010).

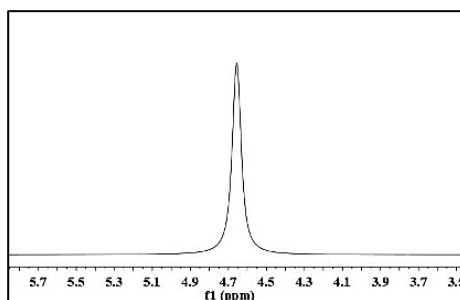
Figura 37– Estabilidade das dispersões de grafite: a) na proporção 1:1; b) e na proporção 1:3 (solvente:água).



4.1.1 Avaliação das dispersões como meio orientador em Ressonância Magnética Nuclear

Para verificar o possível uso das dispersões de grafite como meio de alinhamento, as orientações em campos magnéticos fortes foram realizados experimentos de RMN de deutério no sistema grafite/água/acetona (1:3). Se o meio estiver orientado é esperado um o desdobramento do sinal (*splitting*), por causa do acoplamento quadrupolar., da mistura de grafite, água deuterada e acetona. No entanto, este desdobramento não ocorreu como mostra o espectro de ^2H na figura 38.

Figura 38– Espectro de RMN de ^2H da dispersão do grafite em água e acetona.



Não foi observada, portanto a formação de uma fase anisotrópica neste sistema. Na segunda etapa deste trabalho. Portanto, foi realizado o enxerto do grafite com glicóis por irradiação de raios- γ , com o intuito de melhorar a dispersabilidade do material e a formação de uma fase orientado de possível caráter nemático.

4.2 SÍNTESE DE GRAFITE ENXERTADO COM GLICÓIS VIA IRRADIAÇÃO DE RAIOS- γ

Nesta segunda etapa procuramos o enxerto do grafite com dietilenoglicol (DIOH) e trietilenoglicol (TRIOH), moléculas anfifílicas que poderiam melhorar a dispersibilidade do material em solventes de diferentes polaridades. O enxerto foi realizado mediante irradiação de raios- γ por 12 h com carga de 25 KGy h^{-1} em uma fonte de Cobalto. 30,0 mg de grafite foram dispersados em 3,00 ml dos glicóis correspondentes em tubos de RMN de 5 mm. O material foi então irradiado nas condições descritas. Os materiais irradiados foram centrifugados por 20 min a 1300 rpm e lavados com metanol.

Antes de ser irradiado o grafite apresentou uma baixa dispersibilidade nos glicóis. Posteriormente à irradiação, foi observado que dispersabilidade do grafite não melhorou de forma significativa conforme mostra a figura 39.

Figura 39– Fotografia das dispersões de grafite enxertado com os glicóis.



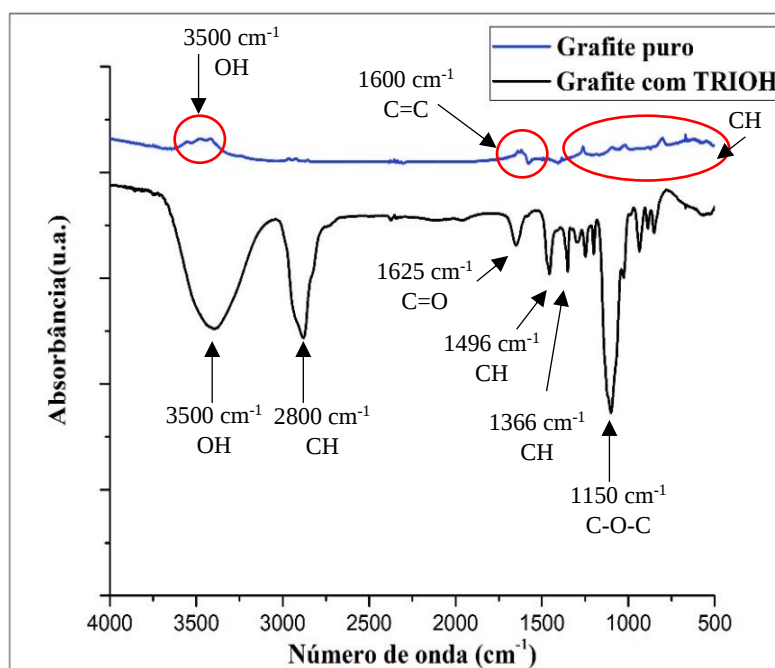
Os grafites irradiados com glicóis foram dispersados em água destilada, clorofórmio e DMSO, onde foi observado que as amostras dos materiais são não se dispersão em água, dispersa muito pouco em clorofórmio e dispersa melhor em DMSO.

O enxerto do grafite foi observado pela técnica de espectroscopia de infravermelho, onde foi verificado as bandas de absorção geradas pelos grupos funcionais presentes nas moléculas.

4.2.1 Análise do grafite enxertado com glicóis por Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

No espectro apresentado na figura 40 é observado que as curvas possuem padrões diferentes indicando a formação do grafite enxertado. Na curva referente ao grafite puro comercial em azul é notado uma pequena banda de absorção em 3550 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação O-H presente devido a umidade. Também é visto uma leve banda em 1625 cm^{-1} característica do estiramento C=C dos anéis. Já a região de 1200 a 500 cm^{-1} as bandas que perceptíveis são as bandas de absorção dos modos vibracionais simétricos e assimétricos das ligações C-H.

Figura 40— Espectro de infravermelho para o grafite puro e o grafite enxertado com TRIOH.



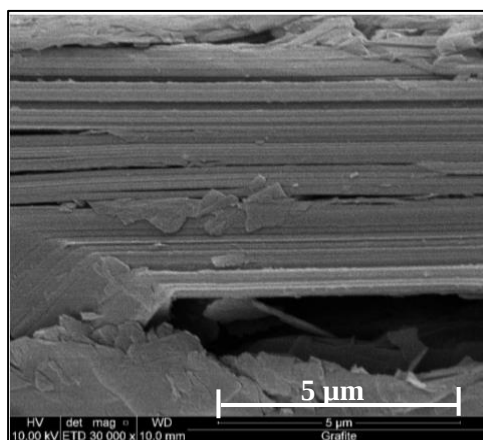
Na curva do grafite enxertado com TRIOH, em preto, foi notado a presença dos grupos oxigenados. Na região de 3500 cm^{-1} é visto uma banda de absorção referente ao alongamento da ligação O-H. Em 2800 cm^{-1} é notado um sinal de intensidade moderada do estiramento C-H. Já em 1625 cm^{-1} é vista a vibração do alongamento do grupo C=O das hidroxilas (-OH) e carboxilas (-COOH). Em 1496 cm^{-1} e em 1362 cm^{-1} , são observadas bandas de absorção características da deformação do modo de vibração da ligação CH que existe no TRIOH que ao interagir com o grafite forma ligações de hidrogênio. Além disso, o espectro mostra o estiramento C-O em 1150 cm^{-1} .

A partir da análise das curvas obtidas pelo FTIR, a presença dos vários grupos funcionais, tais como: álcoois, ácido carboxílicos, cetonas, éteres e epóxidos confirmaram o enxerto do grafite com TRIOH. Após a análise dos grupos funcionais presentes realizou-se uma análise morfológica através da técnica de microscopia eletrônica de varredura.

4.2.2 Análise dos grafites enxertados com glicóis via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

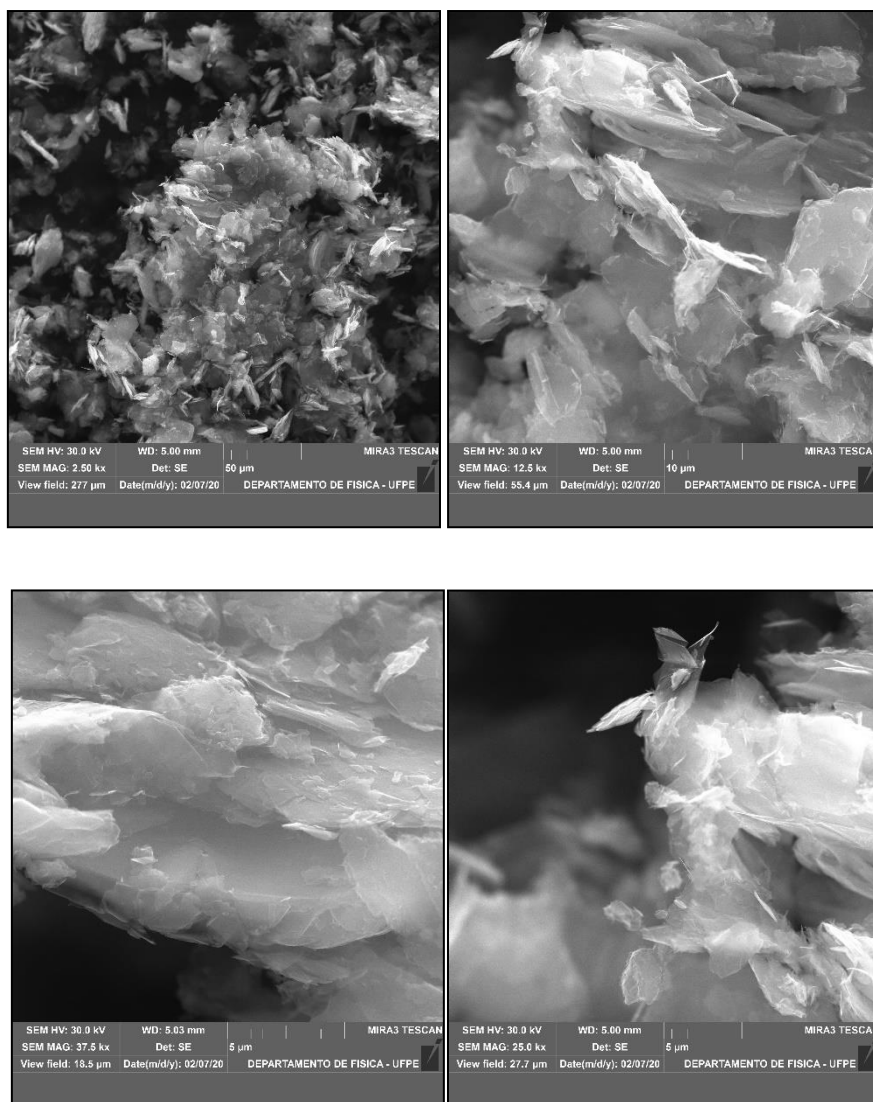
Antes da irradiação, a estrutura do grafite é formada por várias folhas de grafeno empilhadas e estáveis devido às forças de Van der Waals. A figura 41 mostra a morfologia do grafite natural comercial sem sofrer qualquer tipo de procedimento.

Figura 41– Micrografia do grafite natural.



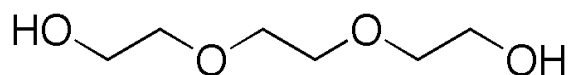
Bin Li et al. (2013) relataram que a irradiação por raios γ do grafite gera defeitos estruturais e a formação de estruturas amorfas. O grafite enxertado com o trietilenoglicol (TRIOH) foi depositado sobre um stub de MEV com um pedaço de fita de carbono. Para a obtenção das micrografias a energia de aceleração foi mantida constante em 30,0 kV. As imagens de MEV apresentadas na figura 42 revelam que as folhas do grafite enxertado não são planas e o material é formado por camadas espaçadas.

Figura 42– Micrografias do grafite enxertado com TRIOH.



O espaçamento entre as folhas também poderia ter sido ocasionado pela presença dos grupos oxigenados do trietilenoglicol enxertado (estrutura apresentada na figura 40), que alteram a hibridização do carbono sp^2 para sp^3 dificultando o empilhamento do material.

Figura 43– Estrutura molecular do trietilenoglicol.



Com esses resultados, pôde-se concluir que o processo de irradiação do grafite na presença de glicóis pode provocar o enxerto e esfoliação do grafite. Deste modo, os materiais foram submetidos a análise de espectroscopia de RMN

a fim de verificar a formação da fase anisotrópica com o solvente deuterado. Isto foi realizado a partir do experimento de RMN de ^2H .

4.2.3 Análise das amostras de grafites enxertados com glicóis por Ressonância Magnética Nuclear

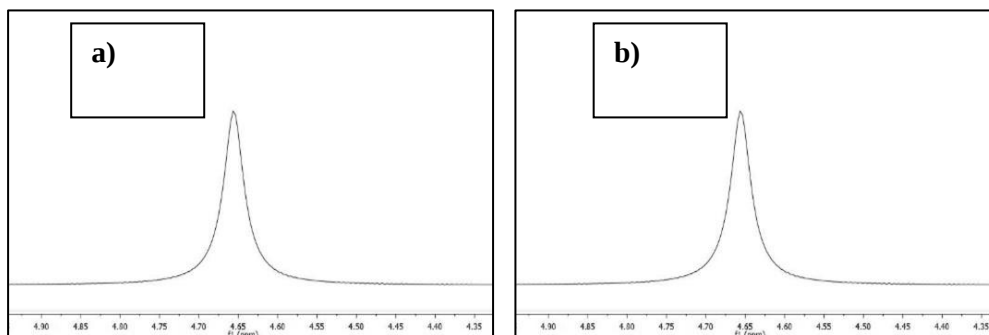
As dispersões do material sintetizado em $\text{DMSO-}d_6$ apresentaram visualmente um aspecto homogêneo. A concentração dessas dispersões, de coloração preta, foi de $4,00 \text{ mg.mL}^{-1}$ (ver figura 44).

Figura 44– Dispersão do grafite enxertado com TRIOH em $\text{DMSO-}d_6$ em um tubo de RMN de 5,00 mm.



Através do experimento de RMN de ^2H foram gerados os espectros dispostos na figura 45, onde se pode observar que a separação das fases isotrópica e anisotrópica não ocorreu em ambas dispersões.

Figura 45– Espectro de ^2H -RMN da dispersão de grafite enxertado com a) DIOH; b) TRIOH em $\text{DMSO-}d_6$.



Visto que não foi possível obter um meio orientado com o material resultado do enxerto do grafite com oligômeros de etilenoglicol tentamos na próxima etapa realizar a expansão do grafite através do micro-ondas.

4.3 SÍNTESE DO GRAFITE EXPANDIDO VIA MICRO-ONDAS (MW) CASEIRO

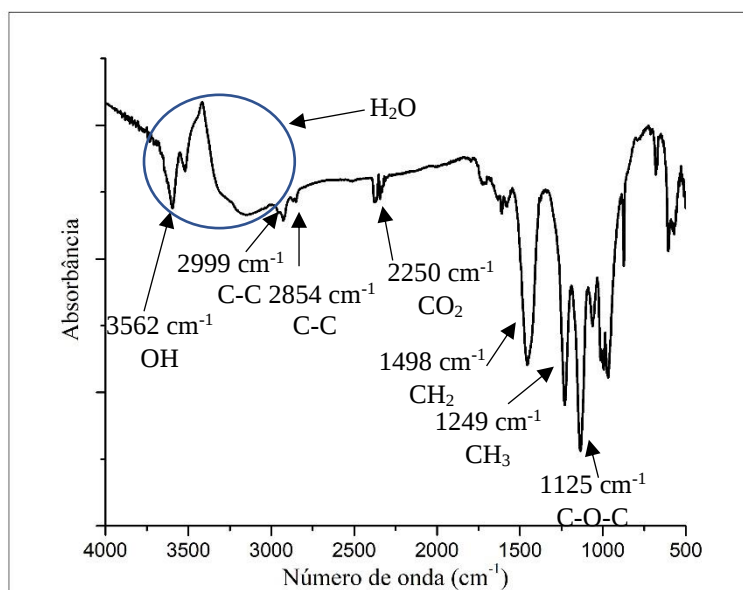
Nesta etapa foi utilizado um micro-ondas caseiro com potência de 1000 W para expansão do grafite, pois é considerado um método prático e barato para esfoliação de suas folhas. É conhecido que a irradiação das micro-ondas no grafite provoca a formação de um plasma de ultra energia o qual promove um aumento na distância interplanar das folhas constituintes do grafite (LIU, T. *et al.*, 2017; KUMAR, R., *et al.*, 2019).

Para verificar se ocorreu a esfoliação do grafite foram utilizadas as técnicas de caracterização: MEV e FTIR mostradas nos itens a seguir.

4.3.1 Análise do grafite expandido por FTIR

A partir da espectroscopia de infravermelho foi verificado que o grafite expandido apresentou bandas de absorção características do material. O espectro de FTIR do grafite expandido foi obtido entre 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} . Nele é observado bandas de absorção em 3562 cm^{-1} , 2999 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} gerados pela absorção do estiramento forte da ligação OH oriunda da umidade. Também é notado uma banda característica do estiramento assimétrico do CH_2 e pela deformação simétrica do CH_3 , em 1498 cm^{-1} e 1249 cm^{-1} , respectivamente. O estiramento da ligação C-O é observado em 1125 cm^{-1} . Esta banda deve ser atribuída a processos de oxidação com o oxigênio atmosférico.

Figura 46– Espectro FTIR do grafite intercalado via MW.

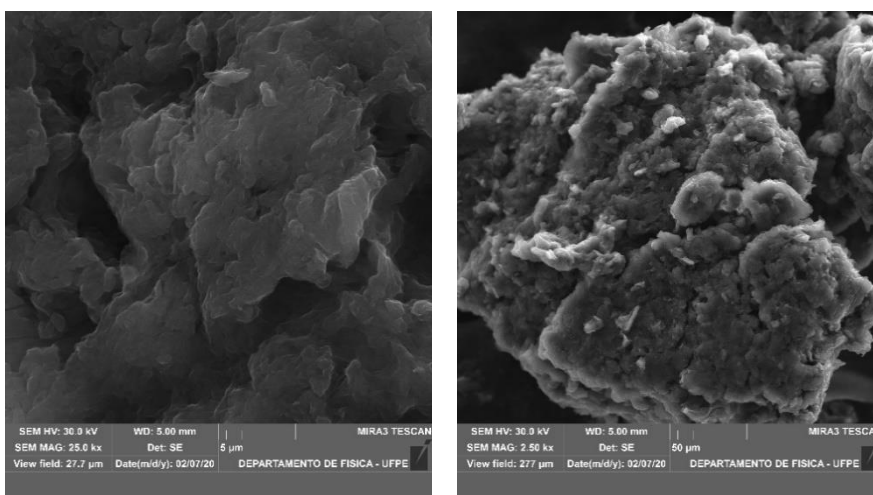


É notável portanto que o processo de esfoliação modifica não só estruturalmente mas também quimicamente as lâminas de grafite. Para verificarmos se houve a separação das folhas foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura.

4.3.2 Análise das amostras de grafite expandido por MEV

A figura 47 mostra as camadas das folhas de grafeno resultantes da expansão. A morfologia do material observada comprova a expansão regular do grafite na direção do eixo c.

Figura 47– Imagens de MEV do grafite expandido via MW.



Após observar a esfoliação do grafite, a amostra foi analisada via RMN a fim de verificar se com a expansão o material apresentaria a separação das fases isotrópica e anisotrópica.

4.3.3 Análise de RMN de ^2H das amostras de grafite expandido

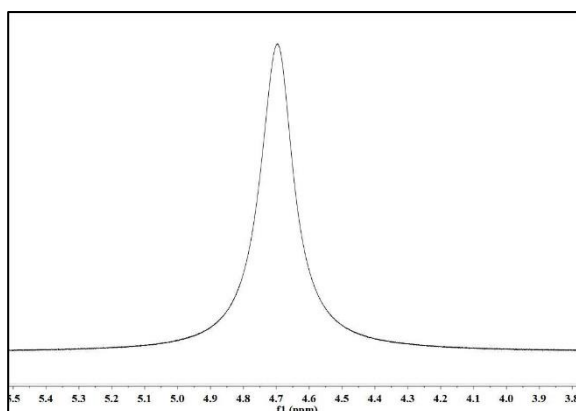
Previamente, foi realizada a dispersão do grafite intercalado em DMSO e H_2O , onde foi observado que o material dispersou melhor em DMSO (figura 48).

Figura 48– Dispersão do grafite intercalado em DMSO e H_2O .



Posteriormente, dispersou-se o material em $\text{DMSO-}d_6$ e foi levado para análise de RMN de ^2H , cujo espectro é mostrado na figura 49. De novo foi possível observar um único sinal de ^2H para o $\text{DMSO-}d_6$ do solvente o que indica a não formação de uma fase anisotrópica do meio.

Figura 49– Espectro de RMN de ^2H do grafite expandido em $\text{DMSO-}d_6$



Fracassando estas primeiras tentativas para a formação de meios orientados diretamente a partir de grafite decidimos dar um passo atrás e tentar a produção de óxido de grafite, material que é conhecido se dispersar de forma

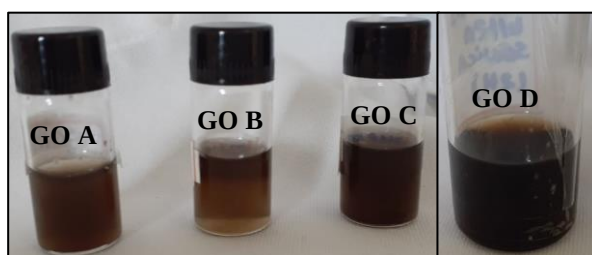
eficiente em água formando fases nemáticas. Nas dispersões as moléculas do solvente interagem fortemente com as folhas de GO através das ligações de hidrogênio com os grupos epóxidos (DREYER *et al.*, 2010).

Segundo COMPTON *et al.* (2010), a funcionalização do grafite com a adição de grupos funcionais oxigenados permite que o material a base de grafite seja mais dispersável em solventes polares, principalmente em água. O GO produzido deveria permitir a posterior introdução de novas modificações químicas que permitissem a dispersabilidade em novos solventes.

4.4 ÓXIDO DE GRAFENO (GO)

O GO foi produzido pelos métodos de *Hummers* modificado A e B, micro-ondas e pré-oxidação com o método de *Hummers* modificado. O GO produzido através de todos estes métodos foram dispersos em DMSO e água, onde foi visto que eles dispersaram bem tanto em água quanto em DMSO. Na figura 50 é observado a dispersabilidade dos GOs em água.

Figura 50– Fotografias das dispersões de GO obtidos por diferentes metodologias em meio aquoso.



Isto foi observado na figura 50 acima. Portanto, pôde-se concluir que os procedimentos utilizados nas sínteses dos óxidos de grafeno foram eficazes quanto a dispersabilidade.

Para confirmar que o óxido de grafeno foi formado, se fez análise de infravermelho, cujo espectro mostrou os picos gerados por cada grupo funcional.

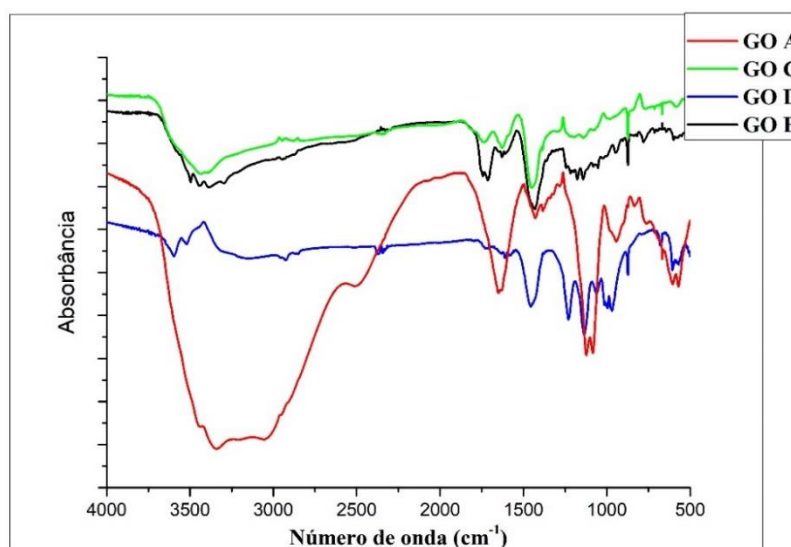
4.4.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos GOs sintetizados

A análise das curvas obtidas por FTIR para as amostras de GOs obtidos

pelas diferentes metodologias estão explicitadas na figura 51 a seguir. Na figura é observado os picos de absorção originários dos grupos oxigenados. Em 3250 cm^{-1} existem bandas largas relativas ao estiramento da ligação -O-H das hidroxilas. Em 1625 cm^{-1} os picos observados são atribuídos ao estiramento C=O dos ácidos carboxílicos (COOH). Os sinais em 1463 cm^{-1} representam o estiramento C=C dos anéis fenílicos. Já em 1153 cm^{-1} , os picos existentes são característicos do estiramento C-O-C dos grupos epóxidos.

Analisando as curvas foi observado que em todas as metodologias de síntese houve a formação do GO, sendo que o GO produzido pelo método A (em vermelho) apresentou indícios da presença de água residual, com curva quando comparada com as outras observadas para os outros métodos. As curvas referentes aos métodos B (em preto) e C (em verde) não indicaram a presença de H_2O remanescente e foi possível concluir que esses GOs obtiveram melhor grau de oxidação.

Figura 51- Espectro de FTIR dos GOS sintetizados pelas diferentes metodologias



A = Método de *Hummers* modificado A; B = Método de *Hummers* modificado B; C= Pré-oxidação + método de *Hummers* modificado; D = Método via MW caseiro.

Após confirmação que houve a oxidação do grafite pelos diferentes métodos, as morfologias desses materiais foram observadas pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Eletrônica de Transmissão.

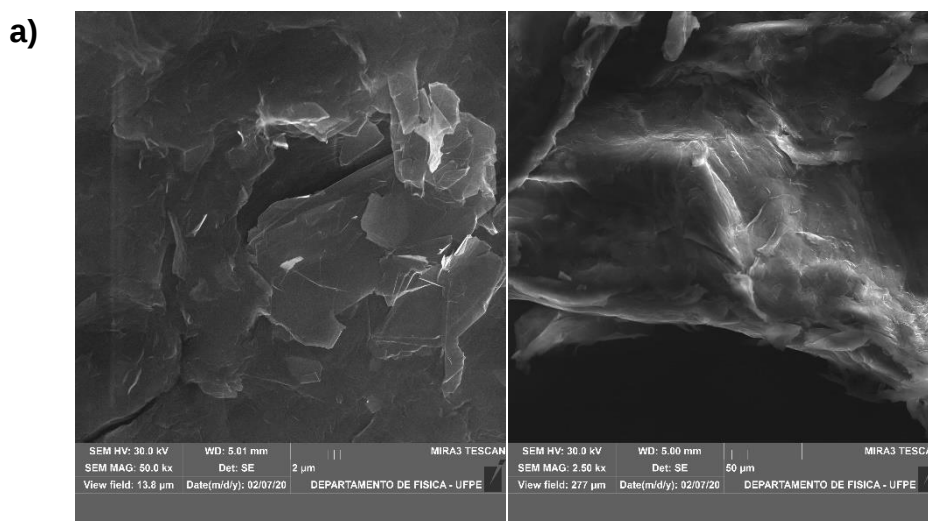
4.4.2 Caracterização dos óxidos de grafeno sintetizados por Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão

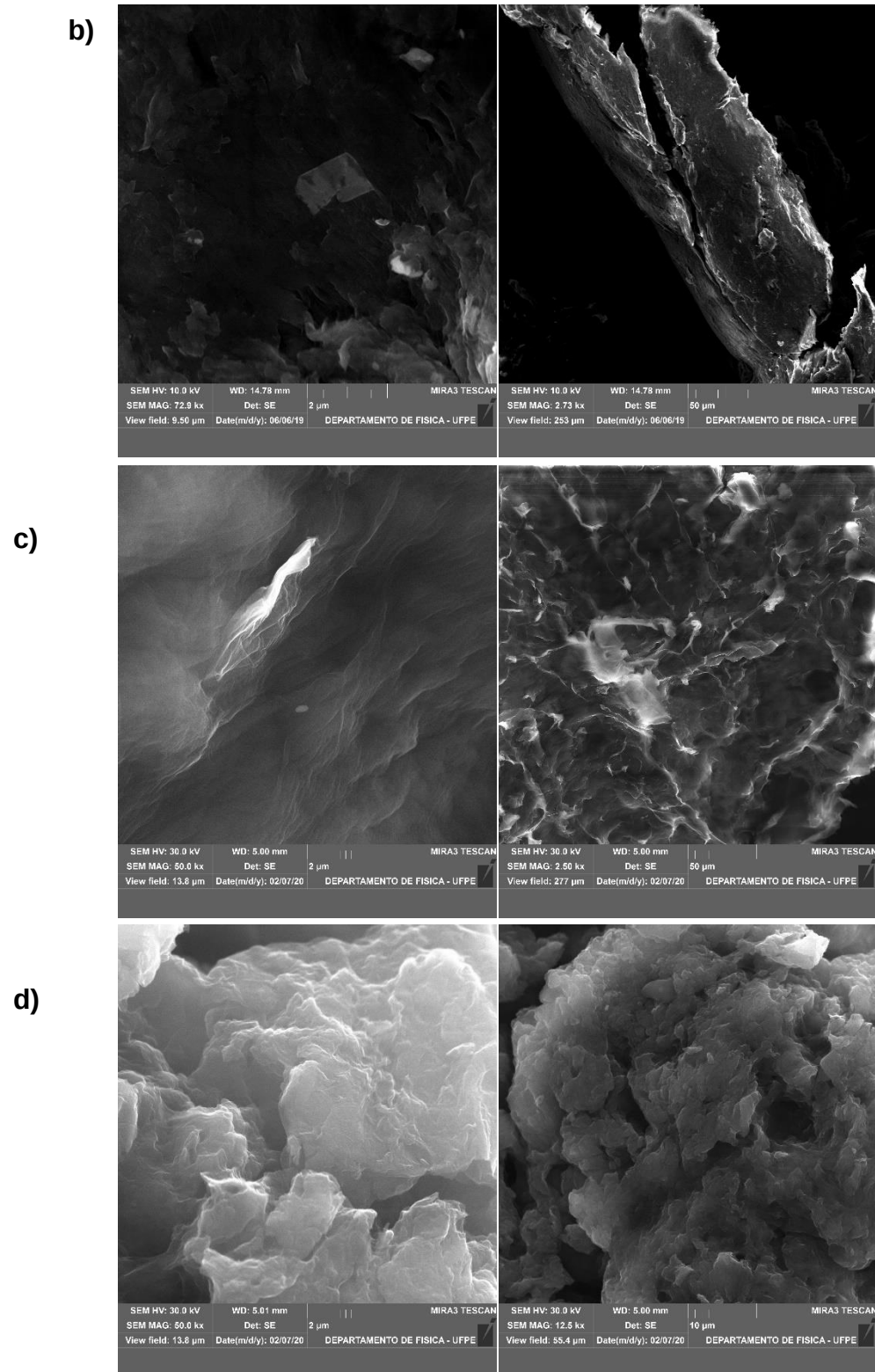
A análise morfológica dos materiais sintetizados se fez necessária, pois a funcionalização do grafite provoca alterações na morfologia do material. Além disso, defeitos estruturais são gerados causando rugosidades na superfície das folhas de grafeno. O processo oxidação do grafite foi acompanhado via MEV para todos os materiais e MET para o GO sintetizado pelo método B.

MEV

A figura 52 permite observar que existem inúmeras folhas de grafeno nas superfícies dos materiais sintetizados pelos métodos A, B, C e D. Também é notado a esfoliação das folhas de grafeno como esperado.

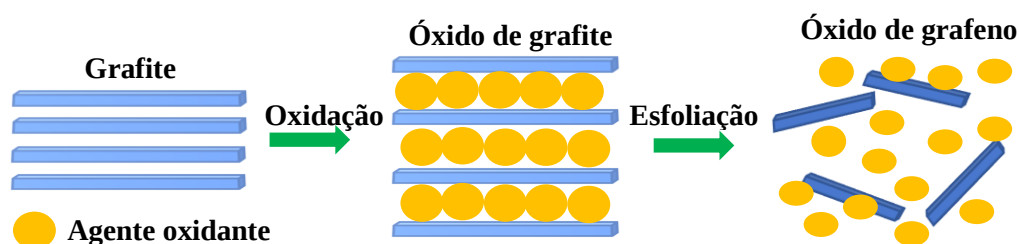
Figura 52– Micrografias dos GOs sintetizados pelos métodos: a) *Hummers* modificado A; b) *Hummers* modificado B; c) pré-oxidação + método de *Hummers* modificado (C); e d) método via MW caseiro (D).





A esfoliação química acontece porque o grafite é exposto a agentes oxidantes fortes como o KMnO_4 e o ácido H_2SO_4 e tem sua planaridade quebrada devido a formação dos híbridos de carbono sp^3 que se ligam aos grupos oxigenados conforme mostra o esquema ilustrado na figura 53.

Figura 53– Esquema representativo do processo de obtenção do óxido de grafeno.

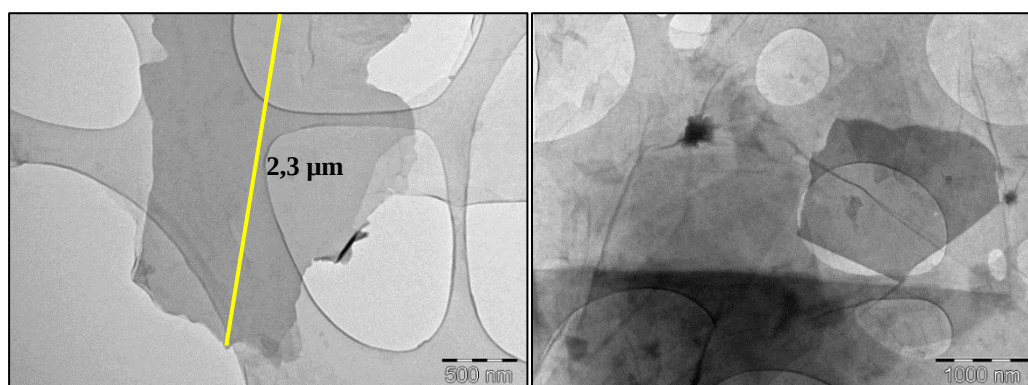


Após a observação morfológica dos GOs foi necessário observar o nível de esfoliação química deles. Então, o GO sintetizado pelo método B foi escolhido para análise de MET, pois ele foi um dos que apresentou melhor grau de oxidação sem a presença de água residual.

MET

A microscopia eletrônica de transmissão consiste em uma técnica de alta definição e resolução. Para esta caracterização, uma suspensão de GO em água foi preparada e o sobrenadante da dispersão depositado sob uma malha de carbono para então o material ser analisado. Na análise, foi possível identificar estruturas esfoliadas com comprimentos em torno de 2,3 μm e com muitas camadas (Figura 54), uma vez que as partículas apresentaram coloração mais escura nas micrografias. Isto mostrou que o procedimento utilizado na síntese do GO pelo método de *Hummers* modificado B ainda precisa de ajustes.

Figura 54– Imagens obtidas por MET mostrando a presença de estruturas em camadas.

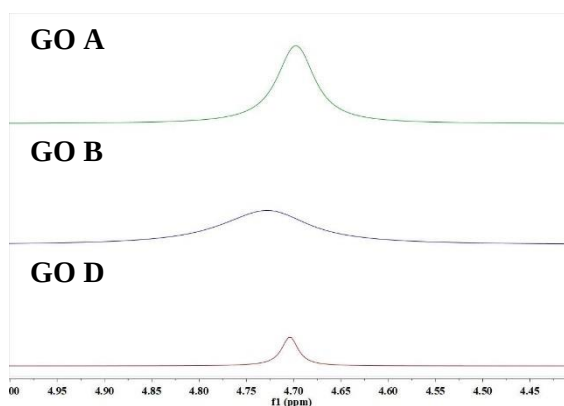


Por fim, para estudar as propriedades e avaliar o potencial dos GOs como cristal líquido e meio de alinhamento foram realizados experimentos de RMN de ^2H apresentados na seção a seguir.

4.4.3 Análise do potencial das amostras de GOs como meio orientador em Ressonância Magnética Nuclear

Na tentativa de avaliar o grau de alinhamento dos óxidos de grafeno obtidos neste trabalho, os GOs, foram dispersos em D_2O . Os resultados dos experimentos realizados para as amostras de GOs sintetizados pelos métodos A, B e D podem ser observados pela figura 55.

Figura 55– Espectros de RMN de ^2H das amostras de óxidos de grafeno em D_2O a 25 $^\circ\text{C}$.



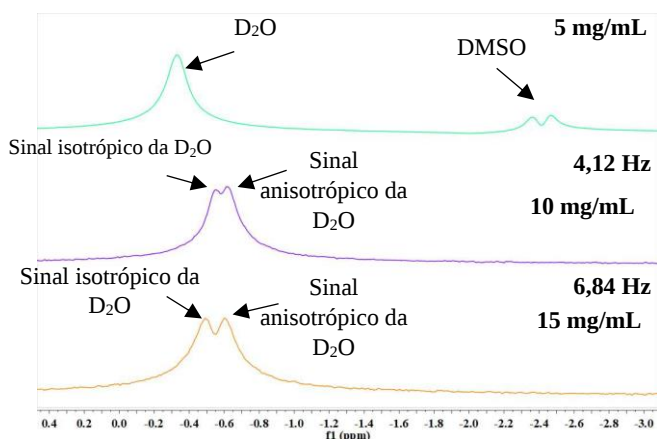
Nos espectros da figura 55 não foi visto o sinal de acoplamento quadrupolar com o deutério do solvente. O único GO que apresentou o *splitting* com o deutério foi o produzido pelo procedimento D, que envolve a etapa de pré-oxidação seguida da oxidação pelo método de *Hummers* modificado.

A fim de avaliar o efeito da concentração na formação das fases nemáticas ou isotrópicas foram preparadas suspensões do GO D em D_2O nas concentrações de 5 mg/mL, 10 mg/mL e 15 mg/mL, onde na dispersão de 5 mg/mL foram adicionadas 5 gotas de DMSO. O preparo destas soluções foi rápido e prático.

Nos espectros (figura 57), dois sinais do acoplamento quadrupolar do

solvente com o deutério são observados, sendo um relacionado à fase isotrópica e o outro à fase anisotrópica.

Figura 56– Espectros de ^2H para as soluções de concentrações de 5 mg/mL, 10 mg/mL e 15 mg/mL.



Ao analisar os espectros, pôde-se concluir que o *splitting* aumenta de acordo com a concentração da dispersão. É possível observar também que em 5 mg/mL a separação das fases isotrópica e anisotrópica é observada para o sinal de DMSO-*d*6.

Vale ressaltar, que para se obter qualidade nas sínteses de materiais, é importante utilizar reagentes que estejam dentro da validade, armazenados da maneira adequada e purificados. O preparo do óxido pelos métodos A, B e D foram usados reagentes fora da data de validade e mal condicionados, enquanto que na síntese do GO pelo método C os reagentes estavam novos. Diante disto, conclui-se que a presença de impurezas pode ter provocou a oxidação parcial do grafite, impedindo a formação adequada das fases nemáticas ou isotrópicas.

4.5 GÉIS POLIMÉRICOS COM GO

A síntese de géis poliméricos utilizados como meio de alinhamento em RMN tem sido bastante estudada, atualmente. Porém estes géis são com frequência frágeis e devem ser manejados com cuidado para evitar a quebra do material. Com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas deste material tentamos melhorar as propriedades mecânicas destes géis poliméricos

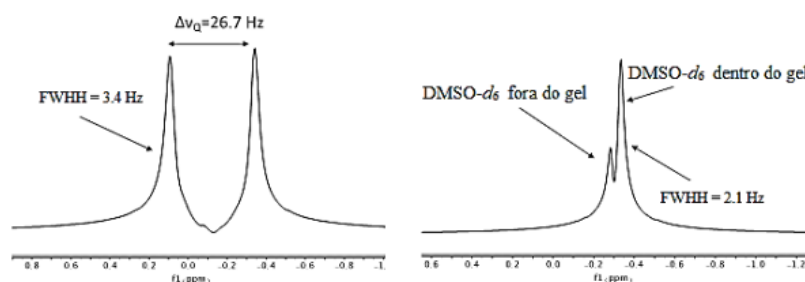
compostos com óxido de grafeno sabendo que o óxido é um material capaz de aumentar a dureza dos materiais (CARVALHO, D. , 2019).

Foram produzidos géis de poliacrilonitrila e *N,N*-dimetilacrilamida com óxido de grafeno obtido pelo método B. A figura 57 mostra os géis formados. O GO adicionado no gel o tornou bastante rígido, heterogêneo, e sem potencial para o processo reversível de compressão. Os géis de PAN e DMMA já vinham sendo sintetizados sem a adição de GO por CARVALHO (2019), a qual mostrou que os géis de poliacrilonitrila são excelentes meios de alinhamento, pois ela observou duas condições de alinhamento em diferentes concentrações: uma para o gel comprimido e outra para o gel relaxado como mostrado na figura 58. E que os géis de DMMA são frágeis e quebradiços quando intumescidos em D₂O. Ao serem analisados em RMN de ²H não apresentaram a separação das fases isotrópicas e anisotrópicas (figura 59) para os géis relaxados.

Figura 57– Géis poliméricos produzidos com GO.

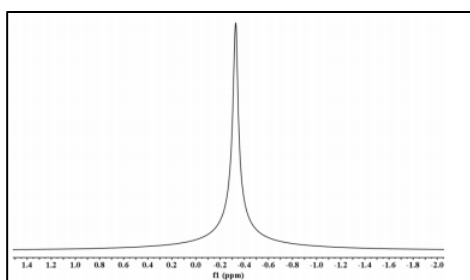


Figura 58– Espectro de RMN de ²H do gel de PAN comprimido e relaxado, respectivamente, intumescido em D₂O.



Fonte: CARVALHO, D. S., (2019, p. 41).

Figura 59– Espectros de RMN de ²H para o gel de DMMA intumescido em DMSO-d₆.

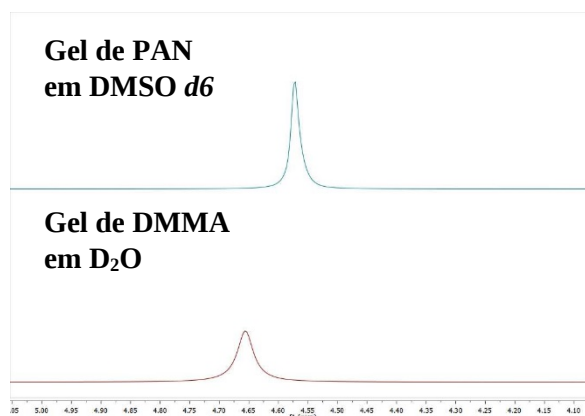


Fonte: CARVALHO, D. S, (2019, p.61).

É conhecido que os géis de não podem ser comprimidos de forma reversível porque o processo de compressão causa a quebra e esfarelamento do material. Porém deve ser notado que a presença do GO ainda permite o intumescimento do material em proporções semelhantes às reportadas para o material polimérico puro.

Os espectros de RMN de ^2H dos géis de PAN e DMMA com GO foram analisados com a condição do gel relaxado mecanicamente. Como é esperado esses espectros não apresentaram a separação dos sinais do acoplamento quadrupolar com o deutério, ou seja, eles não formaram fases anisotrópicas como mostra a figura 60. Não foi possível comprimir os géis por causa da rigidez do material causada pelo GO.

Figura 60– Espectros de RMN de ^2H dos géis de PAN e DMMA intumescidos em DMSO d_6 e D_2O , respectivamente.



Em conclusão, a presença de GO causa, em géis poliméricos, um importante grau de rigidez que impede a deformação mecânica destes géis e portanto um uso efetivo como meio orientador.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

No desenvolvimento deste trabalho foram preparados diferentes materiais de grafite sintetizados por diferentes métodos. Inicialmente, o teste de dispersabilidade do grafite permitiu que fosse observada a estabilidade das dispersões em diferentes solventes e misturas. Ficou constatado que as misturas do grafite contendo misturas de solventes polares como água/etilenoglicol, água/dimetilformamida e acetona/água foram as mais estáveis. Porém, ao realizar análise de RMN ficou claro que essas dispersões não formam fases orientadas.

A irradiação e expansão do grafite via irradiação de raios- γ e micro-ondas melhoraram a dispersabilidade do grafite nos solventes como H_2O e DMSO. Bem como, foi possível notar a adição de grupos funcionais oxigenados na estrutura do grafite. A realização da irradiação do grafite com os glicóis permitiu que as folhas de grafeno do grafite estivessem arranjadas em camadas. As morfologias foram observadas pela análise de MEV das amostras. Nesses materiais também não foi possível observar o acoplamento quadrupolar do deutério, indicando a isotropia do meio.

Dentre as metodologias utilizadas na síntese de óxido de grafeno a que apresentou melhor resultado foi a via pré-oxidação seguida do método de Hummers modificado. Nesta rota, a análise de RMN de 2H mostrou que óxido de grafeno pode ser empregado como meio de alinhamento em RMN. Sendo este simples e versátil. A oxidação dessas matérias ficou evidente a partir da análise de FTIR, onde foi possível observar as bandas de absorção geradas pela presença dos grupos funcionais do óxido. As lâminas de grafeno também foram observadas para os GOs através das microscópias de varredura e transmissão.

Neste projeto foi proposto a síntese de géis poliméricos de PAN e DMMA com GO utilizados como meios de alinhamento. Mas, infelizmente, a formação das fases anisotrópicas e isotrópicas dos géis não foram observadas nas análises de RMN de 2H .

Como perspectivas, espera-se:

- A realização de experimentos mais elaborados para verificar o potencial uso do GO como meio de alinhamento, tais como RDC e o RCSA;

- Investigar a estabilidade do GO nas condições variadas de temperatura, pH e solventes;
- Síntese de novas fases liotrópicas baseadas em grafite e/ou óxido de grafeno;
- Aplicação dos meios orientadores para elucidação estrutural de moléculas orgânicas.

REFERÊNCIAS

- AL-ZANGANA, S., ILIUT, M., TURNER, M., VIJAYARAGHAVAN, A., DIERKING, I. **Confinement effects on lyotropic nematic liquid crystal phases of graphene oxide dispersions**, 2D Materials, v. 4, p. 1-11, 2017.
- ANDRIENKO, D. **Introduction to liquid crystals**. Journal of Molecular Liquids, v. 267, p. 520-541, 2018.
- BECHTOLD, I. H. **Cristais líquidos: Um sistema complexo de simples aplicação**. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 27, p. 333-342, 2005.
- BEHABTU, N., LOMEDA, J. R., GREEN, M. J., HIGGINBOTHAM, A. L., SINITSKII, A., KOSYNKIN, D. V., TSENTALOVICH, D., PARRA-VÁSQUEZ, A. N. G., SCHMIDT, J., KESSELMAN, E., COHEN, Y., TALMON, Y., TOUR, J. M., PASQUALI, M. **Spontaneous high-concentration dispersions and liquid crystals of graphene**. Nature Nanotechnology, v. 5, p. 406-411, 2010.
- BERTI, L. A. **Resumo executivo do grafeno**. 2018. Disponível em: <<https://pt.slideshare.net/MCTI/resumo-executivo-grafeno>>. Acessado em: janeiro de 2020.
- BROWN, T. L., LEMAY, H. E., BURSTEN, B. E., BURDGE, J. R. **Materiais Modernos**. In: Química: a Ciência Central. 13 ed. São Paulo: Pearson Universidades, 2016. Cap. 12, p. 415-418.
- BUSHBY, R. J., LOZMAN, O. R. **Discotic liquid crystals 25 years on**. Current Opinion in Colloid & Interface Science, v. 7, p. 343-354, 2002.
- CARVALHO, D. S. **Géis poliméricos aplicados à elucidação estrutural de moléculas orgânicas em RMN**. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco – Recife, 2019.
- CHEN, D., FENG, H., LI, J. **Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications**. Chemical Reviews, v.112, p. 6027-6053, 2012.
- CHEN, J.-H., SINGER, S. **High-resolution magic angle spinning in NMR spectroscopy**. In: The Handbook of Metabonomics and Metabolomics, p. 113-147, 2007.
- CHUNG, D. D. L. **Review graphite**. Journal of Materials Science, v. 37, p. 1475-1489, 2002.
- COMPTON, O. C., NGUYEN, S. T. **Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials**. SMALL, v. 6, p. 711-723, 2010.

DA SILVA, D. G. B. **Síntese de cristais líquidos liotrópicos e suas aplicações como meio de alinhamento para obtenção de parâmetros anisotrópicos em RMN**. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.

DAIS, P., SPYROS, A. **Nuclear magnetic resonance**. Journal Chemical Analysis of Food: Techniques and Applications, p. 91-115, 2012.

DE ALAÍZ, C. C. **Metalomesógenos: cristales líquidos em las nuevas tecnologías**. Semantic Scholar Physics, 2013. Disponível em: <<https://www.semanticscholar.org/paper/Metalomes%C3%B3genos%3A-cristales-l%C3%ADquidos-en-las-nuevas-Ala%C3%ADz/a90ee62a729dc759dac5c376f28471761e608696>>. Acessado em: janeiro de 2020.

DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: aplicações e preparação de amostras**. Pontífica Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007. Disponível em: <<http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>>. Acessado em: fevereiro de 2020.

DIERKING, I. **Nanomaterials in liquid crystal**. Nanomaterials, v. 453, p. 1-4, 2018.

DREYER, D. R., PARK, S., BIELAWSKI, C. W., RUOFF, R. S. **The chemistry of graphene oxide**. Chemical Society Reviews, v. 39, p. 228-240, 2010.

ELY, F., HAMMANAKA, M. H. M., MAMMANA, A. P. **Cristais líquidos colestéricos: a quiralidade revela as suas cores**. Química Nova, v. 30, p. 1776-1779, 2007.

FARIA, G. S., LIMA, A. M., BRANDÃO, L. P. DA COSTA, A. P., NARDECCHIA, S., RIBEIRO, A. A., PINHEIRO, W. A. **Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação**. Revista Matéria, suplemento, p. 1-9, 2017.

FERREIRA, V. R. **Compostos tensoativos**. Infoescola, 2012. Disponível em: <<https://www.infoescola.com/quimica/compostos-tensoativos/>>. Acessado em: janeiro de 2020.

FIM, F. C. **Síntese e propriedades de nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos através de polimerização *in situ***. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

GIL, R. R., GRIESINGER, C., NAVARRO-VÁZQUEZ, A., SUN, H. **Structural Elucidation of small organic molecules assisted by NMR in aligned media**. In: Structure elucidation in organic chemistry: the search for the right tools. 1 ed., Alemanha: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, cap. 8, p. 279-323, 2015.

GIL, R. R., NAVARRO-VÁZQUEZ, A. **Application of residual dipolar couplings to the structural analysis of natural products**. Royal Society of Chemistry, v. 2, cap. 4 p. 117-177, 2017.

GUPTA, B., PANDA, K., KUMAR, N., MELVIN, A. A., DASH, S., TYAGI, A. K. **Chemically grafted graphite nanosheets dispersed in poly(ethylene-glycol) by γ -radiolysis for enhanced lubrication**. Royal Society of Chemistry, v. 5, p. 53766-53775, 2015.

HERNANDEZ, Y., NICOLosi, V., LOTYA, M., BLIGHE, F. M., SUN, Z., DE, S., MCGOVERN, I. T., HOLLAND, B., BYRNE, M., GUN'KO, Y. K., BOLAND, J. J., NIRAJ, P., DUESBERG, G., KRISHNAMURTHY, S., GOODHUE, R., HUTCHISON, J., SCARDACI, V., FERRARI, A. C., COLEMAN, J. N. **High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite**. Nature Nanotechnology, v. 3, p. 563-568, 2008.

HUSSEIN, E. M. A. **Nondestructive detection of explosives**. In: Encyclopedia of Materials: science and technology, p. 1-5, 2003.

JIANG, F., YU, Y., WANG, Y., FENG, A., SONG, L. **A novel synthesis route of graphene via microwave assisted intercalation-exfoliation of graphite**. Materials Letters, v. 200, p. 39-42, 2017.

KASEMAN, D. C., MCKENNEY, M. **Quadrupolar coupling**. Libretexts Chemistry, 2019. Disponível em: <[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Magnetic_Resonance_Spectroscopies/Nuclear_Magnetic_Resonance/NMR%3A_Theory/NMR_Interactions/Quadrupolar_Coupling](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Magnetic_Resonance_Spectroscopies/Nuclear_Magnetic_Resonance/NMR%3A_Theory/NMR_Interactions/Quadrupolar_Coupling)>. Acessado em: janeiro de 2020.

KIM, D. H., JAHN, A., CHO, S. J., KIM, J. S., KI, M. H., KIM, D. D. **Lyotropic liquid crystal systems in drug delivery: a review**. Journal of Pharmaceutical Investigation, v. 45, p. 1-11, 2014.

KIM, J. E., HAN, T. H., LEE, S. H., KIM, J. Y., AHN, C. W., YUN, J. M., KIM, S. O. **Graphene oxide liquid crystals**. Angewandte Chemie International Edition, v. 50, p. 3043-3047, 2011.

KONKANA, B., VASUDEVAN, S. **Glass, gel, and liquid crystal: arrested states of graphene oxide aqueous dispersions**. The Journal of Physical Chemistry, v. 118, p. 21706-21713, 2014.

KRISHANMOORTHY, K., VEERAPANDIAN, M., YUN, K., KIM, S. -J. **The chemical and structure analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation**. Carbon, v. 53, p. 38-49, 2013.

KUMAR, M., GOWDA, A., KUMAR, S. **Discotic liquid crystals with graphene: supramolecular self-assembly to applications.** Particle Systems Characterization, v. 34, p. 1-25, 2017.

KUMAR, P., MAITI, U. N., LEE, K. E., KIM, S. O. **Rheological properties of graphene oxide liquid crystal.** Carbon, v. 80, p. 453-461, 2014.

KUMAR, R., ABDEL-GALEIL, M. M., YA, K. Z., FUJITA, K., TAN, W. K., MATSUDA, A. **Facile and fast microwave-assisted formation of reduced graphene oxide-wrapped manganese cobaltite ternary hybrids as improved supercapacitor electrode material.** Applied Surface Science, v. 481, p. 296-306, 2019.

LEI, X., XU, Z., SUN, H., WANG, S., GRIESINGER, C., PENG, L., GAO, C., TAN, R. X. **Graphene oxide liquid crystals as a versatile and tunable alignment medium for the mesurement of residual dipolar couplings in organic solvents.** Journal of American Chemical Society, v. 136, p. 11280-11283, 2014.

LIU, T., ZHANG, R., ZHANG, X., LIU, K., LIU, Y., YAN, P. **One-step room temperature preparation of expanded graphite.** Carbon, v. 119, p. 544-547, 2017.

LIU, Z., XU, Z., HU, X., GAO, C. **Lyotropic liquid crystal of polyacrylonitrile-grafted graphene oxide and its assembled continuous strong nacre-mimetic fibers.** Macromolecules, v.46, p. 6931-6941, 2013.

LYDON, J. **Chromonic mesophases.** Current Opinion in Colloid & Interface Science, v. 8, p. 480-490, 2004.

MORCILLO, P. O. **Cristales líquidos.** El Ricón de la Ciencia, p. 1579-1149, 2008.

NANOMURA, Y., MORITA, Y., DEGUCHI, S., MUKAI, S. **Anomalous stable dispersions of graphite in water/acetone mixtures.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 346, p. 96-99, 2010.

NARAYAN, R., KIM, J. E., KIM, J. Y., LEE, K. E., KIM, S. O. **Graphene oxide liquid crystals: discovery, evolution and applications.** Advanced Materials, v. 28, p. 3045-3068, 2016.

NELSON, W. M. **Green solvents for chemistry: perspectives and practice.** Oxford: New York, cap. 3, p. 51-89, 2003.

OLIVEIRA, A. E.F., PEREIRA, A. C., BETTIO, G. B., TARLEY, C. R. T. **Síntese, estudo e caracterização estrutural da redução térmica e com hidrazina do óxido de grafeno por espectroscopia Raman e espectroscopia de infravermelho.** Revista Virtual de Química, v. 11, p. 866-877, 2019.

POCO GRAPHITE, INC. **PROPERTIES AND CHARACTERISTICS OF GRAPHITE**. Specialty Materials, p. 1-42, 2015.

POPOV, N., HONAKER, L. W., POPOVA, M., USOL'TSEVA, N., MANN, E. K., JÁKLI, A., POPOV, P. **Thermotropic liquid crystal-assisted chemical and biological sensors**. Materials, v. 11, p. 1-28, 2017.

PORT, V. C. **Síntese e caracterização de novos cristais líquidos derivados do centro 1,3,5-triazina**. Trabalho de conclusão de curso – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

PREHM, M., LIU, F., ZENG, X., UNGAR, G., TSCHIERKE, C. **Axial-bundle phases – new modes of 2D, 3D, and helical columnar self-assembly in liquid crystalline phases of bolaamphiphiles with swallow tail lateral chains**. Journal of the American Chemical Society, v. 133, p. 4906-4916, 2011.

RAHMAN, M. A., SAID, S. M., BALAMURUGAN, S. **Blue phase liquid crystal: strategies for phase stabilization and device development**. Science and Technology of Advanced Materials, v. 16, p. 1-21, 2015.

SAFAVI, A., TOHIDI, M. **Design and characterization of liquid crystal – graphite composite electrodes**. Journal of Physics and Chemistry, v. 114, p. 6132-6140, 2010.

SAUPE, A., ENGLERT, G. **High-resolution nuclear magnetic resonance spectra of orientated molecules**. Physical Review Letters, v. 11, p. 462-466, 1963.

SIMON, D. A. **Esfoliação do grafite e produção de Masterbatch de grafeno/FLG para produção de nanocompósitos**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

SUGIMURA, A., LUCKHURST, G. R. **Deuterium NMR investigations of field-induced director alignment in nematic liquid crystals**. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, v. 74-79, p. 37-74, 2016.

SUITS, B. H. **Nuclear quadrupole resonance spectroscopy**. In: Handbook of Applied Solid State Spectroscopy. Vij DR (Ed.), Kluwer Scientific, 2006.

TELES, R. R., FRANÇA, J. A. A., NAVARRO-VÁZQUEZ, A., HALLWASS, F. **Atribuição da estereoquímica da α -santonina através das medidas do acoplamento**. Química Nova, v. 38, p. 1345-1350, 2015.

TUZIMOTO, P. A. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades mesomórficas e fotofísicas de compostos contendo as unidades tiadiazolfenantrolina, antraquinona, tiadiazol e triazol**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

VIEIRA SEGUNDO, J. E. D., VILAR, E.O. **Grafeno: uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 11, p. 54-57, 2016.

WANG, L., URBAS, A. M., LI, Q. **Nature-inspired emerging chiral liquid crystal nanostructures: from molecular self-assembly to DNA mesophase and nanocolloids.** Advanced Materials, p. 1-42, 2018.

XU, Z., GAO, C. **Aqueous liquid crystals of graphene oxide.** ACS Nano, v. 5, p. 2908-2915, 2011.

YAN, J. A., CHOU, M. Y. **Oxidation functional groups on graphene: structural and electronic properties.** Physical Review B, v. 82, p. 1-10, 2010.

ZONG, W., LI, G.-W., CAO, J.-M., LEI, X., HU, M.-L., SUN, H., GRIESINGER, C., TAN, R. X. **Na alignment medium for measuring residual dipolar couplings in pure DMSO: liquid crystals from graphene oxide grafted with polymer brushes.** Angewandte Chemie International Edition, v. 55, p. 3690-3693, 2016.

HOFFMAN, U., HOLST, R. **Über die säurenatur und die methylierung von graphitoxyd.** Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, v. 234, p. 754 – 771, 1939.