



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

JOSÉ ADONIAS ALVES DE FRANÇA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS BASEADOS EM
ÓXIDO DE GRAFENO ENXERTADO**

Recife

2024

JOSÉ ADONIAS ALVES DE FRANÇA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS BASEADOS EM
ÓXIDO DE GRAFENO ENXERTADO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais - PGMTR da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, como um dos requisitos para obtenção do título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Hallwass

Coorientador: Prof. Dr. Armando Navarro Vázquez

Recife

2024

França, José Adonias Alves.

Síntese e caracterização de cristais líquidos baseados em óxido de grafeno enxertado / José Adonias Alves França. - Recife, 2024.

62f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais, 2024.

Orientação: Fernando Hallwass.

Coorientação: Armando Navarro Vázquez.

Inclui referências.

1. Óxido de Grafeno; 2. Cristais Líquidos; 3. RMN; 4. Liotrópico. I. Hallwass, Fernando. II. Vázquez, Armando Navarro. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

JOSÉ ADONIAS ALVES FRANÇA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS BASEADOS EM
ÓXIDO DE GRAFENO ENXERTADO**

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

Aprovada em: 23/08/2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr. Fernando Hallwass (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Giovannia Araújo de Lima Pereira (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Tania Maria Cassol (Examinadora Externa)
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof^a. Dr^a. Rachel Faverzani Magnago (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof^a. Dr^a. Maryene Alves Camargo (Examinadora Externa)
Universidade de Brasília

AGRADECIMENTOS

A execução deste trabalho foi facilitada por uma valiosa equipe de colaboradores, sem o qual seria extremamente árduo a continuação sem apoio. É com muita estima que deixo aqui meu muito obrigado a Aldebaran, Francisco e Joana D'arc.

Aos amigos do laboratório NMRDev, Danilo Bernardo e Daiane Carvalho pela colaboração na etapa de preparo das reações, dos cálculos teóricos, nas horas que meu pc deu “pau” o trabalho não parou pois tive, em meus amigos, a parte do trabalho realizada. Para manter a mente trabalhando em harmonia, sempre precisamos de um ambiente que assim a propicie, logo aos amigos deste recinto agradeço pela imensa amizade, e que os momentos de descontração são muito importantes. Agradeço por isto a Higor, Gaby, Erik e especialmente a Letícia.

Aos colaboradores internos e externos que auxiliaram nas caracterizações dos materiais, em especial a técnica do laboratório da Central Analítica da UFPE, Eliete. Ao professor Guilhermino e sua equipe de estudantes da Makenzie pelas amostras de GO e as caracterizações termogravimétricas e ópticas.

Aos professores do DQF que fizeram parte da minha formação. Em especial a Eduardo Falcão, que não se indispõe a ajudar nos momentos de dúvidas. Ao meu coorientador Armando Navarro que sempre tem um tempo e bons conselhos científicos, que dispõe de tempo e paciência para escutar minhas dúvidas. E ao meu grande orientador e amigo Fernando Hallwass. Um professor que há mais de 10 anos participa de minha vida acadêmica.

Aos órgãos de fomento: FACEPE, CAPES e CNPq.

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados compostos derivados do óxido de grafeno (GO), com propriedades de cristais líquidos (LC) liotrópicos, enxertados mediante polimerização radicalar dos monômeros: *N*-vinilpirrolidona (NVP) e ácido oléico (OLA). Foram realizados testes para se determinar as condições ideais de se realizar os experimentos de RMN como meio de alinhamento, dos quais foram determinadas as concentrações e o tempo de dispersibilidade como parâmetros principais para obtenção das condições de alinhamento. A solubilidade dos compostos foi testada observando-se a formação de fases liotrópicas em dimetil sulfóxido. Foram realizadas diversas caracterizações morfológicas por microscopia eletrônica de varredura, microscopias eletrônica de transmissão e espectroscopia Raman. A comprovação da presença dos polímeros enxertados nas lâminas de GO foi realizada por espectroscopia de infravermelho e análise termogravimétrica. A formação de fases nemáticas liotrópicas foi comprovada mediante espectroscopia de RMN de ^2H . Mediante aos resultados obtidos, agora há dois novos meios de alinhamento disponíveis na literatura para quem trabalha com RDC e RCA na busca de parâmetros anisotrópicos na determinação estrutural, conformacional e de composição para moléculas orgânicas compatíveis com o solvente DMSO.

Palavras chave: Óxido de grafeno; RMN; cristal líquido; liotrópico

ABSTRACT

In this work, graphene oxide (GO) compounds with lyotropic liquid crystal (LC) properties were synthesized by radical polymerization of the monomers: N-vinylpyrrolidone (NVP) and oleic acid (OLA). Tests were performed to determine the ideal conditions to perform the NMR experiments as an alignment medium, of which the concentrations and dispersibility time were determined as the main parameters to provide the alignment conditions. The solubility of the compounds was tested by observing the formation of lyotropic phases in dimethyl sulfoxide. Several morphological characterizations were performed by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and Raman spectroscopy. The presence of grafted polymers in the GO sheets was confirmed by infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. The formation of lyotropic nematic phases was proven by ^2H NMR spectroscopy. Based on the results obtained, there are now two new alignment methods available in the literature for those who work with RDC and RCA in the search for anisotropic parameters in the structural, conformational and compositional determination of organic molecules compatible with the DMSO solvent.

Keywords: Graphene oxide; grafted; NMR; liquid crystal. lyotropic

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dispersibilidade do GO e do GO-enxertado em H ₂ O, DMF, etanol, acetona e DMSO.	45
--	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Propostas estruturais do GO baseadas em diferentes estudos (a) modelo de Hoffmann, (b) modelo de Ruess, (c) modelo de Scholz-Boehm, (d) modelo de Nakajima-Matsuo, (e) modelo de Lerf-Klinowski, e (f) modelo de Szabó	15
Figura 2 - Esquema das reações de enxerto de monômeros no GO realizados por Kan <i>et al.</i> e os monômeros utilizados na preparação do GO-enxertado.....	16
Figura 3 - Estrutura da dihidroartemisinina (a) e 17- α -etinilestradiol (b).....	17
Figura 4 - Estrutura da molécula ludartin com cinco centros quirais.	21
Figura 5 - Analitos estudados por Qin e colaboradores para avaliar a eficiência de OPA como meio de alinhamento.....	22
Figura 6 - Indicativo de fim da reação de oxidação, indicado pela coloração roxo escuro em (a), sistema reacional após adição de H ₂ O ₂ e neutralização dos íons permanganato em (b).	31
Figura 7: Amostra de GO (esquerda) marrom antes de lavar com água; (direita) após 5 ciclos de lavagem até pH 5,5 com coloração castanho.....	31
Figura 8 - Expansão do GO devido à exfoliação promovida pela centrifugação: (a) volume pequeno de amostra após o primeiro ciclo de centrifugação a 10 mil RPM; (b) material se expandindo após 5 ciclos de centrifugação.....	32
Figura 9 - Espectro FTIR do GO	36
Figura 10 - Espectro FTIR do GO-g-NVP.....	37
Figura 11 - Espectro FTIR do GO-g-OLA.....	37
Figura 12 - Curvas TGA (continua) e DTG (tracejada) do GO (preta); GO-g-NVP (vermelho); GO-g-OLA (azul)	38
Figura 13 - Espectro Raman de: (a) Gr, (b) GO, (c) GO-g-NVP, (d) GO-g-OLA	40
Figura 14 - Imagens de AFM com linhas de perfil correspondentes a: GO e GO-g-OLA.	42
Figura 15 - MEV do GO.....	43
Figura 16 - MEV do compósito GO-g-NVP	43
Figura 17 - MEV do GO-g-OLA em diferentes magnificações.....	44
Figura 18 - MET do GO (a); GO-g-NVP (b) e GO-g-OLA (c).	44
Figura 19 - Solução de GO 0,7 mg/mL, onde é possível observar as texturas de Schliere (tubo esquerda) e após girar a lente polarizada 90° (tubo direita).	45
Figura 20 - Espectros de RMN de ² H do GO em DMSO- <i>d</i> ₆ em diferentes concentrações e o respectivo acoplamento quadrupolar de deutério a 25 °C.	47
Figura 21- Espectros de RMN de ² H da solução GO em D ₂ O e 50 μ L de DMSO- <i>d</i> ₆ na presença de sacarose (vermelho), e após a adição de 100 μ L de DMSO- <i>d</i> ₆ (cor azul)	48
Figura 22 - Espectros de RMN de ² H da amostra GO em D ₂ O e 50 μ L de DMSO- <i>d</i> ₆ após 15 minutos (vermelho), 45 minutos (verde) e 60 minutos (azul) de sonicação.	49
Figura 23 - Estudo da estabilidade da solução estoque de GO onde está sendo avaliado o tempo e a exposição à luminosidade.....	50
Figura 24 - Espectro de RMN de ² H do GO obtido após 14 meses de tempo de repouso com o tubo protegido por papel alumínio. O acoplamento quadrupolar de ² H foi de 5,6 Hz e diminuiu para 2,3 Hz.....	51
Figura 25 - Espectros de RMN de ² H do GO-g-NVP em DMSO- <i>d</i> ₆ a diferentes concentrações e o respectivo acoplamento quadrupolar do deutério a 25 °C.....	51
Figura 26 - Espectros de RMN de ² H de GO-g-OLA em DMSO- <i>d</i> ₆ em diferentes concentrações e os respectivos acoplamentos quadrupolares de deutério a 25 °C.	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- AFM – Microscopia de Força Atômica
- AIBN - Azobisisobutironitrila
- DMSO- d_6 – Dimetil Sulfóxido Hexadeuterado.
- DSCG – Cromoglicato dissódico
- GO – Óxido de Grafeno
- IR – Espectroscopia Vibracional de Infra Vermelho
- J – Acoplamento escalar
- LC – Cristal Líquido
- NOE – Efeito Nuclear Overhauser
- NVP – N-Vinil-Pirrolidona
- OLA – Ácido Oleico
- OPA – Oligo Peptídeo Amfifílico
- PBLG - Poli- γ -benzil-L-glutamato
- PMMA – Polimetilmetacrilato
- RCSA – *Residual Chemical Shift Anisotropy*
- RDC – *Residual Dipolar Coupling*
- RMN – Ressonância Magnética Nuclear
- t.a.- temperatura ambiente
- TFEMA – Metaacrilato de Trifluoroetil
- TGA – Análise Termogravimétrica
- B_0 - Campo magnético.
- D_{IS} – Constante de Acoplamento Dipolar entre os núcleos I e S .
- δ - Deslocamento químico
- γ_C – Constante giromagnética do spin nuclear do carbono-13
- γ_H - Constante giromagnética do spin nuclear do hidrogênio-1
- μ_0 – Constante de Permeabilidade do vácuo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.2 REFERENCIAL TEÓRICO DE RMN EM MEIOS ANISOTRÓPICOS	20
2 OBJETIVOS	25
2.1 GERAIS	25
2.1.1 Específicos	25
3 METODOLOGIA	27
4 SÍNTESES	30
4.1 SÍNTESE DO GO	30
4.2 SÍNTESE DO GO-g-NVP	32
4.3 SÍNTESE DO GO-g-OLA	33
5 CARACTERIZAÇÕES	35
5.1 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURRIER (FTIR)	35
5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	38
5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN	39
5.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	41
5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	42
5.6 MICROSCOPIA ELETRONICA DE TRANSMISSÃO (MET)	44
5.7 DESVIO DE LUZ POLARIZADA	44
5.8 EXPERIMENTOS DE DISPERSIBILIDADE	45
5.9 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	46
5.9.1 Efeito da Concentração do GO	46
5.9.2 Efeito da concentração de DMSO-d_6 no grau de alinhamento	47
5.9.3 Avaliação do Tempo de Sonicação na Formação da Fase Nemática	48
5.9.4 Avaliação da Estabilidade dos Compostos Sintetizados	49
5.9.5 Efeito da Concentração do GO-g-NVP	51
6 CONCLUSÃO	53
REFERÊNCIAS	54

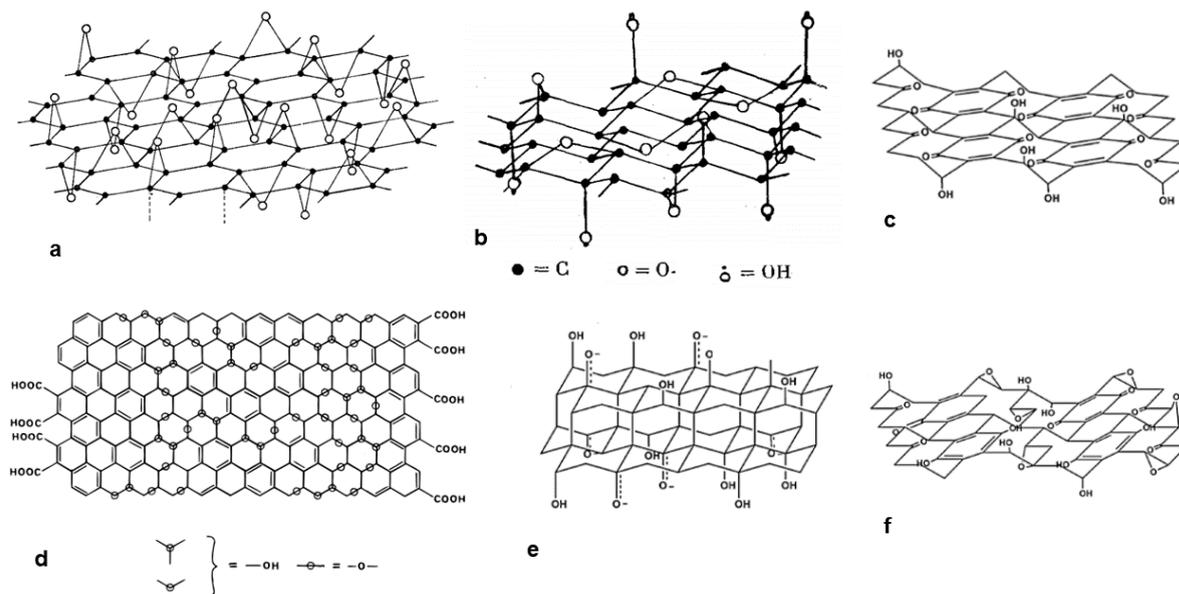
CAPÍTULO 1 – Introdução

1 INTRODUÇÃO

O óxido de grafeno (GO) é um material bidimensional com ordem de grandeza nanométrica, tipicamente preparado a partir da exfoliação e oxidação do grafite, possuindo em sua estrutura anéis com carbonos de hibridização sp^3 e sp^2 , além de grupos funcionais oxigenados, tais como: hidroxilas, epoxilas, carbonilas e grupos carboxilas. (FANG *et al.*, 2020) Especificamente, segundo a ISO/TS 80004-13:2017 a definição de um material como GO fica restrita a materiais com até 10 camadas. (“Technical Specification Iso/Ts Nanotechnologies - Vocabulary - Part 13: Graphene and related two dimensional (2D0 materials”, 2017)

A estrutura do GO é há muito tempo discutida. Já em 1939 Hoffmann e Holst propuseram um modelo (Figura 1a) em que o GO poderia ser formado unicamente por grupos oxigenados epóxidos (HOFMANN; HOLST, 1939). Alguns anos após a proposta desse primeiro modelo, considerando o quantitativo de hidrogênio presente, Ruess sugeriu um novo modelo (Figura 1b) para o GO, onde há a inserção de grupos funcionais hidroxilados (RUESS, 1946). Scholz e Boehm estudaram a razão estequiométrica entre o carbono e o oxigênio (C:O) e propuseram uma mudança no modelo existente (Figura 1c), sugerindo um sistema semelhante a um mosaico, porém agora com diversos grupos carbonílicos alílicos (SCHOLZ; BOEHM, 1969). Estas três propostas baseavam-se principalmente em estudos de análise elementar e possuíam pouco embasamento com outros tipos de experimentos. Neste ensejo, baseados em estudos de RMN em estado sólido, Lurf *et al.* propuseram um modelo para o GO em que diferentes grupos funcionais oxigenados são distribuídos de forma randômica (Figura 1d). Os dados de deslocamento químico (δ) sugeriram a presença de grupos epóxidos, carbonílicos, hidroxilas e insaturações.(LERF *et al.*, 1997),(LERF *et al.*, 1998). Através de reações de fluorinação do GO e estudos de cristalografia de raios X, Nakajima *et al.* propuseram um novo modelo estrutural (Figura 1e) para o GO fluorado (NAKAJIMA, TSUYOSHI; MATSUO, 1994),(NAKAJIMA, T.; MABUCHI; HAGIWARA, 1988). A última revisão do modelo de GO aceita até o momento é a de Szabó *et al.*, proposta em 1996 (Figura 1f), em que foram utilizados dados de Infra-Vermelho (IR), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e RMN, para propor a existência de uma cadeia organizada com grupos funcionais enólicos, que ajudam a explicar a acidez do GO (SZABÓ *et al.*, 2006).

Figura 1 - Propostas estruturais do GO baseadas em diferentes estudos (a) modelo de Hoffmann, (b) modelo de Ruess, (c) modelo de Scholz-Boehm, (d) modelo de Nakajima-Matsuo, (e) modelo de Lerf-Klinowski, e (f) modelo de Szabó



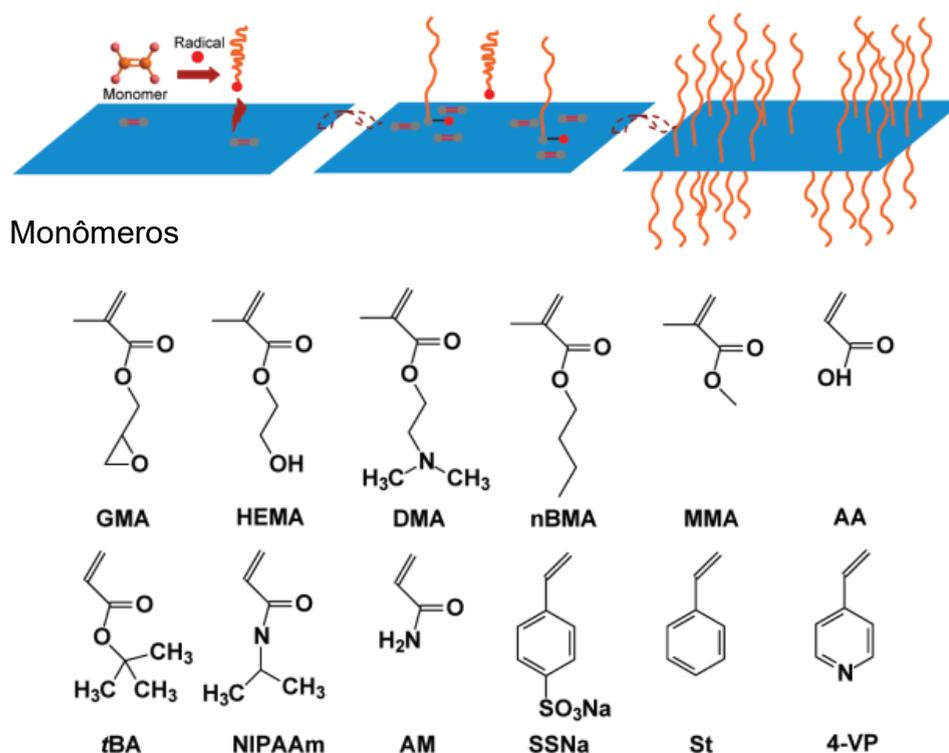
Fonte: Adaptado de (SZABÓ *et al.*, 2006)

O GO foi sintetizado pela primeira vez por Brodie, utilizando clorato de potássio e ácido nítrico fumegante (BRODIE, 1860). Porém, este método tinha desvantagens: levava muitas etapas de oxidação e produzia muita névoa de ácido nítrico. Em sequência houve um aprimoramento da síntese por Staudenmaier, em 1898, onde foi utilizado ácido sulfúrico concentrado e clorato de potássio, diminuindo as etapas de oxidação, mas em contrapartida esta reação produzia gases tóxicos e explosivos, como o ClO_2 (STAUDENMAIER, 1898). Em 1958, Hummers e Offeman introduziram um novo método para sintetizar o GO, desta vez foi utilizado H_2SO_4 , NaNO_3 e KMnO_4 como agentes oxidantes, o que produziu o GO de coloração amarelo claro (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). Apesar de existirem outros métodos na literatura para a produção do GO, o método de Hummers pode ser modificado e adaptado para GO de diversas finalidades como por exemplo: aplicações na área de biosensores, entrega de drogas (LIU, Z. *et al.*, 2008), e para o desenvolvimento deste trabalho a adaptação foi para transformar o GO em um material compatível com aplicação na área de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e portanto a metodologia que foi seguida baseou-se em uma modificação do método tradicional de Hummers pela adição de uma pré-oxidação. (XU; GAO, 2011)

Um das primeiras observações das propriedades de cristal líquido liotrópico (LC) do GO foi feita por Thiele e colaboradores em 1948 quando estudavam a viscosidade do óxido de grafite (antigo nome dado ao GO) (THIELE, H., 1948). Os grupos funcionais oxigenados em sua estrutura (LIN *et al.*, 2015), conferiam a este material propriedades que permitiram, a uma certa concentração, se organizarem e se comportarem como um LC liotrópico. Os estudos foram aprofundados em 2011 pelo grupo de Gao, onde foi verificado que a formação da fase nemática ocorria a concentrações em massa de GO tão pequenas quanto 0,025 % (XU; GAO, 2011).

No ano de 2011 Kan *et al.* preparou GO enxertado (GO-g, do inglês *grafted*), com diferentes polímeros (Figura 2). Estes novos materiais mostraram boa dispersibilidade e compatibilidade com diversos solventes orgânicos, como o DMF e o DMSO, além de se mostrarem como compósitos com excelentes aplicações de materiais auto-organizáveis. (KAN; XU; GAO, 2011).

Figura 2 - Esquema das reações de enxerto de monômeros no GO realizados por Kan *et al.* e os monômeros utilizados na preparação do GO-enxertado.

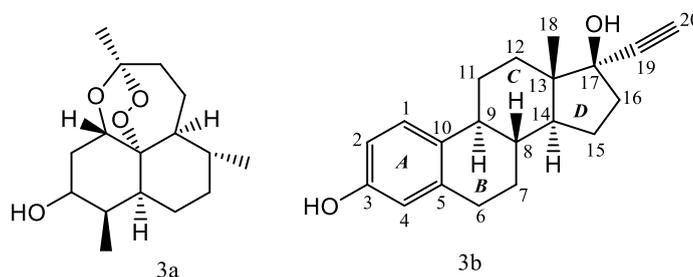


Fonte: Adaptado Kan, (2011)

Devido ao GO apresentar propriedade de LC, Lei *et al.* investigaram a possibilidade de utilizá-lo como meio de orientação para obter parâmetros anisotrópicos de RMN. (LEI *et al.*, 2014) Foi observado que além do GO ser eficiente para aquisição dos valores do acoplamento dipolar residual (RDC), o mesmo mostrou a vantagem da ausência de quaisquer sinais residuais do mesógeno no espectro, diferentemente dos meios de alinhamento que envolvem géis poliméricos e outros sistemas de alinhamentos baseados em cristais líquidos, que podem ser liotrópicos ou termotrópicos como por exemplo, o derivado trifenilênico TP6EO2M.(SOUSA, 2019)

Gao e colaboradores prepararam ainda GO enxertado com o monômero metacrilato de trifluoroetil (TFEMA). (ZONG *et al.*, 2016) Este material foi utilizado para a elucidação estereoquímica, mediante RDCs do composto antimalárico dihidroartemisinina (LUO *et al.*, 1984) cuja estrutura tridimensional fora previamente determinada por cristalografia, conforme Figura 3a (JASINSKI *et al.*, 2008).

Figura 3 - Estrutura da dihidroartemisinina (a) e 17- α -etinilestradiol (b)



Fonte: O autor (2024)

Em 2016 nosso grupo de pesquisa aplicou o meio de alinhamento de GO-TFEMA para estudar, através das medidas de RDCs, a estrutura do 17- α -etinilestradiol (Figura 3b), foi possível determinar a distribuição conformacional devido à pseudo-rotação do anel **B**. (FRANÇA *et al.*, 2017) Foi observado também, através do valor de RDC do par C20-H20 (11,9 Hz), que havia uma flexibilidade na ligação do substituinte etínico de aproximadamente 50°, pois o valor do RDC computado era aproximadamente 2 Hz maior que o experimental (13,4 Hz). Considerando os bons resultados deste trabalho (França, 2017) com a utilização do GO modificado, decidiu-se preparar novos meios de alinhamento baseados em GO enxertado. Desta forma,

neste trabalho foi explorado a preparação de novos materiais baseados nas reações de oxidação do grafite, para obtenção do óxido de grafeno (GO) visto que os LCs liotrópicos como meios de alinhamento em RMN permitem ajustar mais facilmente o grau de alinhamento do sistema, através da concentração ou da temperatura. (LIU, P. H.; DING, 2005)

CAPÍTULO 2 – Referencial Teórico

1.2 REFERENCIAL TEÓRICO DE RMN EM MEIOS ANISOTRÓPICOS

Os parâmetros de RMN mais comuns para a elucidação estereoquímica de compostos orgânicos são os acoplamentos escalares (J) e da área dos sinais (integração) junto com o efeito Nuclear Overhauser (NOE), (BUEVICH *et al.*, 2005) que informa da proximidade espacial entre núcleos, Todavia, há na literatura casos em que as inconsistências estruturais podem aparecer ambiguidades estruturais devido à flexibilidade de certas ligações. (MARTIN-PASTOR; BUSH, 2001). Tanto os acoplamentos escalares quanto os NOEs são obtidos em experimentos no meio isotrópico, ou seja, uma solução onde todas as possíveis orientações das moléculas a respeito do campo magnético são igualmente prováveis.

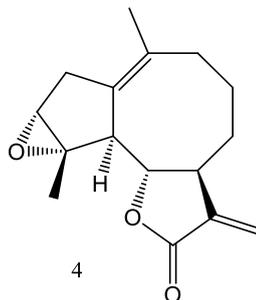
Os estudos de RMN em meio anisotrópico podem fornecer informações estruturais adicionais, que apresentam dependência geométrica com o campo magnético. (THIELE, C. M., 2004) (THIELE, C. M.; BERGER, 2003) (THIELE, C. M. M., 2008) Estes parâmetros adicionais são: o acoplamento dipolar residual (do inglês *Residual Dipolar Coupling* – RDC), (CANALES; JIMÉNEZ-BARBERO; MARTÍN-PASTOR, 2012) a anisotropia do deslocamento químico residual (do inglês *Residual Chemical Shift Anisotropy* - RCSA) (HALLWASS, F. *et al.*, 2011) e o acoplamento quadrupolar residual (do inglês *Residual Quadrupolar Coupling* – RQC).

Para obtenção dos parâmetros anisotrópicos são necessários materiais que forneçam um grau de ordem no sistema em que a molécula de interesse está contida. Na literatura são citados três classes de materiais que podem causar este ordenamento: os géis poliméricos, (CARVALHO *et al.*, 2023) que são utilizados com aparatos que podem ser comprimidos (GAYATHRI; TSAREVSKY; GIL, R. R., 2010), (HALLWASS, F. *et al.*, 2018) ou esticados (Hallwass 2011) (KUCHEL, P. W. *et al.*, 2006) e assim mudar o grau de alinhamento; os cristais líquidos (LC), onde as moléculas se alinham entre as faces das lamelas; e sondas com íons paramagnéticos, onde o alinhamento é induzido pelo paramagnetismo do íon. (HROBÁRIK *et al.*, 2007)

Os géis poliméricos são os meios de alinhamento mais comuns utilizados na literatura devido a sua versatilidade pois apresentam compatibilidade com diferentes solventes, dependendo do polímero utilizado, e o grau de alinhamento pode ser ajustado em função da densidade de ligações cruzadas. Gil e colaboradores (GIL, R. R. *et al.*, 2008) utilizaram o gel de polimetilmetacrilato (PMMA), que é compatível com CDCl_3 , e coletaram 10 valores de RDC para da molécula ludartin (**4**), (Figura 4), com cinco

centros estereogênicos. Com estes dados foi possível realizar a determinação da configuração relativa, distinguindo o estereoisômero correto entre os 32 possíveis.

Figura 4 - Estrutura da molécula ludartin com cinco centros quirais.



Fonte: Adaptado de (Gil, 2008)

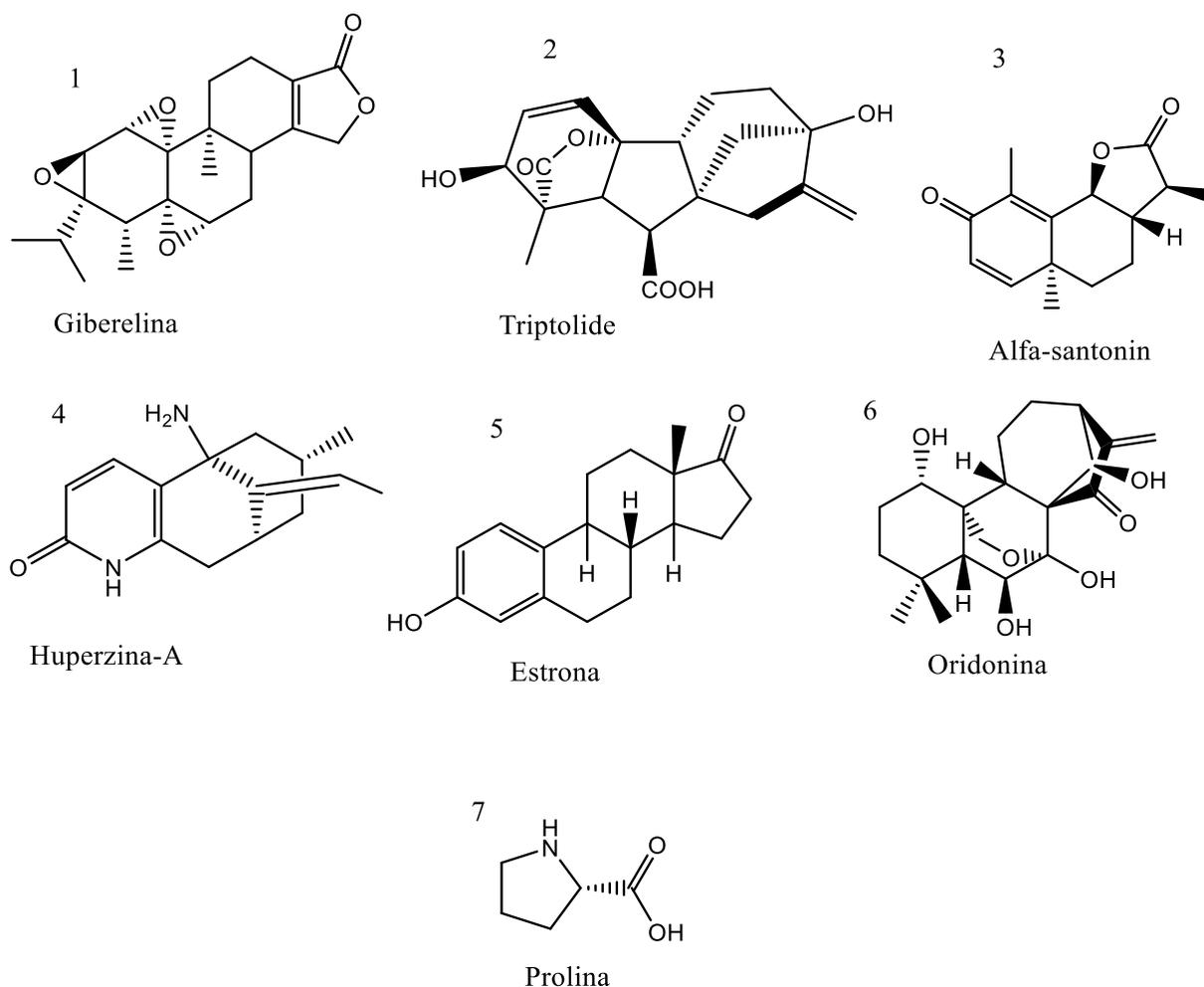
Pode-se destacar como um dos pontos positivos da utilização destes meios a versatilidade com diferentes tipos de solventes (THIELE, C. M. M., 2008). Entretanto, os pontos negativos da utilização dos géis poliméricos estão: no tempo de intumescimento muito longo, podendo chegar até 20 dias (GIL, R. R. *et al.*, 2008); nos artefatos que aparecem no espectro provenientes da não remoção total dos monômeros constituintes dos polímeros (KUMMERLÖWE; LUY, B., 2009); e, no caso dos géis de estiramento, na perda de sensibilidade na aquisição dos sinais devido à utilização de uma mangueira de silicone, utilizada para promover a mudança no grau de alinhamento (KUCHEL, P. W. *et al.*, 2006) através do estiramento ou sinais múltiplos devido ao fenômeno de compressão dos géis. (HELLEMANN *et al.*, 2016)

Os LCs liotrópicos mais citados na literatura, para a finalidade como meio de alinhamento, são o poli- γ -butil-L-glutamato (PBLG), compatível com clorofórmio, e o cromoglicato dissódico (DSCG), compatível com água. Meddour e colaboradores mostraram que o meio de alinhamento formado por PBLG foi capaz de distinguir entre os sinais de ^2H de enantiômeros marcados isotopicamente com deutérios. (MEDDOUR *et al.*, 1994) O DSCG se mostrou um excelente meio de alinhamento capaz de ser controlado com a variação de temperatura, mostrando ser um LC termotrópico bem versátil. (TROPHE-PESQUEIRA; CID; NAVARRO-VÁZQUEZ, Armando, 2014)

Recentes estudos mostraram que um LC baseado em um oligo peptídeo anfifílico (OPA) é capaz de discriminar enantiômeros. Qin e colaboradores mostraram

que o LC baseado em um OPA foi muito eficiente para discriminar entre os enantiômeros dos analitos mostrados na Figura 5 adaptada de Qin e colaboradores. Desta forma abrindo as possibilidades de estudos de moléculas quirais por meio de dopagem adequada do GO com moléculas quirais.

Figura 5 - Analitos estudados por Qin e colaboradores para avaliar a eficiência de OPA como meio de alinhamento.



Fonte: Adaptado de (Qin, 2020)

A desvantagem destes LCs está na limitação da variedade de solventes que podem ser usados, ou seja, somente clorofórmio (PEDERSEN; ZHANG; GOTFREDSEN, C. H., 2021), (MEYER *et al.*, 2012) e água, além do custo para aquisição destes meios. Para transpor esta dificuldade, pode-se utilizar outra classe de compostos, baseados no GO.

Para avaliar a eficiência de um determinado composto como meio de alinhamento utiliza-se a medida do acoplamento quadrupolar residual (RQC) do núcleo de deutério presente no solvente. Quanto maior valor de RQC, maior o grau de alinhamento do sistema. (TRIGO-MOURIÇO *et al.*, 2013) O acoplamento quadrupolar é um parâmetro anisotrópico, e depende do momento quadrupolar do núcleo, do gradiente do campo elétrico da molécula e da orientação do campo elétrico externo em relação ao da molécula. O que o torna uma boa ferramenta para acessar a magnitude e a qualidade do alinhamento.(HELLEMANN *et al.*, 2016)

De certa forma se torna relativamente simples fazer esta aferição, a separação dos picos é provocada pelas diferenças dos níveis energéticos dos spins dos núcleos quadrupolares.(MILLETT; DAILEY, 1972)

Os RQCs são apenas detectados para núcleos com spins maiores que $\frac{1}{2}$. (LESOT *et al.*, 2020). A origem dos desdobramentos destes picos está na possibilidade de existir um grau de ordem no sistema. Em sistemas parcialmente orientados, como os LC, o acoplamento quadrupolar, que também possui parâmetros de ordem (S) (Eq. 1) que é proporcional à média temporal da relação angular (Eq. 2), pode aparecer o desdobramento devido a média temporal do fator angular não ser mais zerado totalmente. Com este fator existindo em uma menor escala, pode-se dizer que o acoplamento que agora pode ser detectado, é um resíduo do acoplamento total se o sistemas fosse totalmente organizado.(MILLETT; DAILEY, 1972)

$$\Delta\nu_q = \frac{3}{2} \frac{e^2qQ}{h} S \quad \text{Equação (1)}$$

$$S \propto \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle \quad \text{Equação (2)}$$

Onde o termo multiplicativo de S é conhecido como constante de acoplamento quadrupolar e o símbolo $\langle \rangle$ representa a média temporal angular.

Então, para averiguar a presença ou ausência de um meio parcialmente orientado, se faz uso do desdobramento do pico do sinal do deutério, que é seu acoplamento quadrupolar residual.

Estudos utilizando o GO, mostraram-se ser um excelente meio para induzir uma restrição na mobilidade molecular, ou seja, ele é capaz de provocar um fraco alinhamento de pequenas moléculas e manter o espectro com bastante nitidez por

não sobrepor seus sinais (ZONG *et al.*, 2016), o que permite obter as informações com muito mais facilidade.

Mediante o exposto, observou-se que existem várias oportunidades para explorar o GO como meio de alinhamento para obtenção de medidas anisotrópicas de RMN. Este material é bastante versátil e pode ser enxertado com diferentes grupos afastadores, sendo quirais e/ou não. Por fim, existem várias possibilidades para explorar modificação no procedimento de síntese com o intuito de produzir materiais que sejam aplicados na área de RMN bem como abrir o leque para explorar as propriedades dos mesmos, para utilização em outras áreas.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAIS

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver metodologias eficientes para preparação de GO e GO-enxertado, com a finalidade de produzir novos meios de alinhamento para obtenção de medidas anisotrópicas de RMN, e caracterizar esses materiais sintetizados, utilizando técnicas espectroscópicas e termogravimétricas.

2.1.1 Específicos

Para alcançar os objetivos gerais seguimos os seguintes objetivos específicos:

- 1) Testar diferentes metodologias de preparação do GO;
- 2) Preparar GO enxertado e averiguar a compatibilidade com diferentes solventes orgânicos;
- 3) Caracterizar os materiais produzidos por espectroscopia de IR; espectroscopia de Raman; Análises Termogravimétricas (TGA); Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Microscópio de Força Atômica (AFM), os materiais obtidos nas sínteses que mostrarem-se promissoras;
- 4) Testar os materiais produzidos como meio de alinhamento para medidas anisotrópicas de RMN, variando a concentração do material e os solventes.

CAPÍTULO 3 – Metodología

3 METODOLOGIA

Para a síntese dos GOs foram utilizados: grafite, H₂SO₄ (98%), KMnO₄, K₂S₂O₈ e P₂O₅ adquiridos na Sigma Aldrich, D₂O e DMSO-*d*₆ fornecido pela Cambridge Isotope Laboratories, H₂O₂ 35% fornecido pela Neon, e HCl (37%) fornecido pela empresa Dinâmica, todos com elevado grau de pureza. O NaCl utilizado foi da marca Cisne e o Etanol 46 °IMPM da marca Qualipar.

Os equipamentos utilizados neste trabalho foram: ultrassom de ponteira DES500, ponteira macro de diâmetro 13 mm, frequência de 20 kHz e potência de 500 Watts, operando a 80 % da potencia total. Equipamento fornecido para o desenvolvimento deste trabalho pertencia ao laboratório parceiro do Departamento de Química Fundamental (DQF); Centrífuga FirstLab modelo FL-0815 com rotor de ângulo fixo 5000 RPM, 8 tubos de 15 mL e força centrífuga relativa (rcf) de 3074 x g, fp. Pertencente ao laboratório de Desenvolvimento em Metodologias para RMN (NMRDev); Microscópio de luz polarizada MOTIC modelo SNZ 168. (DQF); câmera fotográfica Canon Rebel T3 e uma lente polarizada (CPL), um refletor LED de 100 W e uma película polarizada para obtenção da Fotos utilizando luz polarizada

Os espectros de RMN foram realizados em um espectrômetro Agilent (9,4 T), operando nas frequências de 399,74 MHz, 100,53 MHz e 61,36 MHz, para ¹H, ¹³C e ²H respectivamente. Os espectros foram adquiridos na faixa de temperatura de 296 K a 333 K, utilizando tubos de RMN de 5 mm. Equipamento do DQF.

Os espectros de IR por Transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em um espectrômetro IRAffinity-1 (Shimadzu) (DQF) em números de onda variando de 400 a 4000 cm⁻¹ em temperatura ambiente, resolução de 4 cm⁻¹, 50 varreduras, usando a técnica de pastilha de KBr (1: 200mg). Antes da medição, o KBr foi seco a 300°C por um dia, e as amostras foram secas a vácuo a 60°C por três horas antes das análises.

Os espectros Raman foram realizados em um espectrômetro Alpha300 R UHTS 300 VIS (Witec), nos laboratorios da MAKENZIE, equipado com um microscópio óptico com resolução espacial de 1 μm (lente 50x), um laser de comprimento de onda de 532 nm e potência incidente de 1mW, na faixa de 1000 - 2000 cm⁻¹, para cada amostra foram coletados pelo menos 10 espectros de regiões distintas

As análises termogravimétricas foram realizadas em um TA Instruments, modelo SDT Q600 (MAKENZIE). As amostras foram aquecidas de 0 a 800°C a 5°C/min sob atmosfera de nitrogênio.

As análises morfológicas de microscopia foram realizadas no Microscópio de Força Atômica TT-AFM (AFM Workshop, EUA), em modo contato intermitente (vibrante), com resolução de 512 x 512 pixels, utilizando sondas de silício TAP300-G (Ted Pella, EUA), com frequência de ressonância de aproximadamente 243 kHz (MAKENZIE). As imagens foram examinadas utilizando o programa Gwyddion 2.59, a partir de quais os valores de altura, rugosidade média (Ra), rugosidade quadrática média (Rq). As análises estatísticas foram realizadas com auxílio do programa GraphPad Prism® 8.0.1, utilizando ANOVA de uma via, com pós teste de Tukey. Os resultados expressos como média \pm EPM (Erro padrão da média) e um valor de $p < 0,05$ foi considerado estatisticamente significativo.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no aparelho TESCAN (MIRA LMU). Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram realizadas em um microscópio FEI (Morgagni 268D) e um FEI (Tecnai Spirit G2 BioTwin) 80 keV em modo de campo claro, vácuo 2 micro Torr, realizadas nos laboratório do Centro de Tecnologia do Nordeste (CETENE). Para preparar a amostra, óxido de grafeno e derivados enxertados, as soluções foram dispersas em solvente compatível e uma gota da dispersão foi colocada numa grelha para secar.

CAPÍTULO 4 – Parte Experimental

4 SÍNTESES

Nesta seção serão apresentadas as rotas sintéticas do GO e dos enxertos, onde todas as reações foram realizadas em replicatas

4.1 SÍNTESE DO GO

Na síntese a etapa de pré-oxidação consistiu em adicionar, lentamente, em banho de óleo a 80 °C, 20,0 mL de H₂SO₄, 840 mg de K₂S₂O₈ e 840 mg de P₂O₅ em 1,0 g de grafite. Esta mistura ficou reagindo por 4,5 horas e após isso deixou-se descansando por 24 h. Realizou-se uma filtração em funil de vidro sinterizado nº 4 com aproximadamente 1,6 L de água destilada. O material obtido foi deixado no dessecador sob vácuo por 24 h.

A seguir foi realizado mais uma etapa de oxidação onde foram adicionados 23 mL de H₂SO₄ (98%) em 1,0 g do produto, em um banho de álcool gelado (-10 °C) sob constante agitação. Então adicionou-se lentamente 6,0 g de KMnO₄, sem deixar a temperatura ultrapassar 6 °C.

Após a completa adição do KMnO₄, deixou-se o sistema em agitação por 24 horas sob t.a. Após este tempo, procedeu-se ao gotejamento de 50 mL de água destilada gelada. Aguardou-se 1,0 hora e na sequência adicionaram-se mais 100 mL de água destilada e aproximadamente 1,0 mL de H₂O₂ 30 % até observação de mudança de coloração de roxo escuro para amarelo alaranjado (Figura 6).

Figura 6 - Indicativo de fim da reação de oxidação, indicado pela coloração roxo escuro em (a), sistema reacional após adição de H_2O_2 em (b).



Fonte: O autor (2024)

Posteriormente, a amostra foi colocada em tubos de Falcon para centrifugação e lavagens sucessivas com água destilada até alcançar pH próximo a 5,5 que foi medido com auxílio de fita medidora de pH. Foi observado que as lavagens eram efetuadas a coloração do material ficava mais escura e com uma maior viscosidade, que podia ser observada apenas por inspeção visual ao verter os tubos em inclinação acentuada (Figura 7b).

Figura 7: Amostra de GO (a) marrom antes de lavar com água; (b) após 5 ciclos de lavagem até pH 5,5 com coloração castanho

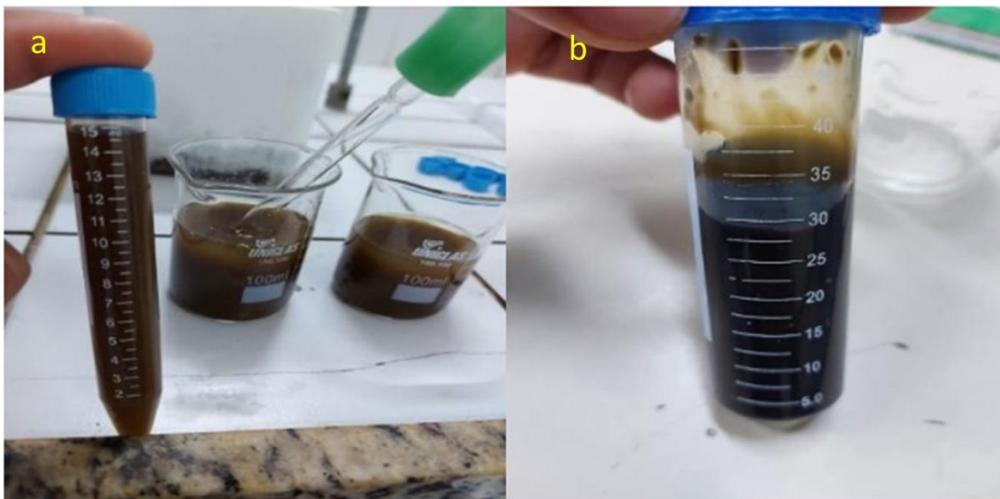


Figura 8 - Expansão do GO devido à exfoliação promovida pela centrifugação: (a) volume pequeno de amostra após o primeiro ciclo de centrifugação a 10 mil RPM; (b) material se expandindo após 5 ciclos de centrifugação.



Fonte: O autor (2024)

4.2 SÍNTESE DO GO-g-NVP

Os materiais enxertados seguiram a metodologia de inserção via reação radicalar, utilizando o iniciador Azobisisobutironitrila (AIBN) em atmosfera inerte de N_2 . 200 mg de GO foi adicionado a um frasco para dispersão em dimetilformamida (DMF, 30 mL). A mistura foi mantida sob agitação contínua por 24 horas. Posteriormente, o sistema foi purgado com gás N_2 por 1,0 h em um banho a 70 °C. Em seguida, 0,5 mL de monômero NVP e 25 mg de AIBN foram adicionados para realizar a reação de enxertia. Todo o sistema foi pressurizado com N_2 e agitado por 24 horas. Após o tempo decorrido, o sistema foi aberto para interromper a reação por meio da adição de oxigênio do ar por 30 minutos, sob constante agitação. Posteriormente, foram

adicionados 50 mL de éter etílico para promover a precipitação do produto. A mistura de reação foi filtrada e lavada (éter etílico, 4 x 50 mL), a fim de remover DMF residual. Por fim, o produto foi seco sob fluxo de ar por 12 horas e armazenado em dessecador.

4.3 SÍNTESE DO GO-g-OLA

GO (200 mg) foi adicionado a um frasco para dispersão em DMF (30 mL) por 24 horas sob agitação contínua. Em seguida, o sistema foi purgado com gás N₂ em um banho a 70 °C por 1,0 h. Na sequência, 0,5 mL de ácido oleico (OLA) e 25 mg de AIBN foram adicionados à reação. Todo o sistema foi pressurizado com N₂ e agitado por 24 h. Transcorrido este tempo, o sistema foi aberto para finalizar a reação por adição de oxigênio do ar por 30 minutos sob agitação constante. Por fim, foram adicionados 50 mL de éter etílico para promover a precipitação do produto. O produto foi filtrado e lavado (éter etílico, 4 x 50 mL) para remover a DMF residual e foi seco sob uma corrente de ar por 12 horas e armazenado em um dessecador.

CAPÍTULO 5 – Resultados e Discussão

5 SÍNTESES

5.1 SÍNTESE DO GO

Para a síntese do GO foi seguida a metodologia de Hummers, pois esta fornecia condições experimentais que favoreciam a formação de GO cujas dimensões proporcionam um material com propriedades ópticas que é característico de LC liotrópico. Nesta etapa de adição dos agentes oxidantes merece atenção pois, segundo (PAN; AKSAY, 2011) as condições do processo de oxidação influenciam no tamanho das partículas obtidas. Por esta razão, é essencial o controle de temperatura, que não deve ultrapassar 6 °C após a adição do agente oxidante. Durante o processo de purificação do material, que passa por sucessivas lavagens causaram alteração na coloração, devido à oxidação do material que continuava se processando, conforme observado por Dimiev em 2012 (DIMIEV, A. *et al.*, 2012).

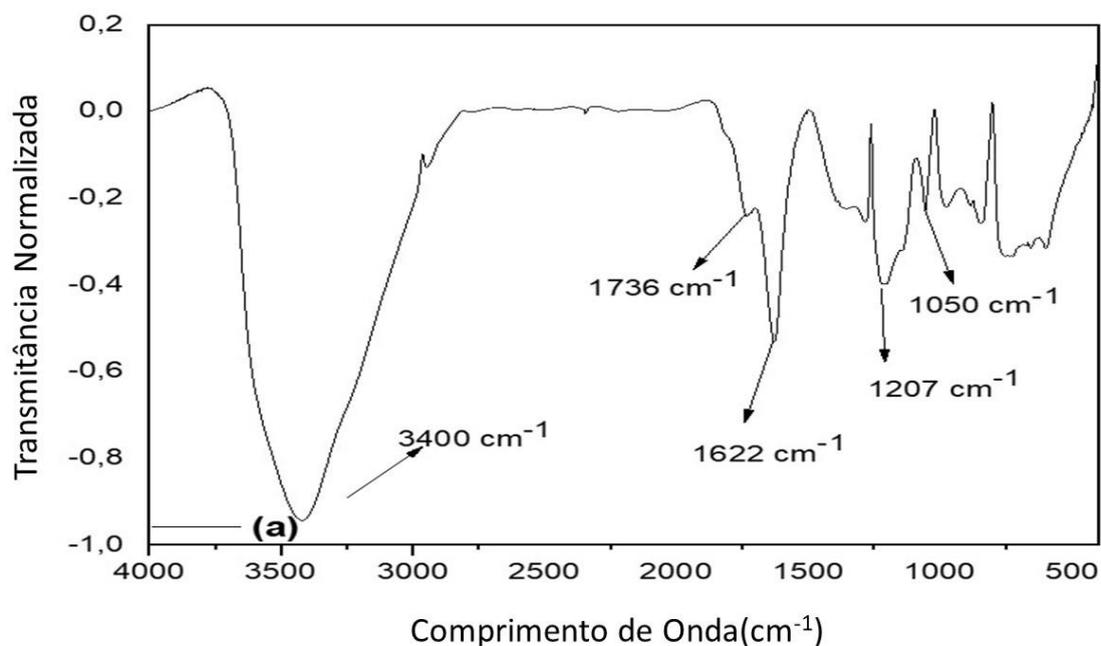
Também foi possível observar que a medida que realizava-se o processo de lavagem do material, utilizando o método da centrifugação, a viscosidade da solução crescia, bem como o volume final do material aumentava como pode ser visto na Figura 8. Este fenômeno pode ser justificado pelo processo de auto-exfoliação devido à energia empregada no processo de rotação. O mesmo comportamento foi observado por Viana. (VIANA *et al.*, 2015). Após o procedimento de purificação e secagem, os compostos obtidos apresentaram características de um sólido amorfo de coloração escura e pouco brilho, indicando a clivagem de boa parte das insaturações (DIMIEV, A. *et al.*, 2012).

5.1 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURRIER (FTIR)

A Figura 9 apresenta o espectro FTIR de GO sintetizado. O pico em aproximadamente 3400 cm^{-1} (vibração de estiramento O-H) que aparece de forma alargada devido às interações de ligação de hidrogênio que pode ser atribuído à água que permanece após o processo de secagem. A presença dos sinais em 1736 cm^{-1} (vibração de estiramento C=O) (FERREIRA *et al.*, 2018). O sinal em 1622 cm^{-1}

corresponde à vibração de estiramento C=C correspondente ao esqueleto não oxidado dos domínios gráfiticos bem como OH formado pela reação de oxidação em 1207 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} (vibração de alongamento C-O). Esses sinais são característicos do GO (KONIOS *et al.*, 2014).

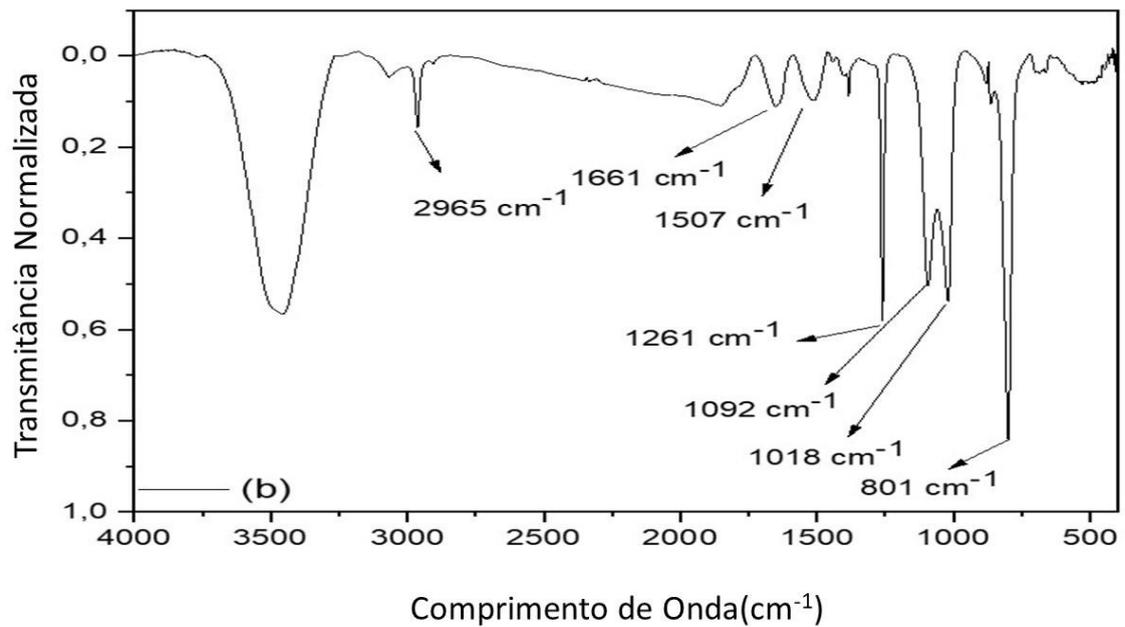
Figura 9 - Espectro FTIR do GO



Fonte: O autor (2024)

As Figuras 10 e 11 mostram os espectros FTIR do produto da reação do GO enxertado com NVP e OLA, respectivamente. Foi possível avaliar a eficiência da reação através do surgimento de novos sinais, correspondentes aos grupos que foram inseridos nas folhas de GO. Para o composto GO-g-NVP foi observada uma nova absorção em 1507 cm^{-1} , correspondente ao estiramento $-\text{CH}_2$, que normalmente vem associada com o deformação $-\text{CH}_2$ (δCH_2) do polímero que aparece em 1440 cm^{-1} (FARIA; MARTIN; ALVES, 2017). A absorção em 1385 cm^{-1} indica a presença de CH_2 vizinho à carbonila do grupo lactana. Além disso, o sinal observado em 1648 cm^{-1} pode ser atribuído ao C=O do grupo lactâmico.

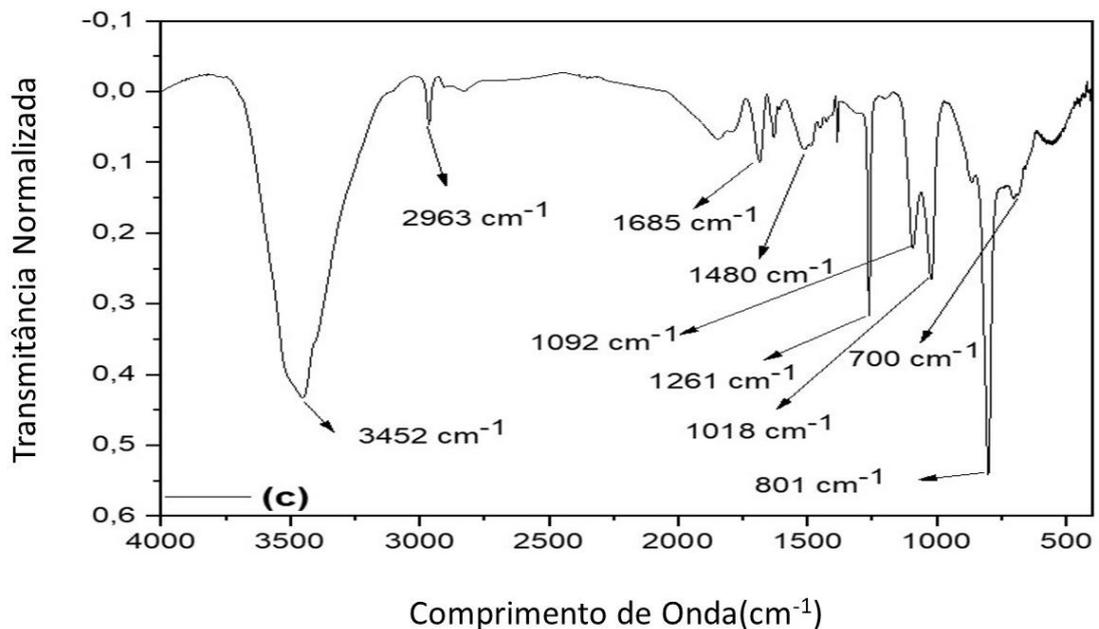
Figura 10 - Espectro FTIR do GO-g-NVP



Fonte: O autor (2024)

A Figura 11 mostra o espectro FTIR do produto GO-g-OLA. Foram observadas novas bandas de absorção: em 1480 cm⁻¹, correspondente ao dobramento C-H; e em 700 cm⁻¹ a vibração do tipo *rock*, indicando a presença da cadeia longa de CH₂ do ácido oleico.

Figura 11 - Espectro FTIR do GO-g-OLA

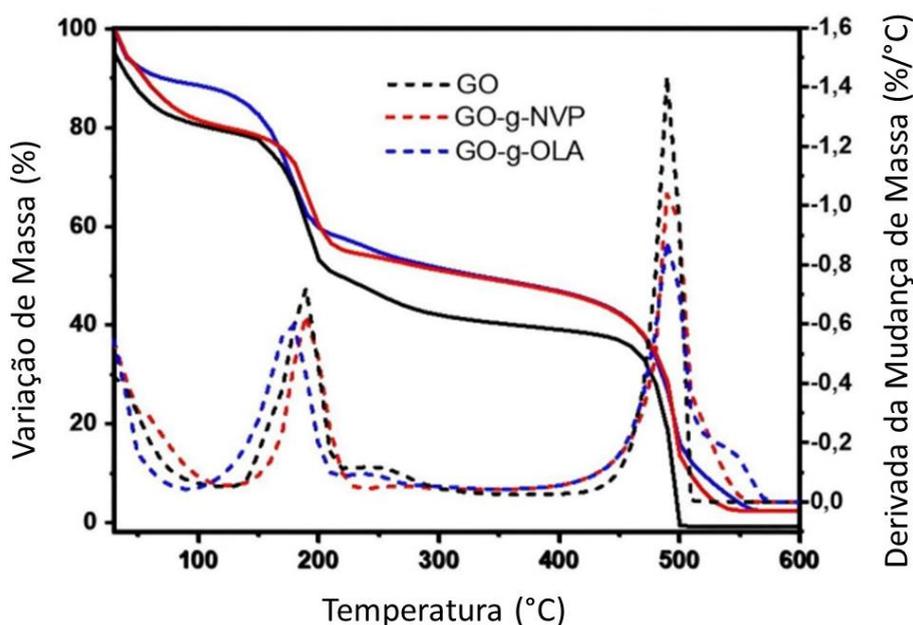


Fonte: O Autor (2024)

5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Termogramas (TGA) do GO e dos materiais enxertados e a primeira Derivada (DTG) são apresentados na Figura 12. As curvas DTG permitem determinar a temperatura máxima de pico de cada perda de massa. Os perfis de TGA são semelhantes para GO e para as amostras enxertadas. A perda total de massa do GO pode ser dividida em três estágios principais. A perda de massa inicial ocorre em aproximadamente 150 °C (cerca de 18%) devido à perda de umidade e evaporação de H₂O intersticial (BAGHERI; MAHMOODZADEH, 2020). A segunda etapa corresponde a um pico amplo, aproximadamente em 250 °C (cerca de 32 %) relacionado à eliminação de grupos hidroxila e água intercalada na estrutura do GO. O terceiro estágio aproximadamente a 500 °C (cerca de 42 %) pode ser atribuído à decomposição do grupo carbonila (FARIVAR *et al.*, 2021).

Figura 12 - Curvas TGA (contínua) e DTG (tracejada) do GO (preta); GO-g-NVP (vermelho); GO-g-OLA (azul)



Fonte: O Autor (2024)

As curvas TGA do GO-g-NVP e GO-g-OLA apresentam um quarto estágio, até 550 °C. Este pico foi atribuído à perda do composto enxertado, indicando que o NVP e o OLA foram enxertados covalentemente no GO. O aumento da perda de massa no

terceiro estágio também pode estar associado a um rearranjo promovido pelos defeitos do plano basal (KIM, J. E. *et al.*, 2011).

O compósito GO-g-NVP exibe uma perda de massa inicial de cerca de 20% e os estágios seguintes de cerca de 31% e 46%. Para o compósito GO-g-OLA, o primeiro estágio mostra uma perda de massa de cerca de 11%, o segundo 32% e o terceiro 53%. A quantidade de água intersticial é menor, em comparação com GO-g-NVP. Isso pode ser explicado com base nas características do composto inserido na lâmina GO. O OLA possui uma longa cadeia alifática, aumentando a hidrofobicidade do composto. Observou-se um decréscimo na perda de massa para a segunda etapa correspondendo a um pico amplo aproximadamente a 250 °C (cerca de 32 %) relacionado à decomposição de grupos hidroxila e água intercalada na estrutura do GO. O terceiro estágio aproximadamente a 500 °C (cerca de 42 %) pode ser atribuído à decomposição do grupo carbonila.

Em comparação com as curvas de TGA na temperatura de 100 a 300 °C, observa-se que o teor de água variou entre o GO e a amostra GO-g-NVP em 10%. Esse comportamento pode ser atribuído ao volume do grupo enxertado, pois os grupos inseridos acabam sendo menores e, portanto, a massa em decomposição é menor.

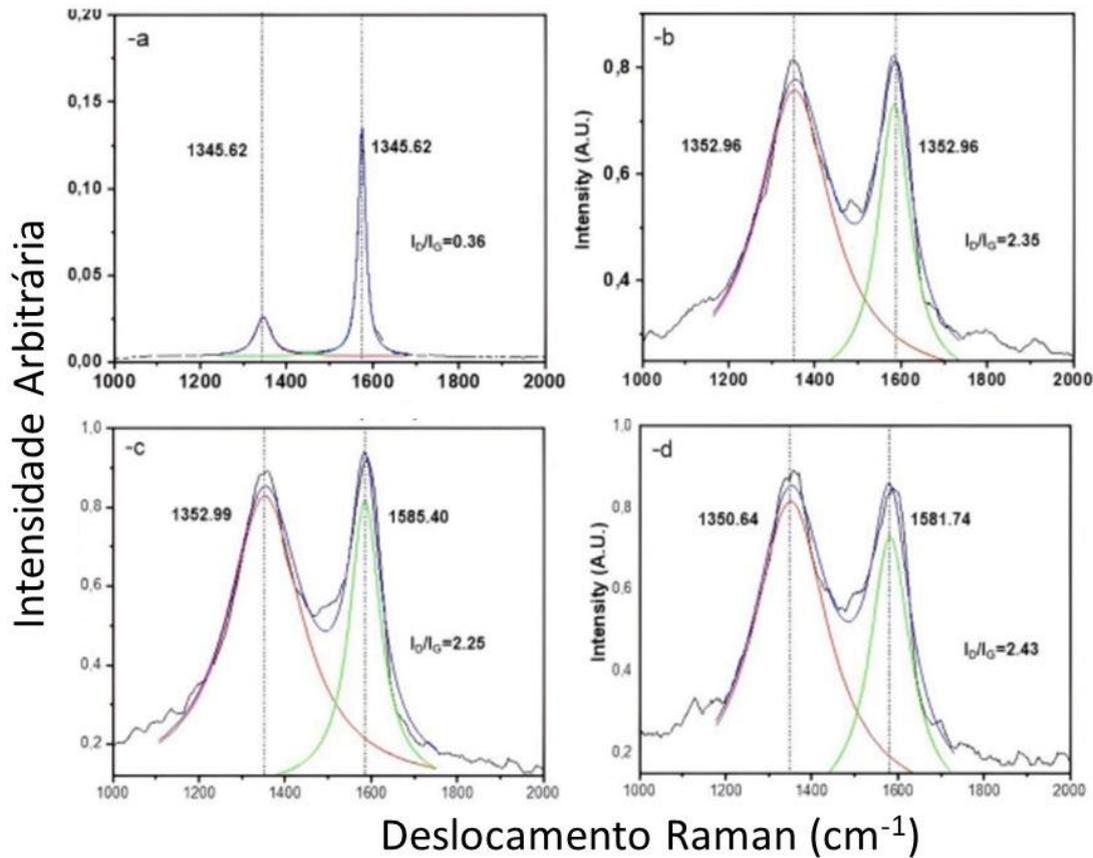
Com a inserção de grupos funcionais, enxertos e substituição de grupos hidrofílicos, como hidroxilas e ácidos carboxílicos, o grau de hidrofiliidade diminui e, conseqüentemente, reduzindo o grau de hidratação. Esses dados corroboram o que foi observado para a amostra subsequente, com níveis de hidratação de 18,3; e 11,1% respectivamente para NVP e enxertos de ácido oleico, vistos na figura 12. O efeito mais pronunciado do baixo grau de hidratação do GO-g-OLA se deve à sua longa cadeia hidrofóbica de 14 átomos de carbono.

5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Evidência adicional de ligação covalente entre o GO e as moléculas enxertadas é fornecida pela espectroscopia Raman. A espectroscopia Raman tem sido usada para caracterizar materiais a base de grafite, a fim de investigar o grau de defeitos na estrutura do plano basal. O sinal em 1350 cm^{-1} , denominado pico D, está relacionado a vacâncias, arestas e carbonos com hibridação sp^3 (PAVOSKI, 2014). O sinal em 1580 cm^{-1} , correspondente ao pico G, indica a presença de carbonos de hibridação

sp^2 e, conseqüentemente, a qualidade da rede gráfrica. A Figura 13 mostra os espectros Raman do grafite (Gr), GO e dos compostos enxertados.

Figura 13 - Espectro Raman de: (a) Gr, (b) GO, (c) GO-g-NVP, (d) GO-g-OLA



Fonte: O Autor (2024)

Wang *et al.* desenvolveram uma equação teórica (Equação 3) para calcular o número de camadas com base na posição do pico G. Eles observaram que o pico G é sensível a essa variável (WANG, H. *et al.*, 2009),(WALL, 2011).

$$\bar{\omega}_G = 1581.6 + 11/(1 + n^{1.6}) \quad (3)$$

Onde n é o número de camadas e ω_G o número de onda do pico G. De acordo com os dados encontrados (Figura 13), considerando a variação de frequência do pico G, foi encontrado o valor n para GO igual a 0,73, 1,84 para GO-g-NVP, e 3,51 para GO-g-OLA. O maior número de camadas GO-g-OLA pode ser explicado pelas

características moleculares do OLA, em que a cadeia alquílica longa pode interagir entre si, aumentando o número de camadas.

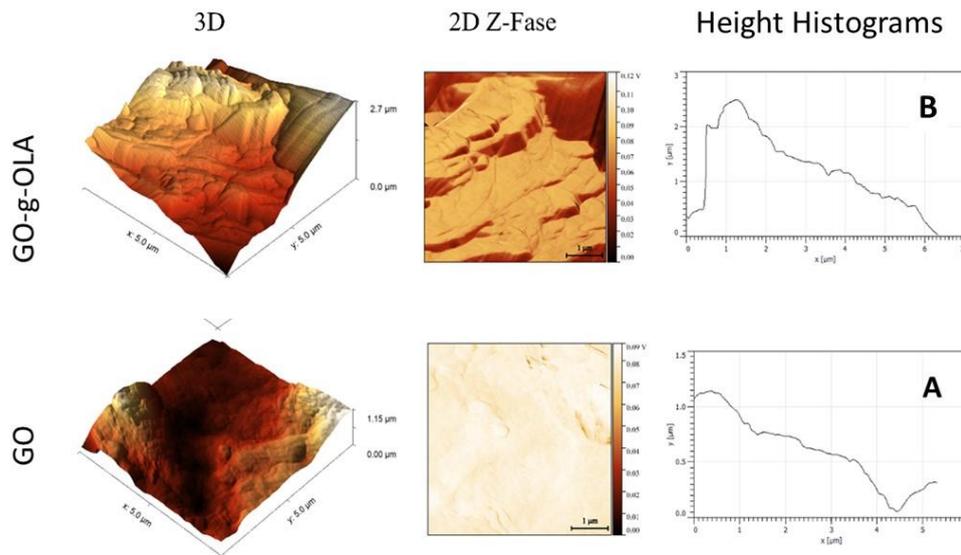
Outra informação relevante sobre a morfologia do material, bem como sua estrutura eletrônica, como defeitos nas configurações de plano e aresta, é a relação I_D/I_G , onde I_D e I_G são as intensidades dos picos D e G, respectivamente (FERREIRA OLIVEIRA *et al.*, 2019). Quando a relação I_D/I_G for menor que 1, indica um material com menos defeitos estruturais, ou seja, teria maior semelhança com o grafite. Já a razão maior que 1 indica a presença de lacunas e carbonos com hibridização sp^3 , devido à inserção de novos grupos funcionais.

A razão I_D/I_G calculada para o Gr e o GO foi de 0,36 e 2,35, respectivamente. Como esperado, o GO apresenta maiores relações I_D/I_G em relação ao Gr, indicando que o número de defeitos na estrutura aumentou após a oxidação. Quando os materiais sofrem reações de enxertia, eles modificam a relação I_D/I_G : 2,25 para GO-g-NVP e 2,43 para GO-g-OLA. Estes valores são explicados pelo aumento do grau de defeitos causados pela inserção de grupos funcionais, confirmando a eficácia do processo de reação. Além disso, o alargamento dos picos também indica um aumento na desordem das folhas, bem como o deslocamento para o azul do pico G.

5.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Esta análise foi realizada no equipamento em modo de contato intermitente. Observou-se que o material pode agregar em diferentes proporções, a Figura 14 mostra as imagens 3D, 2D-Z-fase, e o histograma de altura de GO e GO-g-OLA.

Figura 14 - Imagens de AFM com linhas de perfil correspondentes a: GO e GO-g-OLA.



Fonte: O Autor (2024)

AFM fornece uma medida da espessura da camada de interface enxertada na superfície GO consistindo em folhas individuais de óxido de grafeno totalmente esfoliadas e funcionalizadas com espessura de 1 nm (STANKOVICH *et al.*, 2006).

O perfil de altura AFM obtido em 3 pontos diferentes (Fig. 14b) mostrou uma espessura máxima ~ 3,3 nm indicando a presença de folhas de 3-4 camadas de espessura e a menor altura do degrau que medimos foi de 0,9 nm que associamos a uma única camada de grafeno situada diretamente no substrato de mica. Uma espessura de 0,73 nm é consistente com o valor relatado, indicando que essas nanofolhas são grafeno bem esfoliado. As nanofolhas de GO obtidas variaram de 0,5 a 1,5 nm. A dimensão lateral média foi de 0,8 nm e a espessura média foi de 1 nm.

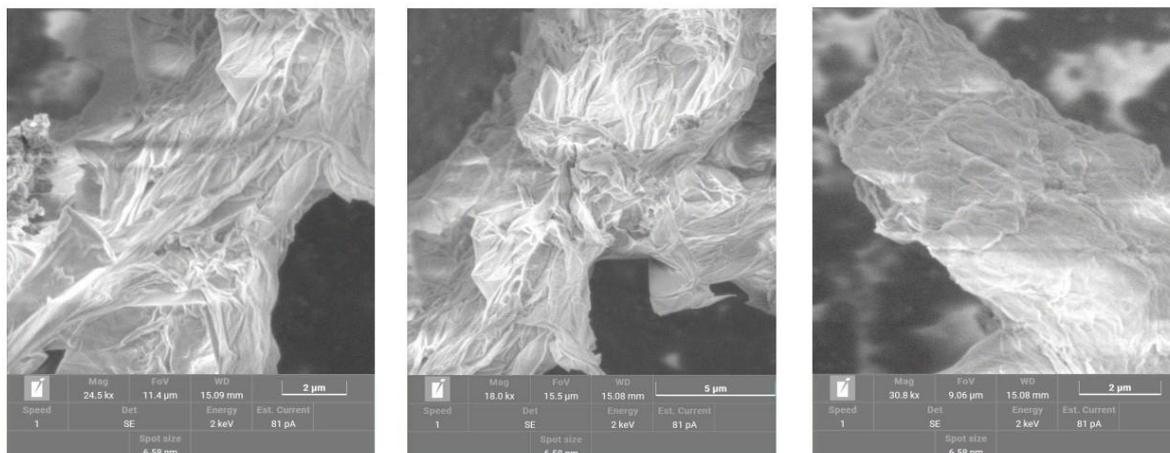
De acordo com (HASSAN, H. M. A. *et al.*, 2009), a dimensão aplicável para uma camada de grafeno seria de aproximadamente 1,0 micrometro. Portanto, é possível afirmar que para cada material enxertado há no máximo um empilhamento de duas folhas de material, indicando assim, que o material de partida realmente pode ser classificado como óxido de grafeno segundo a ISO/TS 80004-13:2017.

5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Uma avaliação morfológica mais detalhada foi realizada com o MEV do material de partida, GO, onde foi possível observar um padrão de empilhamento das camadas

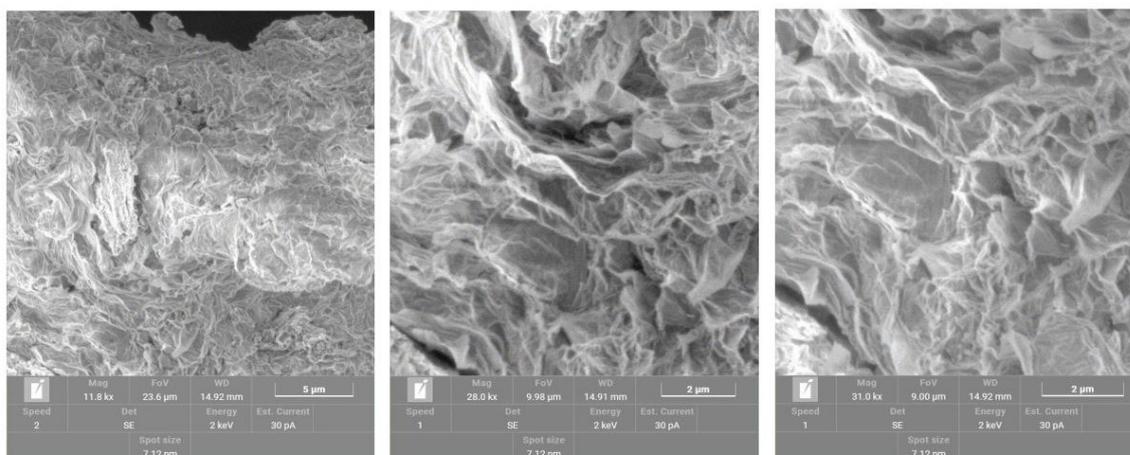
(Figura 15) do material graffítico, o mesmo pôde ser observado por Dimiev. (DIMIEV, A. M.; EIGLER, 2017)

Figura 15 - MEV do GO.



Fonte: O autor (2024)

Figura 16 - MEV do compósito GO-g-NVP



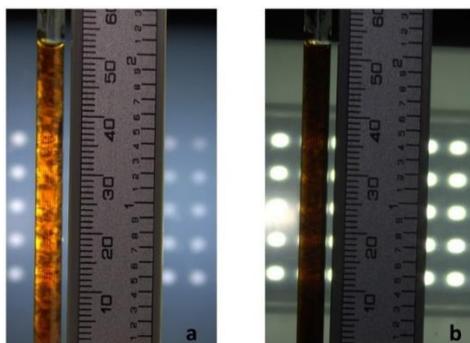
Fonte: O Autor (2024)

O mesmo comportamento é possível observar no GO enxertado com ácido oléico.

polarizada e uma fonte de luz com película polarizadora. Para realizar este experimento precisou-se aferir a concentração crítica em que as texturas de Schlieren poderiam ser observadas pela câmera

Para tanto, foram coletadas três alíquotas da solução estoque em um volume de 1,0 mL e colocadas para secar em fluxo de ar quente em cadinho previamente tarado, sob uma temperatura de 60 °C por 24 horas. As massas obtidas geraram uma média de 0,7 mg/mL, referente a solução estoque. Esta massa foi redissolvida em 1,0 mL de água em um tubo de 5,0 mm de diâmetro e fotografou-se com auxílio de um aparelho modificado para realizar fotografias com luz polarizada, como pode ser visto na Figura 19.

Figura 19 - Solução de GO 0,7 mg/mL, onde é possível observar as texturas de Schlieren (tubo esquerda) e após girar a lente polarizada 90° (tubo direita).



Fonte: O Autor (2024)

5.8 EXPERIMENTOS DE DISPERSIBILIDADE

A dispersibilidade do GO e de seus derivados enxertados foram testados pela dispersão de 5 mg de cada composto em 8 mL de solventes, dos quais foram utilizados para este procedimento foram: H₂O, DMF, etanol, acetona e DMSO. Os resultados estão organizados na Tabela 1.

Tabela 1 - Dispersibilidade do GO e do GO-enxertado em H₂O, DMF, etanol, acetona e DMSO.

Amostra	H₂O	DMF	Etanol	Acetona	DMSO
GO	Dispersou	Dispersou	Precipitou	Precipitou	Pouco disperso
GO-g-NVP	Precipitado	Dispersou	Precipitado	Precipitou	Dispersou
GO-g-OLA	Precipitou	Dispersou	Dispersou	Precipitou	dispersou

Fonte: O autor (2024)

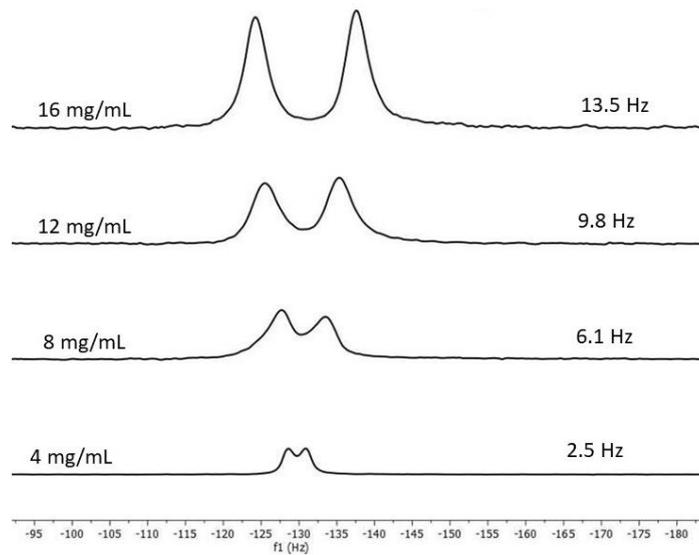
5.9 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Neste trabalho a RMN foi utilizada para monitorar a formação da fase nemática e avaliar a eficiência desses compósitos como meio de alinhamento para medir os parâmetros anisotrópicos de RMN, através o acoplamento quadrupolar deutério (ν_Q).

5.9.1 Efeito da Concentração do GO

Realizou-se o experimento variando a concentração dos compósitos em DMSO- d_6 (solvente compatível com os mesmos). A Figura 20 mostra os espectros de RMN de ^2H obtidos para a amostra de GO nas concentrações de: 4 mg/mL com uma constante de acoplamento quadrupolar de 2,5 Hz; 8 mg/mL com valor de acoplamento 6,1 Hz; 12 mg/mL associado com 9,8 Hz e 16 mg/mL com um valor correlacionado de acoplamento quadrupolar equivalente a 13,5 Hz. Observa-se que o aumento da concentração de GO causa um aumento no desdobramento quadrupolar do deutério. Observou-se também que a largura a meia altura do sinal aumenta. Além de se observar uma maior dificuldade em homogeneizar o campo magnético no momento da aquisição dos espectros. Isso pode ser explicado pelo aumento da viscosidade da solução, e/ou pela formação de agregados de óxido de grafeno. Desta forma, a condição ideal para realizar as medidas de RDCs depende do compromisso entre a magnitude da constante de acoplamento quadrupolar, e da largura dos sinais. Acredita-se que para este sistema a concentração na faixa de 12 ou 16 mg/mL poderia resultar em bom valores de RDCs.

Figura 20 - Espectros de RMN de ^2H do GO em $\text{DMSO-}d_6$ em diferentes concentrações e o respectivo acoplamento quadrupolar deutério a 25 °C.

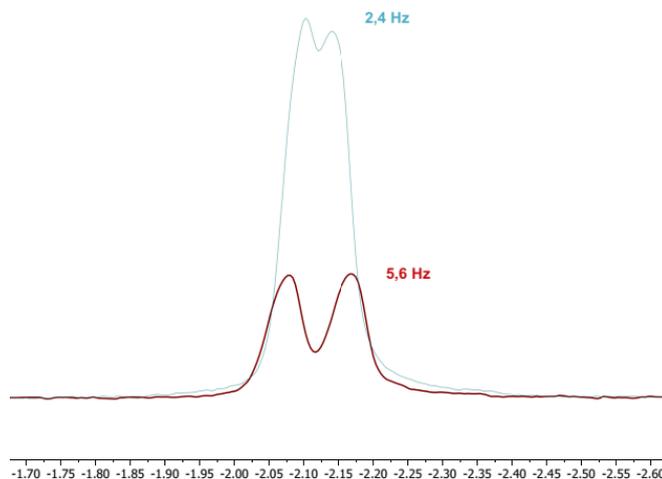


Fonte: O autor (2024)

5.9.2 Efeito da concentração de $\text{DMSO-}d_6$ no grau de alinhamento

Pedersen e colaboradores (PEDERSEN; ZHANG; GOTFREDSEN, C., 2021) observaram que a variação da concentração de $\text{DMSO-}d_6$ na mistura $\text{D}_2\text{O}:\text{DMSO-}d_6$ na solução do GO causava alteração na formação da fase nemática. Quanto maior a concentração de $\text{DMSO-}d_6$ na solução menor era o grau de ordenação no sistema, evidenciado através do maior fator Q obtido para a molécula teste de mentol em menores proporções de $\text{DMSO-}d_6$. Portanto, preparou-se uma solução aquosa na concentração de 8 mg/mL de GO, e adicionou-se 50 μL de $\text{DMSO-}d_6$ e 20 mg de sacarose e foi adquirido o espectro de RMN de ^2H , chamado aqui de condição A, o valor do acoplamento quadrupolar observado foi de 5,6 Hz (Figura 21), espectro de coloração vermelha. A seguir, adicionamos ao mesmo tubo de RMN mais 100 μL de $\text{DMSO-}d_6$, chamamos esta solução de Condição B, e adquirimos o espectro de RMN de ^2H . Este espectro mostrou uma diminuição da constante de acoplamento quadrupolar, passando do valor inicial de 5,6 Hz para 2,4 Hz, de acordo com o observado por Pedersen.

Figura 21- Espectros de RMN de ^2H da solução GO em D_2O e $50 \mu\text{L}$ de $\text{DMSO-}d_6$ na presença de sacarose (vermelho), e após a adição de $100 \mu\text{L}$ de $\text{DMSO-}d_6$ (cor azul)



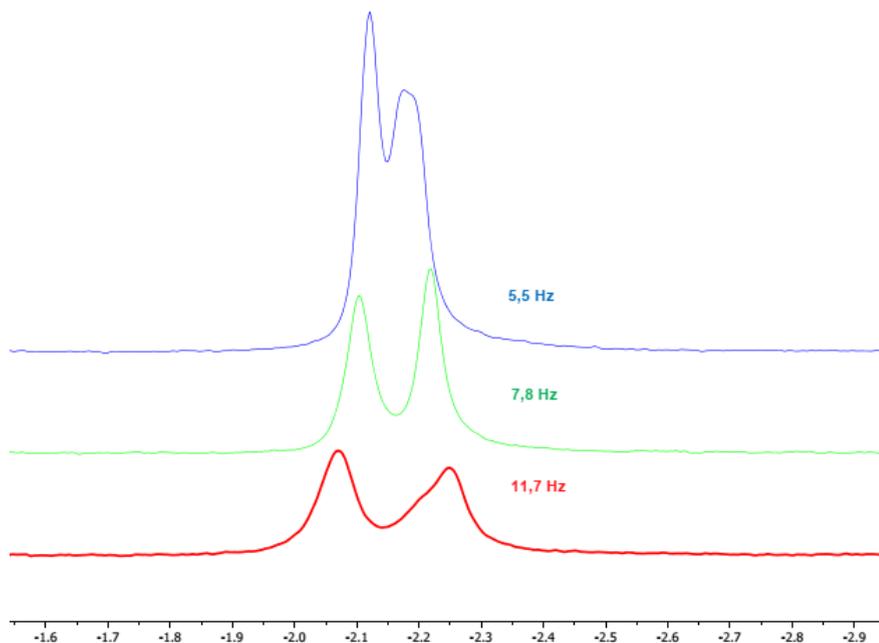
Fonte: O autor (2024)

5.9.3 Avaliação do Tempo de Sonicação na Formação da Fase Nemática

Foi realizado um ensaio para avaliar a influência no tempo de sonicação na formação da fase nemática, visto que este parâmetro interfere tanto no processo esfoliativo como nos tamanhos das partículas (LIN *et al.*, 2015).

Inicialmente colocou-se o sistema para sonicar por 15 minutos, a seguir coletou-se a primeira alíquota de $100 \mu\text{L}$ da solução estoque e completou-se com D_2O até $500 \mu\text{L}$ e mais $50 \mu\text{L}$ de $\text{DMSO-}d_6$. Na sequência colocou-se para prosseguir a sonicação por mais 15 minutos e posterior remoção de uma segunda alíquota de $100 \mu\text{L}$. Repetiu-se este procedimento a cada 15 minutos até completar 4 ciclos e 4 alíquotas para análise de acoplamento quadrupolar de ^2H , como pode ser visto na Figura 22.

Figura 22 - Espectros de RMN de ^2H da amostra GO em D_2O e $50 \mu\text{L}$ de $\text{DMSO-}d_6$ após 15 minutos (vermelho), 45 minutos (verde) e 60 minutos (azul) de sonicação.



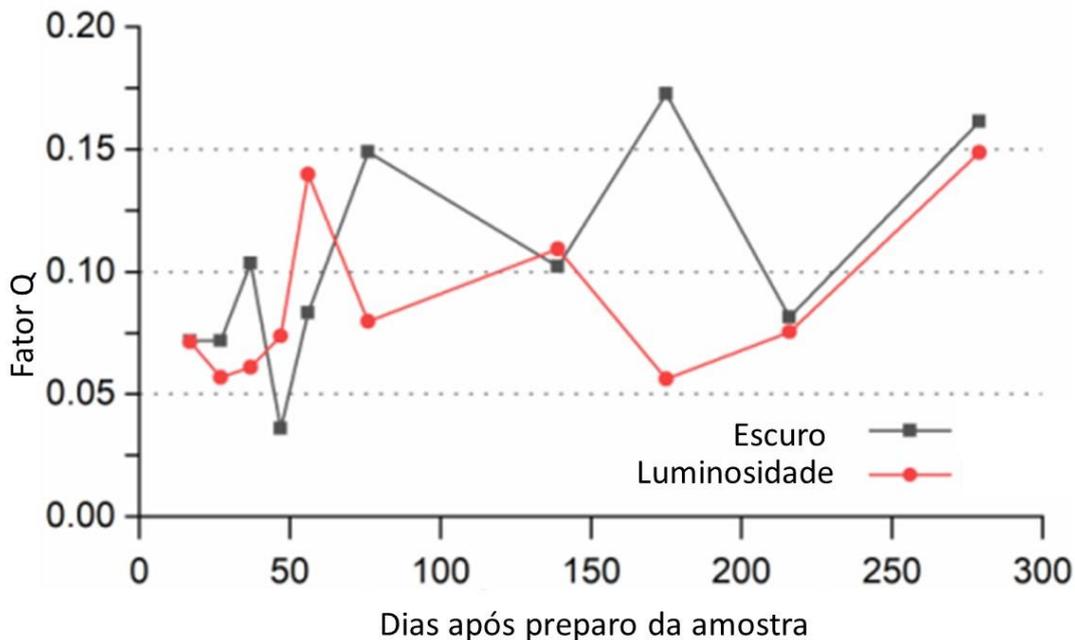
Fonte: O autor (2024)

Foi possível observar que à medida que o tempo de sonicação aumenta o valor da constante de acoplamento quadrupolar diminui. Isso pode ser explicado pela diminuição do tamanho das partículas (ZONG *et al.*, 2016), e conseqüentemente diminuição da formação da fase nemática.

5.9.4 Avaliação da Estabilidade dos Compostos Sintetizados

Estudos realizados pelo grupo de Pedersen, publicado em 2021, mostraram que a dispersão do GO apresenta boa estabilidade. Ele estudou dois parâmetros que podem levar a solução de GO perder sua eficiência como meio de alinhamento, são eles: o tempo de armazenamento e a exposição à luminosidade. Estes dois parâmetros foram avaliados com o GO produzido neste trabalho. Foi observado que a solução estoque de GO permaneceu estável mesmo após um período de 300 dias (PEDERSEN; ZHANG; GOTFREDSEN, C., 2021), como pode ser evidenciado pela avaliação da Figura 23.

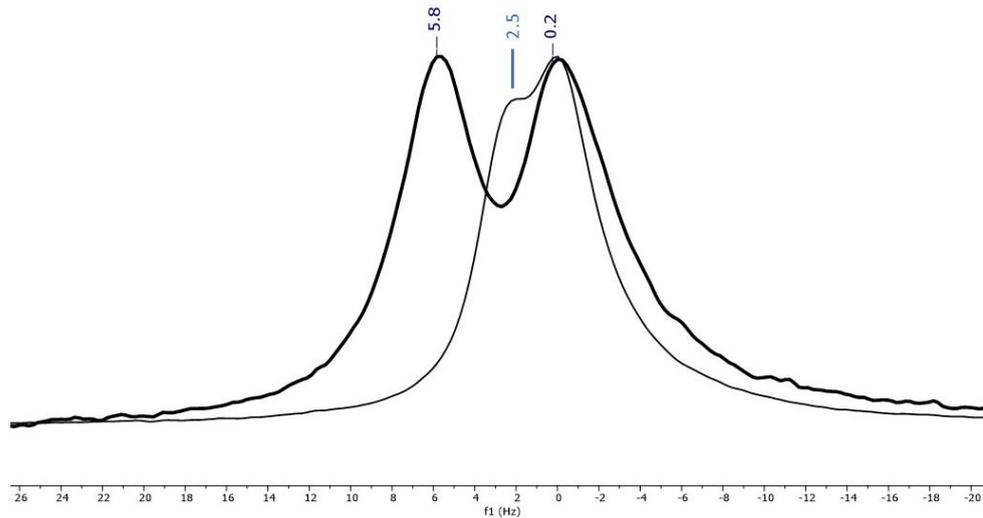
Figura 23 - Estudo da estabilidade da solução estoque de GO onde está sendo avaliado o tempo e a exposição à luminosidade.



Fonte: Pedersen (2021)

Observou-se que fazendo a avaliação da variação do fator de qualidade (Fator Q) e repetindo os experimentos com a mesma amostra em duas condições distintas, exposta a luz e outra mantida armazenada em escuro, realizou uma sequência de aquisições com variações temporal, e num total de 10 avaliações, como mostrado na Figura 13, o composto que formou uma dispersão estável por 14 meses, onde ficou sempre envolto em folha de alumínio, e o valor de desdobramento quadrupolar do ^2H sofreu mudança significativa, partindo inicialmente de um valor próximo de 5,5 Hz, como pode ser visto na Figura 24, para um valor de 2,3 Hz. Este indicativo significa que o meio não necessariamente precisa ser descartado, mas poderia ser redisperso com sonicação e posterior avaliação do desdobramento quadrupolar do deutério.

Figura 24 - Espectro de RMN de ^2H do GO obtido após 14 meses de tempo de repouso com o tubo protegido por papel alumínio. O acoplamento quadrupolar de ^2H foi de 5,6 Hz e diminuiu para 2,3 Hz.

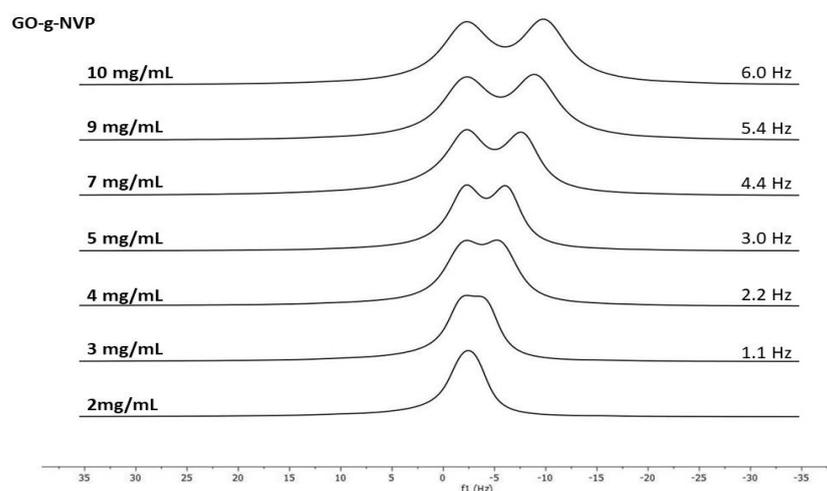


Fonte: O autor (2024)

5.9.5 Efeito da Concentração do GO-g-NVP

A Figura 25 mostra os espectros de RMN de ^2H do compósito GO-g-NVP em diferentes concentrações, de 2 a 10 mg/mL em $\text{DMSO-}d_6$. Na concentração de 2 mg/mL observa-se apenas um sinal, significa que a fase nemática ainda não foi formada e a solução é isotrópica. A 3 mg/mL o sinal começou a se desdobrar devido ao acoplamento quadrupolar do deutério. Aumentando a concentração, o desdobramento aumenta de 1,1 para 6,0 Hz.

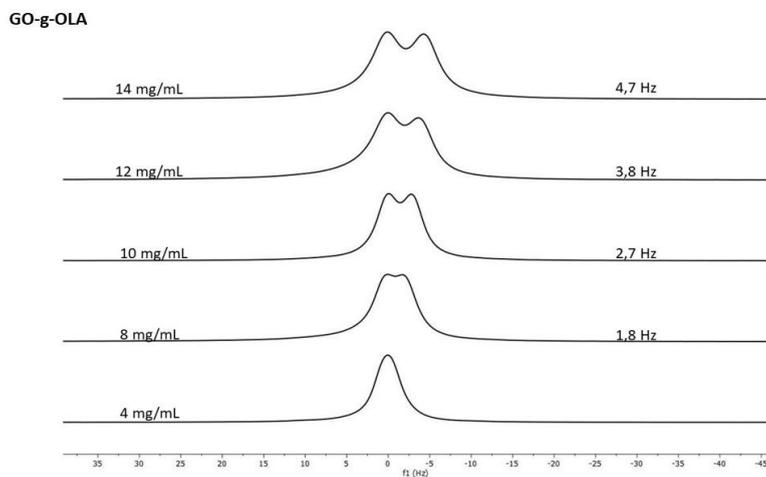
Figura 25 - Espectros de RMN de ^2H do GO-g-NVP em $\text{DMSO-}d_6$ a diferentes concentrações e o respectivo acoplamento quadrupolar do deutério a 25 °C.



Fonte: O Autor (2024)

A Figura 26 mostra os espectros de RMN de ^2H do GO-g-OLA em $\text{DMSO-}d_6$ em diferentes concentrações, variando de 4 a 14 mg/mL, e o respectivo desdobramento do acoplamento quadrupolar deutério, respectivamente.

Figura 26 - Espectros de RMN de ^2H de GO-g-OLA em $\text{DMSO-}d_6$ em diferentes concentrações e os respectivos acoplamentos quadrupolares de deutério a 25 °C.



Fonte; O Autor (2024)

Comparando-se a solução de GO-g-NVP 10 mg/mL com a solução de GO-g-OLA, na mesma concentração, observa-se que a primeira apresenta maior desdobramento (6,0 Hz). Portanto, o GO-g-NVP parece ser mais eficiente para formar a fase nemática.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram sintetizados o óxido de grafeno e dois derivados de GO enxertados com *N*-vinilpirrolidona e ácido oleico. Estes compostos foram caracterizados por: espectroscopia de IR, onde foi verificada a presença dos grupos funcionais dos compostos sintetizados; espectroscopia de Raman, que mostrou a existência até duas camadas, observação corroborada pelo Microscópio de Força Atômica; as Análises Termogravimétricas mostraram que os grupos enxertados estavam ligados covalentemente as folhas do GO; por fim a Microscopia Eletrônica de Transmissão e Microscopia Eletrônica de Varredura informaram sobre a morfologia do empilhamento em lâminas. Pelas caracterizações foi possível observar que o material oxidado estava compatível com a ISO/TS 80004-13:2017(en), que o caracteriza o GO e não como Óxido de Grafite.

A metodologia modificada de Hummers mostrou-se eficiente, com o controle da temperatura na etapa de adição do KMnO_4 visto que mantendo a temperatura do sistema abaixo dos 10 graus célcus no momento da adição do agente oxidante fez com que os riscos de superaquecimento e desprendimentos de fumos não ocorra, bem como, os produtos oxidados apresentaram propriedades de promover alinhamento em campo magnético para as aplicações em RMN. As reações de enxertia foram realizadas com iniciador radicalar AIBN e todas elas foram bem sucedidas

Os materiais sintetizados apresentaram desdobramento do sinal de RMN de ^2H sendo promissores meios de alinhamento para obtenção de medidas anisotrópica de RMN.

Mediante dos resultados promissores de alinhamento, outros testes essenciais para determinar os parâmetros essenciais de trabalho foram realizados como: concentração de material adequada, os efeitos da dispersão ou refragmentação devido ao efeito de ultrassom e o parâmetro de estabilidade temporal do material.

REFERÊNCIAS

BAGHERI, M.; MAHMOODZADEH, A. Polycaprolactone/Graphene Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Mechanical Properties of Electrospun Nanofibers. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, . v. 30, n. 5, p. 1566–1577, 2020. <<https://doi.org/10.1007/s10904-019-01340-8>>.

BRODIE, B. C. Researches on the atomic weight of graphite. **Q. J. Chem. Soc.**, v. 12, p. 261–268, 1860.

BUEVICH, A. V *et al.* Structure determination and conformation analysis of symmetrical dimers. **Magnetic resonance in chemistry : MRC**, . v. 43, n. 3, p. 187–199, 2005 <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15625726>>. Acesso em: 13 dez. 2012.

CANALES, A.; JIMÉNEZ-BARBERO, J.; MARTÍN-PASTOR, M. Review: Use of residual dipolar couplings to determine the structure of carbohydrates. **Magnetic resonance in chemistry : MRC**, 2012. v. 50 Suppl 1, 2012.

CARLIN, N. *et al.* Birrefringência em placas de onda e atividade óptica de uma solução de açúcar. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, . v. 27, n. 3, p. 349–355, 2005.

CARVALHO, D. S. *et al.* An Acrylonitrile-Based Copolymer Gel as an NMR Alignment Medium for Extraction of Residual Dipolar Couplings of Small Molecules in Aqueous Solution. **ChemPlusChem**, . v. 88, n. 2, p. 1–6, 2023.

DIMIEV, A. *et al.* Pristine graphite oxide. **Journal of the American Chemical Society**, . v. 134, n. 5, p. 2815–2822, 2012.

DIMIEV, A. M.; EIGLER, S. **Graphene Oxide Fundamentals and Applications**. [S.I.]: Wiley, 2017.

FANG, W. Z. *et al.* A Review on Graphene Oxide Two-dimensional Macromolecules: from Single Molecules to Macro-assembly. **Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)**, 2020.

FARIA, P. C. De; MARTIN, A. A.; ALVES, N. P. Caracterização no Infravermelho (IV) e Eletrônica de superfície (MEV) de membranas assimétricas à base de Poli (acrilonitrila-co-acetato de vinila). **Revista Materia**, . v. 22, n. 1. 2017.

FARIVAR, F. *et al.* Unlocking thermogravimetric analysis (TGA) in the fight against “Fake graphene” materials. **Carbon**, . v. 179, p. 505–513, 2021.
<<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.04.064>>.

FERREIRA, F. V. *et al.* Functionalized graphene oxide as reinforcement in epoxy based nanocomposites. **Surfaces and Interfaces**, . v. 10, n. December 2017, p. 100–109, 2018. <<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2017.12.004>>.

FERREIRA OLIVEIRA, A. E. *et al.* Synthesis, studies and structural characterization of thermal and hydrazine reduction of graphene oxide by raman spectroscopy and infrared spectroscopy. **Revista Virtual de Química**, v. 11, n. 3, p. 866–877, 2019.

FRANÇA, J. A. A. *et al.* Complete NMR assignment and conformational analysis of 17- α -ethinylestradiol by using RDCs obtained in grafted graphene oxide. **Magnetic Resonance in Chemistry**, . v. 55, n. 4, p. 297–303, 2017.

GAYATHRI, C.; TSAREVSKY, N. V.; GIL, R. R. Residual dipolar couplings (RDCs) analysis of small molecules made easy: fast and tuneable alignment by reversible compression/relaxation of reusable PMMA Gels. **Chemistry European Journal**, mar. . v. 16, n. 12, p. 3622–3266, 2010.

GIL, R. R. *et al.* Stretched poly(methyl methacrylate) gel aligns small organic molecules in chloroform. stereochemical analysis and diastereotopic proton NMR assignment in ludartin using residual dipolar couplings and 3J coupling constant

analysis. **The Journal of Organic Chemistry**, . v. 73, n. 3, p. 840–848, 2008.

HALLWASS, F. *et al.* Residual chemical shift anisotropy (RCSA): a tool for the analysis of the configuration of small molecules. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, . v. 50, n. 40, p. 9487–9490, 2011.
<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21915963>>.

HALLWASS, Fernando *et al.* Measurement of residual chemical shift anisotropies in compressed polymethylmethacrylate gels. Automatic compensation of gel isotropic shift contribution. **Magnetic Resonance in Chemistry**, . v. 56, n. 5, p. 321–328, 2018.

HASSAN, H. M. A. *et al.* Microwave synthesis of graphene sheets supporting metal nanocrystals in aqueous and organic media. **Journal of Materials Chemistry**, . v. 19, n. 23, p. 3832–3837, 2009.

HELLEMANN, E. *et al.* Mechanical Behavior of Polymer Gels for RDCs and RCSAs Collection: NMR Imaging Study of Buckling Phenomena. **Chemistry - A European Journal**, . v. 22, n. 46, p. 16632–16635, 2016.

HOFMANN, U.; HOLST, R. Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)**, . v. 72, n. 4, p. 754–771, 1939.

HROBÁRIK, P. *et al.* Density functional calculations of NMR shielding tensors for paramagnetic systems with arbitrary spin multiplicity: Validation on 3d metallocenes. **Journal of Chemical Physics**, . v. 126, n. 2. 2007.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, . v. 80, n. 6, p. 1339, 1958.

JASINSKI, J. P. *et al.* Redetermination of dihydroartemisinin at 103 (2) K. **Acta**

Crystallographica Section E: Structure Reports Online, . v. 64, n. 1, p. 89–90, 2008.

KAN, L.; XU, Z.; GAO, C. General avenue to individually dispersed graphene oxide-based two-dimensional molecular brushes by free radical polymerization.

Macromolecules, . v. 44, n. 3, p. 444–452, 2011.

KIM, J. E. *et al.* Graphene oxide liquid crystals. **Angewandte Chemie - International Edition**, . v. 50, n. 13, p. 3043–3047, 2011.

KONIOS, D. *et al.* Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, . v. 430, p. 108–112, 2014<<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.05.033>>.

KUCHEL, P. W. *et al.* Apparatus for rapid adjustment of the degree of alignment of NMR samples in aqueous media: verification with residual quadrupolar splittings in ²³Na and ¹³³Cs spectra. **Journal of Magnetic Resonance**, . v. 180, n. 2, p. 256–265, 2006.<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16556508>>

KUCHEL, Philip W. *et al.* Apparatus for rapid adjustment of the degree of alignment of NMR samples in aqueous media: Verification with residual quadrupolar splittings in ²³Na and ¹³³Cs spectra. **Journal of Magnetic Resonance**, . v. 180, n. 2, p. 256–265, 2006

KUMMERLÖWE, G.; LUY, B. Residual dipolar couplings as a tool in determining the structure of organic molecules. **Trends in Analytical Chemistry**, abr. 2009. v. 28, n. 4, p. 483–493, 2009.
<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993609000065>>..

LEI, X. *et al.* Graphene oxide liquid crystals as a versatile and tunable alignment medium for the measurement of residual dipolar couplings in organic solvents. **Journal of the American Chemical Society**, . v. 136, n. 32, p. 11280–11283, 2014.

- LERF, A. *et al.* ^{13}C and ^1H MAS NMR studies of graphite oxide and its chemically modified derivatives. **Solid State Ionics**, 1997. v. 101–103, n. PART 2, p. 857–862.
- LESOT, P. *et al.* Deuterium Residual Quadrupolar Couplings: Crossing the Current Frontiers in the Relative Configuration Analysis of Natural Products. **Journal of Natural Products**, . v. 83, n. 10, p. 3141–3148, 2020.
- LIN, F. *et al.* Graphene oxide liquid crystals: synthesis, phase transition, rheological property, and applications in optoelectronics and display. **Nanoscale Research Letters**, . v. 10, n. 1, p. 1–16, 2015. <<http://dx.doi.org/10.1186/s11671-015-1139-1>>.
- LIU, P. H.; DING, S. Application of Liquid Crystalline NMR Solvents to a Mixture of Ketones. **Journal of the Chinese Chemical Society**, . v. 52, n. 1, p. 1–4, 2005.
- LIU, Z. *et al.* PEGylated nanographene oxide for delivery of water-insoluble cancer drugs. **Journal of the American Chemical Society**, . v. 130, n. 33, p. 10876–10877, 2008.
- LUO, X. -D *et al.* The chemistry of drugs part IV, Configurations of antimalarials derived from qinghaosu: Dihydroqingyhaosu, artemether, and artesunic acid. **Helvetica Chimica Acta**, . v. 67, n. 6, p. 1515–1522, 1984.
- MARTIN-PASTOR, M.; BUSH, C. A. Refined structure of a flexible heptasaccharide using ^1H - ^{13}C and ^1H - ^1H NMR residual dipolar couplings in concert with NOE and long range scalar coupling constants. **Journal of Biomolecular NMR**, . v. 19, n. 2, p. 125–139, 2001. <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11256809>>.
- MEDDOUR, A. *et al.* Observation of Enantiomers, Chiral by Virtue of Isotopic Substitution, through Deuterium NMR in a Polypeptide Liquid Crystal. **Journal of the American Chemical Society**, . v. 116, n. 21, p. 9652–9656, 1994.

MEYER, N. C. *et al.* Polyacetylenes as enantiodifferentiating alignment media. **Angewandte Chemie - International Edition**, . v. 51, n. 33, p. 8334–8338, 2012.

MILLETT, F. S.; DAILEY, B. P. NMR determination of some deuterium quadrupole coupling constants in nematic solutions. **The Journal of Chemical Physics**, . v. 56, n. 7, p. 3249–3256, 1972.

NAKAJIMA, T.; MABUCHI, A.; HAGIWARA, R. A new structure model of graphite oxide. **Carbon**, . v. 26, n. 3, p. 357–361, 1988.

NAKAJIMA, Tsuyoshi; MATSUO, Y. Formation process and structure of graphite oxide. **Carbon**, . v. 32, n. 3, p. 469–475, 1994.

PAN, S.; AKSAY, I. A. Factors controlling the size of graphene oxide sheets produced via the graphite oxide route. **ACS Nano**, . v. 5, n. 5, p. 4073–4083, 2011.

PAVOSKI, G. Estudo da obtenção de grafeno a partir de grafite e o seu uso em nanocompósitos poliolefinicos. **Tese de doutorado - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, . p. 128, 2014. <<http://hdl.handle.net/10183/109684>>.

PEDERSEN, K. D.; ZHANG, J.; GOTFREDSEN, C. Practical considerations for working with Graphene Oxide as alignment media for RDC measurements. **Magnetic Resonance in Chemistry**, . v. 59, n. 2, p. 1–8, 2021.

RUESS, G. Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd). **Monatshefte für Chemie**, . v. 76, p. 381–417, 1946.

SCHOLZ, W.; BOEHM, H. P. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids. **Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie**, . v. 236, n. 369, p. 327–340, 1969.

SOUSA, C. M. De M. Síntese e Aplicação de Fases Cromômicas Usadas na Elucidação estrutural de Pequenas Moléculas Orgânicas em RMN. **Tese de doutorado - Universidade Federal de Pernambuco**, v. 620.19, n. CDD (22. ed.), 2009.

STANKOVICH, S. *et al.* Graphene-based composite materials. **Nature**, . v. 442, n. 7100, p. 282–286, 2006.

STAUDENMAIER, L. Method for the preparation of the graphite acid. **European Journal of Inorganic Chemistry**, . v. 31, n. 2, p. 1481–1487, 1898.

SZABÓ, T. *et al.* Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. **Chemistry of Materials**, . v. 18, n. 11, p. 2740–2749, 2006.

THIELE, C. M. Simultaneous assignment of all diastereotopic protons in strychnine using RDCs: PELG as alignment medium for organic molecules. **The Journal of Organic Chemistry**, . v. 69, n. 22, p. 7403–7413, 2004.

<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15497963>>.

THIELE, C. M. M. Residual Dipolar Couplings (RDCs) in Organic Structure Determination. **European Journal of Organic Chemistry**, . v. 2008, n. 34, p. 5673–5685, 2008. <<http://doi.wiley.com/10.1002/ejoc.200800686>>.

THIELE, H. Viskosität und Gelbildung der Graphitsäure. **Kolloid-Zeitschrift**, . v. 111, n. 1, p. 15–19, 1948

TRIGO-MOURIÇO, P. *et al.* Probing Spatial Distribution of Alignment by Deuterium NMR Imaging. **Chemistry a European Journal**, . v. 2, n. 19, p. 7013–7019, 2013.

TROCHE-PESQUEIRA, E.; CID, M. M.; NAVARRO-VÁZQUEZ, Armando. Disodium cromoglycate: Exploiting its properties as a NMR weak-aligning medium for small organic molecules. **Organic and Biomolecular Chemistry**, v. 12, n. 12, p. 1957–

1965, 2014.

VIANA, M. M. *et al.* Facile graphene oxide preparation by microwave-assisted acid method. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, . v. 26, n. 5, p. 978–984, 2015.

WANG, H. *et al.* Vibrational properties of graphene and graphene layers. **Journal of Raman Spectroscopy**, . v. 40, n. 12, p. 1791–1796, 2009.

XU, Z.; GAO, C. Aqueous liquid crystals of graphene oxide. **ACS Nano**, . v. 5, n. 4, p. 2908–2915, 2011.

ZONG, W. *et al.* An 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, n. 11, p. 3690–3693, 2016.

