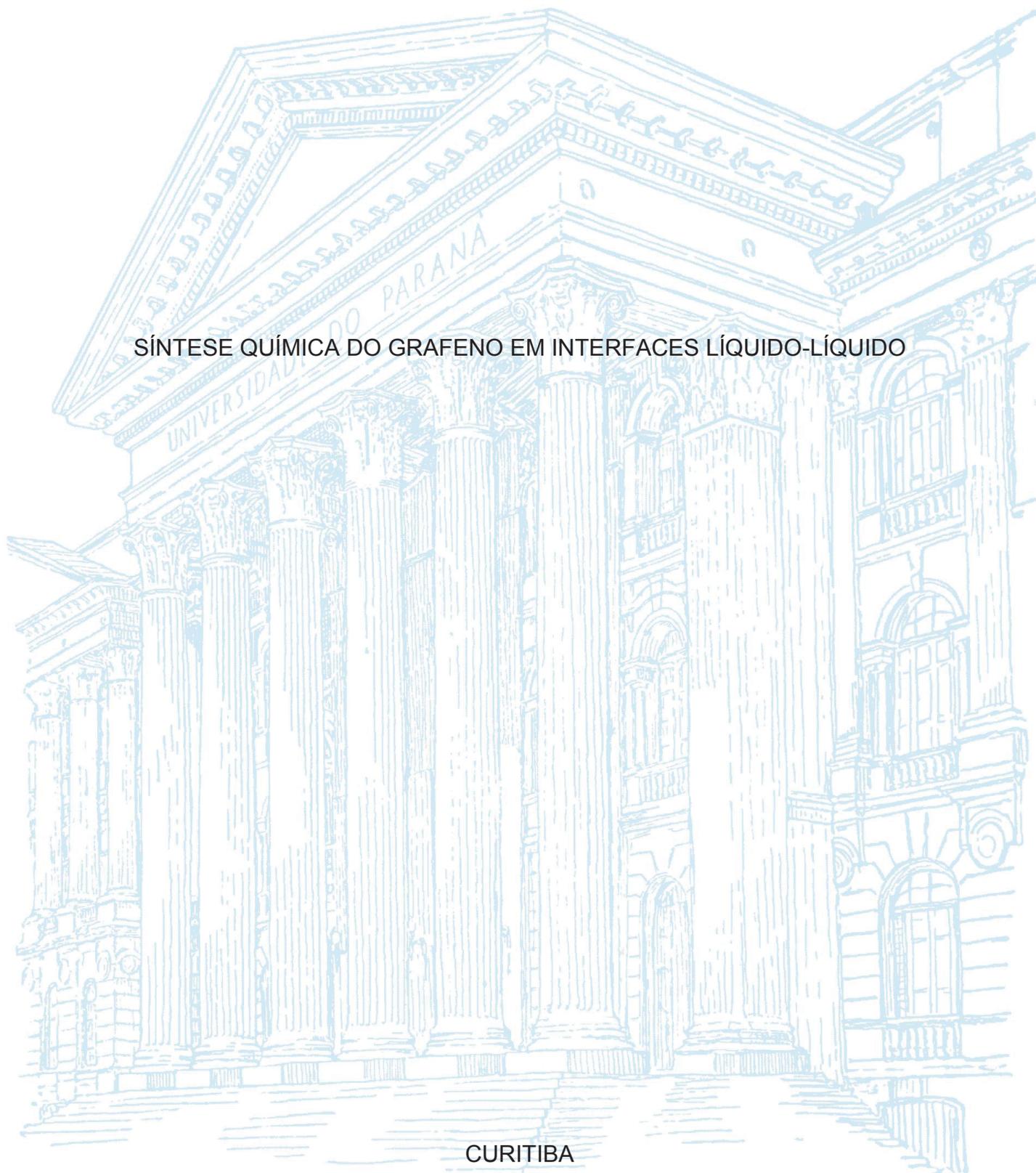


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LAÍS CRISTINE LOPES

SÍNTESE QUÍMICA DO GRAFENO EM INTERFACES LÍQUIDO-LÍQUIDO



CURITIBA

2018

LAÍS CRISTINE LOPES

SÍNTESE QUÍMICA DO GRAFENO EM INTERFACES LÍQUIDO-LÍQUIDO

Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Química, Área de Concentração: Química Inorgânica, Curso de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Aldo J.G. Zarbin

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas,
UFPR Biblioteca de Ciência e Tecnologia

L864S Lopes, Laís Cristine

Síntese química do grafeno em interfaces líquido-líquido [recurso eletrônico] / Laís Cristine Lopes – Curitiba, 2018.

Tese (doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Química,
Departamento de Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade
Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Aldo J.G. Zarbin

1. Grafeno. 2. Química. I. Universidade Federal do Paraná. II. Zarbin,
Cris Aldo J.G.. III. Título.

CDD 541.3724

Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563

TERMO DE APROVAÇÃO

**SÍNTESE QUÍMICA DO GRAFENO EM INTERFACES LÍQUIDO-
LÍQUIDO**

por

LAÍS CRISTINE LOPES

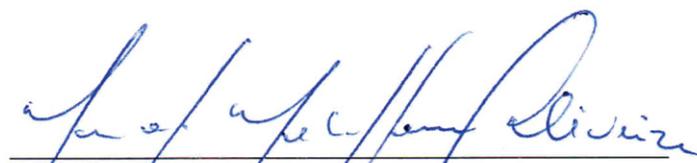
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



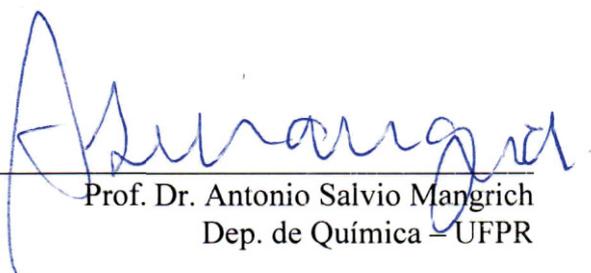
Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin
Orientador
Dep. de Química – UFPR



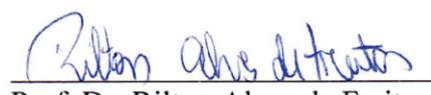
Prof.ª Dr.ª Lucia Helena Mascaro Sales
Dep. de Química – UFSCar



Prof.ª Dr.ª Marcela Mohallem de Oliveira
Dep. Acadêmico de Química e Biologia – UTFPR



Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Rilton Alves de Freitas
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 28 de março de 2018.

*Dedico aos meus pais, Artur e Rose, e
ao Leandro pelo apoio incondicional, amor e
compreensão ao longo desses anos.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin pela orientação, amizade e pelos conselhos que enriqueceram tanto a minha vida pessoal como profissional. Obrigada por me receber na família GQM!

Aos membros da banca Prof^a. Dr^a. Lúcia H. M. Sales, Prof^a. Dr^a. Marcela M. Oliveira, Prof. Dr. Antonio S. Mangrich e Prof. Dr. Rilton A. de Freitas por aceitarem o convite para participação da minha banca de defesa de tese.

À Prof^a. Dr^a. Marcela Mohallem Oliveira, ao Prof. Dr. Alfredo R. M. de Oliveira, ao Prof. Dr. Antonio S. Mangrich pela contribuição no exame de qualificação. Especialmente ao professor Alfredo, pelas contribuições além da qualificação!

À minha família, por terem me dado asas para voar, pelo amor, carinho, e principalmente por entenderem minha ausência ao longo desses anos e mesmo assim me apoiarem a cada passo dado ao longo dessa jornada!

Ao meu grande amor, Leandro, por me ajudar a manter o equilíbrio, principalmente nos momentos de incerteza e insegurança, com toda a sua paciência, calma, amor e carinho. Obrigada por ser meu porto seguro!

Aos amigos do GQM e (ex-GQMs) Victor Hugo, Carol, Fábio, Mascote, Foz, Dani, Sami, Jé, Nipo, João, Jonathan e Ariane pelas discussões científicas, pelos vários cafés e também pelos momentos de festa e descontração. Vocês moram no meu coração! Em especial ao Victor Hugo, pela amizade e por ter me ensinado a dar os primeiros passos quando cheguei ao GQM.

Às Marrecas (Elisa, Sami e Jé) que honra compartilhar minha vida com vocês. Elisa, eu estar aqui onde estou hoje, foi por incentivo seu! Obrigada pelo apoio e pelas palavras que me confortam e me entusiasmam diariamente. Sami, que alegria encontrar uma pessoa com o coração tão bondoso e sincero, obrigada pela amizade e por me fazer acreditar que a eletroquímica é possível pra mim também! Jé, minha comadre, obrigada por me permitir fazer parte da sua vida e você fazer parte da minha, sempre prestativa e cuidadosa independente da distância. Que bom que nos encontramos!

Aos amigos de dentro e fora do departamento, pelos momentos agradáveis que passamos juntos, pelas palavras que confortaram e também pelas risadas e besteiras compartilhadas: Aline, Agne, Maria, Camila, Vivian, Jorge, Gisele, Maíza, Lisi, Ricardo, Thiago, Marina, George, Francis, Cida, Ângelo, todo o pessoal do LEQUIPE, GCC e DINE. Em especial a Aline, que desde que nos vimos pela primeira vez passou a fazer parte da minha vida de uma maneira muito especial.

À Marcela e à Sofia, obrigada pela amizade, cuidado e carinho que vocês duas tem comigo. É uma satisfação imensa vocês fazerem parte da minha vida. Não tenho palavras para expressar a minha gratidão em poder chamar a Sofia de amiga, compartilhar essa amizade tão genuína é realmente um presente pra mim. Obrigada a você, Ma, e ao Aldo, por terem permitido nossa aproximação.

Ao grupo de Semioquímicos-UFPR pela ajuda com as medidas no GC-MS.

À Prof^a. Dr^a. Elisa S. Orth pela ajuda na interpretação dos dados de GC-MS.

À Prof^a. Dr^a. Camilla K. B. Q. M. de Oliveira pela amizade e pelo auxílio na operação do microscópio de força atômica.

À Prof^a. Dr^a. Marcela Mohallem Oliveira pela colaboração nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

À Prof^a. Dr^a. Maria Luiza Rocco e Amanda Garcez pela colaboração com as análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.

Ao CME-UFPR por disponibilizar o microscópio eletrônico de transmissão e o espectrômetro Raman.

Ao Departamento de Química da UFPR, professores e funcionários, por toda contribuição na minha formação profissional.

À CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado.

A todos, que de alguma forma contribuíram para que esse trabalho pudesse ser realizado!

RESUMO

Este trabalho consiste na síntese química do grafeno a partir do benzeno em interfaces formadas entre dois líquidos imiscíveis (interfaces líquido/líquido, L/L), através de duas rotas distintas: i) usando benzeno tanto como reagente como o formador da fase orgânica e ii) usando benzeno como reagente dissolvido em *n*-hexano. A reação realizada à temperatura ambiente com FeCl₃ sólido e anidro, adicionado em pequenas e sucessivas porções ao sistema, gerou um material sólido de coloração acinzentada, auto-organizado na interface L/L, facilmente removível na forma de filmes finos sobre substratos adequados. A partir do vasto conjunto de técnicas empregadas foi possível identificar a composição das amostras, majoritariamente formadas por grafeno do tipo bicamada (apresentando alta qualidade estrutural), por espécies de óxido de ferro (identificadas como hematita e magnetita), e por carbono amorfo. Foi proposto um mecanismo de formação do grafeno onde a primeira etapa se dá a partir de uma substituição eletrofílica aromática, levando à formação de bifenilo, que através de reações sucessivas origina estruturas condensadas, que crescem até originarem o grafeno. Foi observado ainda que a água desempenha papel fundamental no sistema, abstraindo o hidrogênio e, conseqüentemente, acarretando na liberação de Fe²⁺ o que demonstrou um grande avanço frente às propostas de desidrogenação descritas na literatura. O tamanho médio de folhas de grafeno varia de acordo com o tempo reacional, chegando até a 3,5 μm², o que corresponde às maiores folhas de grafeno sintetizado quimicamente já descritas. A presença das espécies de óxido de ferro, o que caracteriza um nanocompósito, permitiu algumas aplicações específicas do material obtido, como supercapacitor (apresentando capacitância específica de até 115,7 F g⁻¹) e como material para a eletrodeposição de azul da Prússia (usando as espécies de ferro como reagentes e fonte de Fe³⁺), produzindo nanocompósitos inéditos entre grafeno e azul da Prússia, que foram testados como materiais catódicos em baterias de íons K⁺ com capacidade de 11,7 mA h g⁻¹. Finalmente, a rota foi adaptada para a obtenção de grafeno a partir de diferentes moléculas, como a piridina, que permitiu a inserção de átomos de nitrogênio na estrutura do grafeno, levando à formação de um grafeno N-dopado, e o resultado inesperado da produção de grafeno a partir de *n*-hexano, que ocorreu devido à ciclização da espécie alifática pelo FeCl₃ e posterior condensação dos anéis, formando amostras de grafeno com alta qualidade estrutural.

Palavras chave: grafeno, síntese química de grafeno, filmes interfaciais, supercapacitores, azul da Prússia, nanotecnologia.

ABSTRACT

This work consists of the chemical synthesis of graphene from benzene at interfaces formed between two immiscible liquids (liquid/liquid interfaces, L/L), through two distinct routes: i) using benzene as both reactant and as organic phase; ii) using benzene as reagent dissolved in *n*-hexane. The reaction is performed at room temperature with the addition of anhydrous FeCl_{3(s)} in small successive portions to the system, generating a gray-colored solid material self-organized at the L/L interface, easily removable in the form of thin films on suitable substrates. From the set of techniques employed, it was possible to identify the composition of the samples, mostly formed by bilayer graphene (presenting high structural quality), iron oxide species (identified as hematite and magnetite), and amorphous carbon. The mechanism of the formation of graphene is proposed where the first step occurs from an electrophilic aromatic substitution, leading to the formation of biphenyl, which through successive reactions gives rise to condensed structures, which grow to form graphene. It was also observed that water plays a fundamental role in the system, abstracting the hydrogen and, consequently, resulting in the release of Fe²⁺, which demonstrated a great advance in relation to the dehydrogenation proposals described in the literature. The average size of graphene sheets varied according to the reaction time, reaching up to 3.5 μm², corresponding to the largest chemically synthesized graphene sheets already described. The presence of the iron oxide species, which characterizes a nanocomposite, allowed some specific applications of the obtained material, such as supercapacitor (presenting specific capacitance up to 115.7 F g⁻¹) and as a material for Prussian blue electrodeposition (using iron species as reactants and Fe³⁺ source), producing unpublished nanocomposites between graphene and Prussian blue, which were tested as cathode materials K-ion batteries with capacity of 11,7 mA h g⁻¹. Finally, the route was adapted to obtain graphene from different molecules, such as pyridine, which allowed the insertion of nitrogen atoms in the structure of the graphene, leading to the formation of a N-doped graphene. The unexpected production of graphene from *n*-hexane, occurred due to a cyclization of the aliphatic species by FeCl₃ and subsequent condensation of the rings, forming graphene samples with high structural quality.

Keywords: graphene, chemical synthesis of graphene, interfacial films, supercapacitors, Prussian blue, nanotechnology.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ESTRUTURAS DAS DIFERENTES FORMAS DE CARBONO ELEMENTAR: A) DIAMANTE; B) GRAFITE; C) GRAFENO; D) FULERENO - C ₆₀ ; E) NANOTUBO DE CARBONO DE PAREDE SIMPLES.	1
FIGURA 2: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO FULERENO (0D), NANOTUBOS DE CARBONO (1D) E GRAFITE (3D) A PARTIR DO GRAFENO.	2
FIGURA 3: ESQUEMA REPRESENTATIVO DA ESTRUTURA DE BANDA DO GRAFENO.....	3
FIGURA 4: RELAÇÃO ENTRE QUALIDADE ESTRUTURAL E PREÇO NA PREPARAÇÃO DE GRAFENO A PARTIR DE DIFERENTES MÉTODOS.	5
FIGURA 5: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA OBTENÇÃO DO GRAFENO QUIMICAMENTE PRODUZIDO A PARTIR DA OXIDAÇÃO DO GRAFITE.....	6
FIGURA 6: ESQUEMA ILUSTRATIVO DE CRESCIMENTO DE GRAFENO EM SUPERFÍCIE METÁLICA PELO MÉTODO CVD.	7
FIGURA 7: ESQUEMA REPRESENTATIVO DA CONVERSÃO DE QUINONA PARA QUINONA π -EXTENDIDA.....	9
FIGURA 8: ESQUEMA REPRESENTATIVO DA CICLODESIDROGENAÇÃO INTRAMOLECULAR OXIDATIVA DO HEXAFENILBENZENO.....	10
FIGURA 9: ESQUEMA REPRESENTATIVO DA REMOÇÃO DE 108 ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO POR CICLODESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA PARA A OBTENÇÃO DO PRECURSOR HPA.....	11
FIGURA 10: REPRESENTAÇÃO COMPUTACIONAL DO PRECURSOR 1,3,5-TPB-G2(A ₄ B)(-H) ₄₈ QUE FOI EMPREGADO NA TENTATIVA DE OBTENÇÃO DO C ₄₇₄	11
FIGURA 11: ESQUEMA REPRESENTATIVO DA SÍNTESE SUCESSIVA DE UMA SÉRIE HOMÓLOGA DE CINCO FITAS DE POLIFENILENO PARA OBTENÇÃO DE NANOFITAS DE GRAFENO.....	12
FIGURA 12: ESCALA PARA AS DIFERENTES NANOESTRUTURAS DE CARBONO OBTIDAS A PARTIR DE PRECURSORES MOLECULARES ORGÂNICOS EM FUNÇÃO DA ESCALA DE TAMANHO.	13
FIGURA 13: PROPOSTA DE MECANISMO DE FORMAÇÃO DE GRAFENO A PARTIR DO PPP, PREVIAMENTE SINTETIZADO ATRAVÉS DO BENZENO.....	16
FIGURA 14: DISPOSITIVO SÓLIDO TRANSPARENTE E FLEXÍVEL A PARTIR DO NANOCOMPÓSITO ENTRE GRAFENO E POLIANILINA.	18

FIGURA 15: ESQUEMA REPRESENTATIVO DO APARATO UTILIZADO PARA SÍNTETIZAR O GRAFENO QUIMICAMENTE A PARTIR DO SISTEMA INTERFACIAL LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	24
FIGURA 16: FLUXOGRAMA COM AS PRINCIPAIS VARIÁVEIS ABORDADAS NA SÍNTESE QUÍMICA DO GRAFENO PELO MÉTODO INTERFACIAL.....	29
FIGURA 17: ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVOS DOS FILMES OBTIDOS EM DIFERENTES TEMPOS REACIONAIS: 6, 18, 40, 60, 80, 120 E 180 MINUTOS DO GRAFENO SINTETIZADO PELA ROTA (A) GR1 E (B) GR2. $\lambda = 632,8$ NM.....	32
FIGURA 18: DECONVOLUÇÃO LORENTZIANA DA BANDA 2D DAS AMOSTRAS (I) GR2-180 E (II) GR1-180. $\lambda = 632,8$ NM.....	33
FIGURA 19: IMAGEM DE MEV REPRESENTATIVA DA AMOSTRA DE GRAFENO SINTETIZADA QUIMICAMENTE (A) GR1-120 (MAG. 50 KX) E (B) GR2-6 (MAG. 14 KX).	34
FIGURA 20: IMAGENS DE MEV DO FILME DE GRAFENO GR2-180 DEPOSITADO SOB SUBSTRATO DE SiO_x/Si UTILIZANDO DETECTOR DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS (A) E DETECTOR DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (B); ESPECTROS DE EDS (C) E MAPEAMENTO ELEMENTAR DO CARBONO (D), FERRO (E) E OXIGÊNIO (F).	34
FIGURA 21: IMAGENS DE MEV DOS FILMES OBTIDOS PELA ROTA 1: A) GR1-6, B) GR1-18, C) GR1-40, D) GR1-60, E) GR1-80, F) GR1-120 E G) GR1-180.	36
FIGURA 22: IMAGENS DE MEV DOS FILMES OBTIDOS PELA ROTA 2: A) GR2-6, B) GR2-18, C) GR2-40, D) GR2-60, E) GR2-80, F) GR2-120 E G) GR2-180.	37
FIGURA 23: (A) ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVOS DA AMOSTRA GR1-180: ST-SEM TRATAMENTO, APÓS O TRATAMENTO COM NH_4OH , APÓS O TRATAMENTO COM NH_4OH E DCO, APÓS O TRATAMENTO COM HCl E APÓS O TRATAMENTO COM HF. $\lambda = 632,8$ NM. (B) DIFRATOMETRIA DE RAIOS X: SEM TRATAMENTO, APÓS O TRATAMENTO COM NH_4OH , APÓS O TRATAMENTO COM NH_4OH E DCO.	38
FIGURA 24: IMAGENS DE MEV REPRESENTATIVAS DA AMOSTRA GR1-180 (A) SEM TRATAMENTO, (B) APÓS O TRATAMENTO COM NH_4OH , (C) APÓS O TRATAMENTO COM NH_4OH E DCO, (D) APÓS O TRATAMENTO COM HCl E (E) APÓS O TRATAMENTO COM HF.	39
FIGURA 25: ESPECTROS DE XPS <i>SURVEY</i> DA AMOSTRA GR1-180: SEM TRATAMENTO, TRATADA COM NH_4OH E DCO E TRATADA APENAS COM HCl.	40
FIGURA 26: ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVOS NOS TEMPOS DE 18, 60 E 180 MINUTOS PARA AS ROTAS GR1 (A) E GR2 (B). $\lambda = 632,8$ NM.	41
FIGURA 27: ESPECTRO RAMAN DE UMA DETERMINADA REGIÃO DA AMOSTRA GR1-18. $\lambda = 632,8$ NM.....	41

FIGURA 28: MAPEAMENTO RAMAN DA AMOSTRA GR1-18: (A) IMAGEM DE MICROSCÓPIO ÓTICO DA REGIÃO SELECIONADA, (B) INTENSIDADE DA BANDA D (I_D), (C) INTENSIDADE DA BANDA G (I_G), (D) INTENSIDADE DA BANDA 2D (I_{2D}) E (E) ESPECTROS PONTUAIS DA AMOSTRA, COLETADOS NOS PONTOS 1 E 2 MARCADOS EM (B). $\lambda = 632,8$ NM.....43

FIGURA 29: MAPEAMENTO RAMAN DA AMOSTRA GR1-60 (A) IMAGEM DE MICROSCÓPIO ÓTICO DA REGIÃO SELECIONADA, (B) INTENSIDADE DA BANDA D (I_D), (C) INTENSIDADE DA BANDA G (I_G), (D) INTENSIDADE DA BANDA 2D (I_{2D}) E (E) ESPECTROS PONTUAIS DA AMOSTRA, COLETADOS NOS PONTOS 1 E 2 MARCADOS EM (B). $\lambda = 632,8$ NM.....44

FIGURA 30: MAPEAMENTO RAMAN DA AMOSTRA GR1-180 (A) IMAGEM DE MICROSCÓPIO ÓTICO DA REGIÃO SELECIONADA, (B) INTENSIDADE DA BANDA D (I_D), (C) INTENSIDADE DA BANDA G (I_G), (D) INTENSIDADE DA BANDA 2D (I_{2D}) E (E) ESPECTROS PONTUAIS DA AMOSTRA, COLETADOS NOS PONTOS 1 E 2 MARCADOS EM (B). $\lambda = 632,8$ NM.....44

FIGURA 31: MAPEAMENTO RAMAN DA AMOSTRA GR2-18 (A) IMAGEM DE MICROSCÓPIO ÓTICO DA REGIÃO SELECIONADA, (B) INTENSIDADE DA BANDA D (I_D), (C) INTENSIDADE DA BANDA G (I_G), (D) INTENSIDADE DA BANDA 2D (I_{2D}) E (E) ESPECTROS PONTUAIS DA AMOSTRA, COLETADOS NOS PONTOS 1 E 2 MARCADOS EM (B). $\lambda = 632,8$ NM.....45

FIGURA 32: MAPEAMENTO RAMAN DA AMOSTRA GR2-60 (A) IMAGEM DE MICROSCÓPIO ÓTICO DA REGIÃO SELECIONADA, (B) INTENSIDADE DA BANDA D (I_D), (C) INTENSIDADE DA BANDA G (I_G), (D) INTENSIDADE DA BANDA 2D (I_{2D}) E (E) ESPECTROS PONTUAIS DA AMOSTRA. $\lambda = 632,8$ NM.....45

FIGURA 33: MAPEAMENTO RAMAN DA AMOSTRA GR2-180 (A) IMAGEM DE MICROSCÓPIO ÓTICO DA REGIÃO SELECIONADA, (B) INTENSIDADE DA BANDA D (I_D), (C) INTENSIDADE DA BANDA G (I_G), (D) INTENSIDADE DA BANDA 2D (I_{2D}) E (E) ESPECTROS PONTUAIS DA AMOSTRA, COLETADOS NOS PONTOS 1 E 2 MARCADOS EM (B). $\lambda = 632,8$ NM.....46

FIGURA 34: IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA GR1-18: (A) IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS, (B) IMAGEM DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS, (C) ESPECTROS DE EDS COLETADOS PONTUALMENTE NAS REGIÕES DEMARCADAS EM (A). MAG 35 kX.47

FIGURA 35: IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA GR1-60: (A) IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS, (B) IMAGEM DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS, (C) ESPECTROS DE EDS COLETADOS PONTUALMENTE NAS REGIÕES DEMARCADAS EM (A). MAG 11 kX.47

FIGURA 36: IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA GR1-180: (A) IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS, (B) IMAGEM DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS, (C) ESPECTROS DE EDS COLETADOS PONTUALMENTE NAS REGIÕES DEMARCADAS EM (A). MAG 25 kX48

FIGURA 37: IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA GR2-18: (A) IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS, (B) IMAGEM DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS, (C) ESPECTROS DE EDS COLETADOS PONTUALMENTE NAS REGIÕES DEMARCADAS EM (A). MAG 4 kX	48
FIGURA 38: IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA GR2-60: (A) IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS, (B) IMAGEM DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS, (C) ESPECTROS DE EDS COLETADOS PONTUALMENTE NAS REGIÕES DEMARCADAS EM (A). MAG 15 kX	49
FIGURA 39: IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA GR2-180: (A) IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS, (B) IMAGEM DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS, (C) ESPECTROS DE EDS COLETADOS PONTUALMENTE NAS REGIÕES DEMARCADAS EM (A). MAG 15 kX	49
FIGURA 40: DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE FOLHAS DE GRAFENO PRESENTES NOS FILMES (A) GR1-18, (B) GR1-60 E (C) GR1-180.	50
FIGURA 41: DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE FOLHAS DE GRAFENO PRESENTES NOS FILMES (A) GR2-18, (B) GR2-60 E (C) GR2-180	51
FIGURA 42: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS: (A) GR1-18, 60, 180 E (B) GR2-18, 60, 180. M=MAGNETITA, C= CARBONO; H= HEMATITA.	52
FIGURA 43: ESPECTROS DE XPS <i>SURVEY</i> DAS AMOSTRAS (A) GR1-18, 60, 180 E (B) GR2-18, 60, 180 DEPOSITADAS EM SUBSTRATO DE SILÍCIO.	52
FIGURA 44: ESPECTROS DE XPS PARA AS ENERGIAS DE LIGAÇÃO DO C 1s DAS AMOSTRAS (A) GR1-18, 60, 180 E (B) GR2-18, 60, 180.....	53
FIGURA 45: ESPECTROS DE XPS PARA AS ENERGIAS DE LIGAÇÃO DO Fe 2p DAS AMOSTRAS (A) GR1-18, 60, 180 E (B) GR2-18, 60, 180.....	55
FIGURA 46: IMAGENS DE MET DAS AMOSTRAS (A) GR1-180, (B) GR1-160, (C) GR1-180, (D) GR2-18, (E) GR2-60 E (F) GR2-180.	56
FIGURA 47: IMAGENS DE MET DA AMOSTRA GR1-180 (A) FOLHA DE GRAFENO ISOLADA, (B) PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DA FOLHA ISOLADA, (C) FOLHA DE GRAFENO ISOLADA MODO CAMPO CLARO E (D) FOLHA DE GRAFENO ISOLADA MODO CAMPO ESCURO.	57
FIGURA 48: IMAGEM DE AFM E CURVAS TOPOGRÁFICAS DA AMOSTRA GR1-180 APÓS DISPERSÃO EM ISOPROPANOL EM ULTRASSOM DE BANHO DEPOSITADAS EM SUBSTRATO DE Si/SiO ₂	58
FIGURA 49: (A) CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA REPRESENTATIVA DOS PRINCIPAIS EVENTOS DE PERDA DE MASSA OBSERVADOS NAS AMOSTRAS E (B) CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DAS AMOSTRAS GR1-60 E 180 E GR2-60 E 180 SEM PÓS-TRATAMENTO.....	59

FIGURA 50: (A) ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVOS DA AMOSTRA GR1-180 (I) PREPARADA COM 10 mL DE ÁGUA, (II) PREPARADA COM 500 μ L DE ÁGUA E (III) PREPARADA NA AUSÊNCIA TOTAL DE ÁGUA NO SISTEMA BIFÁSICO. $\lambda=632,8$ NM.	61
FIGURA 51: (A) ESPECTRO RAMAN REPRESENTATIVO A PARTIR DE UM SISTEMA BIFÁSICO COMPOSTO POR ETILENOGLICOL/BENZENO NA AUSÊNCIA TOTAL DE ÁGUA E (B) ESPECTRO RAMAN REPRESENTATIVO DA AMOSTRA SINTETIZADA A PARTIR DAS RAZÕES MOLARES DESCRITAS POR KOVACIC APLICANDO A METODOLOGIA DO SISTEMA BIFÁSICO. $\lambda=632,8$ NM.	62
FIGURA 52: PROPOSTA DE MECANISMO DA REAÇÃO DE SCHOLL BASEADO NA FORMAÇÃO DO ÍON ARÊNIO.	63
FIGURA 53: PROPOSTA DE MECANISMO DE FORMAÇÃO DE GRAFENO A PARTIR DO BENZENO.	63
FIGURA 54: SEGUNDA PROPOSTA DE MECANISMO DE FORMAÇÃO DE GRAFENO A PARTIR DO BENZENO.	65
FIGURA 55: (A) ESPECTRO RAMAN REPRESENTATIVO E (B) IMAGEM DE MEV DO FILME OBTIDO A PARTIR DO SISTEMA BIFÁSICO FORMADO ENTRE TRIETILAMINA/BENZENO.	67
FIGURA 56: ESPECTRO RAMAN REPRESENTATIVO DA AMOSTRA SINTETIZADA A PARTIR DA TRIETILAMINA SEGUNDO PROPOSTA DE SÍNTESE DESCRITA POR KOVACIC. $\lambda= 514,5$ NM.	67
FIGURA 57: (A) ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVO DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS A PARTIR DO BIFENILO: (I) SISTEMA INTERFACIAL E (II) SEGUNDO METODOLOGIA DESCRITA POR KOVACIC. (B) IMAGEM DE MEV DA AMOSTRA SINTETIZADA PELO MÉTODO INTERFACIAL.	68
FIGURA 58: CROMATOGRAMAS DO BENZENO E DA FASE ORGÂNICA DO SISTEMA BIFÁSICO APÓS A SÍNTESE DAS AMOSTRAS GR1-180 E GR2-180.	69
FIGURA 59: ESPECTRO DE MASSAS DO PICO PRINCIPAL OBSERVADO NO CROMATOGRAMA DA AMOSTRA GR1-180.	70
FIGURA 60: ESQUEMA DE FRAGMENTAÇÃO DO BIFENILO.	70
FIGURA 61: ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVOS DA AMOSTRA GR3-180 (A) ANTES DO <i>n</i> -HEXANO PASSAR PELO PROCESSO DE DESTILAÇÃO E (B) DEPOIS DA DESTILAÇÃO. $\lambda= 632,8$ NM.	72
FIGURA 62: IMAGENS DE MEV REPRESENTATIVAS DA AMOSTRA GR3-180 EM DIFERENTES REGIÕES.	72
FIGURA 63: IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA GR3-180: (A) IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS, (B) IMAGEM DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS, (C) ESPECTROS DE EDS COLETADOS PONTUALMENTE NAS REGIÕES MARCADAS EM (A).	73

FIGURA 64: ESPECTRO <i>SURVEY</i> (A) E ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO DAS ENERGIAS DE LIGAÇÕES NA REGIÃO DO C 1s DA AMOSTRA GR3-180 DEPOSITADA SOBRE SUBSTRATO DE Si.....	74
FIGURA 65: ESQUEMA DE DESIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE N-HEXANO A HEXA-1,3,5-TRIENO E SUBSEQUENTE DESIDROAROMATIZAÇÃO AO BENZENO.....	75
FIGURA 66: CROMATOGRAMAS DO N-HEXANO GRAU HPLC UTILIZADO PARA A SÍNTESE (A), DESTE REMANESCENTE NA FASE ORGÂNICA AO FINAL DA REAÇÃO PARA PRODUÇÃO DO GR3-180 (B); DESTE ÚLTIMO APÓS SER DESTILADO (C) E FINALMENTE DESTE ÚLTIMO APÓS SER UTILIZADO NOVAMENTE NA SÍNTESE DA AMOSTRA GR3-180 (D).....	77
FIGURA 67: ESPECTRO DE MASSAS DO PRINCIPAL PICO OBSERVADO NO CROMATOGRAMA DA AMOSTRA A PARTIR DO N-HEXANO COMERCIAL APÓS 180 MINUTOS DE SÍNTESE.....	77
FIGURA 68: ESQUEMA REPRESENTATIVO DA REDE HEXAGONAL DO GRAFENO DOPADA COM NITROGÊNIO FORMANDO TRÊS LIGAÇÕES DISTINTAS: N-GRAFÍTICO, N-PIRIDÍNICO, N-PIRRÓLICO E N-OXIDADO.....	79
FIGURA 69: (A) ESPECTRO UV-VIS DA AMOSTRA GNR-180 OBTIDO NA FAIXA DE 200 A 700 NM E (B) ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVOS DAS AMOSTRAS GNR-180 E GR2-180. $\lambda = 632,8$ NM.....	80
FIGURA 70: (A) IMAGEM DE MEV EM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES DA AMOSTRA GNR-180, (B) IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS, (C) IMAGEM DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS, (D) ESPECTROS DE EDS COLETADOS PONTUALMENTE DA AMOSTRA.....	81
FIGURA 71: IMAGENS DE MET EM DOIS PONTOS DISTINTOS DA AMOSTRA GNR-180.....	82
FIGURA 72: (A) ESPECTRO <i>SURVEY</i> E (B) ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO DO N 1s DA AMOSTRA GNR-180.....	83
FIGURA 73: TRANSMITÂNCIA DOS FILMES GR1-180-ST E GR1-180-OH EM 550 NM EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE DEPOSIÇÕES E SUAS RESPECTIVAS FOTOGRAFIAS, COM 1, 2 E 3 DEPOSIÇÕES DA ESQUERDA PARA DIREITA.....	84
FIGURA 74: ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVOS DO CONJUNTO DE AMOSTRAS (A) GR1-180-ST E (B) GR1-180-OH COM UMA (I E VI), DUAS (II E V) E TRÊS (IV E VI) DEPOSIÇÕES.....	84
FIGURA 75: IMAGENS REPRESENTATIVAS DE MEV DAS AMOSTRAS GR1-180-ST (A-C) E GR1-180-OH (D-F) EM ORDEM CRESCENTE DO NÚMERO DE DEPOSIÇÕES.....	85
FIGURA 76: PERFIS VOLTAMÉTRICOS DAS AMOSTRAS (A) GR1-180-ST E (B) GR1-180-OH EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE DEPOSIÇÕES EM SOLUÇÃO DE Na_2SO_4 1 MOL L^{-1} . VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mV s^{-1}	86

FIGURA 77: CURVAS DE CARGA E DESCARGA: (A) GR1-180-ST/1 (B) GR1-180-ST/2 (C) GR1-180-ST/3 (D) COMPARAÇÃO ENTRE O NÚMERO DE DEPOSIÇÕES COM 1 A g ⁻¹ DE TAXA EM SOLUÇÃO DE Na ₂ SO ₄ 1 MOL L ⁻¹	87
FIGURA 78: CURVAS DE CARGA E DESCARGA: (A) GR1-180-OH/1 (B) GR1-180-OH/2 (C) GR1-180-OH/3 E (D) COMPARAÇÃO ENTRE O NÚMERO DE DEPOSIÇÕES COM 1 A g ⁻¹ DE TAXA EM SOLUÇÃO DE Na ₂ SO ₄ 1 MOL L ⁻¹	87
FIGURA 79: VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DECORRENTE DA APLICAÇÃO DE 100 CICLOS NO FILME DE GRAFENO DEPOSITADO SOBRE ITO, E FOTOGRAFIA DOS ELETRODOS ANTES (ESQUERDA) E DEPOIS (DIREITA) DA ELETRODEPOSIÇÃO DO AP. ELETRÓLITO 1.10 ⁻³ MOL L ⁻¹ DE K ₃ [FE(CN) ₆] EM 0,1 MOL L ⁻¹ DE KCl, VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mV s ⁻¹ . POTENCIAL: -0,4 A 1,4 V.....	90
FIGURA 80: (A) ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVOS E (B) DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X ANTES E DEPOIS DA ELETRODEPOSIÇÃO DE AP NO ELETRODO.	91
FIGURA 81: IMAGEM DE MEV DO NANOCOMPÓSITO GR/AP EM DUAS REGIÕES DISTINTAS DO ELETRODO.	92
FIGURA 82: (A) VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO GRAFENO E DO NANOCOMPÓSITO GR/AP EM 0,1 MOL.L ⁻¹ DE KCl. ELETRÓLITO 1.10 ⁻³ MOL L ⁻¹ DE K ₃ [FE(CN) ₆] EM 0,1 MOL.L ⁻¹ DE KCl, VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mVs ⁻¹ . POTENCIAL: -0,3 A 1,4 V E (B) ESTUDO DA ESTABILIDADE DO NANOCOMPÓSITO GR/AP EM SOLUÇÃO DE KCl 0,1 MOL.L ⁻¹ . NO INÍCIO E APÓS APLICAR 200 CICLOS VOLTAMÉTRICOS. VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mV s ⁻¹	93
FIGURA 83: (A) ESPECTROELETROQUÍMICA UV-VIS DO NANOCOMPÓSITO GR/AP NA FAIXA DE POTENCIAL DE 0,0 A 1,2 V.	93
FIGURA 84: CURVAS DE CARGA E DESCARGA DO POTENCIAL EM FUNÇÃO DO TEMPO (A) ANTES E (B) APÓS A ELETRODEPOSIÇÃO DO AP NO ELETRODO DE GR.	94
FIGURA 85: CURVAS DE CARGA E DESCARGA DO POTENCIAL EM FUNÇÃO DA CAPACIDADE ESPECÍFICA (A) ANTES E (B) APÓS A ELETRODEPOSIÇÃO DO AP NO ELETRODO DE GR.....	95

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: CONDIÇÕES DE SÍNTESE PRÉ-ESTABELECIDAS, MASSA DE FeCl ₃ E TEMPO FINAL DE SÍNTESE PARA O GRAFENO SINTETIZADO PELA ROTA 1.....	22
TABELA 2: CONDIÇÕES DE SÍNTESE PRÉ-ESTABELECIDAS, MASSA DE FeCl ₃ E TEMPO FINAL DE SÍNTESE PARA O GRAFENO SINTETIZADO PELA ROTA 2.....	23
TABELA 3: INFORMAÇÕES COLETADAS DOS ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS DE GRAFENO.....	42
TABELA 4: CONTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES PRESENTES NAS AMOSTRAS SINTETIZADAS PELAS ROTAS 1 E 2 OBTIDAS POR XPS.....	53
TABELA 5: ATRIBUIÇÕES DOS PICOS DOS ESPECTROS XPS NA REGIÃO C1s DAS AMOSTRAS GR1-18, 60 E 180 E RAZÃO sp ² /sp ³	54
TABELA 6: ATRIBUIÇÕES DOS PICOS DOS ESPECTROS XPS NA REGIÃO C1s DAS AMOSTRAS GR2-18, 60 E 180 E RAZÃO sp ² /sp ³	54
TABELA 7: PORCENTAGEM DE Fe ²⁺ E Fe ³⁺ DAS AMOSTRAS PREPARADAS PELA ROTA GR1.....	55
TABELA 8: PORCENTAGEM DE Fe ²⁺ E Fe ³⁺ DAS AMOSTRAS PREPARADAS PELA ROTA GR2.....	55
TABELA 9: PRINCIPAIS EVENTOS DE PERDA DE MASSA E % RESÍDUO DAS AMOSTRAS GR1 E GR2-180 SEM PÓS-TRATAMENTO.....	60
TABELA 10: ATRIBUIÇÕES E PORCENTAGENS ATÔMICAS DOS PICOS NA REGIÃO DO C1s DA AMOSTRA GR3-180 E RAZÃO sp ² /sp ³	74
TABELA 11: MÉDIA DOS PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS PELO TRATAMENTO DOS ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS GR1-180-ST E GR1-180-OH COM 1, 2 E 3 DP.....	85
TABELA 12: VALORES DE CAPACITÂNCIA ESPECÍFICA EM FUNÇÃO DA ÁREA DO ELETRODO PARA O CONJUNTO DE AMOSTRAS GR1-180-ST E GR1-180-OH DE ACORDO COM O NÚMERO DE DEPOSIÇÕES APLICANDO UMA TAXA DE 1 A g ⁻¹	88
TABELA 13: VALORES DE CAPACITÂNCIA ESPECÍFICA (C _{SP}) PARA O CONJUNTO DE AMOSTRAS GR1-180-ST E GR1-180-OH DE ACORDO COM O NÚMERO DE DEPOSIÇÕES APLICANDO UMA TAXA DE 1 A g ⁻¹	89
TABELA 14: VALORES DE CAPACITANCIA ESPECÍFICA OBTIDOS A PARTIR DE NANOCOMPÓSITOS DE GRAFENO/ÓXIDO DE FERRO. DENSIDADE DE CORRENTE: 1 A g ⁻¹	89

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AFM: Microscopia de Força Atômica

AP: Azul da Prússia

BC: Banda de condução

BV: Banda de valência

CD: Carga e descarga

CVD: Chemical vapor deposition

F: Faraday

GR: Grafeno

GQD: *Quantum dots* de grafeno

HBC: Hexa-*peri*-hexabenzocoroneno

HPA: Hidrocarboneto policíclico aromático

ITO: *Indium Tin Oxide*

L/L: Líquido-líquido

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

NTC: Nanotubos de carbono

PPP: Poliparafenileno

rGO: Óxido de grafeno reduzido

SC: Supercapacitores

ST: Sem tratamento

TR: Tempo de retenção

VC: Voltametria cíclica

SUMÁRIO

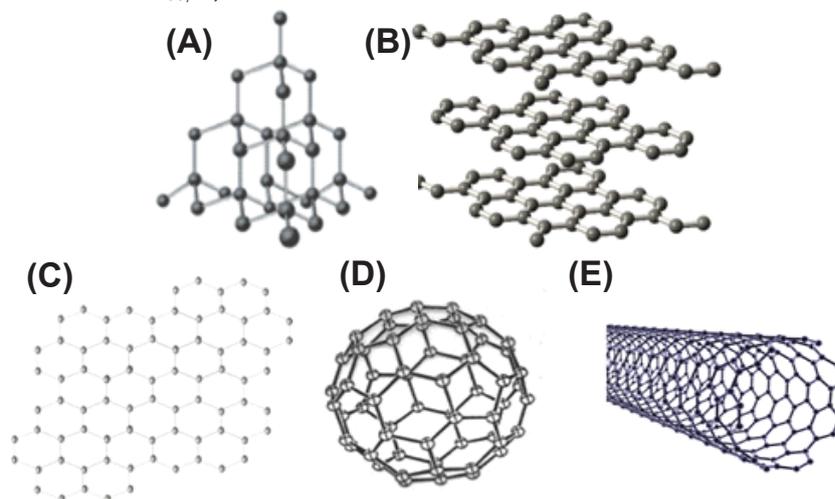
1	INTRODUÇÃO	1
1.1	GRAFENO	1
1.2	METODOLOGIAS DE OBTENÇÃO DO GRAFENO	5
1.2.1	SÍNTESE QUÍMICA A PARTIR DE PRECURSORES MOLECULARES ORGÂNICOS	8
1.3	APLICAÇÕES	17
2	OBJETIVOS	20
2.1	Objetivo geral	20
2.3	Objetivos específicos	20
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
3.1	Materiais	21
3.2	Síntese química do grafeno	21
3.2	Síntese química de grafeno a partir de piridina.....	23
3.3	Síntese química de grafeno a partir de bifenilo	24
3.4	Síntese do poliparafenileno.....	24
3.5	Eletrodeposição do azul da Prússia (AP) nos filmes de grafeno.....	25
3.6	Técnicas de caracterização	25
3.6.1	Espectroscopia Raman.....	25
3.6.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	26
3.6.3	Difratometria de raios X de filme fino (DRX).....	26
3.6.4	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	26
3.6.5	Análise termogravimétrica (TGA).....	26
3.6.6	Microscopia de força atômica (AFM)	27
3.6.7	Espectroscopia UV-Visível.....	27
3.6.8	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS)	27
3.7	Testes eletroquímicos	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1	Síntese química do grafeno a partir do benzeno.....	29
4.1.2	Tentativas de elucidação do mecanismo	60
4.2	Síntese química do grafeno a partir do <i>n</i> -hexano	71
4.3	Síntese química do grafeno a partir de piridina.....	78
4.4	APLICAÇÕES	83
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO	97
	REFERÊNCIAS	99

1 INTRODUÇÃO

1.1 GRAFENO

O carbono é um dos elementos mais interessantes e versáteis, devido às diferentes formas alotrópicas que pode adotar e por possuir capacidade única de se ligar consigo mesmo *via* ligações sp , sp^2 e sp^3 .^[1] As estruturas resultantes do carbono elementar possuem uma grande variedade com diferentes propriedades físicas e químicas como, por exemplo, o diamante (FIGURA 1A) e o grafite (FIGURA 1B) que são as formas de carbono mais conhecidas. Nas últimas três décadas surgiram novos alótropos de carbono: os fulerenos - C_{60} (FIGURA 1D), os nanotubos de carbono-NTC (FIGURA 1E) e o grafeno (FIGURA 1C), que mudaram completamente o panorama dos materiais à base de carbono, atraindo a atenção de pesquisadores e proporcionando avanços significativos no desenvolvimento de novas tecnologias e em uma infinidade de aplicações nas mais diferentes áreas: engenharia biomédica,^[2-4] em sensores,^[5, 6] armazenamento de energia,^[7, 8] dispositivos fotovoltaicos,^[9-11] e outras.^[12-16]

FIGURA 1: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ESTRUTURAS DAS DIFERENTES FORMAS DE CARBONO ELEMENTAR: A) DIAMANTE; B) GRAFITE; C) GRAFENO; D) FULERENO - C_{60} ; E) NANOTUBO DE CARBONO DE PAREDE SIMPLES.



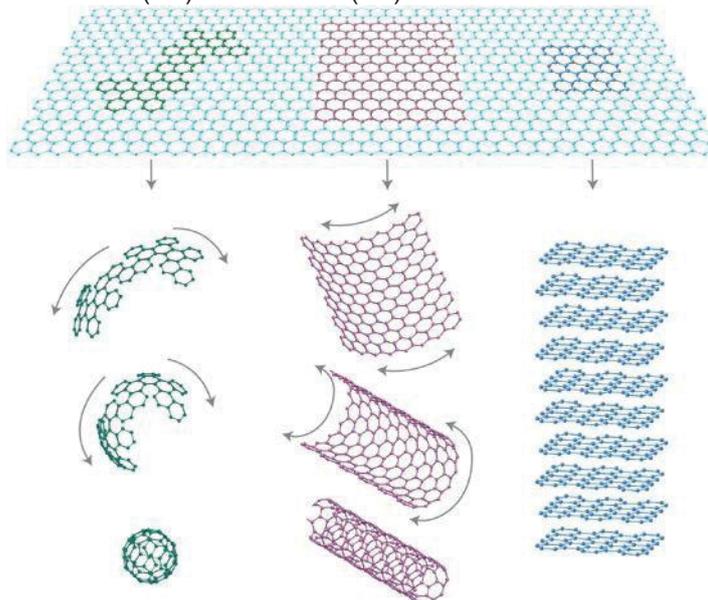
FONTE: Adaptado de Zarbin e Oliveira, 2013.^[17]

O grafeno foi introduzido por Boehm e colaboradores em 1986 como um derivado do grafite e o sufixo – eno está relacionado aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.^[18] É o mais recente alótropo de carbono, constituído por uma monocamada planar de átomos de carbono dispostos bidimensionalmente formando uma rede hexagonal, semelhante a favos de mel, com comprimento de ligação carbono-carbono de 0,142 nm e um átomo de espessura.^[19, 20] Hoje em dia é consenso entre os

pesquisadores que o termo grafeno é aplicado não só à monocamada descrita anteriormente, como também a materiais contendo poucas camadas (de 2 a 8) empilhadas, sendo esses referenciados como grafeno bi-camada, tri-camada, etc. Até sua descoberta era presumido que não existiam materiais bidimensionais estáveis, sendo considerado um fato extraordinário tanto pelo aspecto teórico como prático, fazendo com que os cientistas que o isolaram pela primeira vez, Geim e Novoselov, fossem agraciados com o prêmio Nobel de física no ano de 2010.^[21]

A partir de uma monocamada de grafeno outras dimensionalidades podem ser obtidas, por exemplo, ao arranjar esfericamente temos os fulerenos (0D), que apresentam uma estrutura icosaédrica estável cuja molécula de C_{60} é a mais representativa dessa classe de compostos;^[22] ao enrolar de forma cilíndrica e concêntrica temos os nanotubos de carbono (1D), que podem ser classificados como nanotubos de paredes simples (*SWCNT- single-walled carbon nanotubes*) ao enrolar uma única folha de grafeno ou nanotubos de paredes múltiplas (*MWCNT- multi-walled carbon nanotubes*) ao enrolar duas ou mais folhas de grafeno;^[23] e o grafite (3D) que é uma estrutura lamelar formada a partir do empilhamento das folhas de grafeno *via* atrações de van der Waals, com distância interplanar de 3,35 Å, conforme apresentado na FIGURA 2.

FIGURA 2: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO FULERENO (0D), NANOTUBOS DE CARBONO (1D) E GRAFITE (3D) A PARTIR DO GRAFENO.

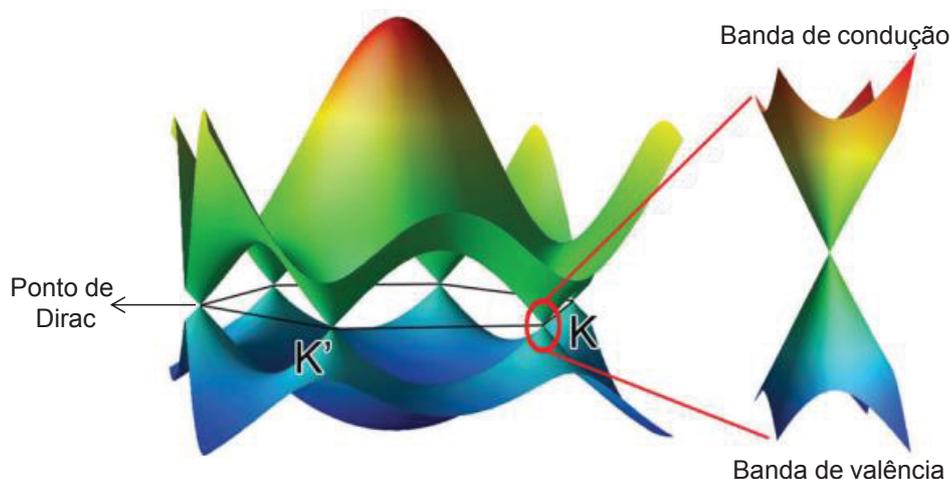


FONTE: Geim e Novoselov.^[24]

O grafeno é sem dúvida um dos nanomateriais mais promissores, devido à combinação de suas propriedades únicas e superlativas, que são atribuídas à estrutura química que consiste na hidridização dos orbitais s , p_x e p_y formando ligações covalentes (ligações σ) com ângulos de 120° , enquanto que os orbitais p_z se sobrepõem aos dos átomos vizinhos formando assim a ligação π . Os elétrons nos orbitais π , que estão

fracamente ligados, são responsáveis pela deslocalização eletrônica na folha do grafeno.^[25, 26] Como consequência dessa estrutura, uma monocamada de grafeno é considerada um semicondutor com *band gap* zero, pois a banda de condução (BC) toca a banda de valência (BV) em um único ponto denominado ponto de Dirac (FIGURA 3), o que significa que não é requerida nenhuma energia para mover os elétrons entre a BV e a BC, fazendo com que a estrutura de banda desse material seja muito sensível ao ambiente externo (campo magnético e pressão, por exemplo).^[27, 28] Além disso, o grafeno passa a ter um comportamento metálico com o aumento do número de camadas, devido à sobreposição das funções de onda dos portadores de carga.^[26]

FIGURA 3: ESQUEMA REPRESENTATIVO DA ESTRUTURA DE BANDA DO GRAFENO.



FONTE: Adaptado de Norimatsu e Kusunoki, 2014.^[29]

As características de materiais com *band gap* zero diferem de todos os outros materiais em muitos aspectos. O grafeno altamente cristalino, por sua vez, tem demonstrado propriedades térmicas, mecânicas e elétricas que superam as obtidas para qualquer outro material. Sua mobilidade eletrônica, em temperatura ambiente, é de $15.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, podendo alcançar valores de até $20.0000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, o que representa de 2 a 4 ordens de grandeza maior que a encontrada nos semicondutores clássicos. Uma indicação adicional da qualidade eletrônica extrema é o efeito *Quantum Hall* que pode ser observado no grafeno, mesmo em temperatura ambiente.^[24]

A alta condutividade térmica do grafeno também se destaca, apresentando valores entre 4840 e $5300 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à temperatura ambiente, que superam os valores experimentais obtidos para nanotubos de carbono e diamante, 3000 e $2000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, respectivamente. Essa propriedade faz do grafeno um material promissor para melhorar a condutividade térmica de diferentes materiais.^[30] Kim e colaboradores produziram nanocompósitos entre grafeno e policarbonato e obtiveram um aumento de 121% da

condutividade térmica do material, além de observarem que a espessura e tamanho lateral das folhas de grafeno estavam diretamente relacionados com a condutividade do material.^[31]

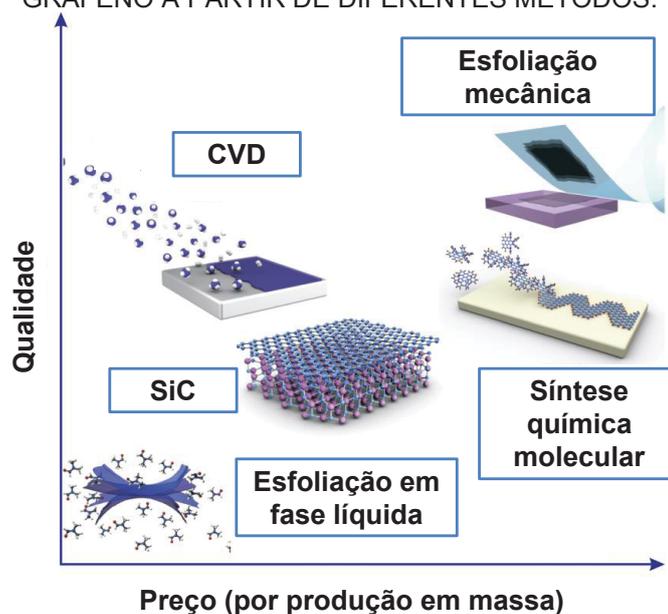
As excelentes propriedades mecânicas são atribuídas às fortes ligações σ na rede do grafeno, apresentando um alto valor do módulo de Young na ordem de 1 TPa e alta resistência à fratura (125 GPa), o que corresponde a um valor 200 vezes maior do que o do aço, por exemplo.^[32, 33] Esses valores, assim como os descritos anteriormente, referem-se a uma monocamada de grafeno altamente cristalina, podendo mudar consideravelmente de acordo com as características da amostra (grau de cristalinidade, pureza, presença de grupos funcionais, etc), que por sua vez são fortemente dependentes da metodologia de síntese de grafeno empregada.

O grafeno possui alta transmitância ótica, em torno de 97,4% para uma monocamada, que diminuiu para 90% a partir do empilhamento de quatro camadas do material. A transmitância observada para o grafeno superou a dos eletrodos transparentes comerciais como o óxido de índio dopado com estanho (ITO), que é de aproximadamente 90 %. A viabilidade do uso do grafeno foi testada em telas sensíveis ao toque e foi comprovado que eletrodos a base de grafeno poderão substituir eletrodos de ITO em um futuro próximo.^[34]

Todas essas características peculiares combinadas fazem com que o grafeno seja um excelente candidato para os mais variados tipos de aplicações, principalmente no que diz respeito a dispositivos para armazenamento de energia como, por exemplo, supercapacitores, baterias de íon-lítio além de dispositivos optoeletrônicos, fotônicos sensores, fotodetectores, células solares, e filmes finos transparentes.^[19, 35] No entanto, como comentado anteriormente, o desempenho desses dispositivos está intimamente relacionado com a qualidade da folha de grafeno, e esta pode ser moldada de acordo com a metodologia de preparação utilizada. O grafeno altamente cristalino, por exemplo, é quimicamente inerte, porém a inserção de grupos químicos e heteroátomos na sua estrutura favorece a obtenção de um material mais reativo, favorecendo novas possibilidades de aplicação desse material.^[33]

O progresso na produção de grafeno com propriedades apropriadas que atendam aos requisitos da aplicação desejada está diretamente relacionado com as rotas de síntese adotadas e o custo de obtenção desse material. Na FIGURA 4 observa-se a relação entre a qualidade estrutural e o custo do grafeno obtido pelas diferentes rotas, que serão detalhadas na sequência.

FIGURA 4: RELAÇÃO ENTRE QUALIDADE ESTRUTURAL E PREÇO NA PREPARAÇÃO DE GRAFENO A PARTIR DE DIFERENTES MÉTODOS.



FONTE: Adaptado de Novoselov e colaboradores.^[36]

1.2 METODOLOGIAS DE OBTENÇÃO DO GRAFENO

Desde que foi descrito pela primeira vez, muita ênfase é colocada nas pesquisas sobre a correlação entre a estrutura do grafeno e os desempenhos alcançados devido à potencialidade do material em uma gama de aplicações. Notavelmente, as publicações envolvendo o grafeno têm crescido exponencialmente a cada ano, concentrando-se no estudo de suas propriedades, caracterização, funcionalização e principalmente em sua preparação, com o objetivo de se obter metodologias com altos rendimentos, pureza, controle no processo e que possam ser escalonáveis.^[37] Na literatura são descritas duas estratégias para a obtenção de grafeno, *top-down* e *bottom-up*, sendo que cada uma dessas abordagens apresenta suas particularidades, bem como suas vantagens e desvantagens.

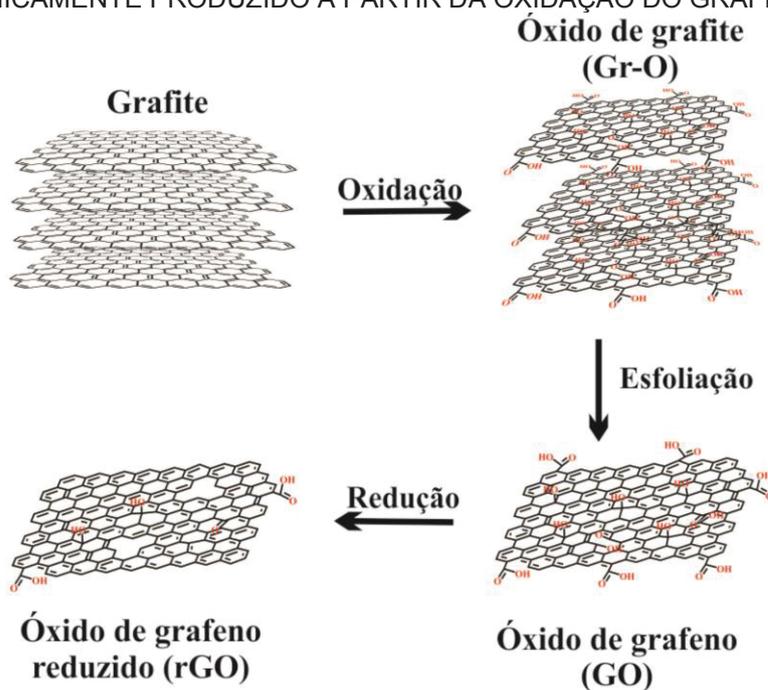
A estratégia *top-down* é o modo de obtenção do grafeno partindo-se do grafite. Essa estratégia permite a obtenção de grafeno mono- ou poucas-camadas com alta qualidade. No entanto, controlar o tamanho lateral das folhas e a estrutura das bordas ainda é um desafio por essa abordagem. As principais metodologias inseridas nessa abordagem são concentradas na esfoliação direta do grafite, seja por sonicação, ou clivagem micromecânica, ou a partir de derivados do grafite (óxido de grafite) por redução química ou térmica, por exemplo.^[38]

O método original pelo qual o grafeno foi isolado pela primeira vez consistiu em esfoliar mecanicamente o grafite com o auxílio de uma fita adesiva através de sucessivas etapas de *peeling*.^[21] Por meio dessa rota foi possível obter filmes monocristalinos

estáveis com apenas alguns átomos de espessura. Embora tenha formado filmes extremamente finos eles permaneceram com alta qualidade, e foi observado que o transporte eletrônico desses materiais 2D é balístico em distâncias submicrométricas à temperatura ambiente. Essa característica é notável já que não havia relatos para nenhum outro filme de estrutura semelhante nas condições em que esse material foi obtido. Até este trabalho ser publicado acreditava-se que o grafeno não existia no estado livre.

Uma rota a partir da oxidação do grafite (GrO), exfoliação do óxido de grafite produzindo óxido de grafeno (GO) e posterior redução do óxido de grafeno para o chamado óxido de grafeno reduzido (rGO) também vêm sendo correntemente utilizada, e tem se mostrado promissora para alcançar a produção de grafeno em larga escala (FIGURA 5). Nessa metodologia o grafite é oxidado levando à formação de grupos funcionais oxigenados na estrutura do material, baseado no método originalmente descrito por Hummers.^[39] A separação das folhas bidimensionais contendo os grupamentos oxigenados é feita a partir da esfoliação do GrO utilizando ultrassom por exemplo, obtendo o óxido de grafeno, que então é reduzido quimicamente a grafeno, ou óxido de grafeno reduzido, rGO.^[40] Se por um lado essa abordagem é versátil e adaptável a uma variedade de aplicações, como por exemplo, na área de cinética e catálise,^[41] por outro, a presença dos grupos oxigenados acarreta em defeitos na estrutura do grafeno, produzindo um material de baixa qualidade estrutural.

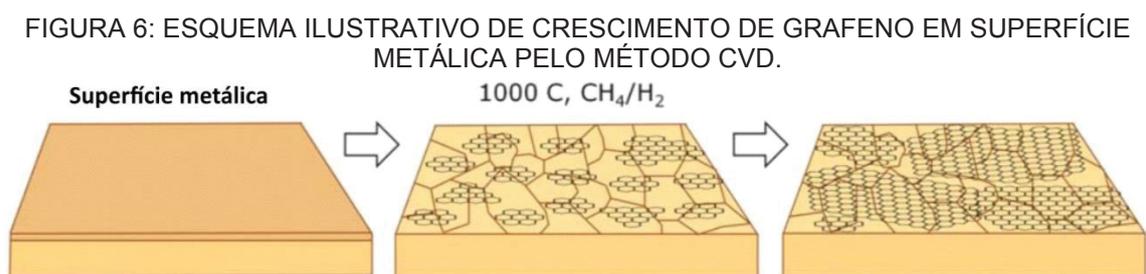
FIGURA 5: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA OBTENÇÃO DO GRAFENO QUIMICAMENTE PRODUZIDO A PARTIR DA OXIDAÇÃO DO GRAFITE.



FONTE: Adaptado de Zarbin e Oliveira, 2013.^[17]

A abordagem *bottom-up* parte do princípio da automontagem de blocos moleculares até chegar ao grafeno, oferecendo uma boa oportunidade de manipular o tamanho, forma, borda e composição do material final, a partir de precursores apropriados.^[42] As metodologias para sintetizar o grafeno por essa estratégia são: deposição química em fase vapor (CVD),^[43] crescimento epitaxial a partir de carbeto de silício (SiC)^[44], arco elétrico,^[45] *unzipping* de nanotubos de carbono^[33] e síntese orgânica a partir de precursores moleculares (síntese química).^[42]

Os primeiros pesquisadores a relatarem uma síntese de grafeno bem-sucedida através da técnica de CVD foram Somani e colaboradores,^[43] a partir da pirólise da cânfora sobre substrato de níquel. Essa metodologia consiste em inicialmente fazer um tratamento térmico em uma superfície metálica posicionada em um tubo de quartzo dentro de um forno CVD, e em seguida injetar um gás contendo átomos de carbono de forma controlada em uma temperatura suficientemente alta para quebrar as moléculas e elas serem aderidas ao substrato (FIGURA 6).



Fonte: Adaptado de Mattevi e colaboradores, 2011.^[46]

Reina e colaboradores^[47] apresentaram um trabalho com baixo custo e escalável *via* CVD em filmes de níquel policristalino à pressão ambiente. No presente processo, o filme de Ni a 900-1000 °C foi exposto a um fluxo de hidrocarboneto altamente diluído, dando origem a um filme de grafeno (1 a 10 folhas) sobre a superfície. Nesse trabalho, os autores relataram que a estrutura policristalina do níquel desempenha um papel importante na formação morfológica do grafeno, e o tamanho do filme foi limitado apenas pelo tamanho da câmara CVD. Hoje a rota de preparação de grafeno por CVD é bem estabelecida, sobre substratos de níquel e cobre, principalmente, formando grafeno com alta qualidade, mas apresenta dois inconvenientes: i) a remoção dos substratos metálicos para aplicação, que ainda corresponde a um importante desafio, e ii) a necessidade de altas temperaturas, que além do custo energético, impossibilita a preparação sobre materiais que não resistem à temperatura, como plásticos por exemplo.

A rota de obtenção de grafeno por meio do crescimento epitaxial a partir de SiC também tem recebido bastante atenção, por não ser necessária a transferência do grafeno produzido para um substrato (se o objetivo for aplicação em eletrônica), e pelo

tamanho da folha poder ser tão grande quanto o substrato utilizado. O crescimento epitaxial pode ser em ultra alto vácuo ou em pressão atmosférica. Com exceção de pressões muito baixas, a morfologia da superfície após a formação do grafeno em atmosfera de argônio é, geralmente, muito mais regular e o tamanho do domínio do grafeno é maior quando comparado com o crescimento a vácuo. O grafeno obtido por decomposição de SiC pode apresentar regiões de diferentes espessuras, além de não atender a produção em larga escala. Além disso, o crescimento se dá em temperaturas muito elevadas (em torno de 1400 °C).^[48, 49]

O método do arco elétrico já é bastante usado na síntese de outros nanomateriais de carbono, como fulerenos e nanotubos de carbono, onde o produto final é obtido com bom rendimento e alta qualidade.^[50] Essa metodologia foi descrita por Subrahmanyam e colaboradores para obtenção de grafeno, que consistiu em uma descarga por arco elétrico entre eletrodos de grafite com uma mistura de H₂ e He em diferentes proporções, onde o papel do H₂ era minimizar a formação de nanotubos de carbono e outras estruturas carbonáceas. Nenhum tipo de catalisador foi usado no sistema e o produto final apresentou grafeno de 2-4 camadas, além de outras impurezas, o que consiste em uma das desvantagens em se empregar essa abordagem para obtenção de grafeno. Vale ressaltar, que uma das vantagens dessa rota é o fato de que o grafeno pode ser facilmente dopado empregando diferentes fontes de boro e nitrogênio, por exemplo, no processo de descarga do arco elétrico.^[38, 45]

A abordagem *unzipping* de nanotubos de carbono consiste na abertura de nanotubos de carbono a partir de diferentes tratamentos, como por exemplo tratamentos de NH₃ com lítio, seguido de esfoliação em meio ácido e tratamento térmico; por *via* química a partir do tratamento com agentes oxidantes; abordagem catalítica empregando nanopartículas metálicas; através de métodos elétricos e físico-químicos, resultando em estruturas do tipo nanofitas de grafeno ou folhas de grafeno. Uma das vantagens dessa rota é o controle, que depende apenas do nanotubo empregado, e como desvantagens destaca-se o alto custo e a obtenção de grafeno oxidado.^[33, 38]

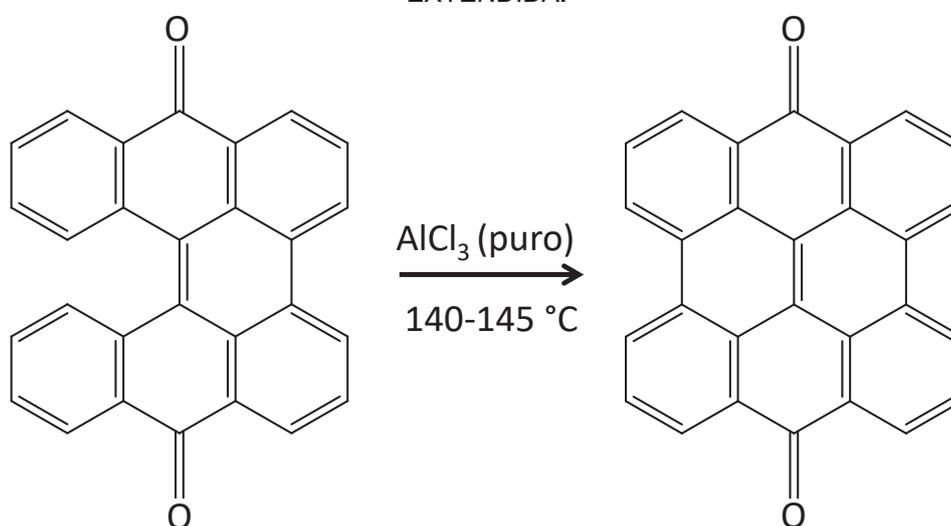
1.2.1 SÍNTESE QUÍMICA A PARTIR DE PRECURSORES MOLECULARES ORGÂNICOS

A síntese química de grafeno a partir de precursores moleculares, como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), tem atraído muita atenção devido à possibilidade de obtenção de grafeno em larga escala e com alto controle estrutural, além da possibilidade de reações em temperatura ambiente e sob atmosfera controlada. Isso é possível devido aos HPAs apresentarem algumas vantagens como boa solubilidade, boa processabilidade, serem precisamente definidos estruturalmente e possíveis de serem preparados em larga escala.^[51] Por outro lado, a obtenção desses precursores,

comumente muito complexos, exige muitas etapas de síntese até chegar ao produto final, comprometendo o rendimento da reação.^[52]

A síntese de HPAs já é bem conhecida e teve seus primeiros trabalhos descritos por Scholl^[53] e Clar.^[54] A obtenção desses materiais se dá através de reações de acoplamento aromático oxidativas, chamadas de reações de Scholl, que são fundamentalmente reações de Friedel-Crafts.^[55] Após a primeira publicação de Scholl e Mansfeld, em 1910, em que reportaram a conversão de quinona em quinona π -estendida por meio de um tratamento com AlCl_3 anidro (FIGURA 7), houve um crescente interesse na pesquisa dessas reações que se estende até os dias atuais, inclusive no preparo de precursores moleculares para futura obtenção de grafeno por *via* química.

FIGURA 7: ESQUEMA REPRESENTATIVO DA CONVERSÃO DE QUINONA PARA QUINONA π -EXTENDIDA.

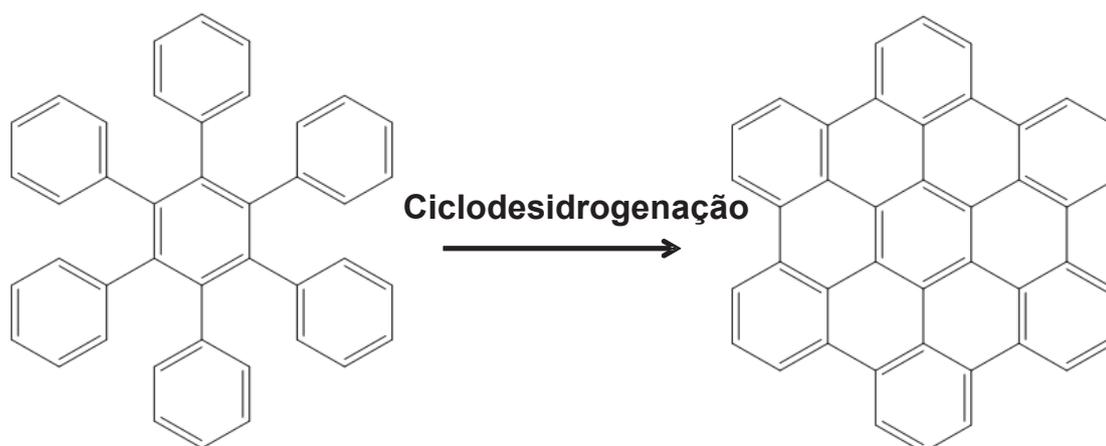


FONTE: Adaptado de Scholl e Mansfeld, 1910.^[53]

Entre os principais precursores moleculares descritos na literatura para obtenção de grafeno *via* química está o HPA hexafenilbenzeno, que através da sua ciclodesidrogenação intramolecular oxidativa se converte a hexa-*peri*-hexabenzocoroneno (HBC) ou “superbenzeno” (FIGURA 8).^[56] Tais HPAs podem ser considerados como as menores estruturas possíveis de grafeno (chamados muitas vezes de nanografeno ou moléculas de grafeno), com dimensões laterais entre 1-5 nm.^[57]

Na literatura são descritas diferentes abordagens para preparação de derivados de HBC e outros precursores moleculares usados na síntese química do grafeno, que pode ser através da reação química controlada usando precursores hiper-ramificados ou dendrímeros em solução, ou através da termólise de HPAs, obtendo assim uma variedade de moléculas de grafeno com diferentes tamanhos, simetrias e estruturas de borda.^[51]

FIGURA 8: ESQUEMA REPRESENTATIVO DA CICLODESIDROGENAÇÃO INTRAMOLECULAR OXIDATIVA DO HEXAFENILBENZENO.



FONTE: Adaptado de Wu, 2007.^[56]

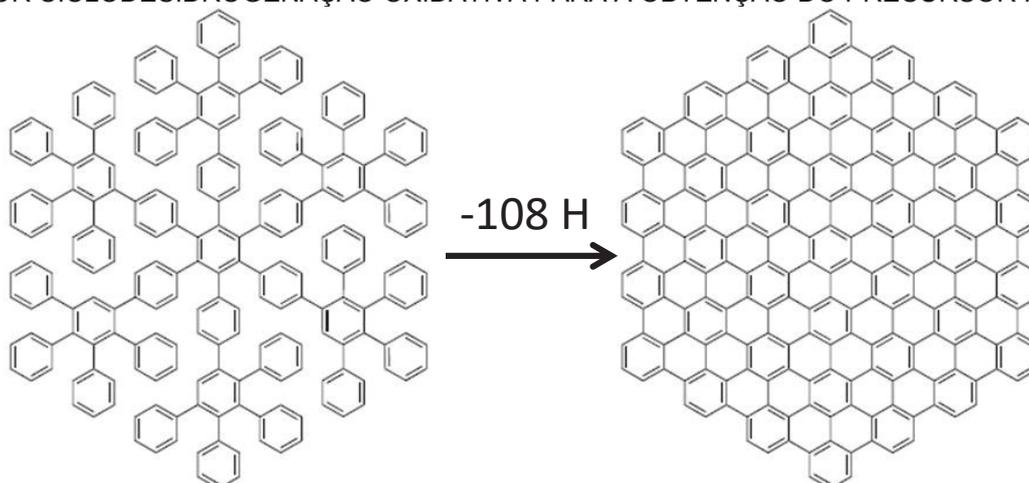
Arslan e colaboradores descreveram de forma rápida e eficiente a obtenção de derivados de hexabenzocoroneno estendidos ou parcialmente fundidos baseado na reação de Scholl. Com tempos de reação mais curtos ou substituintes estrategicamente colocados, obtêm-se derivados com anéis parcialmente fundidos, que podem ser classificados como uma nova classe de sistemas aromáticos não planares com alta solubilidade, melhor absorção no visível e processo redox reversível, tornando-os promissores para uma nova classe de semicondutores orgânicos. O maior tempo de reação levou a uma molécula de grafeno fundida formada por 50 átomos de carbono.^[58]

Outra rota de obtenção de nanografeno é através da ciclodesidrogenação assistida por superfície. Trata-se de uma rota química que permite a obtenção de nanografeno a partir da indução térmica de um protótipo de polifenileno em uma superfície de Cu (111), com base em uma série de reações de acoplamento aril-aril. O mecanismo de ciclodesidrogenação induzida termicamente foi estudado com variação de temperatura, onde foi constatado que o acoplamento ocorre em seis etapas através de cinco intermediários da reação, levando a um nanografeno planar, onde o Cu (111) desempenha um papel catalítico, além de atuar como substrato-adsorvente. Os nanografenos sintetizados apresentaram 1,5 nm de comprimento lateral.^[59]

As duas metodologias citadas anteriormente levaram a formação de nanografeno, ou seja, folhas de grafeno de até 5 nm conforme a definição descrita por Müllen.^[51] A maior folha de grafeno quimicamente obtida a partir de precursores moleculares, descrita até então, possui 222 átomos de carbono (37 unidades de benzeno) e 3,2 nm de diâmetro. Para sua síntese, primeiramente uma molécula precursora foi obtida por uma sequência de reações de Diels-Alder e reações de ciclotrimerização e planarização. Na etapa final ocorreu uma ciclodesidrogenação oxidativa levando ao HPA hexagonal correspondente (FIGURA 9). Pela técnica de

espectrometria de massas MALDI-TOF foi possível analisar e caracterizar precisamente o produto obtido, principalmente por se tratar de uma molécula com 108 átomos de hidrogênio removidos precisamente, representando um grande avanço para a obtenção de grafeno por *via* química.^[52]

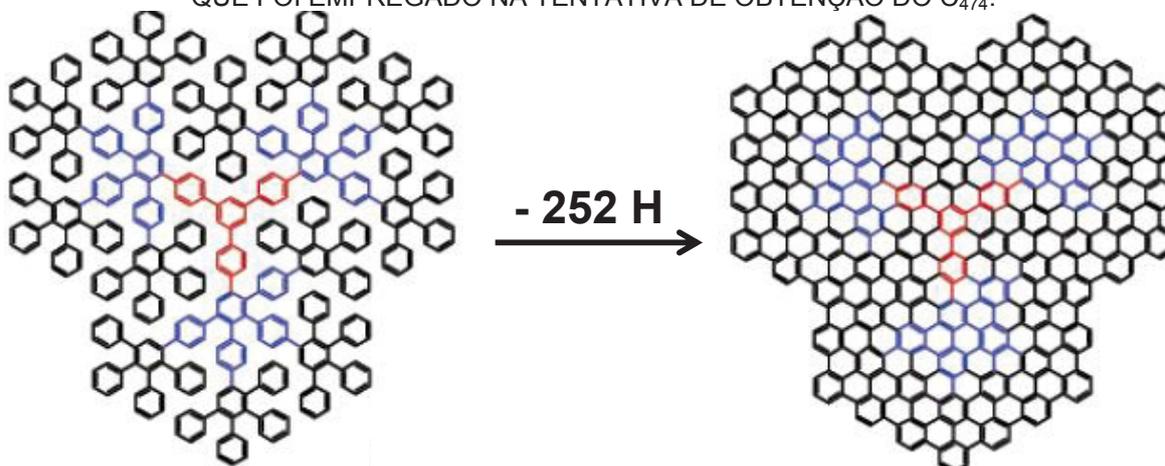
FIGURA 9: ESQUEMA REPRESENTATIVO DA REMOÇÃO DE 108 ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO POR CICLODESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA PARA A OBTENÇÃO DO PRECURSOR HPA.



FONTE: Adaptado de Simpson e colaboradores, 2002.^[52]

Uma limitação em usar HPAs como precursores está em empregar um HPA grande, como o 1,3,5-TPB-G2(A₄B)(-H)₄₈ que foi empregado na tentativa de obtenção do C₄₇₄ (FIGURA 10). Além de exigir uma elaborada preparação em condições de temperatura elevada (175 °C) e ter que obter grandes rendimentos, o produto atingiu seu limite de solubilidade levando a uma ciclodesidrogenação parcial, de tal forma que a caracterização ficou limitada, pois o produto final foi uma mistura de produtos fundidos e insolúveis.^[60]

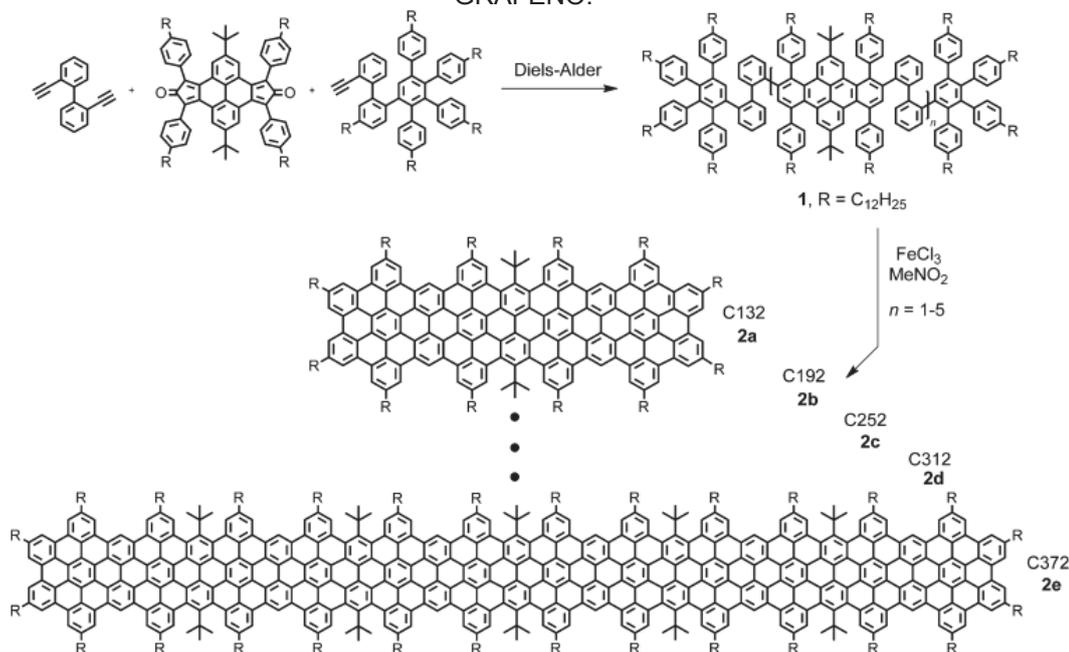
FIGURA 10: REPRESENTAÇÃO COMPUTACIONAL DO PRECURSOR 1,3,5-TPB-G2(A₄B)(-H)₄₈ QUE FOI EMPREGADO NA TENTATIVA DE OBTENÇÃO DO C₄₇₄.



FONTE: Adaptado de Simpson e colaboradores, 2004.^[60]

Já foram reportadas estruturas com maior número de átomos de carbono a partir de precursores moleculares orgânicos, entretanto com morfologia de nanofitas de grafeno (GNR).^[42] GNR é definida como uma tira de grafeno com largura inferior a 10 nm e com alta razão de aspecto. A síntese química a partir de precursores moleculares tem se mostrado cada vez mais promissora na síntese de GNRs, visto que as propriedades dessas nanofitas dependem da precisão com que são sintetizadas. Na FIGURA 11 está apresentado um esquema de síntese de GNR através de uma reação de Diels-Alder assistida por micro-ondas, partindo de uma série de polifenilenos lineares com controle estequiométrico. Os precursores de polifenileno obtidos variam de 132 a 372 átomos de carbono no esqueleto aromático. Após a etapa de ciclodesidrogenação dos polifenilenos foi obtida a nanofita de grafeno planarizada. A GNR contendo 132 átomos de carbono no núcleo aromático foi suficientemente solúvel para ser caracterizada, enquanto a caracterização das GNRs com número superior de átomos de carbono foi dificultada devido à baixa solubilidade.^[61]

FIGURA 11: ESQUEMA REPRESENTATIVO DA SÍNTESE SUCESSIVA DE UMA SÉRIE HOMÓLOGA DE CINCO FITAS DE POLIFENILENO PARA OBTENÇÃO DE NANOFITAS DE GRAFENO.



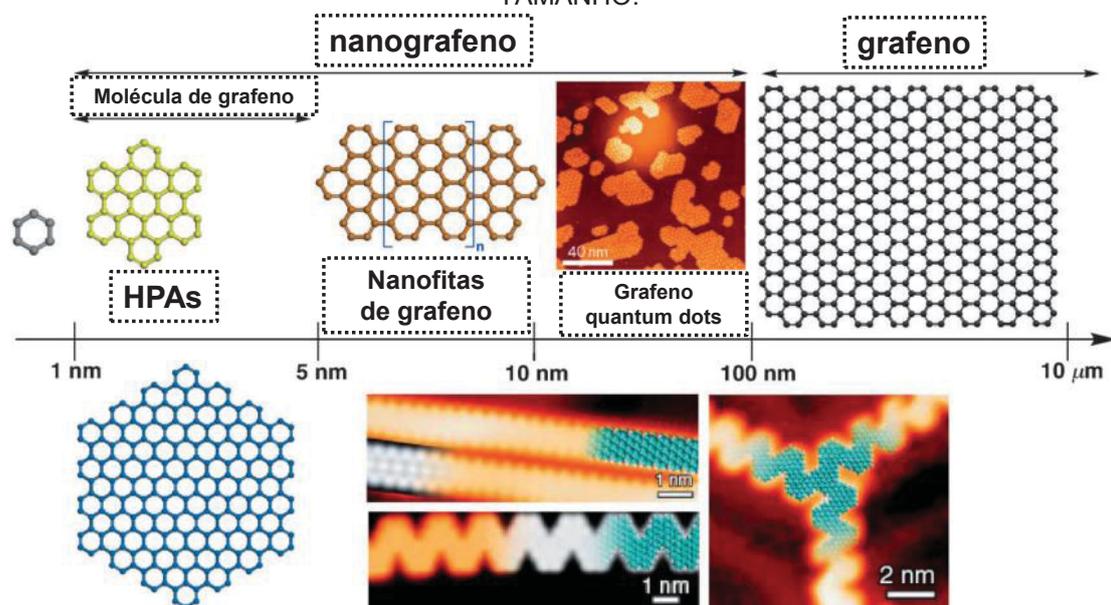
FONTE: Adaptado de Fogel e colaboradores, 2009.^[61]

A partir da condensação oxidativa de grupos aril também é possível obter *quantum dots* de grafeno (GQD), que são fragmentos de folhas de grafeno (tipicamente abaixo de 100 nm) que exibem propriedades interessantes como alta luminescência, atribuída ao efeito de confinamento quântico e efeitos de borda.^[62] Liu e colaboradores descreveram GQD fotoluminescentes com diâmetro de 60 nm a partir da

ciclodessidrogenação do HBC. Essa rota de síntese permitiu a obtenção controlada de GQD com forma e tamanho precisamente definidos, fatores que determinam a potencialidade do material para aplicação desejada.^[63]

Nesse contexto, há um consenso na literatura que define a nomenclatura para essas nanoestruturas de carbono sintetizadas a partir de precursores moleculares orgânicos de acordo com o tamanho do produto final obtido conforme representado na FIGURA 12. O termo HPA refere-se aos hidrocarbonetos que contêm a partir de dois anéis aromáticos em sua estrutura, uma molécula de grafeno, ou HPA gigante, contém 35 anéis aromáticos em sua estrutura com tamanho entre 1 e 5 nm. O nanografeno por sua vez tem seu tamanho de 1 a 100 nm, e a partir de 100 nm passa a ser considerado grafeno.

FIGURA 12: ESCALA PARA AS DIFERENTES NANOESTRUTURAS DE CARBONO OBTIDAS A PARTIR DE PRECURSORES MOLECULARES ORGÂNICOS EM FUNÇÃO DA ESCALA DE TAMANHO.



Fonte: Adaptado de Chen e colaboradores, 2012.^[42]

Recentemente foram sumarizados os principais progressos na síntese química de grafeno a partir de precursores moleculares.^[57] Os autores abordaram os métodos denominados “não convencionais” para obtenção de grafeno, além da obtenção de moléculas defeituosas, envolvendo a presença de anéis de sete e oito membros na estrutura, inserção de heteroátomos em posições definidas e modificação nas bordas do material. O método não convencional refere-se à obtenção de moléculas de grafeno com diferentes tamanhos, simetrias e estruturas de borda baseado na ciclodessidrogenação oxidativa intramolecular (reação de Scholl). Notavelmente, os trabalhos evidenciados nessa revisão descrevem apenas a obtenção de moléculas de grafeno, não sendo

observados avanços para a formação de grafeno propriamente dito (folhas acima de 100 nm) por essa abordagem.

Diante dos trabalhos descritos na literatura abordando a síntese química do grafeno a partir de precursores moleculares e seus recentes avanços, pode-se observar que: i) o produto final leva a misturas de moléculas com uma gama de estruturas e, portanto, uma gama de propriedades; ii) a obtenção dos precursores desejados é muitas vezes extremamente trabalhosa e custosa; iii) os subprodutos da síntese dificultam a caracterização do grafeno; iv) há perda do rendimento da reação devido às várias etapas de síntese; v) a insolubilidade das espécies envolvidas no meio reacional aumenta à medida que o número de anéis fundidos aumenta (como observado para a molécula C_{474}); vi) o crescimento das folhas laterais é interrompido pela precipitação dos produtos conforme o tamanho da folha aumenta, levando portanto a uma interrupção na reação. Todos esses inconvenientes dificultam a obtenção de um grafeno químico que apresente alta qualidade estrutural e a obtenção de folhas maiores.

Nosso grupo de pesquisa (GQM-UFPR) demonstrou recentemente que uma alternativa para superar parte desses inconvenientes é através da síntese química em interfaces líquido-líquido (L/L), onde a interface atua como meio de estabilização do grafeno insolúvel em formação, evitando a precipitação e permitindo que a reação continue, levando à formação de folhas de grafeno com tamanhos superiores às demonstradas até então.^[64] De fato, esse trabalho apresentou as maiores folhas de grafeno ($\sim 800 \text{ nm}^2$) descritas até o momento.

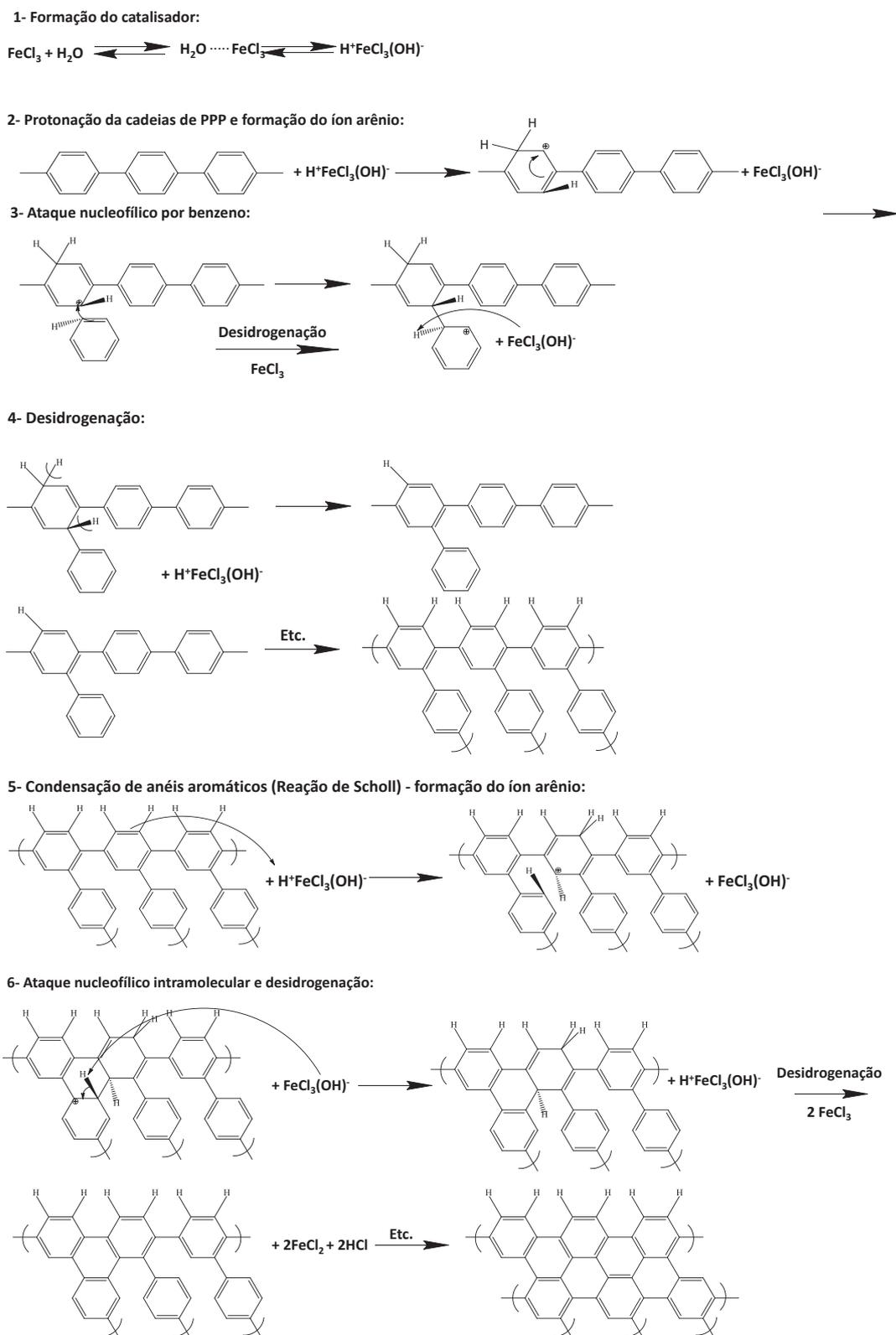
As interfaces L/L oferecem uma alternativa para a organização de objetos em escala nanométrica e também para estabilizar emulsões (água/óleo) de forma eficiente por adsorção.^[65, 66] As emulsões água/óleo estabilizadas por partículas são denominadas emulsões de Pickering e foram estudadas no início do século passado.^[67] Desde então há um interesse por uma estratégia simples para manter essas partículas nas interfaces por processos de auto-montagem. A utilização de interfaces L/L para a preparação e estabilização de filmes finos e transparentes de diferentes materiais, com características únicas, como alta estabilidade, formação em única etapa, alta estabilidade ótica, além de serem facilmente transferíveis para qualquer substrato, já é um sistema bem consolidado no nosso grupo de pesquisa.^[5, 64, 68-73] O primeiro relato de síntese, processamento e caracterização de filmes finos transparentes condutores de nanocompósitos preparados a partir nanotubos de carbono/polianilina, utilizando a polimerização interfacial L/L foi desenvolvida pelo GQM-UFPR. Além de ser o primeiro trabalho relatando a síntese e o processamento de nanocompósitos NTC/polianilina em uma única etapa, o sistema possui uma grande relevância tecnológica, devido às potenciais aplicações em diferentes dispositivos.^[68]

O sistema interfacial entre dois líquidos imiscíveis proposto pelo nosso grupo consiste em dispersar um material sólido em um dos líquidos sob agitação magnética, onde o material tende a migrar para a interface, de forma minimizar a tensão interfacial e evitar que ocorra sua precipitação. O material migra para a interface na forma de um filme fino automontado que pode ser facilmente transferível para qualquer substrato. O processamento de materiais nanoestruturados na forma de filme fino é desejável para o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos,^[74] células solares,^[75] supercapacitores,^[76] especialmente filmes finos de grafeno que tem como principais características serem transparentes e condutores.

A viabilidade da utilização da rota interfacial L/L foi empregada para a obtenção de grafeno por *via* química, pela reação de benzeno com FeCl_3 .^[64] A obtenção do grafeno consistiu em dispersar FeCl_3 sólido e anidro com benzeno em banho de ultrassom para a obtenção do poliparafenileno (PPP). Essa dispersão foi vertida em um balão com água deionizada sob agitação magnética, criando um sistema bifásico com o benzeno, produzindo no final do tempo reacional um filme fino de grafeno e PPP na interface.

Foi proposto um mecanismo de formação do grafeno (FIGURA 13) com base em trabalhos anteriores relatados na literatura por Kovacic e colaboradores, onde foi descrita a síntese do PPP a partir do acoplamento oxidativo do benzeno em condições brandas por meio de um tratamento com ácido de Lewis: $\text{AlCl}_3/\text{CuCl}_2$,^[77] FeCl_3 ,^[78] MoCl_5 .^[79] Esse mecanismo entre benzeno e ácido de Lewis envolve uma oxidação inicial do benzeno formando um cátion radical, seguido pela associação desse com várias moléculas de benzeno de forma propagativa, preferencialmente na posição *para*, levando à formação do PPP.^[80] Dentre os estudos realizados para obtenção do PPP, foi constatado que pequenas quantidades de ácido de Brønsted, tais como água, ácido acético ou ácido sulfúrico, leva a um aumento considerável do rendimento da reação. Além disso, a quantidade de água adicionada ao sistema está intrinsecamente ligada ao tempo de reação: com o aumento do tempo reacional (2-14 h) com diferentes concentrações de água, aumenta a razão $\text{C}/(\text{H}+\text{Cl})$ favorecendo a formação de complexos polinucleares, que são pequenas estruturas contendo anéis condensados (que poderiam ser imaginadas como pequenas estruturas de grafeno), enquanto menores tempos de síntese e pequenas quantidades de água favorecem a formação do polímero.^[81] Tal mecanismo descrito previamente por Kovacic nos dá uma ideia de como pode estar ocorrendo a formação do grafeno na interface água/benzeno no sistema proposto pelo nosso grupo, onde a água, atuando como um co-catalisador, é retratada como fonte de prótons decorrentes da coordenação com FeCl_3 que atua como agente oxidante e catalisador da reação.

FIGURA 13: PROPOSTA DE MECANISMO DE FORMAÇÃO DE GRAFENO A PARTIR DO PPP, PREVIAMENTE SINTETIZADO ATRAVÉS DO BENZENO.



Fonte: Adaptado de Salvatierra e colaboradores, 2015.^[64]

Essa metodologia é extremamente interessante e inovadora, uma vez que é possível obter grafeno a partir de uma molécula tão simples como o benzeno (ao invés de

precursores complexos - HPAs), com características interessantes, como formação espontânea do grafeno na interface em forma de filme fino transparente, em uma única etapa e em condições brandas. Essa rota de preparação permitiu a produção da maior folha de grafeno quimicamente sintetizada até então, com cerca de 800 nm^2 de área.^[64] Além do mais, o grafeno obtido pode ser transferido para qualquer tipo de substrato, o que corresponde a mais um avanço visando aplicação real em dispositivos e sistemas.

1.3 APLICAÇÕES

Com a crescente demanda por energia combinada com a escassez e o preço elevado, a pesquisa para obtenção de dispositivos para armazenamento de energia tem atraído muito interesse. Nesse sentido os supercapacitores têm um papel especial, devido à sua excelente densidade de potência, rápida taxa de carregamento e vida útil prolongada, com potencialidade para complementar ou substituir o uso da bateria em dispositivos eletrônicos portáteis e em veículos elétricos e híbridos.^[82, 83]

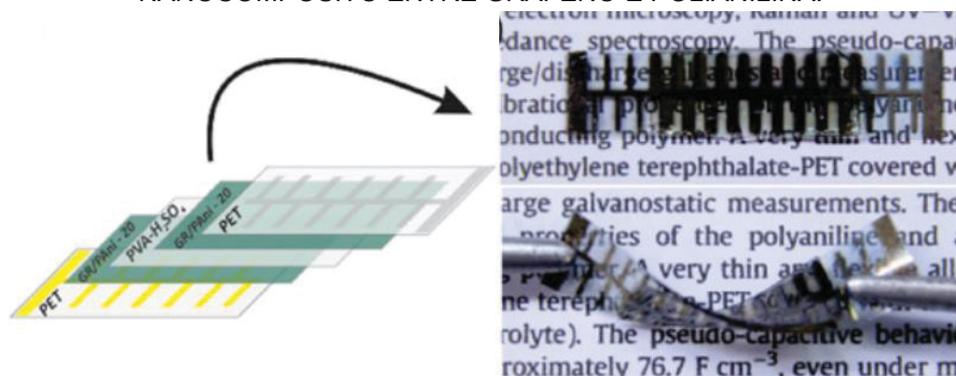
Uma das principais formas de melhorar a capacidade de armazenamento de energias nesses dispositivos é através do aumento da área superficial e da porosidade dos eletrodos empregados. O grafeno por sua vez, apresenta alta área superficial, além das demais propriedades citadas anteriormente, o que o torna um bom candidato como material para eletrodo.^[82] No entanto, o comportamento capacitivo do grafeno puro é inferior ao valor desejado, acarretando em muitos esforços para aumentar o desempenho eletroquímico de materiais à base de grafeno. Uma alternativa para alcançar alto desempenho no armazenamento de energia é a partir da combinação de grafeno com outros materiais, formando assim os chamados materiais compósitos, que fornecem novas propriedades com base em efeitos de sinergia, com novas propriedades que se diferenciam das apresentadas pelos materiais isolados.^[84] Por exemplo, a partir da combinação entre grafeno e nanopartículas de óxidos de metais de transição,^[85, 86] ou polímeros condutores,^[87-89] ou outras espécies de nanomateriais de carbono como os nanotubos de carbono (NTCs),^[14, 90, 91] além do próprio grafeno com outras dimensionalidades.^[92, 93]

Han e colaboradores descreveram a formação de um filme híbrido entre NTC e óxido de grafeno reduzido (rGO) para avaliar o desempenho eletroquímico do material para aplicação como supercapacitor. Os filmes exibiram altas capacitâncias 151 F g^{-1} em solução aquosa de KOH e 80 F g^{-1} em solução aquosa de Na_2SO_4 , sendo que os filmes híbridos tiveram seus valores de capacitância específica triplicados em relação ao filme de NTC puro.^[94]

Wang e colaboradores descreveram o efeito sinérgico entre hexacianoferrato de cobalto, que é um análogo de azul da Prússia, e rGO. O nanocompósito apresentou capacitância específica máxima de 361 F g^{-1} em eletrólito aquoso de Na_2SO_4 muito maior que as espécies isoladas, nanopartículas (263 F g^{-1}) e o rGO (168 F g^{-1}), mostrando que o desempenho eletroquímico foi melhorado pela combinação entre esses dois materiais de tal forma que o nanocompósito pode ser aplicado como supercapacitor de alto desempenho.^[85]

Recentemente nosso grupo descreveu uma rota de síntese de nanocompósitos entre grafeno sintetizado a partir de precursores moleculares orgânicos e polianilina em uma única etapa, que demonstrou excelente comportamento capacitivo (capacitância específica de $267,2 \text{ F cm}^{-3}$). A partir desse nanocompósito foi possível construir um dispositivo sólido transparente e flexível que permite sua aplicação como supercapacitor (FIGURA 14).^[89] Tais características são de extrema importância, tendo em vista o grande apelo tecnológico, onde deseja-se que esses dispositivos sejam leves e que mantenham suas propriedades capacitivas mesmo quando submetidos a deformação.

FIGURA 14: DISPOSITIVO SÓLIDO TRANSPARENTE E FLEXÍVEL A PARTIR DO NANOCOMPÓSITO ENTRE GRAFENO E POLIANILINA.



Fonte: Adaptado de Souza e colaboradores, 2017.^[89]

A combinação de grafeno com outros materiais formando nanocompósitos, como citado acima, também tem despertado um crescente interesse no desenvolvimento de dispositivos eletrocromáticos, como por exemplo, janelas inteligentes, espelhos, *displays* e outros.^[95] O eletrocromismo fornece uma mudança de cor controlada eletricamente, ou seja, por meio de reações de transferência de elétrons a cor de um material eletroquimicamente ativo pode variar de acordo com o potencial aplicado. O tempo de resposta desses dispositivos é um fator importante dependendo da aplicação que se deseja. Por exemplo, *displays* requerem tempo de resposta curto enquanto que janelas inteligentes requerem um tempo de resposta um pouco maior.^[96]

O azul da Prússia (AP) é um excelente candidato para aplicação em dispositivos eletrocromáticos. De acordo com o potencial aplicado o material pode apresentar variação

em sua coloração, sendo incolor quando reduzido e verde quando oxidado. A deposição de nanopartículas de AP sobre filmes finos de grafeno tem demonstrado respostas promissoras para aplicação em janelas inteligentes e flexíveis, com tempo de respostas entre 3,3 e 38 segundos. Além disso, o tempo de resposta está diretamente relacionado com a quantidade de AP depositado sobre o filme de grafeno, onde menores tempos de resposta estão relacionados à menor quantidade de AP para formação do nanocompósito. Ademais, além da variação da quantidade de AP depositada, grafeno obtido por diferentes metodologias pode apresentar morfologias diferentes, além de diferenças em sua estrutura, levando a tempos de repostas variados, possibilitando a preparação de nanocompósitos de acordo com a aplicação de interesse.^{[95] [97]}

Uma nova aplicação que tem despertando um grande interesse é a combinação de dispositivos de armazenamento de energia com a função inteligente de mudança de cor. Esses dispositivos podem ser obtidos incorporando materiais eletrocromicos em eletrodos de bateria ou supercapacitores. Uma das principais vantagens em se obter um dispositivo a partir da combinação dessas duas propriedades é o fato do estado de carga ser monitorado visualmente, assim saberemos que a energia foi consumida antes que o dispositivo pare de funcionar.^[98-100] Nanocompósitos a base de grafeno têm demonstrado excelentes respostas nessa aplicação, principalmente os nanocompósitos citados no decorrer desse trabalho entre grafeno, óxido de metais de transição, polímeros condutores e AP e seus análogos, reforçando mais uma vez a potencialidade de aplicação do grafeno seja combinado com outros materiais ou a partir das diferentes morfologias e propriedades que podem ser moldadas a partir da metodologia de síntese adotada.^[101, 102]

Considerando que a obtenção de grafeno puro é um grande desafio no campo da ciência dos nanocarbonos, e a capacidade de sintetizar esses materiais estruturalmente uniformes é crucial para o desenvolvimento de novos materiais funcionais,^[103] e visando a potencialidade da obtenção do grafeno por *via* química em interfaces L/L, os principais objetivos desse trabalho estão centrados num estudo sistemático dessa rota sintética visando a preparação de folhas ainda maiores de grafeno e amostras mais puras, já que um dos problemas da síntese de grafeno pelo sistema bifásico é a presença de muitos subprodutos, como óxidos/hidróxidos de ferro, carbono amorfo e PPP.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral o estudo sistemático da síntese do grafeno a partir de moléculas simples como o benzeno em interfaces líquido/líquido, visando amostras com maior grau de pureza e homogeneidade, caracterização dos subprodutos, tentativa de elucidação de mecanismos, e o estudo da aplicação das amostras preparadas.

2.3 Objetivos específicos

Como objetivos específicos do trabalho:

- i) preparar e caracterizar o grafeno a partir do benzeno na interface líquido-líquido utilizando um sistema água/benzeno;
- ii) preparar e caracterizar o grafeno utilizando benzeno em quantidades mínimas, em um sistema bifásico água/*n*-hexano;
- iii) preparar e caracterizar grafeno dopado com nitrogênio, utilizando piridina em quantidades mínimas, em um sistema bifásico água/*n*-hexano;
- iv) caracterizar todas as amostras por técnicas espectroscópicas, microscópicas e termogravimétricas;
- v) estudar a viabilidade de aplicação dos produtos obtidos como supercapacitor e como precursor para a formação de nanocompósitos com azul da Prússia.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os reagentes utilizados foram água ultrapura, FeCl_3 anidro 98 % (Acros organics), benzeno chromasolv plus para HPLC $\geq 99,9$ % (Sigma Aldrich), *n*-hexano UV/HPLC – espectroscópico 99 % (Vetec), tolueno 99,5 % (Reatec), solução de NH_4OH P.A., 35 % NH_3 em água (Biotec), ditionito de sódio P.A. 87 % (Dinâmica), carbonato de sódio anidro P.A. 99,5 % (Vetec), ácido oxálico dihidratado P.A. 99,6 % (Neon), KCl (Vetec), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Vetec), KH_2PO_4 (Vetec), K_2HPO_4 (Vetec). Os substratos em que os filmes foram depositados passaram por um rigoroso processo de limpeza, de acordo com as etapas seguintes: 1) os substratos de vidro, quartzo ou silício de diferentes tamanhos foram colocados em uma solução aquosa de Extran 10 % por 30 minutos em ultrassom de banho; 2) após o Extran os substratos foram lavados com água deionizada em ultrassom de banho por 30 minutos; 3) os substratos foram colocados em um béquer contendo isopropanol em ultrassom de banho por mais 30 min; 4) os substratos foram secos em estufa à 50 °C.

3.2 Síntese química do grafeno

Foram adicionados sob agitação magnética constante (1000 rpm) em um balão de fundo redondo de 50 mL, 10 mL de água e 10 mL de benzeno, formando assim uma interface entre os dois líquidos. A esse sistema foram adicionadas, a cada 2 minutos, porções de 100 mg de FeCl_3 anidro, previamente seco à vácuo à 120 °C durante 3 horas. Foram preparadas diferentes amostras, onde o número de porções de FeCl_3 , e o tempo total de reação após a adição da última porção, foram variados. Esses dados encontram-se sumarizados na TABELA 1. O sistema permaneceu sob agitação magnética até o final da reação (TABELA 1). Ao final da reação a agitação foi cessada e o produto formado encontrou-se na interface L/L como um filme fino de coloração cinza.

Em algumas amostras, o filme fino formado na interface L/L passou por um processo de lavagem para remoção do excesso de óxido de ferro que se forma durante a síntese. Para isso, foi seguido o seguinte protocolo: com o auxílio de uma pipeta de Pasteur a fase aquosa foi removida totalmente, sendo substituída por água ultrapura mantendo o filme suportado na interface. Esse procedimento foi repetido 10 vezes. A seguir a fase aquosa foi novamente removida totalmente com o auxílio de uma pipeta de Pasteur e substituída por solução aquosa de NH_4OH (20 % v/v). Esse procedimento foi repetido 5 vezes e em seguida a solução de NH_4OH foi totalmente removida e substituída por água ultrapura. A fase orgânica contendo benzeno foi totalmente removida com o

auxílio de uma micropipeta, e substituída por tolueno para manter a interface. Esse procedimento foi repetido 5 vezes. A seguir foi empregado o método DCO (ditionito de sódio-carbonato de sódio-ácido oxálico),^[104] que consiste em substituir a fase aquosa do sistema interfacial por uma solução contendo ácido oxálico e carbonato de sódio (0,85 g de cada componente em 100 mL de água ultrapura). O sistema (fase aquosa/filme/tolueno) foi aquecido em banho-maria a 80 °C sob agitação magnética, e então, 0,25 g de ditionito de sódio foram adicionados ao sistema, em pequenas porções, num intervalo de 5 minutos. Após o resfriamento, a fase aquosa foi substituída novamente por água ultrapura com o auxílio de uma pipeta de Pasteur. Esse procedimento foi repetido 10 vezes, assim como a fase orgânica foi removida com o auxílio de uma micropipeta e substituída por tolueno (5 vezes).

Outro procedimento visando a remoção de óxidos de ferro nos filmes foi adotado exclusivamente para amostras preparadas com 180 minutos de síntese: após a última adição de FeCl₃ ao sistema (aos 40 minutos), a fase aquosa saturada por FeCl₃ foi removida completamente e substituída por água ultrapura (10 mL) deixando a reação prosseguir pelas 2:20 h restantes. Ao final da reação os filmes foram lavados com solução de NH₄OH (20 % v/v) e tratados com DCO, como descrito anteriormente.

Para a remoção do filme fino de grafeno da interface entre os dois líquidos, foi adicionado o substrato desejado apoiado sobre uma haste em forma de U em um béquer de 25 mL. A seguir adicionou-se 10 mL de água ultrapura e com a assistência de uma micropipeta, o filme presente na interface entre os dois líquidos imiscíveis no balão volumétrico foi removido e adicionado no béquer contendo água, de tal forma que o filme ficasse auto suportado na interface. Em seguida, a haste foi puxada lentamente para fora do béquer transferindo o filme da interface para o substrato. O filme agora depositado sobre o substrato foi deixado em estufa por 30 minutos a 70 °C.

As amostras sintetizadas pela metodologia descrita acima, tratada aqui como rota 1, serão nomeadas como GR1, e estão sumarizadas na TABELA 1.

TABELA 1: CONDIÇÕES DE SÍNTESE PRÉ-ESTABELECIDAS, MASSA DE FeCl₃ E TEMPO FINAL DE SÍNTESE PARA O GRAFENO SINTETIZADO PELA ROTA 1.

Amostra	Tempo total de síntese (min)	Quantidade total de FeCl₃ adicionado ao sistema (g)
GR1-6	6	0,3
GR1-18	18	0,9
GR1-40	40	2,0
GR1-60	60	2,0
GR1-80	80	2,0
GR1-120	120	2,0
GR1-180	180	2,0

Outra sistemática adotada foi a de utilização de *n*-hexano como fase orgânica, e o benzeno adicionado em quantidade mínima. Para tal, em um balão volumétrico de fundo redondo foram adicionados 10 mL de água, 10 mL de *n*-hexano e 1 µL de benzeno sob agitação magnética constante (1000 rpm). Tendo formado o sistema bifásico, foram adicionadas, a cada 2 minutos, porções de 100 mg de FeCl₃ anidro, previamente seco à vácuo à 120 °C. Assim como para a rota 1 descrita previamente, nessa segunda rota foram preparadas diferentes amostras, onde o número de porções de FeCl₃, e o tempo total de reação após a adição da última porção, foram variados, de forma idêntica às amostras preparadas pela rota 1. As amostras obtidas estão sumarizadas na TABELA 2. Novamente ao cessar a agitação, um filme fino de coloração cinza foi observado na interface. Para o presente conjunto de amostras foi seguido o mesmo procedimento de limpeza, remoção e secagem descrito para os filmes finos obtidos pela rota 1. Essas amostras sintetizadas usando quantidade mínima de benzeno serão nomeadas como GR2.

TABELA 2: CONDIÇÕES DE SÍNTESE PRÉ-ESTABELECIDAS, MASSA DE FeCl₃ E TEMPO FINAL DE SÍNTESE PARA O GRAFENO SINTETIZADO PELA ROTA 2.

Amostra	Tempo total de síntese (min)	Quantidade total de FeCl₃ adicionado ao sistema (g)
GR2-6	6	0,3
GR2-18	18	0,9
GR2-40	40	2,0
GR2-60	60	2,0
GR2-80	80	2,0
GR2-120	120	2,0
GR2-180	180	2,0

Visando a obtenção de amostras controle, foram realizados ainda procedimentos em sistema bifásico contendo somente *n*-hexano HPLC (sem nenhuma adição de benzeno), nas condições experimentais idênticas às descritas anteriormente, interrompendo-se a reação em 180 minutos, partindo-se de *n*-hexano sem destilação prévia ou após destilação. Em ambos os casos obteve-se um filme fino na interface L/L, que foi tratado e coletado de forma similar à descrita anteriormente. Essas duas amostras serão referenciadas aqui como GR3.

3.2 Síntese química de grafeno a partir de piridina

Foram realizados experimentos idênticos aos descritos para a obtenção das amostras pela rota 2, mas substituindo-se o benzeno por piridina: em um balão volumétrico de fundo redondo foram adicionados 10 mL de água, 10 mL de *n*-hexano e 1

μL de piridina sob agitação magnética constante (1000 rpm). Tendo formado o sistema bifásico, foram adicionadas, a cada 2 minutos, porções de 100 mg de FeCl_3 anidro, previamente seco à vácuo à 120 °C durante 3 horas, à temperatura ambiente por 180 minutos. O filme obtido na interface, denominado GNR2-180, seguiu o mesmo protocolo de limpeza e remoção descrito anteriormente, exceto pelo tratamento com NH_4OH , que não foi realizado nessas amostras.

3.3 Síntese química de grafeno a partir de bifenilo

A síntese do grafeno a partir do bifenilo (fenilbenzeno) em uma única etapa consistiu em formar um sistema bifásico solubilizando bifenilo em *n*-hexano como fase orgânica. Para tal, em um balão volumétrico de fundo redondo foram adicionados 10 mL de água e uma solução de 1,72 mg de bifenilo em 10 mL de *n*-hexano, sob agitação magnética constante (1000 rpm). Tendo formado o sistema bifásico, foram adicionadas, a cada 2 minutos, porções de 100 mg de FeCl_3 anidro, previamente seco à vácuo à 120 °C, à temperatura ambiente por 180 minutos. Assim como para as rotas descritas previamente, ao cessar a agitação um filme fino de coloração cinza foi observado na interface. O filme obtido na interface, denominado GR4-180, seguiu o mesmo protocolo de limpeza descrito anteriormente.

Uma representação esquemática do processo de síntese de grafeno está ilustrada na FIGURA 15.

FIGURA 15: ESQUEMA REPRESENTATIVO DO APARATO UTILIZADO PARA SÍNTETIZAR O GRAFENO QUIMICAMENTE A PARTIR DO SISTEMA INTERFACIAL LÍQUIDO-LÍQUIDO.



FONTE: O autor, 2018.

3.4 Síntese do poliparafenileno

O poliparafenileno (PPP) foi sintetizado segundo a metodologia proposta por Kovacic e col.,^[78] que consistiu em gotejar 1,8 mL de H_2O a uma mistura de 15,6 mL de benzeno e 16,2 g de FeCl_3 sob atmosfera de nitrogênio e agitação magnética. A mistura foi aquecida a 70 °C durante 20 minutos. Decorridos 30 segundos a mistura foi resfriada

e filtrada. O resíduo foi lavado com benzeno e então com HCl concentrado e aquecido até o filtrado perder a cor. Em seguida, o polímero foi tratado com solução aquosa de NaOH (2 mol L^{-1}) à $100 \text{ }^\circ\text{C}$. O sólido de cor marrom-avermelhado obtido foi lavado com água destilada, separado por filtração a vácuo e seco a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas.

3.5 Eletrodeposição do azul da Prússia (AP) nos filmes de grafeno

O filme GR1-180 foi removido da interface L/L logo após a síntese sobre um substrato transparente e condutor (vidro recoberto por um filme fino de óxido de índio dopado com estanho - ITO), e foi seco a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ durante duas horas. A deposição eletroquímica do AP foi realizada baseada em trabalhos prévios do nosso grupo de pesquisa,^[105-108] usando um potenciostato μ -Autolab com uma célula convencional de três eletrodos, constituída pelo eletrodo de trabalho (filme fino de grafeno depositado sobre ITO descrito anteriormente), um fio de platina como contra-eletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrodo de referência. A síntese do AP foi realizada aplicando-se 100 ciclos voltamétricos em uma solução $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl, num intervalo de potencial de $-0,3$ até $1,2 \text{ V}$, à temperatura ambiente ($23 \text{ }^\circ\text{C}$) e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Após a ciclagem, os eletrodos modificados (nomeados GR/AP) foram lavados várias vezes com água deionizada e secos a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. Para verificar a estabilidade dos eletrodos estes foram ciclados 200 vezes em eletrólito inerte (solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) no mesmo potenciostato e numa célula eletroquímica com a mesma configuração descrita anteriormente.

3.6 Técnicas de caracterização

3.6.1 Espectroscopia Raman: os espectros Raman foram obtidos em um espectrofotômetro Renishaw, acoplado a um microscópio ótico, com resolução espacial de $1 \text{ } \mu\text{m}$ (lente objetiva de 50x). A faixa espectral analisada foi de 200 a 3500 cm^{-1} com os filmes finos depositados sob substrato de SiO_2/Si . Foi utilizado um laser de He-Ne ($632,8 \text{ nm}$, $1,96 \text{ eV}$) com potência de $1,2 \text{ mW}$ e um laser de Ar^+ ($514,5 \text{ nm}$, $2,41 \text{ eV}$). As medidas de mapeamento Raman foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME-UFPR) usando um microscópio Raman Confocal Witec alpha 300R com resolução lateral de 200 nm , resolução vertical de 500 nm (lente objetiva 100x). Foi utilizado um

laser de He-Ne (633,15 nm) com potência de 0,3 mW, com tempo de integração de 0,3 s. As amostras foram analisadas sob substrato de Si.

3.6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV): as imagens de MEV foram obtidas no equipamento Tescan MEV-FEG (*field emission gun*), empregando os detectores de elétrons secundários e elétrons retroespalhados, utilizando voltagem de 10 kV. As amostras foram depositadas diretamente sobre o substrato de Si para efetuar a análise. As análises de energia dispersiva de raios X (EDS) foram realizadas no mesmo equipamento, utilizando um detector OXFORD Instruments acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (Tescan MEV-FEG).

Para o estudo de distribuição de tamanho de folhas foram coletadas aproximadamente 150 imagens de MEV de cada amostra e o tamanho das folhas foi analisado com o próprio software disponível no equipamento analisando as folhas de grafeno uma a uma, e então foi obtido o tamanho médio das mesmas.

3.6.3 Difratometria de raios X de filme fino (DRX): os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando um acessório de baixo ângulo, sendo o ângulo incidente de $0,1^\circ$ em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. Para a realização das medidas foram depositadas três camadas superpostas de filme em lâminas de vidro, a fim de minimizar a contribuição do substrato.

3.6.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS): os espectros de XPS foram adquiridos usando um espectrômetro Thermo Scientific ESCALAB 250Xi equipado com analisador de energia de elétrons do tipo hemisférico. Foi utilizada uma fonte de inundação para gerar um feixe difuso de elétrons de baixa energia e íons Ar^+ foram usados durante todas as medições, a fim de evitar o carregamento superficial. Foi empregada uma energia de excitação monocromatizada $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$) com *spot size* de raios X de $650 \mu\text{m}$. O analisador de energia de elétrons foi operado a uma energia de passagem constante de 100 eV e 25 eV para espectros de alta resolução e *survey*, respectivamente. Para adquirir e processar os espectros de XPS foi utilizado o software Thermo Scientific Advantage XPS (versão 5.87). Uma combinação linear de funções de Gaussiana e Lorentziana foram selecionadas para o ajuste de espectros, enquanto que a função Shirley foi usada para correção de fundo. Para todos os espectros a calibração de energia de ligação foi realizada utilizando a linha $\text{Au } (4f_{5/2})$ a 84,0 eV.

3.6.5 Análise termogravimétrica (TGA): as curvas termogravimétricas foram obtidas em um equipamento SDT Q 600 (TA Instruments), utilizando atmosfera de ar sintético, e taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

3.6.6 Microscopia de força atômica (AFM): as análises foram realizadas em um microscópio Shimadzu SPM 9500J3. As imagens topográficas foram obtidas no modo *phase*, utilizando ponteira de Si (Nanoworld) com constante de mola de 45 N.m⁻¹ e frequência de ressonância nominal de 333 kHz. As varreduras foram feitas em diferentes áreas a uma velocidade de 0,5 Hz e digitalizadas em 512×512 pixels, em atmosfera de ar e temperatura ambiente.

3.6.7 Espectroscopia UV-Visível: as medidas de espectroscopia UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2450, numa faixa de 200 a 900 nm, diretamente nos filmes depositados sob substrato de quartzo.

3.6.8 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS): as análises de GC-MS foram realizadas em um espectrômetro Shimadzu QP2010 Plus, operando em modo de ionização por impacto de elétrons (70 eV), acoplado à um cromatógrafo a gás Shimadzu GC-2010. As amostras foram injetadas no modo *splitless* em uma coluna capilar DB-5 (30 m X 0,25 mm d.i.; 0,25 µm de espessura de filme; Agilent Technologies; Santa Clara, CA - EUA), sob um fluxo de 1 mL min⁻¹. A temperatura inicial da coluna foi de 50 °C, mantida por 1 minuto. Após esse tempo, a temperatura sofreu acréscimos de 7 °C min⁻¹ até alcançar 250 °C, mantendo-se nessa temperatura por 20 minutos.

3.7 Testes eletroquímicos

As medidas de voltametria cíclica (VC) e de carga e descarga (CD) foram obtidas em um potenciostato µAUTOLAB – Tipo III (Eco-Chimie) conectado a um microcomputador controlado pelo programa GPES versão 4.9, em uma célula de vidro com capacidade para 100 mL.

Os testes eletroquímicos dos filmes de grafeno foram realizadas usando solução aquosa de Na₂SO₄ 1 mol L⁻¹ como eletrólito, numa janela de potencial de 0,0 a -1,2 V a 50 mVs⁻¹. Como eletrodo de trabalho foram utilizados os filmes depositados sobre ITO, com 1, 2 ou 3 deposições superpostas, fio de platina como contra eletrodo e eletrodo Ag/AgCl/KCl (3,0 mol L⁻¹) como referência.

As medidas de carga e descarga dos filmes de grafeno foram realizadas com a mesma configuração de célula e na mesma janela de potencial da VC (0 a -1,2 V) variando a densidade de corrente em 1, 2, 3, 4, 6, 5, 7 A g⁻¹, A densidade de corrente foi calculada a partir da massa dos filmes com 1, 2 e 3 deposições. A área ativa do eletrodo foi de 0,75 cm².

As medidas de carga e descarga do nanocompósito GR/AP foram realizadas na mesma janela de potencial de formação do AP (-0,3 até 1,2 V), usando fio de platina

como contra eletrodo e eletrodo Ag/AgCl ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$) como referência, em eletrólito de solução aquosa de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A densidade de corrente aplicada foi entre $0,093$ e $2,315 \text{ A g}^{-1}$ e para amostra GR (branco) entre $0,046$ e $0,926 \text{ A g}^{-1}$. A área ativa do eletrodo foi de $0,75 \text{ cm}^2$.

Para o cálculo da capacidade específica dos materiais foi determinada a massa dos filmes. Em um substrato previamente pesado, foi depositado um filme de GR, secado em estufa e posteriormente pesado (substrato+filme). Esse procedimento foi repetido várias vezes a fim de se obter uma massa confiável, visto que os filmes são extremamente finos e, conseqüentemente, leves. Ao final das várias deposições, a massa do filme foi subtraída da massa do substrato e assim, foi obtido um valor aproximado da massa de uma única camada de filme ($\sim 0,003 \text{ mg}$) que foi empregada na normalização das curvas de CD para obtenção aproximada dos valores de capacidade de ambos os materiais.

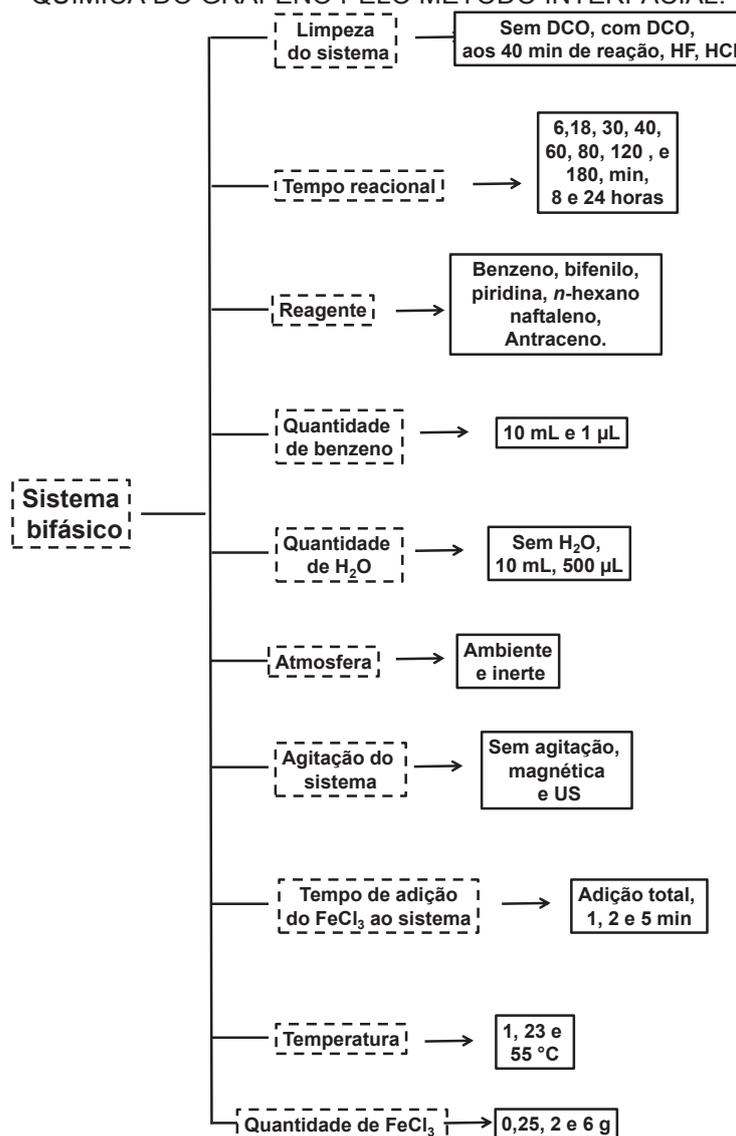
As medidas de espectroeletróquímica UV-Vis *in situ* foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2450, utilizando uma cubeta de vidro com caminho ótico de $2,5 \text{ cm}$, que foi utilizada concomitantemente como célula eletroquímica. O espectrofotômetro foi acoplado a um potenciostato μ AUTOLAB – Tipo III (Eco-Chimie) utilizando como eletrodo de trabalho o nanocompósito GR/AP, um eletrodo de Ag/AgCl como referência e um fio de platina como contra-eletrodo. O filme utilizado como eletrodo de trabalho foi posicionado perpendicularmente ao caminho ótico.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Síntese química do grafeno a partir do benzeno

Reações de ciclodesidrogenação são conhecidas por serem muito complexas, e qualquer variação como tempo de reação, taxa de adição do oxidante e concentração dos reagentes envolvidos dificulta seu controle.^[109] No presente trabalho o início de todas as reações foi planejado para descartar a etapa inicial de formação do poliparafenileno (PPP), na tentativa de obtenção do grafeno diretamente a partir da condensação dos anéis benzênicos, evitando a presença do PPP como subproduto. Foram realizados aproximadamente 60 ensaios diferentes, de acordo com as variáveis que estão apresentadas na FIGURA 16, com o objetivo de melhorar a qualidade do grafeno via química em relação ao obtido anteriormente.^[64]

FIGURA 16: FLUXOGRAMA COM AS PRINCIPAIS VARIÁVEIS ABORDADAS NA SÍNTESE QUÍMICA DO GRAFENO PELO MÉTODO INTERFACIAL.



FONTE: O autor, 2018.

Todas as amostras produzidas foram caracterizadas por espectroscopia Raman, MEV e DRX, visando aquela que apresentasse maior rendimento de grafeno, menor número de subprodutos e um grafeno com melhor qualidade estrutural. O vasto conjunto de amostras apresentou boa reprodutibilidade e as principais variáveis estudadas, e os respectivos resultados, podem ser sumarizados da seguinte forma:

i) temperatura (1 °C, 55 °C e temperatura ambiente, 23 °C). O intuito de estudar três diferentes temperaturas visava obter maior controle na condensação dos anéis benzênicos, seja por meio de uma reação teoricamente mais lenta (a baixa temperatura), à temperatura ambiente (condição mais branda de síntese e na qual os resultados anteriores ao presente trabalho foram obtidos) e em temperaturas mais altas, que levariam teoricamente a uma reação mais rápida. Nas três temperaturas avaliadas foi obtido grafeno com sucesso, porém a amostra sintetizada à temperatura ambiente apresentou um grafeno com melhor qualidade estrutural, sendo assim escolhida a temperatura de 23 °C como a mais favorável para prosseguir o trabalho;

ii) o tempo entre cada adição de cada uma das 20 porções de 100 mg de FeCl_3 ao sistema bifásico (mantendo as demais condições constantes), de 1, 2 ou 5 minutos, além da adição de uma única porção de 2,0 g. O grafeno foi obtido com sucesso nos quatro experimentos, mas a amostra com adição total do FeCl_3 em uma única etapa apresentou uma grande formação de subprodutos. Isso pode ser atribuído ao fato de que quando a massa total de FeCl_3 entra em contato no meio reacional, faz com que a formação das espécies intermediárias seja tão rápida que impede o crescimento favorável para posterior desidrogenação e formação do grafeno. Assim, o tempo de 2 minutos entre cada porção de 100 mg de FeCl_3 foi estabelecido como padrão;

iii) a quantidade total de FeCl_3 : na menor quantidade (0,25 g) o grafeno foi formado com baixo rendimento, e na maior quantidade (6,0 g) formou-se excesso de óxido de ferro, indicando que o FeCl_3 atua como reagente limitante da reação. Optou-se pela quantidade intermediária de 2,0 g como a quantidade ideal, pois demonstrou bom rendimento e menor contribuição de espécies de óxido de ferro na amostra;

iv) efeito da agitação (agitação magnética a 1000 rpm, síntese em banho de ultrassom -154 W, 37 kHz, ou ausência de agitação). Houve formação do grafeno nas amostras obtidas pelas três abordagens, mas a energia fornecida pelo ultrassom favoreceu a polimerização do benzeno resultando em uma amostra com PPP, excesso de carbono sem organização estrutural e grafeno com qualidade estrutural inferior em relação às demais amostras. A síntese sem agitação resultou em um filme irregular com baixo rendimento e presença majoritária de pontos correspondentes a carbono amorfo observado por espectroscopia Raman. A agitação magnética apresentou os melhores

resultados para o material desejado, talvez devido ao fato de que a agitação favorece o processo de protonação entre os reagentes presentes no sistema bifásico;

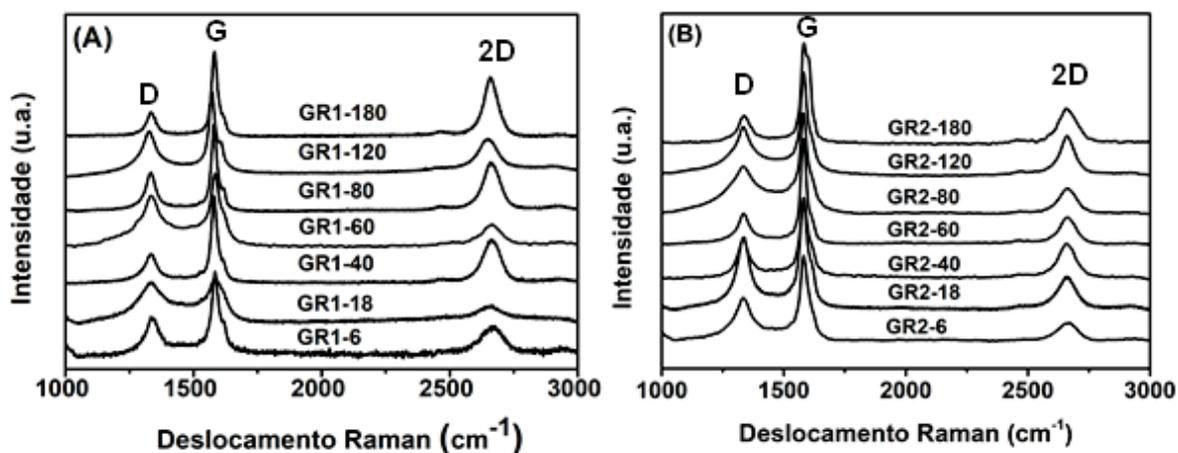
v) efeito da atmosfera: como comentado anteriormente, no primeiro trabalho de síntese química de grafeno descrito pelo nosso grupo de pesquisa (e que foi a base para a realização desse trabalho), foi proposto um mecanismo de formação baseando-se na formação de poliparafenileno (PPP). A rota de síntese proposta nesses trabalhos descreve a obtenção do material final em atmosfera inerte devido à alta sensibilidade de alguns reagentes ao ar, por exemplo, o FeCl_3 que é altamente higroscópico. Assim, o grafeno foi sintetizado em atmosfera de argônio, a fim de minimizar os efeitos dos óxidos de ferro provenientes da reação. O material final resultou em grafeno com qualidade estrutural inferior ao sintetizado em atmosfera ambiente, provavelmente devido ao fato de que o oxigênio atua como agente oxidante juntamente com o FeCl_3 , podendo gerar mais regiões polinucleares para posterior formação do grafeno.^[110] Além disso, o fato de sintetizar o grafeno em atmosfera inerte, em um ambiente totalmente desareado, não fez com que as espécies de óxido de ferro remanescentes da síntese se apresentassem em menor quantidade no produto final, fatores que nos levaram a optar por continuar o trabalho sintetizando o grafeno em atmosfera ambiente.

Foi testada a possibilidade de utilização do benzeno como reagente no sistema bifásico, estando dissolvido em um solvente inerte como *n*-hexano nas condições já pré-estabelecidas onde a fase orgânica era constituída somente de benzeno (sendo esse, portanto, reagente e solvente para originar o sistema bifásico). Com os resultados positivos obtidos a partir dessa proposta, um estudo sistemático foi realizado em dois conjuntos de amostras - usando benzeno como reagente e meio orgânico (GR1), ou usando o benzeno como reagente e *n*-hexano como fase orgânica (GR2), variando o tempo reacional e mantendo todas as outras condições já pré-estabelecidas constantes (conforme detalhado na TABELA 1 e TABELA 2 da seção experimental).

A FIGURA 17 apresenta espectros Raman representativos de todas as amostras, caracterizados pela presença de três bandas (D, G e 2D), que são a impressão digital do grafeno, confirmando que o grafeno foi formado em todas as reações testadas. Em todas as amostras encontram-se também regiões com espectros característicos de carbono amorfo (lembrando que a resolução espacial do espectrofotômetro é de $1 \mu\text{m}^2$), que não estão apresentadas na FIGURA 17 e serão discutidos adiante.

A espectroscopia Raman é uma das técnicas mais importantes no estudo de nanomateriais de carbono. A forma, intensidade e posições das bandas permitem distinguir carbono amorfo de grafeno ou de nanotubos de carbono, fornecendo tanta informação como a obtida por uma combinação de outras técnicas mais trabalhosas e destrutivas.^[111]

FIGURA 17: ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVOS DOS FILMES OBTIDOS EM DIFERENTES TEMPOS REACIONAIS: 6, 18, 40, 60, 80, 120 E 180 MINUTOS DO GRAFENO SINTETIZADO PELA ROTA (A) GR1 E (B) GR2. $\lambda = 632,8 \text{ NM}$.

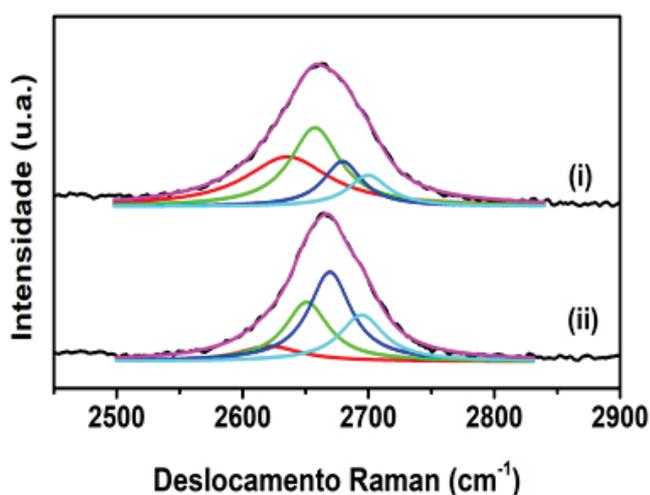


Os espectros do grafeno presentes na FIGURA 17 apresentam a banda G, centrada em 1580 cm^{-1} , que é associada ao estiramento C=C (simetria E_{2g}). Essa banda se torna mais intensa com o aumento do número de camadas de grafeno, devido ao aumento no número de átomos de carbono que passam a contribuir para este modo de vibração; a banda D, em 1350 cm^{-1} , que está relacionada aos modos de “respiração” do anel hexagonal dos átomos hibridizados sp^2 . Essa banda é inativa no espectro Raman, e só se torna ativa na presença de defeitos na estrutura gráfitica, sendo associada, portanto, à presença de defeitos estruturais; e a banda 2D, também conhecida como banda G', que é uma banda de segunda ordem sempre observada em aproximadamente 2700 cm^{-1} , relacionada com a organização estrutural do grafeno.^[112, 113] Essas três bandas representam a impressão digital do grafeno.

A partir de uma análise minuciosa dos espectros é possível obter informações extremamente relevantes de cada amostra. Por exemplo, em relação à posição, perfil e valores de largura à meia altura (FWHM) da banda 2D, pode-se distinguir as amostras de grafeno entre mono- e multicamadas. Os valores de FWHM podem ser obtidos por deconvolução Lorentziana da banda 2D, sendo que grafeno monocamada é deconvoluída em apenas uma Lorentziana; a bicamada de grafeno pode ser deconvoluída em quatro componentes: $2D_{1B}$, $2D_{1A}$, $2D_{2A}$ e $2D_{2B}$, sendo os componentes centrais ($2D_{1A}$ e $2D_{2A}$) mais intensos,^[114] devido à interação entre duas folhas de grafeno; acima de duas camadas a atribuição e interpretação torna-se mais complexa e com alguns dados desconstruídos na literatura. Hao e colaboradores descreveram a FWHM como um guia quantitativo para distinguir o número de camadas do grafeno, atribuindo os valores de $27,5 \pm 3,8 \text{ cm}^{-1}$, $51,7 \pm 1,7 \text{ cm}^{-1}$, $56,2 \pm 1,6 \text{ cm}^{-1}$, $63,1 \pm 1,6 \text{ cm}^{-1}$ e $66,1 \pm 1,4 \text{ cm}^{-1}$, para amostras de grafeno mono, bi, tri, tetra e penta-camada, respectivamente.^[113, 115-121]

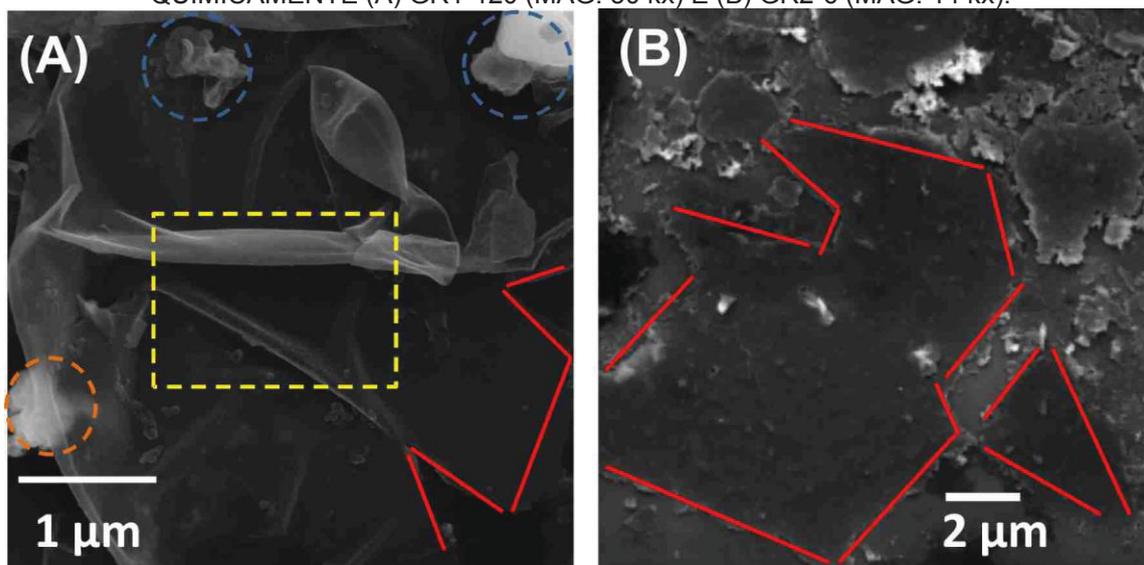
A deconvolução Lorentziana da banda 2D dos espectros Raman das amostras GR1-180 e GR2-180 está ilustrada na FIGURA 18. Foi possível fazer a deconvolução Lorentziana em quatro componentes na banda 2D de ambas as amostras. Esse resultado é um indicativo de que o grafeno obtido pelas duas rotas sintéticas caracteriza-se como bicamada.^[114, 122] Os valores de FWHM da componente 2D₁ que refere-se à componente centralizada em $\sim 2670\text{ cm}^{-1}$ resultou em valores de 40,6 e 48,2 cm^{-1} para GR1-180 e GR2-180, respectivamente, também condizente com estruturas de grafeno constituído por bicamadas.

FIGURA 18: DECONVOLUÇÃO LORENTZIANA DA BANDA 2D DAS AMOSTRAS (i) GR2-180 E (ii) GR1-180. $\lambda = 632,8\text{ NM}$.



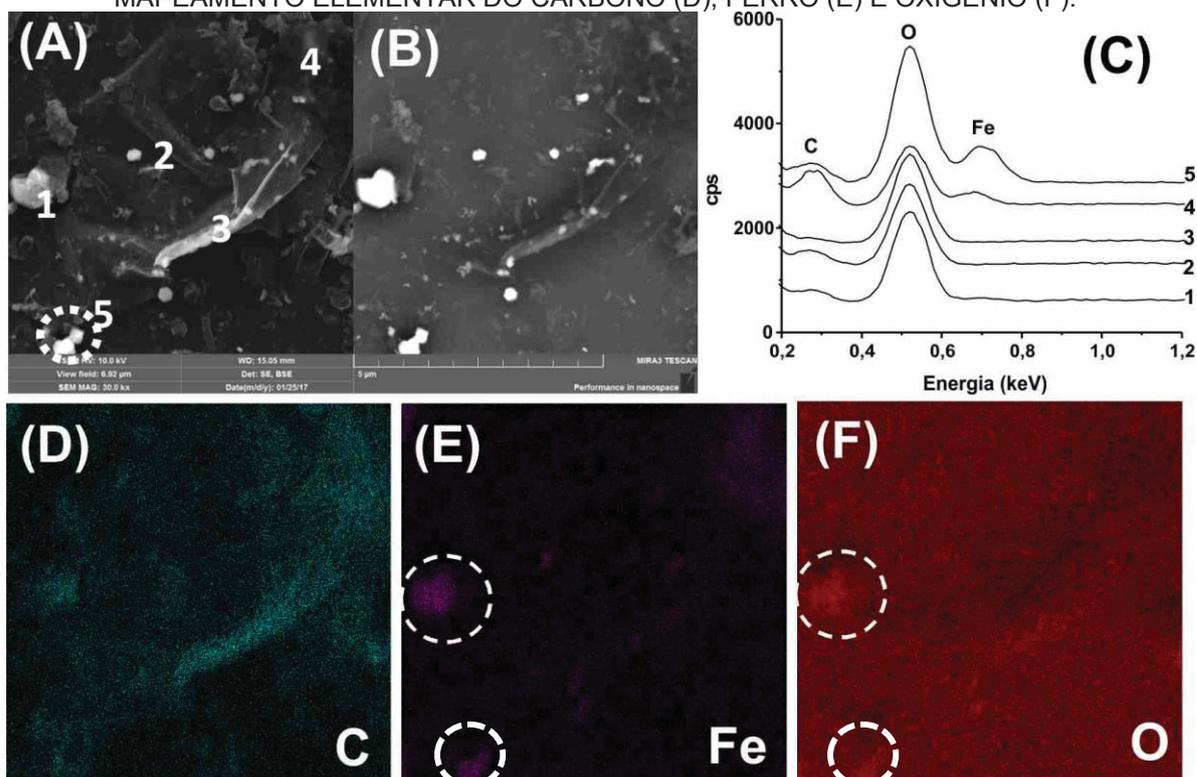
A morfologia de todas as amostras obtidas por MEV é muito similar, com a presença concomitante de folhas de grafeno, de estruturas parecidas com carbono amorfo e de espécies com alto brilho, provavelmente atribuídas ao Fe, presentes em todas as amostras, em diferentes razões. A FIGURA 19 mostra um exemplo representativo de uma imagem, onde cada uma dessas morfologias citadas está destacada. Podemos observar pelos círculos azuis na FIGURA 19A a presença de morfologias semelhantes a espécies de carbono amorfo, e pelo círculo laranja, uma possível contribuição de espécies metálicas, provenientes das espécies de óxido de ferro remanescentes da síntese. Pelos traços vermelhos é possível visualizar as bordas da folha de grafeno bem definidas, em duas visualizações diferentes (FIGURA 19A e FIGURA 19B), e pelo tracejado amarelo, a folha de grafeno dobrada na imagem à esquerda (19A).

FIGURA 19: IMAGEM DE MEV REPRESENTATIVA DA AMOSTRA DE GRAFENO SINTETIZADA QUIMICAMENTE (A) GR1-120 (MAG. 50 kx) E (B) GR2-6 (MAG. 14 kx).



Para confirmar a natureza de cada uma das morfologias observadas, a amostra GR2-180 foi analisada por MEV coletando também imagem de elétrons retroespalhados, além de concomitante análise pontual e espacial por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), FIGURA 20.

FIGURA 20: IMAGENS DE MEV DO FILME DE GRAFENO GR2-180 DEPOSITADO SOB SUBSTRATO DE SiO_x/Si UTILIZANDO DETECTOR DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS (A) E DETECTOR DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (B); ESPECTROS DE EDS (C) E MAPEAMENTO ELEMENTAR DO CARBONO (D), FERRO (E) E OXIGÊNIO (F).



A imagem ilustrada na FIGURA 20A foi obtida utilizando o detector de elétrons secundários (SE), que nos dá uma imagem de alta resolução da superfície da amostra, e na FIGURA 20B está apresentada a imagem da mesma região, coletada utilizando o detector de elétrons retroespalhados (BSE). Essa imagem nos fornece informações em relação à variação da composição na amostra, onde regiões contendo elementos com números atômicos maiores espalham mais elétrons, e aparecem com maior brilho na imagem. Pela comparação entre as imagens das FIGURAS 20A e B pode-se inferir que os pontos mais brilhantes correspondem às regiões contendo Fe residual. Essa afirmação é corroborada pelos espectros de EDS coletados em cada um dos pontos (de 1 a 5) indicados na FIGURA 20A, e pela distribuição elementar de Fe, O e C, indicada na FIGURA 20(D-F). Os espectros apresentados na FIGURA 20C têm uma alta quantidade relativa de oxigênio devido ao substrato sobre o qual o filme está depositado, de Si/SiO₂. Com essa combinação de técnicas, a diferenciação entre espécies metálicas, grafeno e outras estruturas de carbono pôde facilmente ser realizada.

As imagens representativas obtidas por MEV de todas as amostras preparadas pelas rotas 1 e 2 estão ilustradas nas FIGURA 21 e FIGURA 22, respectivamente. Os resultados indicam que o grafeno já é formado com apenas 6 minutos de síntese e a amostra preparada segundo a rota 2 se apresenta com bordas mais definidas, em relação à preparada pela rota 1 (GR2-6 apresentada na FIGURA 19). Isso pode estar relacionado à quantidade inicial de benzeno adotada em cada metodologia, que favorece a formação de grafeno quando o benzeno é usado em quantidade mínima. No decorrer do tempo ambos os conjuntos de amostras apresentaram folhas de grafeno dobradas e a contribuição de outras espécies no filme fino (carbono amorfo e Fe_xO_y).

FIGURA 21: IMAGENS DE MEV DOS FILMES OBTIDOS PELA ROTA 1: a) GR1-6, b) GR1-18, c) GR1-40, d) GR1-60, e) GR1-80, f) GR1-120, g) GR1-180.

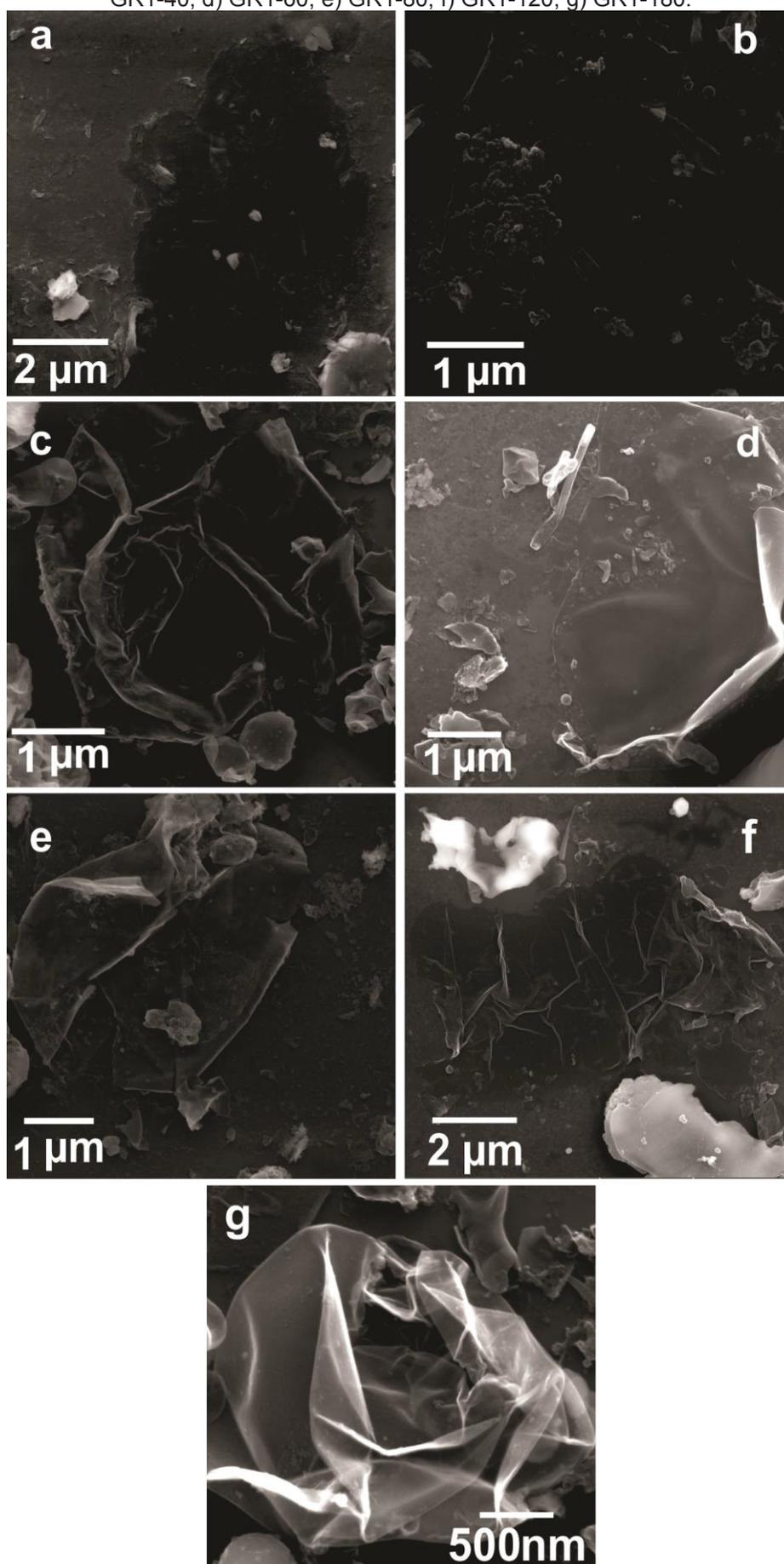
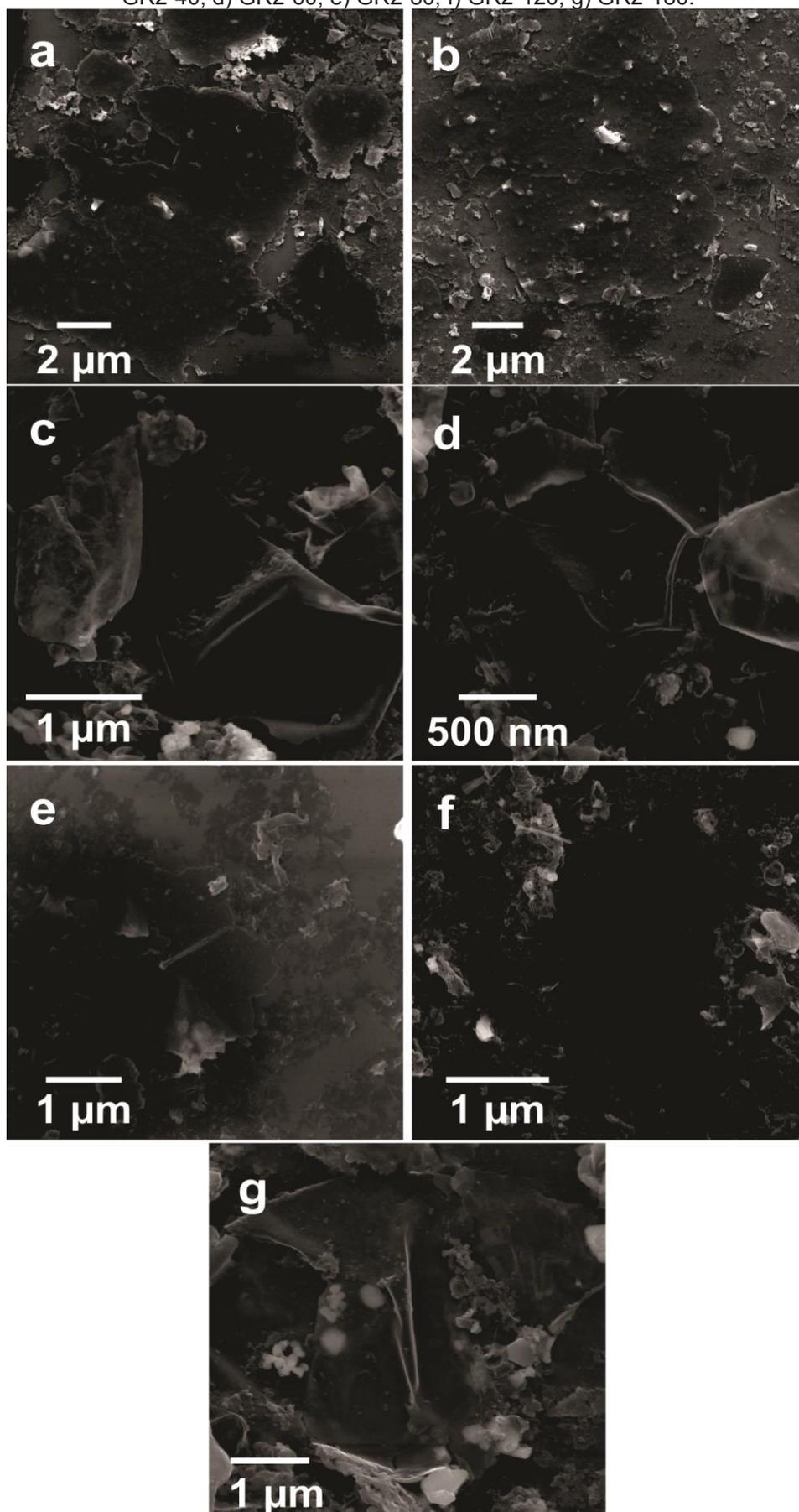


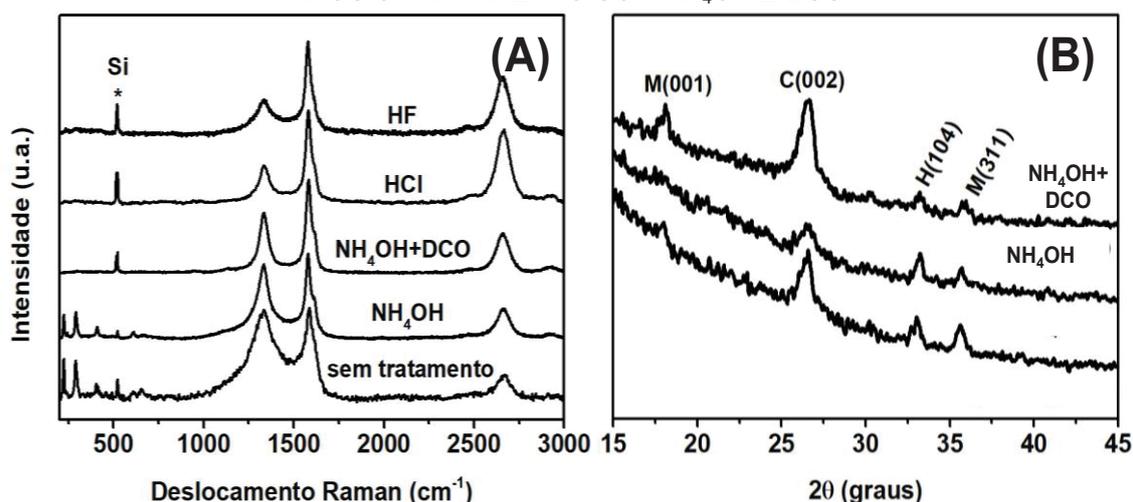
FIGURA 22: IMAGENS DE MEV DOS FILMES OBTIDOS PELA ROTA 2: a) GR2-6, b) GR2-18, c) GR2-40, d) GR2-60, e) GR2-80, f) GR2-120, g) GR2-180.



Um dos pontos que permaneciam em aberto nesse sistema era a natureza das espécies contendo ferro que permanecem no filme, assim como possíveis procedimentos para tentar removê-las. Tomando como ponto de partida a amostra GR1-180, a natureza das espécies foi estudada, e foram testados alguns protocolos visando sua remoção. Inicialmente, estudou-se a amostra após o tratamento com solução aquosa de NH_4OH e o tratamento com DCO (ditionito de sódio-carbonato de sódio-ácido oxálico - vide Parte Experimental). O tratamento com solução de NH_4OH visa precipitar toda a espécie iônica remanescente no filme, para todo o óxido/hidróxido resultante ser posteriormente solubilizado com o tratamento com DCO. O método DCO foi adaptado de metodologias descritas na literatura para a remoção de óxido de ferro presentes em argilas.^[104] Estudou-se também o tratamento com soluções aquosas de HCl concentrado a quente, e em soluções de HF. Para tal, aproximadamente 50 mL de HCl concentrado foi adicionado em um béquer a uma temperatura suficiente para o ácido entrar em ebulição. Em seguida, a água ultrapura foi substituída por porções de ~10 mL de HCl (5 x), e após a total remoção do ácido foi adicionado novamente água ao sistema. O mesmo procedimento foi empregado adicionando HF, no entanto, à temperatura ambiente.

A FIGURA 23 apresenta os espectros Raman (FIGURA 23A) e os difratogramas de raios X (FIGURA 23B) dos filmes após todos esses tratamentos.

FIGURA 23: (A) ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVOS DA AMOSTRA GR1-180: SEM TRATAMENTO, APÓS O TRATAMENTO COM NH_4OH , APÓS O TRATAMENTO COM NH_4OH E DCO, APÓS O TRATAMENTO COM HCl E APÓS O TRATAMENTO COM HF. $\lambda=632,8$ NM. (B) DIFRATOMETRIA DE RAIOS X: SEM TRATAMENTO, APÓS O TRATAMENTO COM NH_4OH , APÓS O TRATAMENTO COM NH_4OH E DCO.



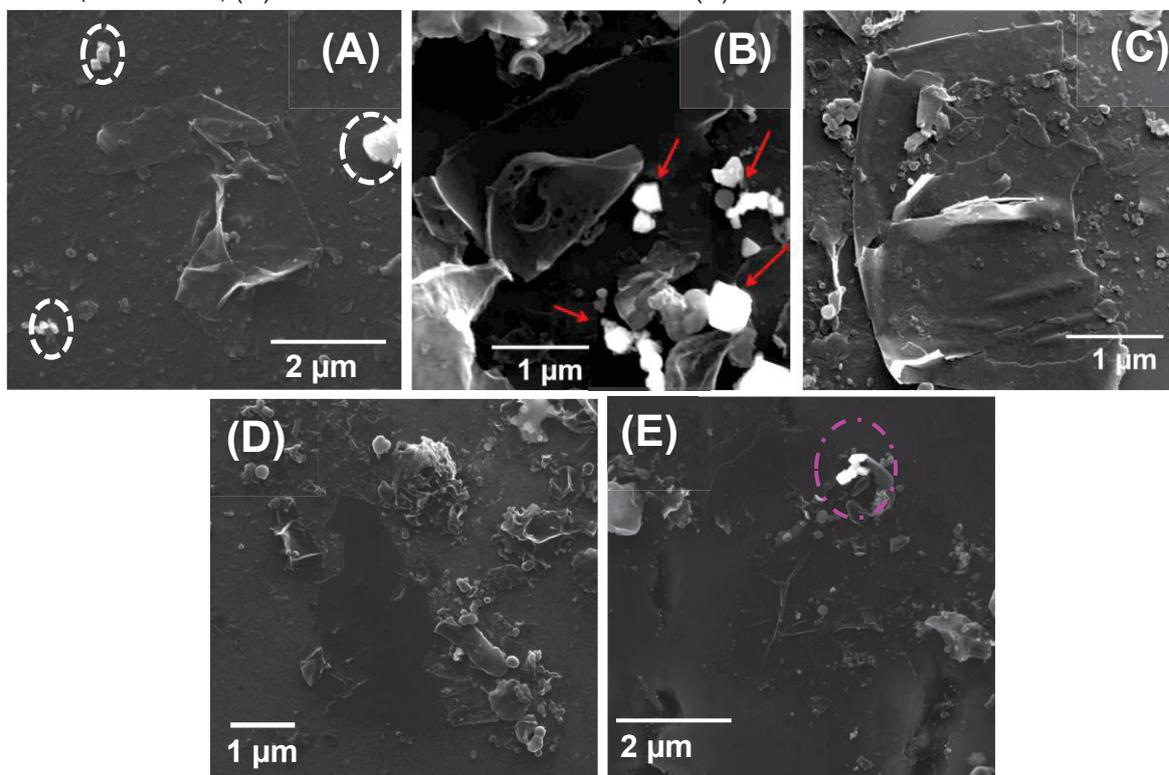
Os espectros Raman das amostras tratadas com DCO, HCl, HF e sem tratamento (FIGURA 23A) não apresentaram bandas características de óxido de ferro. As espécies de óxido de ferro presente na amostra, observadas por espectroscopia Raman, foram também confirmadas pela técnica de difratometria de raios X (FIGURA 23B), onde

picos relativos à hematita (H na FIGURA 23B) e o pico devido ao empilhamento desordenado do grafeno (C na FIGURA 23B) foram detectados, além do pico de óxido de ferro atribuído à magnetita- Fe_3O_4 (M na FIGURA 23B), confirmando a presença das espécies como produto remanescente da síntese.

Pelos difratogramas de raios X (FIGURA 23B) nota-se que a hematita e a magnetita ainda estão presentes após os tratamentos empregados. A razão da intensidade relativa dos picos 100% da magnetita (311) e da hematita (104) em relação ao pico (002) do carbono ($I_{(311)/(002)}$ e $I_{(104)/(002)}$ respectivamente) da amostra GR1-180 sem tratamento foi de 0,56 e 0,62, nas amostras tratadas apenas com NH_4OH (20 % v/v) 0,59 e 0,83 e nas amostras após o tratamento com DCO 0,34 e 0,41. O tratamento com NH_4OH favoreceu a formação dessas espécies de óxido de ferro, porém quando combinado com o tratamento com DCO houve uma diminuição de 42,4 e 50,6 % na intensidade relativa dos picos de magnetita e hematita, respectivamente.

Na FIGURA 24 estão ilustradas as imagens representativas de MEV dos filmes após os diferentes tratamentos para remoção de óxidos de ferro.

FIGURA 24: IMAGENS DE MEV REPRESENTATIVAS DA AMOSTRA GR1-180 (A) SEM TRATAMENTO, (B) APÓS O TRATAMENTO COM NH_4OH , (C) APÓS O TRATAMENTO COM NH_4OH E DCO, (D) APÓS O TRATAMENTO COM HCl E (E) APÓS O TRATAMENTO COM HF .

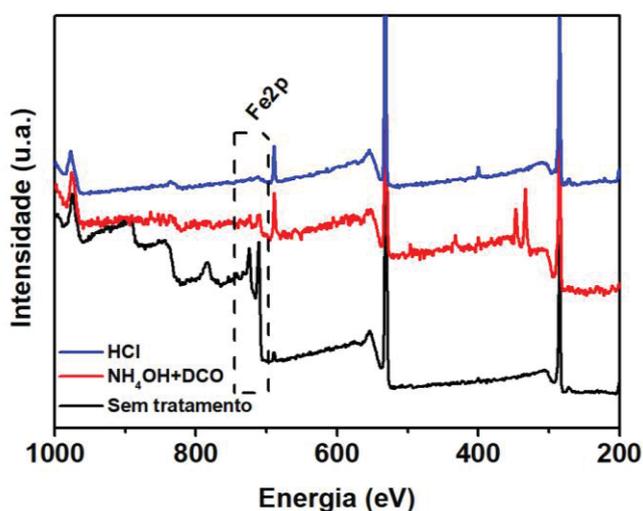


As setas vermelhas na imagem indicam espécies com alto brilho, que são identificadas como espécies provenientes do Fe remanescente da síntese e será

discutido adiante. Já pelas imagens apresentadas na FIGURA 24(C-E) podemos observar a redução significativa da contribuição dessas espécies.

A técnica de XPS é amplamente utilizada para investigar a composição química da superfície de materiais, além de quantificar a contribuição dos elementos presentes na amostra. Essa técnica consiste em expor o material a ser analisado a um feixe de raios X de alta energia que resulta na emissão de fotoelétrons, que tem sua energia analisada.^[123] Assim, essa análise nos permitiu quantificar a contribuição das espécies de ferro remanescentes da síntese de acordo com o pós-tratamento empregado. Na FIGURA 25 estão apresentados os espectros *survey* da amostra GR1-180 sem tratamento, tratada com NH_4OH e DCO e tratada apenas com HCl.

FIGURA 25: ESPECTROS DE XPS *SURVEY* DA AMOSTRA GR1-180: SEM TRATAMENTO, TRATADA COM NH_4OH E DCO E TRATADA APENAS COM HCl.



A amostra sem tratamento apresentou 6,4% de Fe em sua composição, enquanto que as amostras após o tratamento com NH_4OH e DCO e a amostra tratada com HCl, apresentaram 1,7 e 0,3%, respectivamente, demonstrando excelente desempenho para remoção de Fe da amostra, principalmente quando empregado o tratamento com HCl. Assim, dependendo da aplicação desejada, podem ser adotados diferentes tratamentos para a remoção das espécies de óxido de ferro sem comprometer a rede hexagonal do material.

Após uma visão geral, foram selecionados dois conjuntos menores de amostras (GR1-18, 60, 180 e GR2-18, 60, 180) para serem estudados detalhadamente por espectroscopia Raman, DRX, MET, XPS e MEV/EDS, visando compreender as possíveis diferenças entre as amostras, e coletar informações sobre o mecanismo de formação do grafeno.

Na FIGURA 26 estão apresentados os espectros Raman dessas amostras. Foram coletados aproximadamente 15 espectros de cada amostra, em diferentes regiões.

Notou-se a predominância de dois perfis espectrais em todas as amostras, cujos espectros representativos de cada perfil estão apresentados na FIGURA 26, em linha contínua ou tracejada. Além desses, encontram-se regiões onde espectros como o apresentado na FIGURA 27 também são observados. É possível observar a impressão digital do grafeno, pela presença das bandas D, G e 2D (espectro contínuo) além do espectro onde a banda D é mais intensa que a banda G, ambas alargadas, e sem a presença da banda 2D, característico de carbono amorfo (espectro pontilhado) (FIGURA 26A e FIGURA 26B), indicando a presença de ambos, grafeno e carbono amorfo, em todas as amostras.

FIGURA 26: ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVOS NOS TEMPOS DE 18, 60 E 180 MINUTOS PARA AS ROTAS GR1 (A) E GR2 (B). $\lambda = 632,8$ NM.

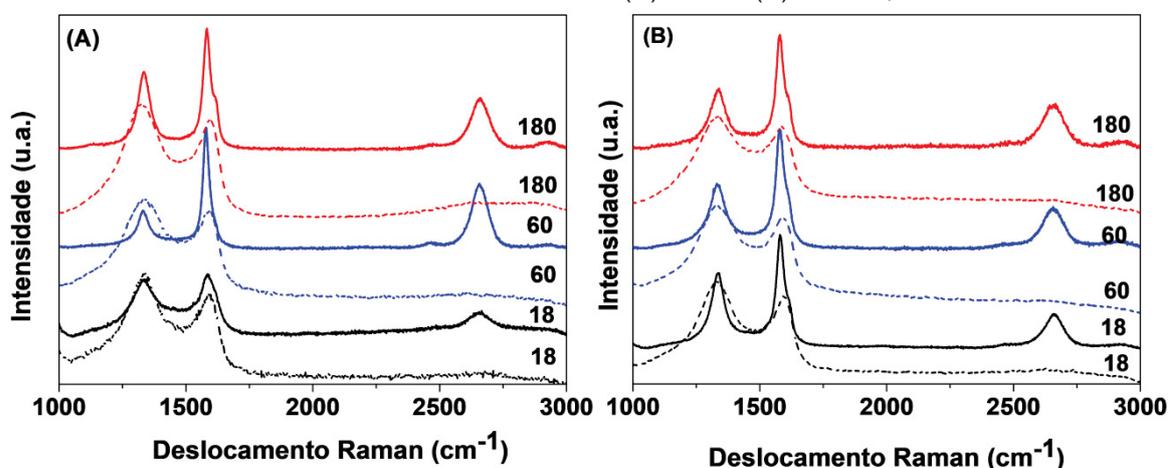
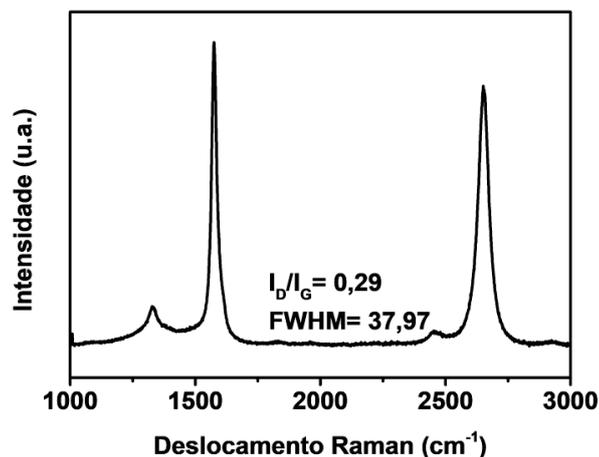


FIGURA 27: ESPECTRO RAMAN DE UMA DETERMINADA REGIÃO DA AMOSTRA GR1-18. $\lambda = 632,8$ NM.



A partir da deconvolução Lorentziana da banda 2D foi possível caracterizar os espectros quanto ao número de camadas presente na amostra. Foram encontrados perfis característicos de mono, bi, tri e multicamadas nos dois conjuntos de amostras, independente do tempo reacional, prevalecendo o perfil correspondente a grafeno

bicamada em todas as amostras. A posição das bandas D, G e 2D dos espectros representativos e a razão I_D/I_G estão sumarizadas na TABELA 3.

TABELA 3: INFORMAÇÕES COLETADAS DOS ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS DE GRAFENO.

Amostras	Banda D (cm^{-1})	Banda G (cm^{-1})	Banda 2D (cm^{-1})	I_D/I_G
GR1-18	1334	1581	2656	0,94±0,32
GR1-60	1330	1581	2656	0,75±0,15
GR1-180	1334	1581	2660	1,16±0,45
GR2-18	1338	1580	2660	0,86±0,35
GR2-60	1336	1580	2656	1,60±0,85
GR2-180	1334	1583	2662	0,98±0,49

Como mencionado anteriormente, o conjunto de espectros obtidos para cada amostra (FIGURA 26) mostrou-se bem heterogêneo com a presença, além de carbono amorfo, de grafeno formado por bi e multicamadas. Sabe-se que a posição das bandas G e 2D variam em relação ao perfil, posição e intensidade relativa, de acordo com o número de camadas de grafeno analisada em cada ponto coletado da amostra. A banda G se desloca para maiores frequências e apresenta perfil mais alargado de acordo com o maior grau de desordem do material. Esse perfil mais alargado pode ser observado pelos espectros que correspondem ao material amorfo (espectros tracejados). Já para os espectros característicos de grafeno (espectros contínuos) o perfil da banda G se apresenta menos alargado e em alguns espectros é possível observar a contribuição da banda D', uma banda menos intensa em aproximadamente 1620 cm^{-1} , que assim como a banda D é atribuída à presença de defeitos na estrutura do material. Essa banda normalmente não é observada em amostras de grafeno composto por muitas camadas, devido ao alargamento da banda G.^[114, 120]

Em relação à posição da banda 2D, o aumento do número de camadas no grafeno leva a uma diminuição significativa da intensidade da banda e ao seu deslocamento para maiores frequências. Além disso, a banda 2D de grafeno acima de cinco camadas torna-se difícil de distinguir de grafite. Em relação à qualidade estrutural do material avaliada pela média da razão I_D/I_G as amostras se enquadram no estágio 1 de desordem, onde a razão I_D/I_G está diretamente relacionada somente a defeitos estruturais do grafeno, e não à amorfização. Os resultados ainda sugerem que o grafeno formado apresenta alta qualidade estrutural independente do tempo reacional estabelecido e independente da quantidade de benzeno usado como precursor. O espectro apresentado na FIGURA 27 tem características típicas de grafeno monocamada.

Para complementar as informações obtidas acima foi realizado um estudo por mapeamento Raman (FIGURA 28 a FIGURA 33) para as amostras preparadas por ambas as rotas de síntese. Nesse caso, a medida é efetuada em uma área selecionada, podendo identificar o grafeno em regiões específicas da amostra pelo mapeamento das principais bandas (D, G e 2D). A lente objetiva utilizada foi com aumento de 100x, o que não nos permite escolher uma região característica como a imagem apresentada na **Erro! Fonte de referência não encontrada**. Assim, para não perder a resolução durante a medida, foi escolhida uma região que apresentou pontos visivelmente maiores no filme conforme sinalizada nas imagens obtidas usando o microscópio óptico. Além da imagem de microscópio óptico, também estão apresentadas as imagens referentes à intensidade das bandas características do grafeno (I_D , I_G e I_{2D}) e os espectros pontuais coletados em pontos específicos da imagem (meio da folha e borda). Para obtenção do mapa correspondente de cada banda foram fixados os números de onda característicos: 1350 cm^{-1} (D), 1580 cm^{-1} (G) e 2700 cm^{-1} (2D) com uma variação de $\pm 70\text{ cm}^{-1}$, gerando os mapas que estão apresentados nas FIGURA 28 a 33. É importante esclarecer que para cada mapa coletado, as escalas de cores (proporcionais à intensidade da banda) são muito diferentes entre si, e, portanto não comparáveis.

FIGURA 28: MAPEAMENTO RAMAN DA AMOSTRA GR1-18: (A) IMAGEM DE MICROSCÓPIO ÓTICO DA REGIÃO SELECIONADA, (B) INTENSIDADE DA BANDA D (I_D), (C) INTENSIDADE DA BANDA G (I_G), (D) INTENSIDADE DA BANDA 2D (I_{2D}) E (E) ESPECTROS PONTUAIS DA AMOSTRA, COLETADOS NOS PONTOS 1 E 2 MARCADOS EM (B). $\lambda = 632,8\text{ NM}$.

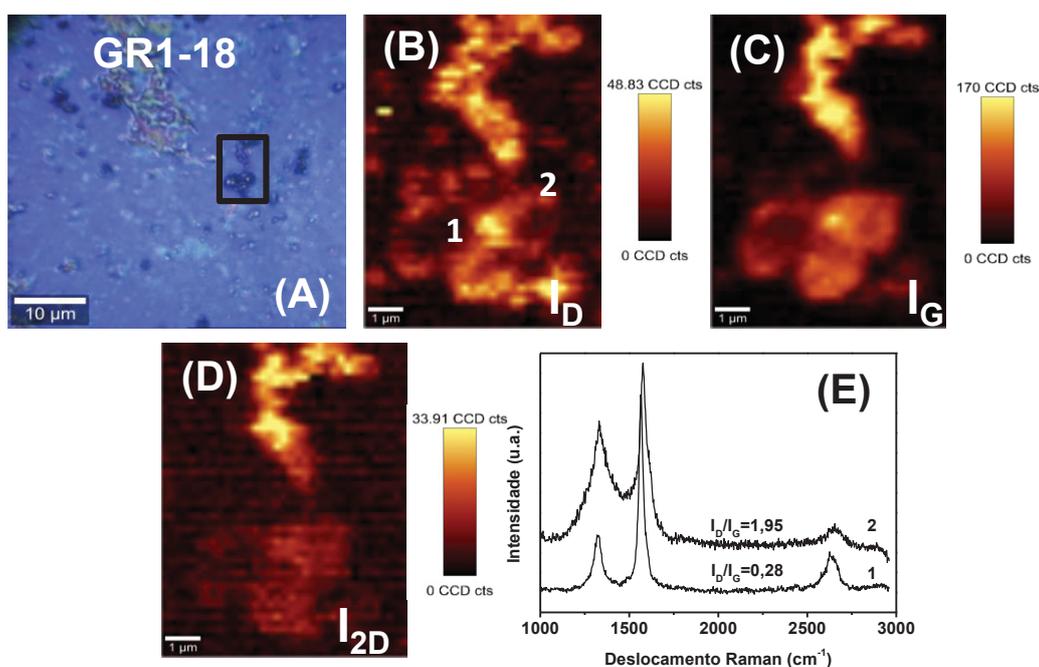


FIGURA 29: MAPEAMENTO RAMAN DA AMOSTRA GR1-60 (A) IMAGEM DE MICROSCÓPIO ÓTICO DA REGIÃO SELECIONADA, (B) INTENSIDADE DA BANDA D (I_D), (C) INTENSIDADE DA BANDA G (I_G), (D) INTENSIDADE DA BANDA 2D (I_{2D}) E (E) ESPECTROS PONTUAIS DA AMOSTRA, COLETADOS NOS PONTOS 1 E 2 MARCADOS EM (B). $\lambda = 632,8$ NM.

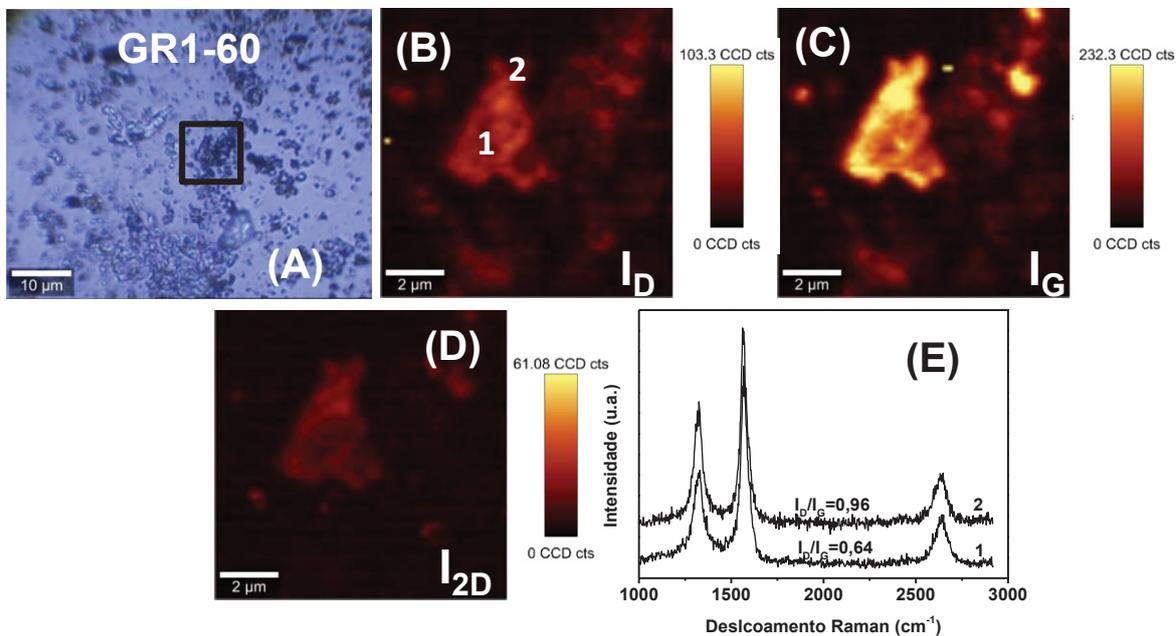


FIGURA 30: MAPEAMENTO RAMAN DA AMOSTRA GR1-180 (A) IMAGEM DE MICROSCÓPIO ÓTICO DA REGIÃO SELECIONADA, (B) INTENSIDADE DA BANDA D (I_D), (C) INTENSIDADE DA BANDA G (I_G), (D) INTENSIDADE DA BANDA 2D (I_{2D}) E (E) ESPECTROS PONTUAIS DA AMOSTRA, COLETADOS NOS PONTOS 1 E 2 MARCADOS EM (B). $\lambda = 632,8$ NM.

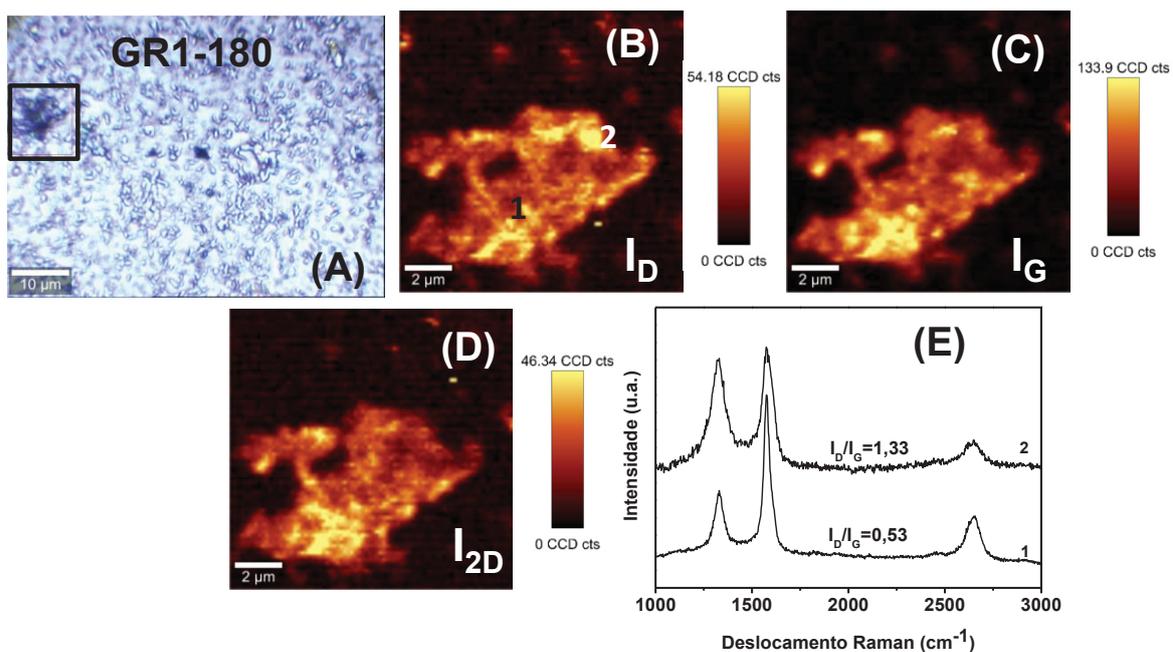


FIGURA 31: MAPEAMENTO RAMAN DA AMOSTRA GR2-18 (A) IMAGEM DE MICROSCÓPIO ÓTICO DA REGIÃO SELECIONADA, (B) INTENSIDADE DA BANDA D (I_D), (C) INTENSIDADE DA BANDA G (I_G), (D) INTENSIDADE DA BANDA 2D (I_{2D}) E (E) ESPECTROS PONTUAIS DA AMOSTRA, COLETADOS NOS PONTOS 1 E 2 MARCADOS EM (B). $\lambda = 632,8$ NM.

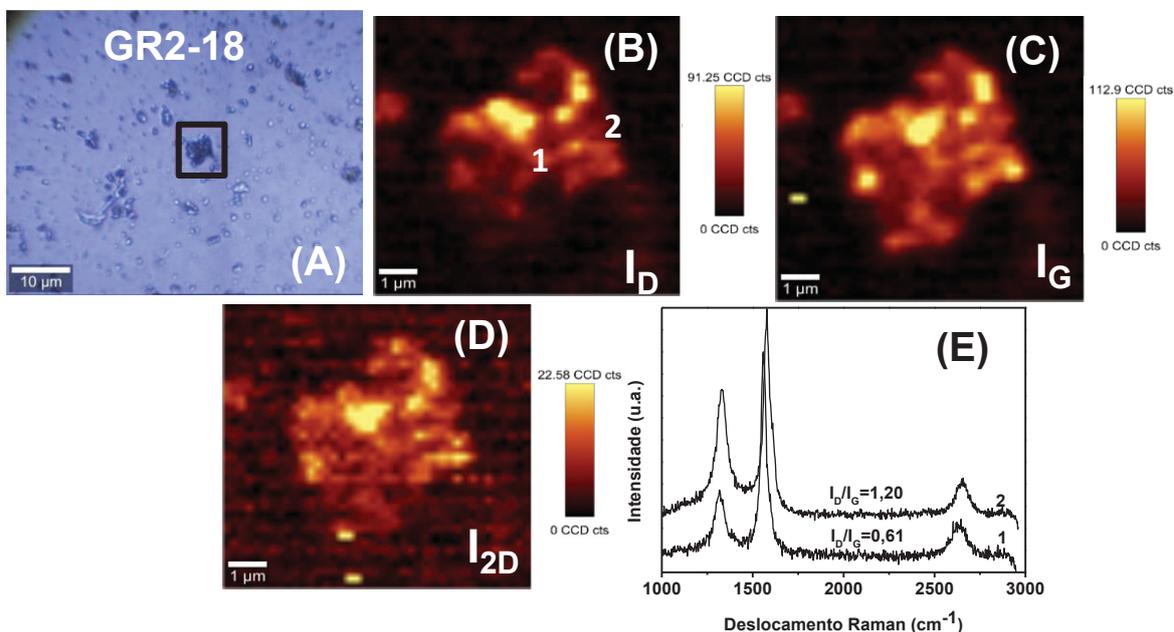


FIGURA 32: MAPEAMENTO RAMAN DA AMOSTRA GR2-60 (A) IMAGEM DE MICROSCÓPIO ÓTICO DA REGIÃO SELECIONADA, (B) INTENSIDADE DA BANDA D (I_D), (C) INTENSIDADE DA BANDA G (I_G), (D) INTENSIDADE DA BANDA 2D (I_{2D}) E (E) ESPECTROS PONTUAIS DA AMOSTRA. $\lambda = 632,8$ NM.

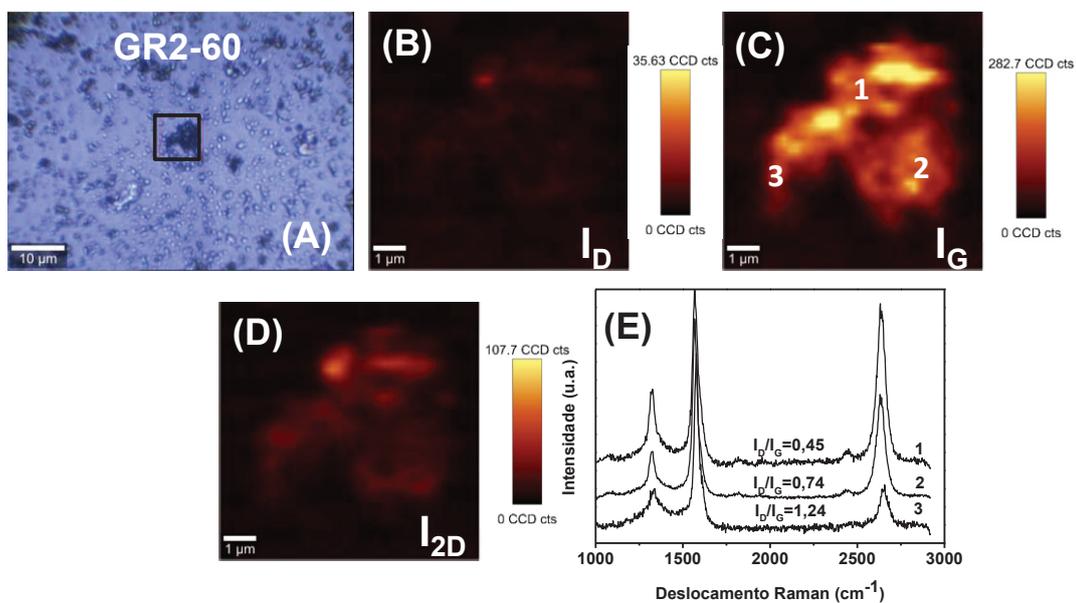
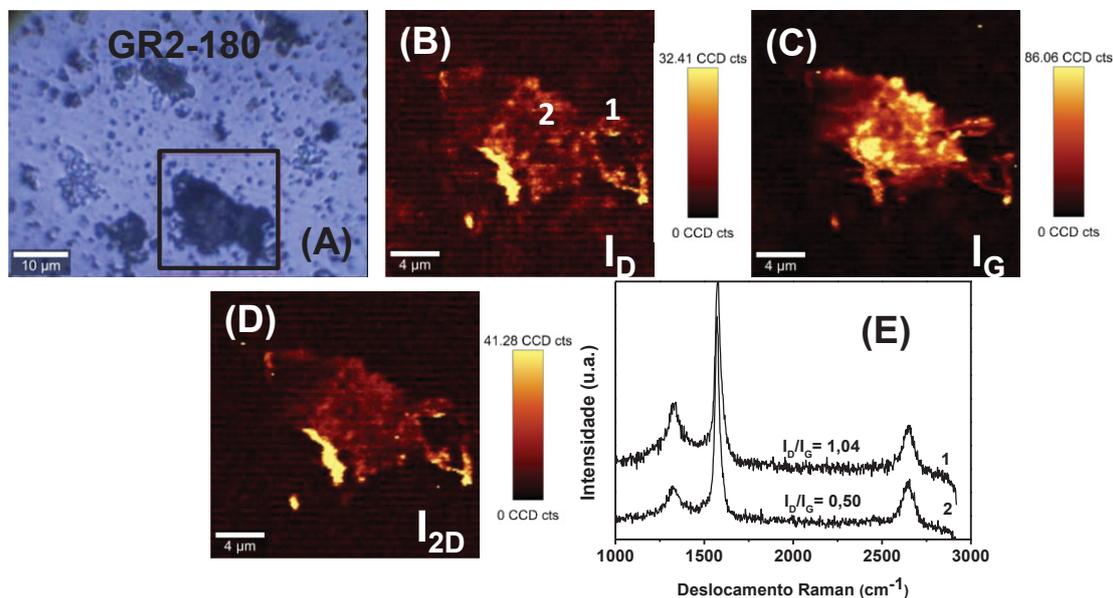


FIGURA 33: MAPEAMENTO RAMAN DA AMOSTRA GR2-180 (A) IMAGEM DE MICROSCÓPIO ÓTICO DA REGIÃO SELECIONADA, (B) INTENSIDADE DA BANDA D (I_D), (C) INTENSIDADE DA BANDA G (I_G), (D) INTENSIDADE DA BANDA 2D (I_{2D}) E (E) ESPECTROS PONTUAIS DA AMOSTRA, COLETADOS NOS PONTOS 1 E 2 MARCADOS EM (B). $\lambda = 632,8$ NM.



Analisando as imagens obtidas pelo mapeamento das principais bandas do grafeno, observa-se a maior intensidade atribuída à banda G, seguida das bandas D e 2D. Os valores da razão I_D/I_G calculada para todas as amostras, na borda e no meio da folha de grafeno, estão condizentes com os valores obtidos pela média dos espectros pontuais ilustrados na TABELA 3. Além disso, pelo mapeamento comprova-se pelos espectros pontuais, sinalizados nas imagens, que os defeitos se concentram principalmente nas bordas do material (maior razão I_D/I_G). Esses defeitos presentes nas bordas do grafeno podem ser de origem estrutural, topológica, devido às ligações incompletas e também ao dobramento das folhas de grafeno.^[124] Os resultados obtidos por espectroscopia Raman apresentaram a alta qualidade estrutural do grafeno, evidenciando a heterogeneidade das amostras em relação ao número de camadas e a presença de defeitos principalmente nas bordas do material.

Como consideração final, vale ressaltar que em nenhuma amostra, nos inúmeros espectros Raman coletados, em diferentes regiões e diferentes lasers de excitação, foram encontrados espectros característicos de poliparafenileno (PPP), o que sugere que partindo diretamente do benzeno com adições sucessivas de FeCl_3 o mecanismo de obtenção de grafeno *via* química se dá de maneira diferente do mecanismo relatado previamente pelo grupo,^[64] o que corresponde a um primeiro resultado que alcançou um dos objetivos propostos neste trabalho.

A natureza morfológica de todos os filmes foi avaliada por MEV, coletando imagens de elétrons retroespalhados e elétrons secundários, além de concomitante análise pontual por EDS (FIGURA 34 a FIGURA 39).

FIGURA 34: IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA GR1-18: (A) IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS, (B) IMAGEM DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS, (C) ESPECTROS DE EDS COLETADOS PONTUALMENTE NAS REGIÕES DEMARCADAS EM (A). MAG 35 kx.

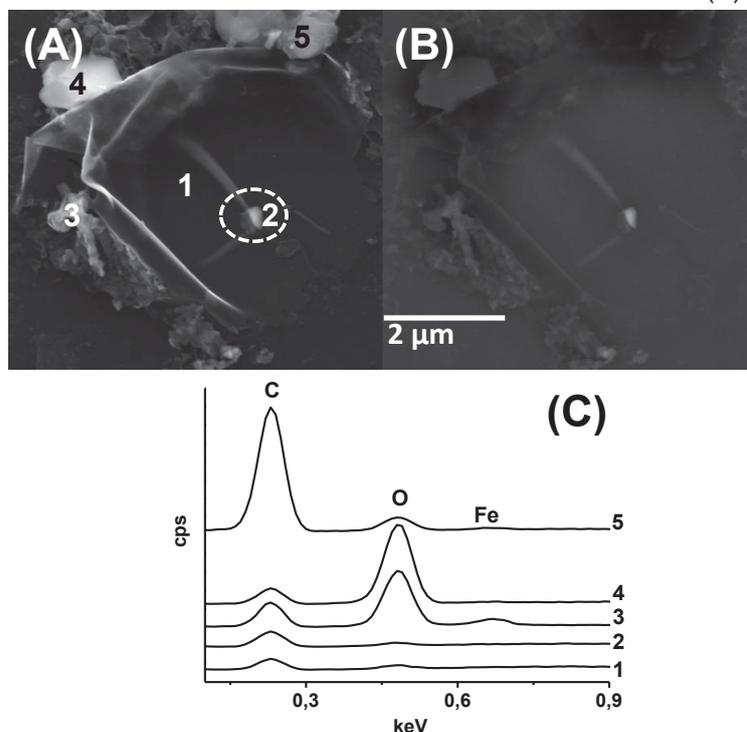


FIGURA 35: IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA GR1-60: (A) IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS, (B) IMAGEM DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS, (C) ESPECTROS DE EDS COLETADOS PONTUALMENTE NAS REGIÕES DEMARCADAS EM (A). MAG 11 kx.

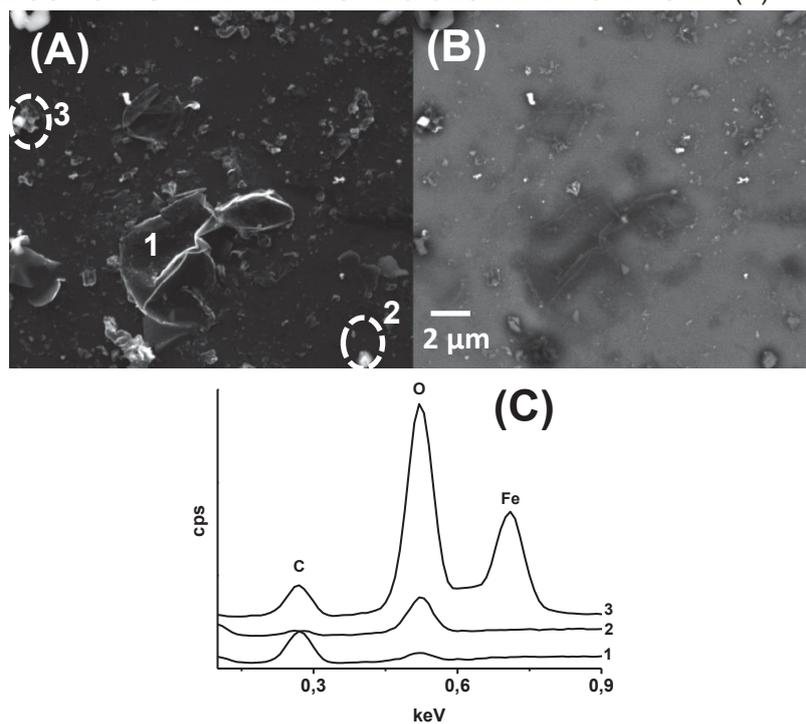


FIGURA 36: IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA GR1-180: (A) IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS, (B) IMAGEM DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS, (C) ESPECTROS DE EDS COLETADOS PONTUALMENTE NAS REGIÕES DEMARCADAS EM (A). MAG 25 kx

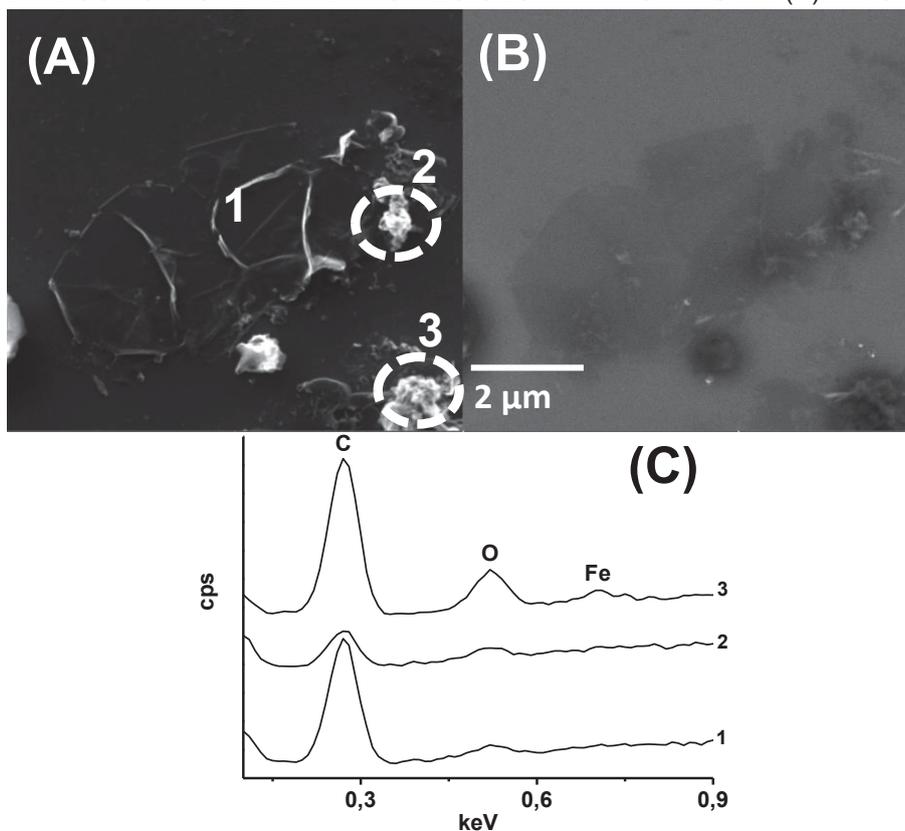


FIGURA 37: IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA GR2-18: (A) IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS, (B) IMAGEM DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS, (C) ESPECTROS DE EDS COLETADOS PONTUALMENTE NAS REGIÕES DEMARCADAS EM (A). MAG 4 kx

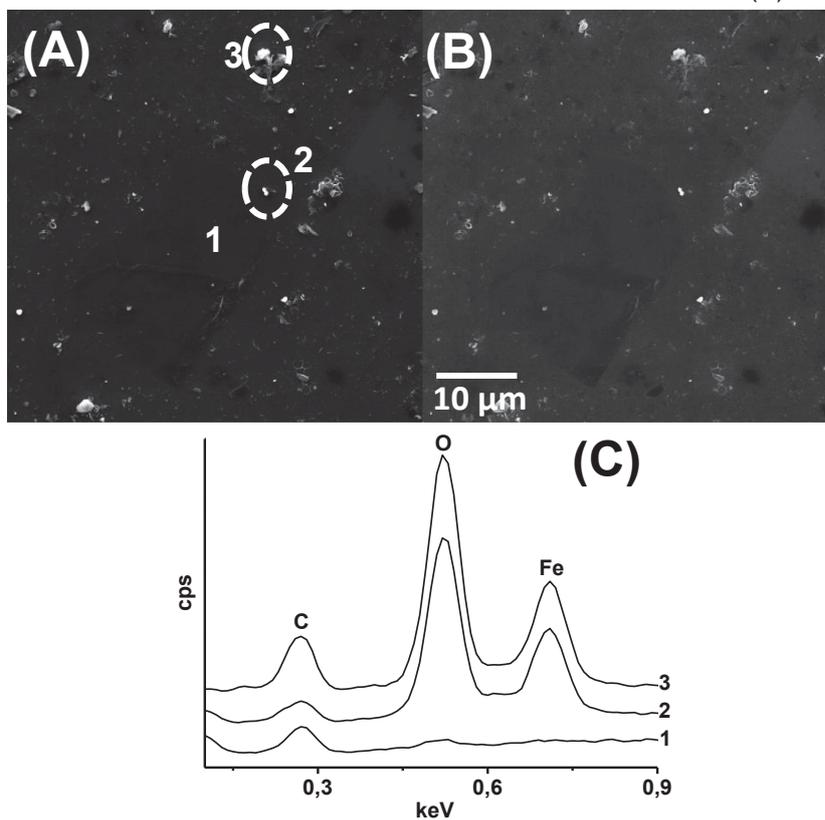


FIGURA 38: IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA GR2-60: (A) IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS, (B) IMAGEM DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS, (C) ESPECTROS DE EDS COLETADOS PONTUALMENTE NAS REGIÕES DEMARCADAS EM (A). MAG 15 kx

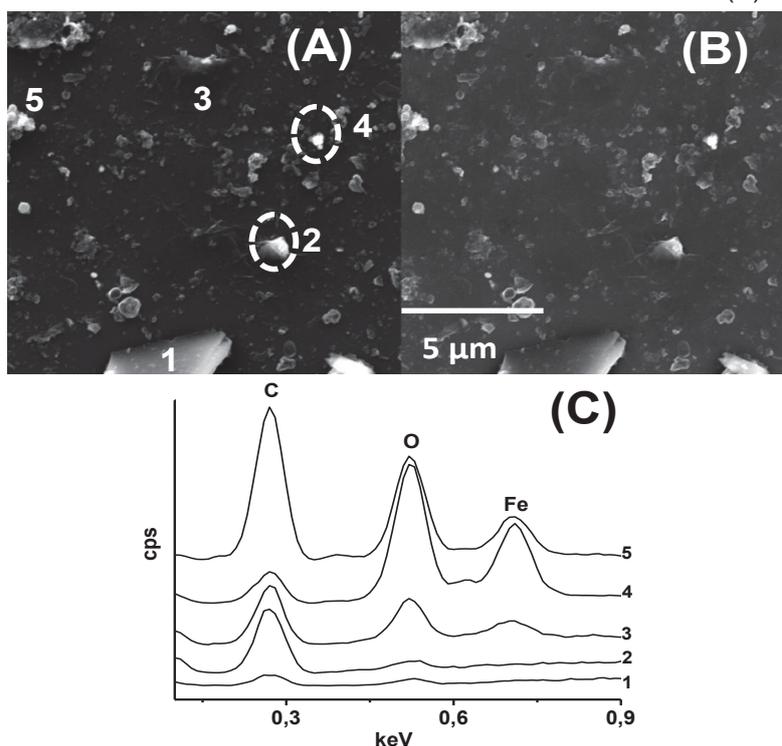
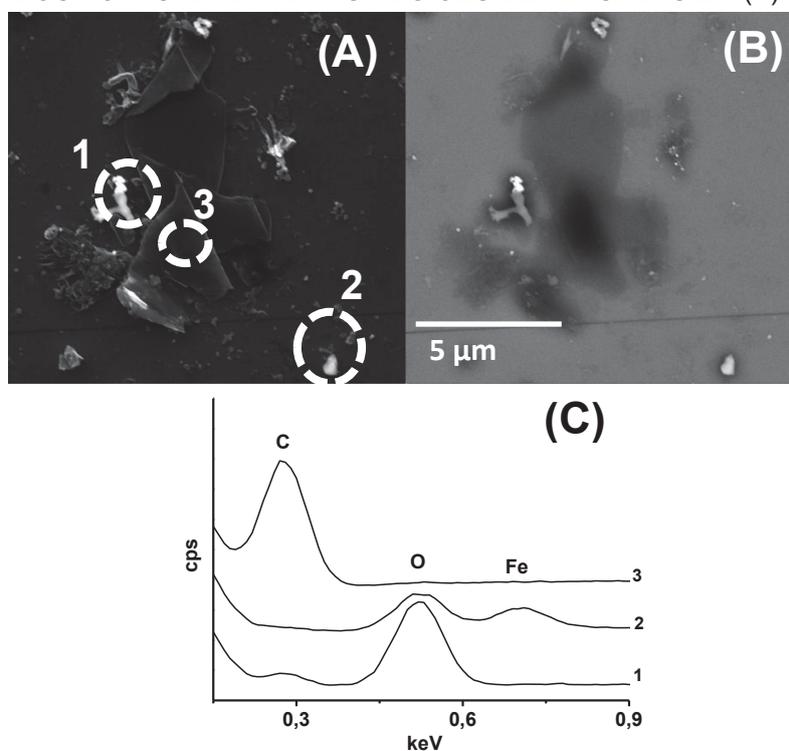


FIGURA 39: IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA GR2-180: (A) IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS, (B) IMAGEM DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS, (C) ESPECTROS DE EDS COLETADOS PONTUALMENTE NAS REGIÕES DEMARCADAS EM (A). MAG 15 kx



As imagens de MEV revelaram um filme heterogêneo para todas as amostras, onde podem ser observadas as folhas de grafeno sobrepostas juntamente com espécies

de óxido de ferro e carbono amorfo. Novamente, como já mencionado anteriormente e agora comprovado para um conjunto grande de amostras, a combinação da técnica de imagem com dois detectores e de EDS se mostrou uma ferramenta poderosa na identificação sem margem para dúvida das diferentes composições do material, diferenciando entre grafeno, carbono amorfo e Fe_yO_x . Além disso, pelos espectros pontuais obtidos por EDS, observa-se que a presença de oxigênio e ferro está intrinsecamente relacionada às espécies de carbono sem organização estrutural, ou seja, aos subprodutos da reação e não à folha de grafeno.

Além dos filmes serem heterogêneos em relação à composição, ao número de camadas e à qualidade estrutural do grafeno, conforme observado por espectroscopia Raman, as amostras são heterogêneas também em relação ao tamanho e formato das folhas. Para isso, um estudo da distribuição de tamanho das folhas a partir do *software* disponibilizado no microscópio eletrônico de varredura foi realizado e está ilustrado na FIGURA 40 e FIGURA 41.

FIGURA 40: DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE FOLHAS DE GRAFENO PRESENTES NOS FILMES (A) GR1-18, (B) GR1-60 E (C) GR1-180.

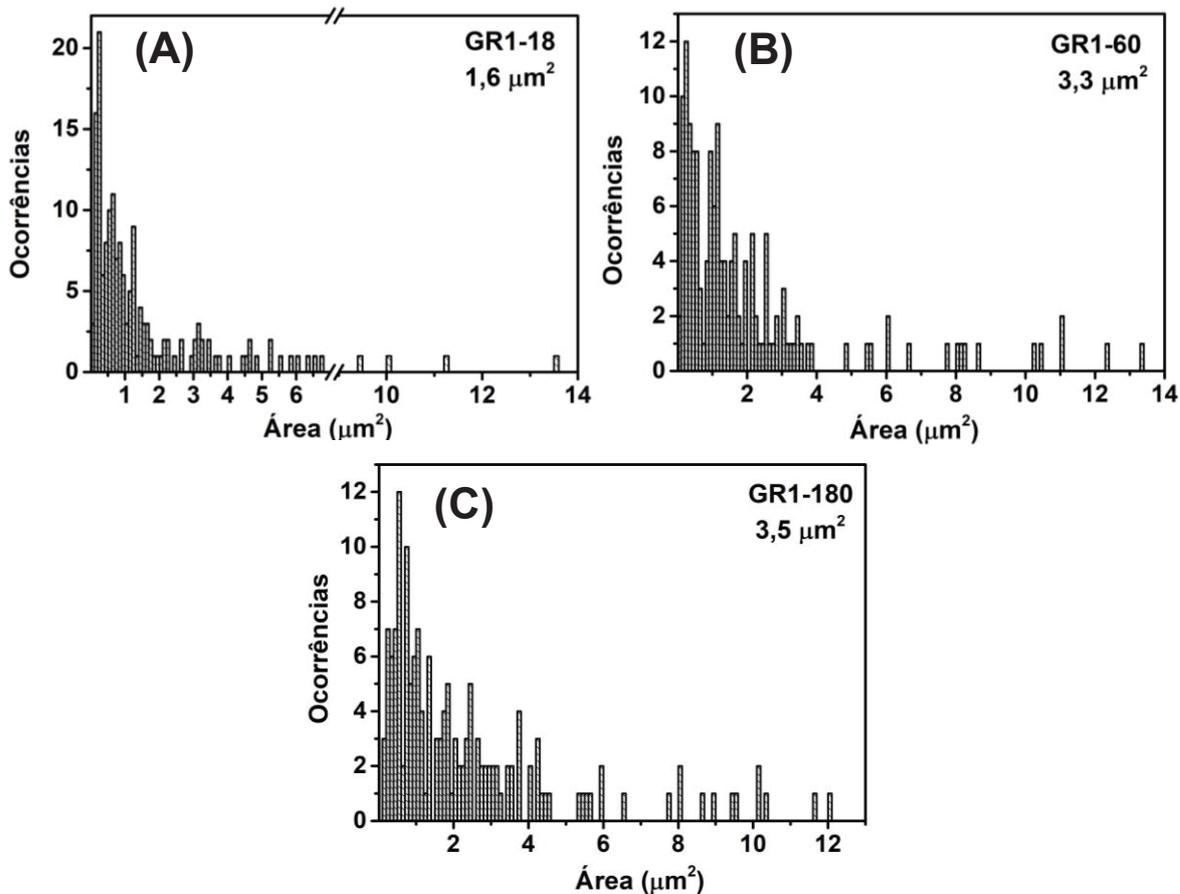
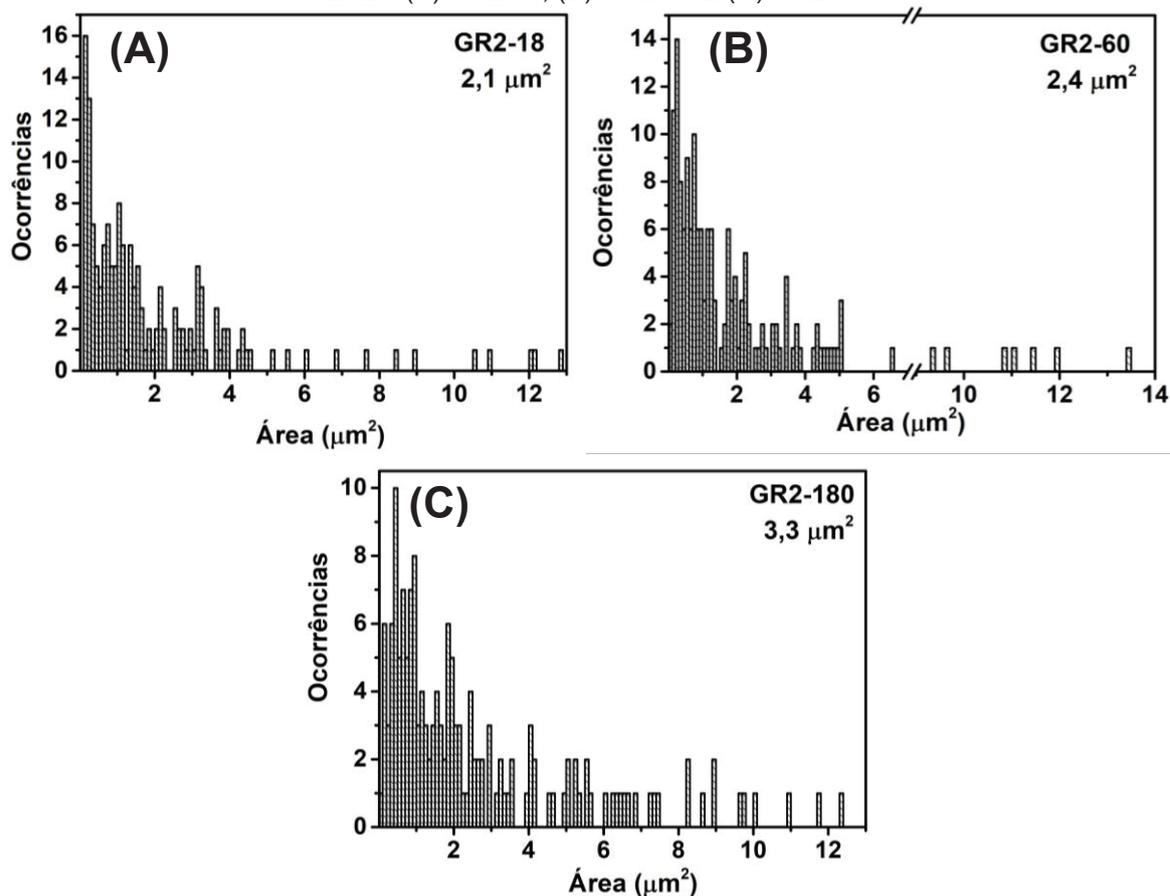


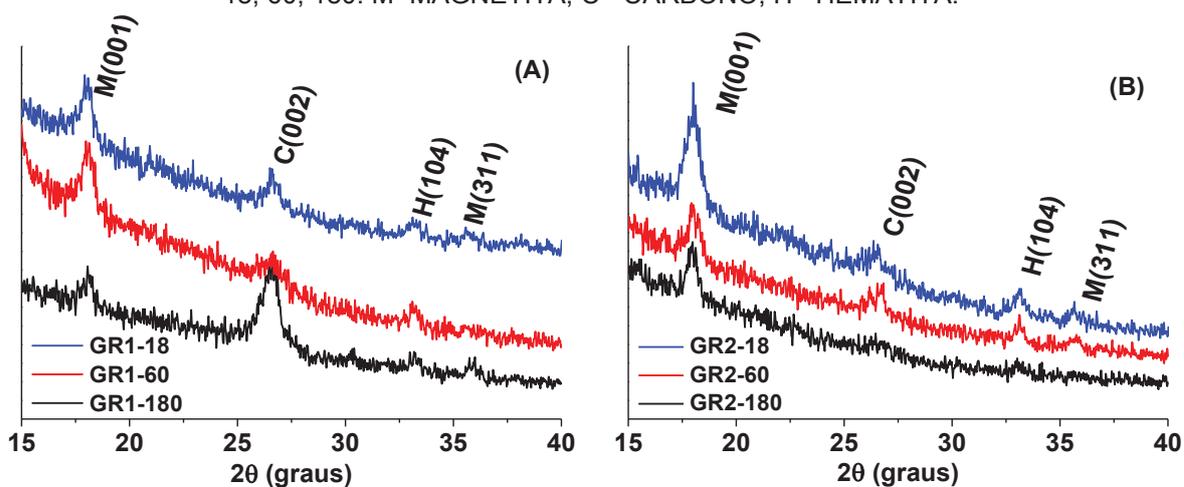
FIGURA 41: DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE FOLHAS DE GRAFENO PRESENTES NOS FILMES (A) GR2-18, (B) GR2-60 E (C) GR2-180



Para esse estudo foram coletadas aproximadamente 160 imagens de cada amostra e o tamanho de cada folha foi medido individualmente e em seguida a média ponderada foi calculada. Nota-se um aumento do tamanho médio das folhas com o aumento do tempo reacional nos dois conjuntos de amostras. A amostra sintetizada com tempo reacional de 60 minutos para o conjunto GR1 apresentou média superior à amostra do grupo GR2, sugerindo que a maior disponibilidade do precursor orgânico pode favorecer o crescimento das folhas, porém a média entre as amostras sintetizadas com 180 minutos não apresentaram diferenças significativas entre os dois conjuntos.

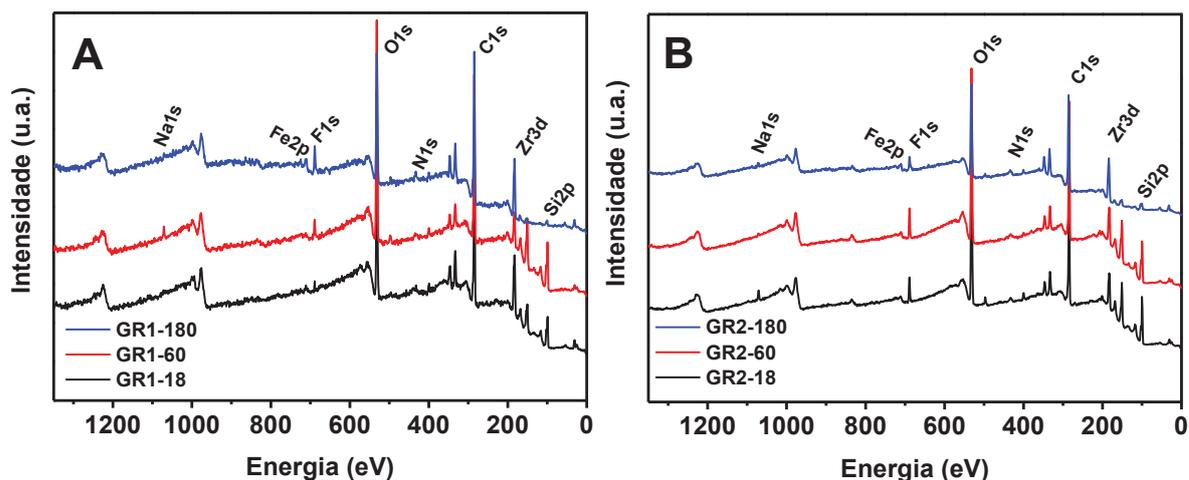
Os difratogramas de raios X das amostras (FIGURA 42) confirmaram a presença de hematita e magnetita, já atribuídos anteriormente. O pico referente aos planos (002) de materiais gráfiticos também foram observados em todas as amostras, bastante alargados, e pode ser decorrente do empilhamento das folhas de grafeno durante as deposições de vários filmes consecutivos (necessário para obter sinal na análise), ou ainda devido ao carbono amorfo presente na amostra.

FIGURA 42: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS: (A) GR1-18, 60, 180 E (B) GR2-18, 60, 180. M=MAGNETITA, C= CARBONO; H= HEMATITA.



Os espectros *survey* (FIGURA 43), obtidos por XPS, indicam a composição da amostra e a partir dele é possível fazer medidas de alta resolução dos elementos desejados. O Si observado nos espectros da FIGURA 43 é devido ao substrato onde as amostras foram depositadas. Observam-se ainda traços de Na e S provavelmente residual do processo de tratamento pelo método DCO e traços de N, provavelmente devido ao tratamento com NH_4OH . Para a composição elementar das amostras esses elementos não foram considerados. A contribuição de flúor e zircônio não é proveniente da amostra, elas aparecem devido a uma contaminação do equipamento.

FIGURA 43: ESPECTROS DE XPS *SURVEY* DAS AMOSTRAS (A) GR1-18, 60, 180 E (B) GR2-18, 60, 180 DEPOSITADAS EM SUBSTRATO DE SILÍCIO.



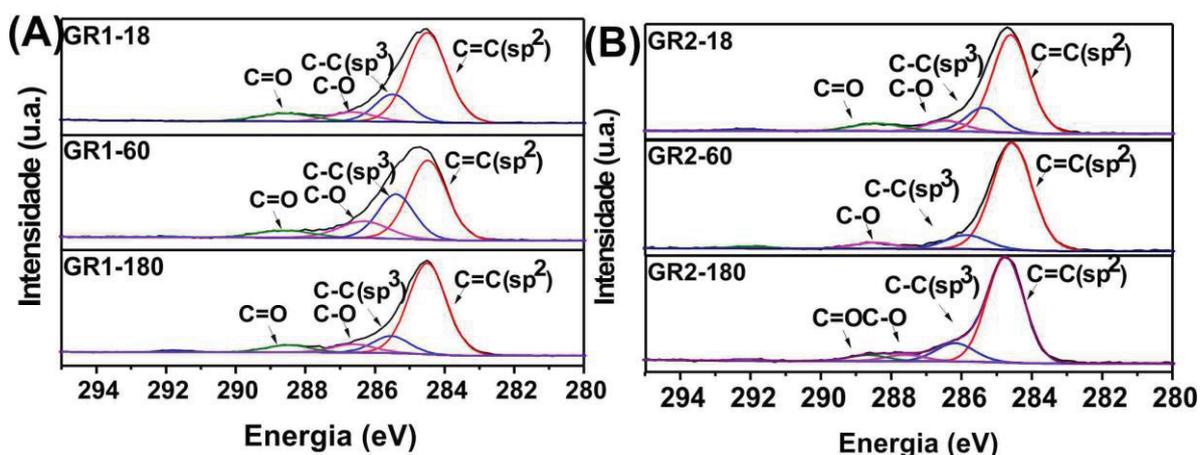
Na TABELA 4 estão apresentadas as porcentagens atômicas correspondentes de cada uma das espécies identificadas.

TABELA 4: CONTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES PRESENTES NAS AMOSTRAS SINTETIZADAS PELAS ROTAS 1 E 2 OBTIDAS POR XPS.

Composição (% atômica)				
Amostras	C1s	O1s	Fe2p	Cl2p
GR1-18	66,5	32,6	0,9	-
GR1-60	62,9	32,9	0,9	3,1
GR1-180	70,9	27,1	2,0	-
GR2-18	65,4	33,4	1,1	-
GR2-60	65,3	33,7	0,9	-
GR2-180	70,1	28,5	1,4	--

Os espectros de alta resolução do C1s estão ilustrados na FIGURA 44. Os espectros de XPS revelaram a natureza do carbono presente na amostra, possibilitando a diferenciação entre átomos de carbono de ligação C=C com hibridização sp^2 (284,5 eV), ligação C-C sp^3 (285,5 eV) e diferentes ligações com oxigênio (C=O e C-O).^[125, 126] Em todas as amostras, a maior contribuição é de carbono ligado a outro carbono com hibridização sp^2 (C=C), que é o componente principal da estrutura do grafeno e também presente no carbono amorfo. As espécies contendo carbono sp^3 estão associados ao carbono amorfo preferencialmente, assim como às bordas e defeitos nas folhas de grafeno. Os grupos C-H, C-O e C=O se encontram também preferencialmente no carbono amorfo (como associado com dados de EDS discutidos previamente sobre a associação entre carbono amorfo e oxigênio nas amostras). Nota-se uma ampla predominância de carbono sp^2 , entre 75 e 84 %.

FIGURA 44: ESPECTROS DE XPS PARA AS ENERGIAS DE LIGAÇÃO DO C1S DAS AMOSTRAS (A) GR1-18, 60, 180 E (B) GR2-18, 60, 180.



As atribuições dos picos observados e a porcentagem atômica referente a cada um estão apresentadas na TABELA 5 e TABELA 6.

TABELA 5: ATRIBUIÇÕES DOS PICOS DOS ESPECTROS XPS NA REGIÃO C1s DAS AMOSTRAS GR1-18, 60 E 180 E RAZÃO sp^2/sp^3 .

		GR1-18	GR1-60	GR1-180
Posição do pico (eV)	Atribuição	% atômica	% atômica	% atômica
284,5	C=C (sp^2)	66,3	67,8	71,8
285,5	C-C/C-H (sp^3)	18,2	9,9	12,9
286,6	C-O (sp^3)	7,6	9,4	7,4
288,6	C=O (sp^2)	7,9	8,5	6,7
Razão sp^2/sp^3		74,3/25,8	76,3/19,3	78,5/20,3

TABELA 6: ATRIBUIÇÕES DOS PICOS DOS ESPECTROS XPS NA REGIÃO C1s DAS AMOSTRAS GR2-18, 60 E 180 E RAZÃO sp^2/sp^3 .

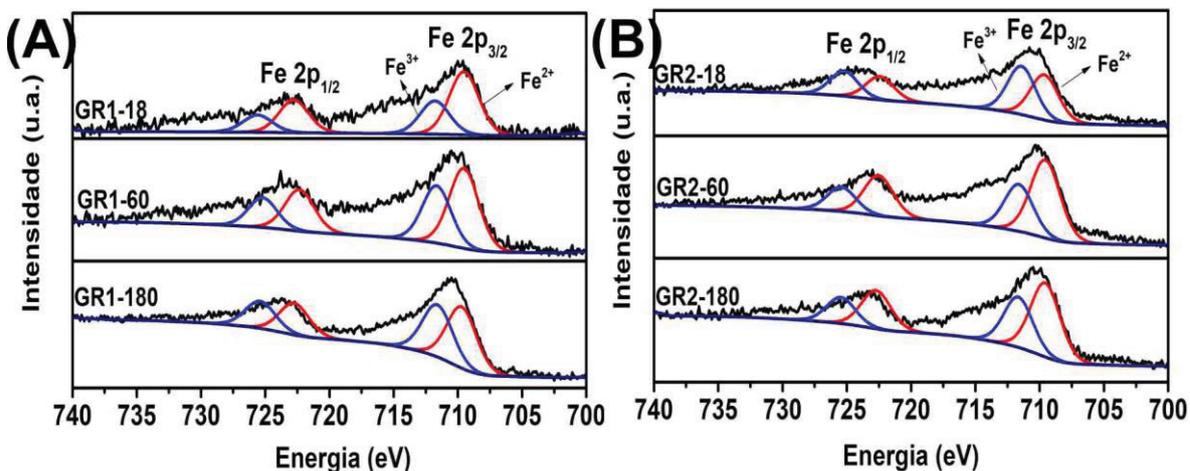
		GR2-18	GR2-60	GR2-180
Posição do pico (eV)	Atribuição	% atômica	% atômica	% atômica
284,7	C=C (sp^2)	68,1	82,3	75,9
285,8	C-C/C-H (sp^3)	15,7	11,2	13,8
286,7	C-O (sp^3)	7,8	4,9	4,9
288,3	C=O (sp^2)	7,1	1,6	4,6
Razão sp^2/sp^3		75,2/23,5	83,9/16,1	80,5/18,7

Considerando que os picos C=C (284,5 eV) e C=O (288,6 eV) são devidos a carbono sp^2 , e os outros devidos a carbono sp^3 , pode-se estimar a razão sp^2/sp^3 para cada amostra, detalhada na última coluna da TABELA 5 e TABELA 6. A razão sp^2/sp^3 aumenta nas amostras sintetizadas com maiores tempos reacionais, provavelmente devido ao crescimento das folhas de grafeno conforme aumenta o tempo de síntese, aumentando assim, a contribuição de carbono com hibridização sp^2 . Ademais, podemos observar maior contribuição de carbono com hibridização sp^3 em tempos menores de síntese, o que sugere, maior quantidade de carbono sem organização estrutural e defeitos nas amostras.

Na FIGURA 45 estão apresentados os espectros de XPS de alta resolução do Fe 2p entre 740 e 700 eV, e inclui dois picos que correspondem a Fe 2p_{3/2} e Fe 2p_{1/2}.^[127] A deconvolução de cada pico em dois componentes está relacionada aos diferentes estados de

oxidação (Fe^{2+} e Fe^{3+}), atribuídos à presença de hematita (que ocorre normalmente em 711,0 eV) e à magnetita (em 709,0 eV), espécies já confirmadas por outras técnicas.

FIGURA 45: ESPECTROS DE XPS PARA AS ENERGIAS DE LIGAÇÃO DO Fe 2p DAS AMOSTRAS (A) GR1-18, 60, 180 E (B) GR2-18, 60, 180.



Na TABELA 7 e TABELA 8 estão as atribuições dos picos, a porcentagem de Fe^{2+} e Fe^{3+} das amostras preparadas pela rota GR1 e GR2, respectivamente.

TABELA 7: PORCENTAGEM DE Fe^{2+} E Fe^{3+} DAS AMOSTRAS PREPARADAS PELA ROTA GR1.

		GR1-18	GR1-60	GR1-180
Posição do pico (eV)	Atribuição	% atômica	% atômica	% atômica
709,4	Fe^{2+}	65,6	58,8	53,5
711,7	Fe^{3+}	34,4	41,2	46,5

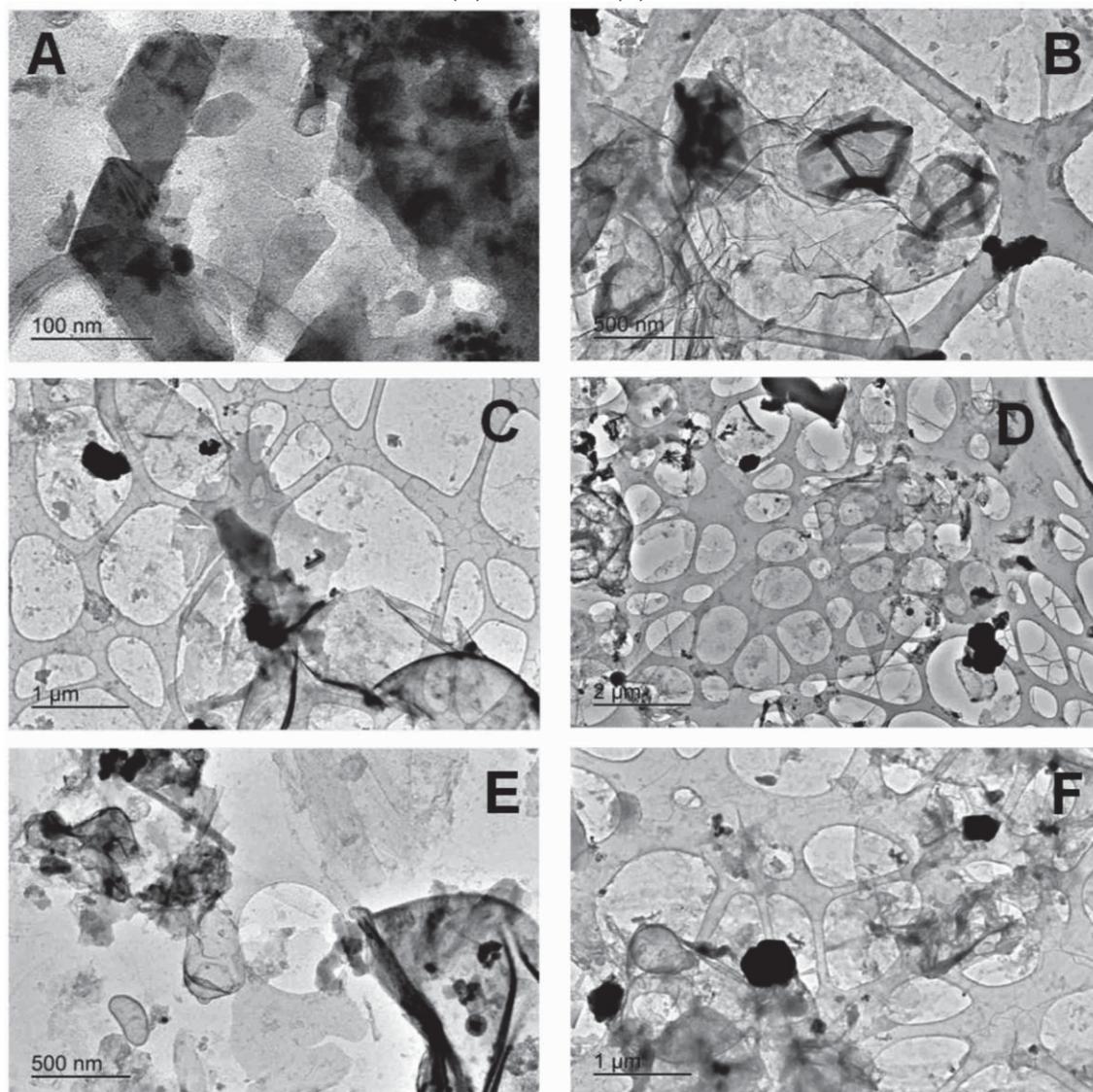
TABELA 8: PORCENTAGEM DE Fe^{2+} E Fe^{3+} DAS AMOSTRAS PREPARADAS PELA ROTA GR2.

		GR2-18	GR2-60	GR2-180
Posição do pico (eV)	Atribuição	% atômica	% atômica	% atômica
709,4	Fe^{2+}	48,3	63,1	60,1
711,7	Fe^{3+}	51,7	36,9	39,9

Podemos observar que os dois conjuntos de amostras apresentaram contribuição de espécies de Fe^{2+} superior a Fe^{3+} , exceto a amostra GR2-18, que apresentou contribuição ligeiramente inferior. Deve-se levar em consideração que o precursor de ferro na síntese é o cloreto de ferro (III), ou seja, todo o ferro adicionado inicialmente está no estado de oxidação (III). A alta contribuição de Fe^{2+} nas amostras finais indica que ocorreu uma reação de oxirredução, que será fundamental para a compreensão do mecanismo de reação.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras estão presentes na FIGURA 46. Essas amostras foram coletadas diretamente da interface sobre o porta amostras do MET. Nota-se como já observado e discutido por outras técnicas, uma grande heterogeneidade, com grande contribuição de carbono amorfo e espécies de óxido de ferro.

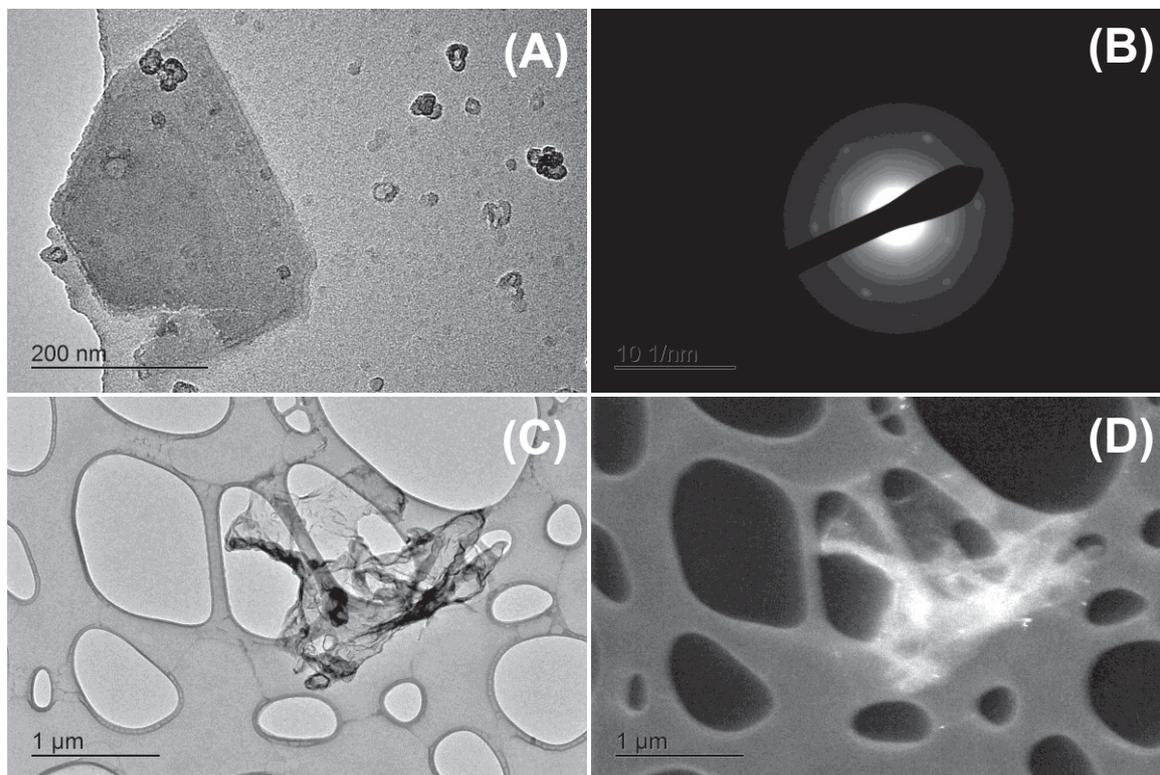
FIGURA 46: IMAGENS DE MET DAS AMOSTRAS (A) GR1-180, (B) GR1-160, (C) GR1-180, (D) GR2-18, (E) GR2-60 E (F) GR2-180.



Quando o filme é destruído e disperso em ultrassom e uma gota da dispersão é transferida para a grade de microscopia, imagens como as presentes na FIGURA 47 podem ser observadas. Pelo padrão de difração de elétrons inserido na FIGURA 47B é possível notar a presença do conjunto de pontos em formato hexagonal, característico do grafeno e distância interplanar de 2,13 Å, relacionado aos planos (100) do grafeno.^[128] Na FIGURA 47C observa-se uma grande folha de grafeno com alta cristalinidade,

comprovada pelo brilho intenso observado na imagem coletada em modo campo escuro, presente na FIGURA 47D.

FIGURA 47: IMAGENS DE MET DA AMOSTRA GR1-180 (A) FOLHA DE GRAFENO ISOLADA, (B) PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DA FOLHA ISOLADA, (C) FOLHA DE GRAFENO ISOLADA MODO CAMPO CLARO E (D) FOLHA DE GRAFENO ISOLADA MODO CAMPO ESCURO.

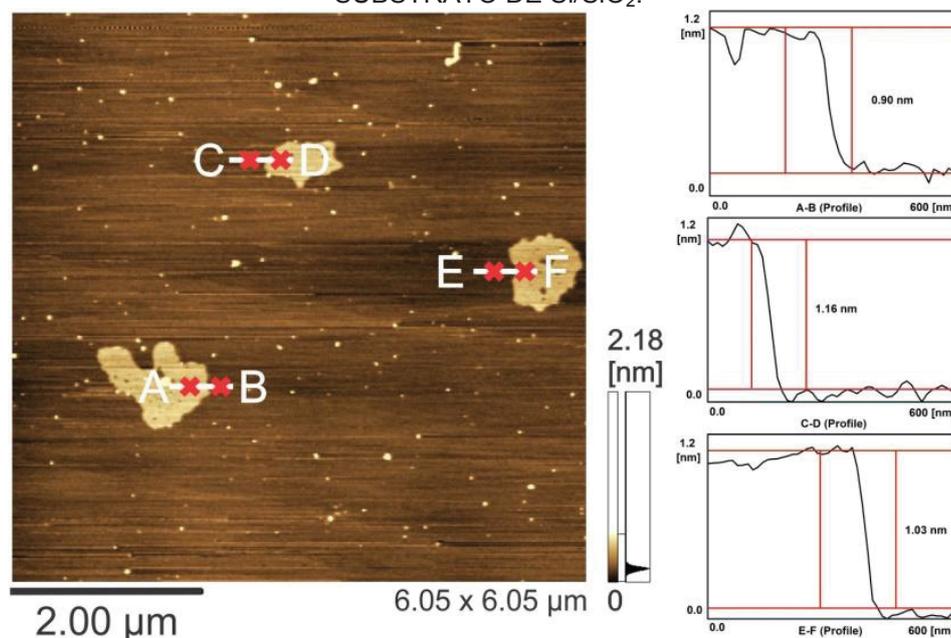


A amostra GR1-180 também foi analisada por microscopia de força atômica (AFM) seguindo o mesmo protocolo de preparação usado para a caracterização com MET. A imagem de topografia juntamente com seu perfil (FIGURA 48) foi obtida no modo fase.

A técnica de AFM no modo fase é uma ferramenta comumente utilizada para medir a espessura das camadas de grafeno, sejam mono ou multicamadas. No entanto, diferentes valores de espessura para uma monocamada de grafeno vêm sendo relatados na literatura, com variação entre 0,35 e 1 nm em relação ao substrato de Si/SiO₂. As razões principais para essa variação pode ser atribuída a erros instrumentais que são causados pelas diferentes forças de interação entre a superfície do substrato e o grafeno e propriedades da amostra, por exemplo. Além disso, devem ser levados em consideração as condições em que a medida foi efetuada, os procedimentos de preparação das amostras e outras condições de laboratório.^[129, 130] Podemos observar na imagem ilustrada na FIGURA 48 a presença de folhas isoladas por toda amostra indicando a eficiência no processo de dispersão. A partir do perfil topográfico traçado nas folhas (identificadas na FIGURA 48) é possível obter a espessura. Para o perfil A-B foi

obtido um valor de 0,90 nm, para o perfil C-D foi 1,16 nm e para o perfil E-F foi 1,03. Avaliando as condições experimentais, devemos levar em consideração que sempre há uma fina camada de água na superfície da amostra,^[129] e esses valores de espessura encontrados se referem a grafeno contendo entre 1-3 camadas.

FIGURA 48: IMAGEM DE AFM E CURVAS TOPOGRÁFICAS DA AMOSTRA GR1-180 APÓS DISPERSÃO EM ISOPROPANOL EM ULTRASSOM DE BANHO DEPOSITADAS EM SUBSTRATO DE Si/SiO₂.



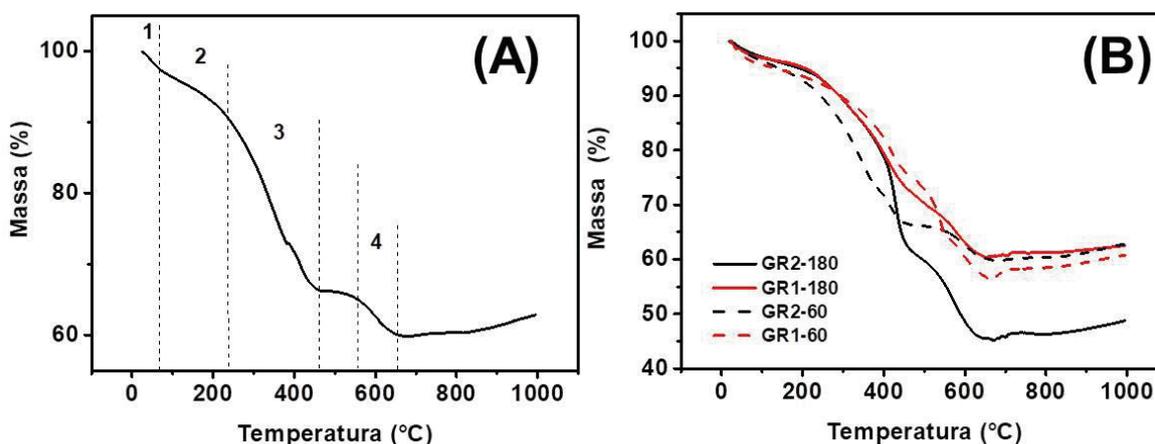
As amostras GR1 e GR2 com 60 e 180 minutos de síntese sem pós-tratamento para remoção das espécies de óxido de ferro remanescentes da síntese, foram caracterizados por análise termogravimétrica. Para obter a massa mínima exigida pela técnica e ter uma análise confiável foi necessário acumular filmes de aproximadamente 20 sínteses para as amostras GR1-180, e aproximadamente 30 sínteses para as amostras GR1-60, o que sugere um aumento do rendimento do produto final com o aumento do tempo reacional, de tal forma que a obtenção das curvas termogravimétricas das amostras sintetizadas com 18 minutos tornou-se totalmente inviável. As amostras GR2-60 e GR2-180 exigiram o preparo de aproximadamente 10 sínteses a mais para obter a massa mínima necessária. Os principais eventos de perda de massa estão ilustrados na FIGURA 49A e as curvas termogravimétricas de cada amostra estão ilustradas na FIGURA 49B.

As amostras GR1-180 e GR2-180 apresentaram estabilidade térmica semelhante. Ambas as amostras apresentaram um primeiro evento de perda de massa referente à perda de água (até aproximadamente 80 °C) e, em seguida, uma perda de massa entre 80-260 °C de 4,2% e 5,7% para GR1-180 e GR2-180, respectivamente, que pode estar relacionado aos possíveis grupos oxigenados presentes na rede do

grafeno.^[131] Ambas as amostras apresentaram perdas de massa entre 220 e 450 °C referentes à oxidação do carbono amorfo, e posteriormente entre 450 e 650 °C devido à oxidação do grafeno.^[132] A massa residual final observada é referente a oxidação das espécies de óxido de ferro, que não se decompõem, que foram 60,4% e 45,7%, para GR1 e GR2, respectivamente.

As amostras GR1-60 e GR2-60 também apresentaram quatro eventos de perda de massa, conforme descrito para as amostras sintetizadas com 180 minutos de tempo. A amostra GR1-60 apresentou um quinto evento de perda de massa entre 448-546 °C que pode estar relacionado à perda de massa de outras espécies de carbono sem organização estrutural. Ambas as amostras apresentaram perdas de massa entre 450 e 650 °C devido à oxidação do grafeno, que foram 8,4% e 6,2% para GR1-60 e GR2-160, respectivamente.

FIGURA 49: (A) CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA REPRESENTATIVA DOS PRINCIPAIS EVENTOS DE PERDA DE MASSA OBSERVADOS NAS AMOSTRAS E (B) CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DAS AMOSTRAS GR1-60 E 180 E GR2-60 E 180 SEM PÓS-TRATAMENTO.



A maior contribuição de grafeno nas amostras sintetizadas com 180 minutos de tempo reacional sugere que mesmo após a completa adição de FeCl_3 ao sistema, ainda há sítios ativos remanescentes que continuam a reação. De fato, esse resultado corrobora com o estudo do tamanho médio das folhas de grafeno em função do tempo reacional obtidos por MEV, onde o tamanho médio das folhas de grafeno aumentou com o aumento do tempo reacional.

A TABELA 9 resume os detalhes das perdas de massa das amostras apresentadas na FIGURA 49B.

TABELA 9: PRINCIPAIS EVENTOS DE PERDA DE MASSA E % RESÍDUO DAS AMOSTRAS GR1 E GR2-180 SEM PÓS-TRATAMENTO.

Evento de perda de massa	GR1-180 T (°C)/Perda de massa (%)	GR2-180 T(°C)/Perda de massa (%)	GR1-60 T (°C)/Perda de massa (%)	GR2-60 T(°C)/Perda de massa (%)
1 (perda de H ₂ O)	20-73 (2,5%)	20-82 (2,4 %)	20-80 (3,8%)	20-70 (2,4%)
2 (grupos oxigenados)	73-220 (4,2%)	82-267 (5,7%)	80-278 (5,2%)	70-235 (6,9%)
3 (carbono amorfo)	220-442 (18,7%)	267-456 (22,7%)	278-448 (14,6%)/448-546 (11,2%)	235-450 (24,2%)
4 (grafeno)	442-648 (13,6%)	456-640 (15,0%)	546-650 (8,4 %)	450-654 (6,2%)
Resíduo	60,4 %	45,7 %	56,6 %	59,8 %

4.1.2 Tentativas de elucidação do mecanismo

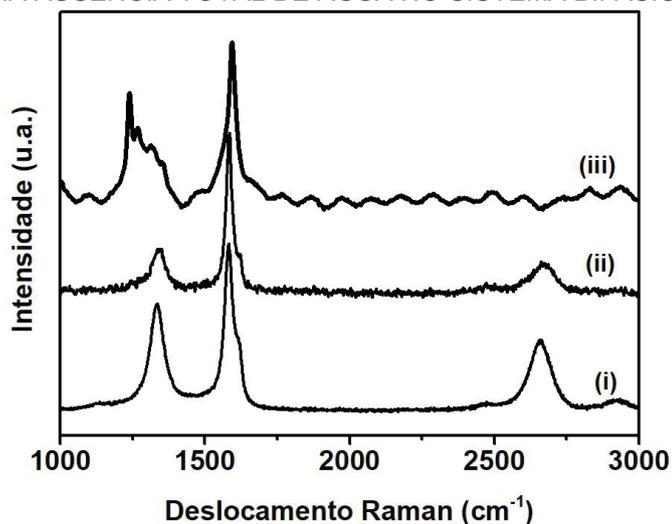
Para a síntese do grafeno *via* química obtido anteriormente em nosso grupo de pesquisa, foi proposto um mecanismo de formação do grafeno passando pelo PPP como o intermediário reacional, com base em trabalhos anteriores descritos por Kovacic e colaboradores (FIGURA 13).^[64, 78, 80] Através desse processo o PPP é subproduto da reação, e logicamente fica presente na amostra final. O primeiro objetivo do presente trabalho foi adaptar a rota anterior para que o grafeno fosse obtido sem o PPP, o que, de acordo com todos os resultados apresentados, foi atingido com êxito. A ausência desse polímero pode ser explicada pelo fato de que sua obtenção depende de condições específicas de síntese. Kovacic e colaboradores descreveram que há um máximo de rendimento polimérico para tempos curtos de reação, que está numa razão molar H₂O/FeCl₃=1, e que para tempos de síntese mais prolongados o rendimento máximo desloca para menores razões.^[81] Para o presente sistema, a razão molar empregada foi H₂O/FeCl₃=56 para as sínteses com 60 e 180 minutos e para a síntese com 18 minutos H₂O/FeCl₃=100, ou seja, dezenas de vezes maior, o que de acordo com os trabalhos de Kovacic, favorece a formação de espécies polinucleares, que se caracterizam como pequenos anéis de benzeno condensados.

De fato, um dos pontos que permanecia em aberto no nosso sistema corresponde exatamente ao papel da água no processo. A influência da água em reações de polimerização de benzeno com FeCl₃ foi descrita por Kovacic e col., onde eles descreveram que a mudança de concentração de água, que atua como um co-catalisador no meio reacional, está diretamente relacionada com o rendimento e composição do produto final.^[81] Dessa forma, uma série de experimentos foram planejados visando esclarecer essa questão. Partindo-se das condições experimentais para a amostra GR1-

180, foram preparadas duas outras amostras, contendo 500 μL ou na ausência total de água, mantendo as demais condições fixas.

Na FIGURA 50 estão apresentados os espectros Raman representativos da amostra GR1-180 preparada com 10 mL de água, com 500 μL e na ausência total de água.

FIGURA 50: (A) ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVOS DA AMOSTRA GR1-180 (i) PREPARADA COM 10 mL DE ÁGUA, (ii) PREPARADA COM 500 μL DE ÁGUA E (iii) PREPARADA NA AUSÊNCIA TOTAL DE ÁGUA NO SISTEMA BIFÁSICO. $\lambda=632,8$ NM.

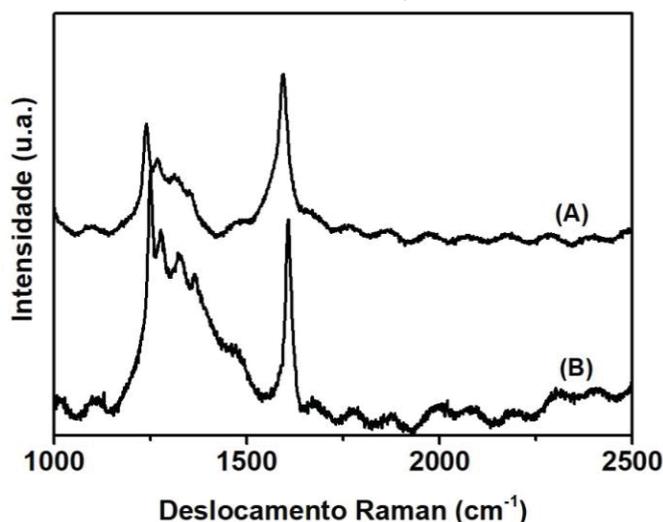


Na FIGURA 50(iii) a amostra preparada na ausência total de água não tem o espectro característico do grafeno, mas apresentou as bandas referentes ao PPP em 1238, 1270, 1309, 1351 e 1593 cm^{-1} . A amostra preparada com 10 mL de água produziu um grafeno com maior organização estrutural que a preparada com 500 μL de água, provavelmente devido ao fato de que mais espécies ativas são geradas quando em contato com FeCl_3 . Esses resultados demonstram o papel fundamental da água na síntese química do grafeno através da metodologia proposta nesse trabalho.

Uma segunda questão que naturalmente apareceu foi se o papel da água se devia às suas características químicas, ou somente por garantir a existência de um sistema bifásico com o benzeno. Dessa forma, um segundo teste foi realizado em um sistema bifásico composto por benzeno e etilenoglicol super-seco. Seguindo o mesmo protocolo de síntese da amostra GR1-180, um filme incolor foi formado espontaneamente na interface. O perfil do espectro Raman (FIGURA 51A), apresentou as mesmas bandas observadas no sistema formado apenas por benzeno e FeCl_3 , ou seja, bandas correspondentes ao PPP, e nenhuma banda atribuída ao grafeno, confirmando assim que a presença da água é fundamental para a obtenção de grafeno. Um terceiro teste realizado visando compreender o mecanismo foi manter a proporção molar $\text{H}_2\text{O}/\text{FeCl}_3=1$, que é a proporção molar sugerida por Kovacic para a síntese do PPP,^[78] porém,

formando um sistema bifásico. Para isso, foram adicionados o benzeno e a água em um balão volumétrico e o FeCl_3 foi adicionado em pequenas porções. O espectro Raman correspondente a essa amostra encontra-se na FIGURA 51B.

FIGURA 51: (A) ESPECTRO RAMAN REPRESENTATIVO A PARTIR DE UM SISTEMA BIFÁSICO COMPOSTO POR ETILENOGLICOL/BENZENO NA AUSÊNCIA TOTAL DE ÁGUA E (B) ESPECTRO RAMAN REPRESENTATIVO DA AMOSTRA SINTETIZADA A PARTIR DAS RAZÕES MOLARES DESCRITAS POR KOVACIC APLICANDO A METODOLOGIA DO SISTEMA BIFÁSICO. $\lambda=632,8 \text{ NM}$.



O espectro Raman da amostra apresentou apenas as bandas características do PPP, confirmando novamente que a razão molar entre a água e o FeCl_3 é o fator determinante nos caminhos reacionais que levarão (ou não) à formação do grafeno, independente da ordem de adição dos reagentes. Isso nos explica a ausência do PPP no nosso sistema, visto a diferença entre a razão molar das espécies envolvidas na reação.

Tendo em vista a importância da razão molar entre as espécies para a formação do grafeno, já que razões molares menores levam a PPP e maiores a grafeno, buscou-se na literatura os mecanismos que descrevem reações envolvendo benzeno e ácido de Lewis (Reação de Scholl). Foram encontrados dois mecanismos: o primeiro baseia-se na formação do íon arênio, enquanto o segundo descreve a formação de um cátion radical. Ambas as ideias são suportadas na literatura, porém, alguns trabalhos corroboram a ideia de que a formação do cátion radical é improvável com base na energia de ativação,^[133] e em um outro trabalho, dedicado à tentativa de sanar tal conflito entre ambos os mecanismos, foi ressaltado que nenhuma das evidências experimentais obtidas foi interpretada de forma satisfatória para a propagação *via* cátion radical da cadeia polimérica.^[134]

O mecanismo baseado na formação do íon arênio (FIGURA 52) consiste em protonar um composto aromático, resultando assim num complexo σ eletrofílico (1) que reage com outro núcleo aromático para gerar uma nova ligação C-C, com uma

Na primeira etapa a água é retratada como fonte de prótons decorrente da coordenação com FeCl_3 . A segunda etapa do mecanismo consiste na formação de um complexo σ , e a partir dele se iniciará a propagação da cadeia por uma sequência de reações inter- e intramoleculares. Ao complexo σ um novo anel aromático é ligado levando à formação de um bifenilo, que uma vez formado, passa a doar densidade eletrônica ativando o outro anel favorecendo a entrada da próxima espécie aromática na posição *orto* frente à posição *para*, já que nesse caso passa a ter quatro posições *orto* disponíveis.^[80] O subsequente anel aromático entra na posição *orto*, formando pequenos domínios que irão atuar como sementes para o crescimento do grafeno. Esses domínios foram observados por Kovacic e colaboradores com o aumento do tempo reacional, onde unidades de *o*-terfenilo após a desidrogenação intramolecular passaram a ser denominadas como estruturas polinucleares.^[78]

A terceira etapa consiste no crescimento desses domínios. Em estudos anteriores, foi observado que essas estruturas polinucleares ocorrem em maior extensão com a oligomerização do bifenilo do que com o benzeno, atribuída à maior disponibilidade de sobreposição da nuvem de elétrons π durante a propagação. O crescimento de novos compostos a partir dessas estruturas polinucleares foi observado por espectrometria de massa, onde os autores descreveram que esses produtos eram diferentes de todos os outros oligômeros observados e que apresentavam 5 vezes mais carbono do que poderia ser obtido a partir de múltiplos inteiros de porções de bifenilo, sugerindo que eram resultado de sucessivas perdas de pares de hidrogênio que permitiam o fechamento do anel.^[135] Presumidamente, tais produtos poderiam corresponder ao grafeno, porém a caracterização do produto foi limitada na época. As próximas etapas, de desidrogenação e condensação dos anéis aromáticos (reação de Scholl) são descritas de maneira análoga ao mecanismo proposto na FIGURA 13. Nesse caso é adotado um mecanismo semelhante ao proposto para olefinas, o ácido de Lewis assume a dupla função de catalisador e agente oxidante.

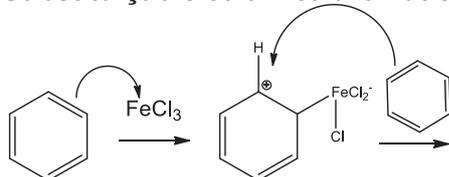
No presente sistema, no qual o FeCl_3 atua como agente oxidante e catalisador da reação, também foi observada a presença de espécies de Fe (II) no produto final (magnetita) que foram confirmadas pela técnica de DRX, espectroscopia Raman e por XPS. Além disso, ao adicionar as porções de FeCl_3 , quando esse atinge a fase aquosa ocorre sua hidrólise, deixando o ambiente extremamente ácido ($\text{pH}=0,49$). A reação foi realizada na presença de uma chama, cujo teste negativo indica claramente que não há evolução de $\text{H}_2(\text{g})$ no decorrer da reação (principalmente durante as várias etapas de adição do FeCl_3), como proposto em vários trabalhos envolvendo esses reagentes.

A segunda proposta de mecanismo (FIGURA 54) consiste no ataque do anel aromático ao FeCl_3 formando um carbocátion. Essa etapa é essencialmente uma

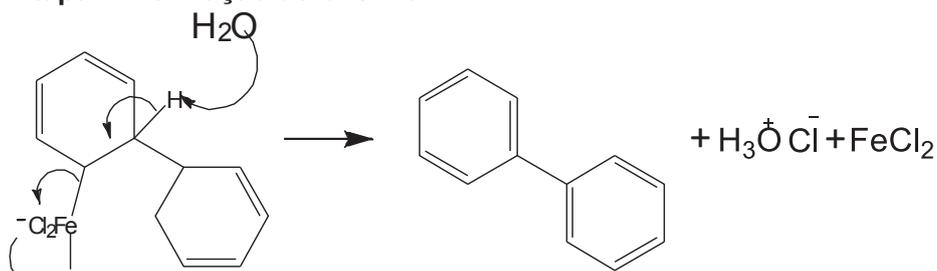
substituição eletrofilica aromática, ao passo que o benzeno atua como um nucleófilo e o FeCl_3 como um eletrófilo.

FIGURA 54: SEGUNDA PROPOSTA DE MECANISMO DE FORMAÇÃO DE GRAFENO A PARTIR DO BENZENO.

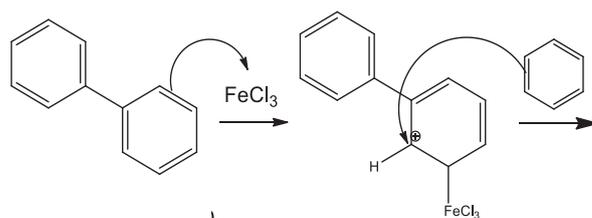
Etapa 1: Substituição eletrofilica aromática



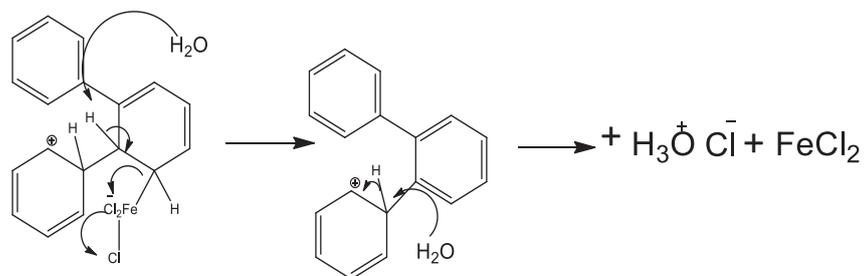
Etapa 2: Formação do bifenilo



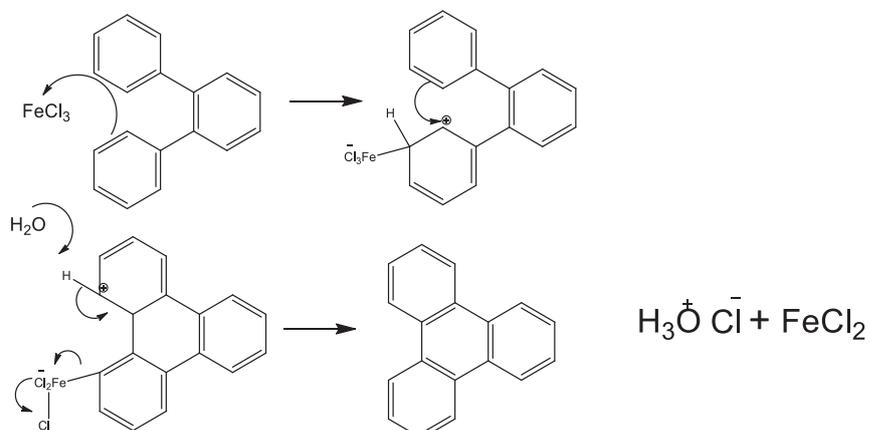
Etapa 3: Propagação da cadeia na posição *orto*



Etapa 4: Abstração do hidrogênio pela H_2O



Etapa 5: Restauração da aromaticidade

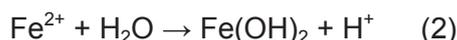


FONTE: O autor, 2018.

Na segunda etapa o carbocátion irá reagir com um novo anel aromático gerando uma nova carga no sistema. A água, que nesse sistema atua como uma base, abstrai o hidrogênio, o par de elétrons restaura a ligação no anel, saindo o Fe reduzido. Uma nova molécula de água presente no meio remove o hidrogênio levando a formação do bifenilo. O bifenilo por sua vez é mais reativo que o benzeno, conforme discutido acima, iniciando a propagação da cadeia na posição *orto* (etapa 3).

A etapa 4 sugerida por esse mecanismo ocorre pela remoção do hidrogênio pela água, e consequente liberação de Fe^{2+} . Essa etapa demonstra um avanço frente à proposta de desidrogenação descrita por Kovacic, onde não é apresentado um mecanismo de natureza clara de tal forma que gera algumas dúvidas fazendo com que muitas vezes a desidrogenação é uma etapa descartada em estudos teóricos devido à sua complexidade.^[133] Em um trabalho descrito por Kovacic e col. empregando MoCl_5 para obtenção de PPP, foi obtido como produto final, além do PPP, HCl e MoCl_3 e os autores sugeriram que o halogeneto metálico poderia estar atuando em partes na etapa de desidrogenação. Para comprovar a hipótese, a conversão do 1,4-ciclohexadieno em benzeno (um sistema modelo) foi testada e observou-se que houve a conversão em condições brandas com uma vigorosa evolução de gás, porém nenhum mecanismo do que poderia realmente estar ocorrendo foi descrito.^[79] Por fim, a tendência é a aromaticidade ser restaurada, em uma etapa considerada rápida, ao passo que a mesma confere estabilidade para esses sistemas π (etapa 5).^[136] A propagação do mecanismo prossegue da mesma maneira até chegar a folhas de tamanhos micrométricos conforme foram observadas pelas imagens de MEV. Ainda, podemos considerar, conforme essas estruturas vão crescendo, que pode haver, hipoteticamente, a entrada de FeCl_3 nas outras posições *orto* disponíveis no mesmo intermediário, ocorrendo reação simultâneas de tal forma que a rede de grafeno não cresce em uma única direção.

O mecanismo proposto nos dá uma ideia de como estão sendo formadas as espécies de óxido de ferro (hematita e magnetita) no meio reacional. A hidrólise da solução de Fe^{2+} presente no meio reacional, pode resultar nas espécies FeOH^+ ou Fe(OH)_2 conforme as reações descritas abaixo.^[137]

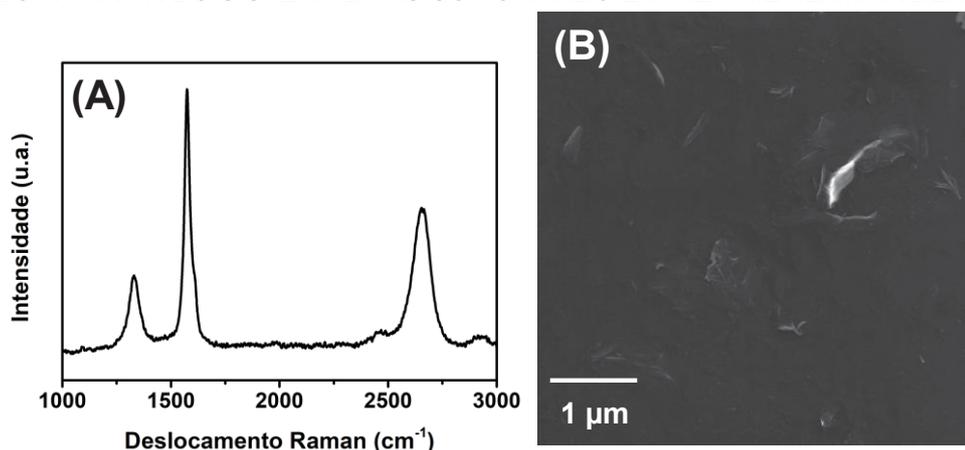


Essas espécies podem oxidar-se na presença de oxigênio levando a formação de oxihidróxidos e óxidos. Assim, a magnetita é formada diretamente pela oxidação do Fe(OH)_2 e por não ser termodinamicamente estável sob condições oxidantes, pode ser oxidada a hematita.^[138, 139]

Uma observação de extrema relevância no presente mecanismo é a água atuando como base na abstração do hidrogênio. Para confirmar a natureza da sua

contribuição, a síntese química do grafeno foi reproduzida mantendo as mesmas condições sintéticas, substituindo a água por outra base, a trietilamina $N(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, uma amina terciária simples comumente empregada em síntese orgânica. A reação realizada nessas condições resultou também em um filme cinza na interface, cujo espectro Raman e uma imagem MEV representativos estão apresentados na FIGURA 55.

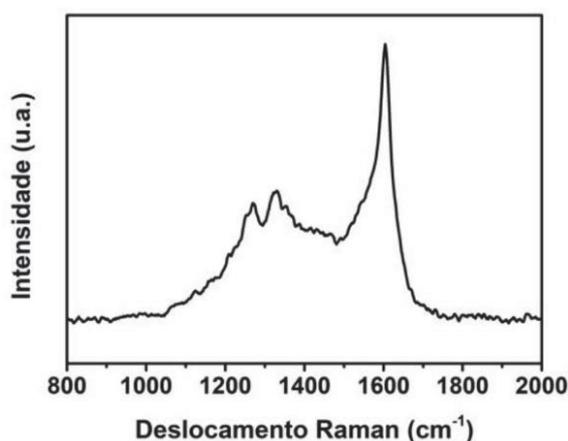
FIGURA 55: (A) ESPECTRO RAMAN REPRESENTATIVO E (B) IMAGEM DE MEV DO FILME OBTIDO A PARTIR DO SISTEMA BIFÁSICO FORMADO ENTRE TRIETILAMINA/BENZENO.



Ao substituir a água por trietilamina, foi confirmada a formação de grafeno por espectroscopia Raman pela presença das bandas D, G e 2D características desse material, confirmando assim o papel da água como base no meio reacional. A imagem de MEV indica a formação de folhas de grafeno com morfologia semelhante às observadas quando sintetizadas a partir do sistema interfacial água/benzeno.

A mesma substituição de água por trietilamina foi efetuada no sistema proposto por Kovacic (FIGURA 56).

FIGURA 56: ESPECTRO RAMAN REPRESENTATIVO DA AMOSTRA SINTETIZADA A PARTIR DA TRIETILAMINA SEGUNDO PROPOSTA DE SÍNTESE DESCRITA POR KOVACIC. $\lambda = 514,5$ NM.

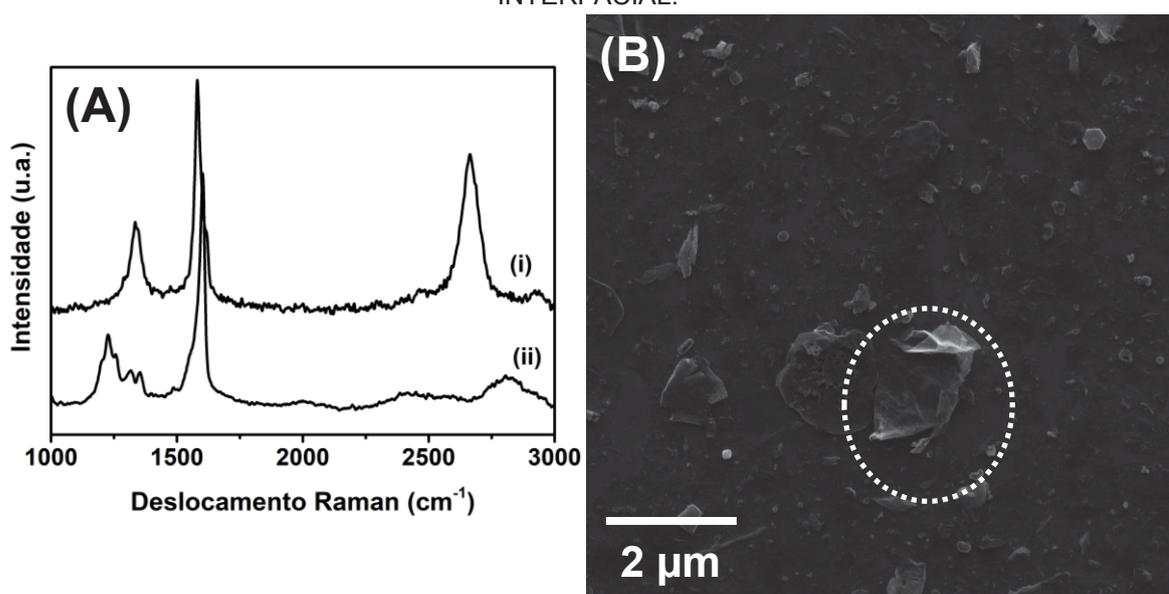


O espectro Raman ilustrado na FIGURA 56 apresenta as bandas características do PPP, indicando que ao empregar uma base mais forte ao sistema, a formação do grafeno não foi favorecida, confirmando novamente que o material final está atrelado à razão molar entre os reagentes.

Finalmente, o bifenilo, proposto como intermediário da reação, foi empregado como reagente substituindo o benzeno em ambos, no sistema bifásico proposto nesse trabalho e no sistema proposto por Kovacic. Na síntese a partir do bifenilo como precursor foi inserido ao meio reacional o equivalente à metade do número de mols de benzeno utilizado na amostra GR2-180 (bifenilo dissolvido em *n*-hexano). A FIGURA 57 apresenta os espectros Raman representativos de ambas as amostras e uma imagem de MEV da amostra sintetizada a partir do sistema bifásico.

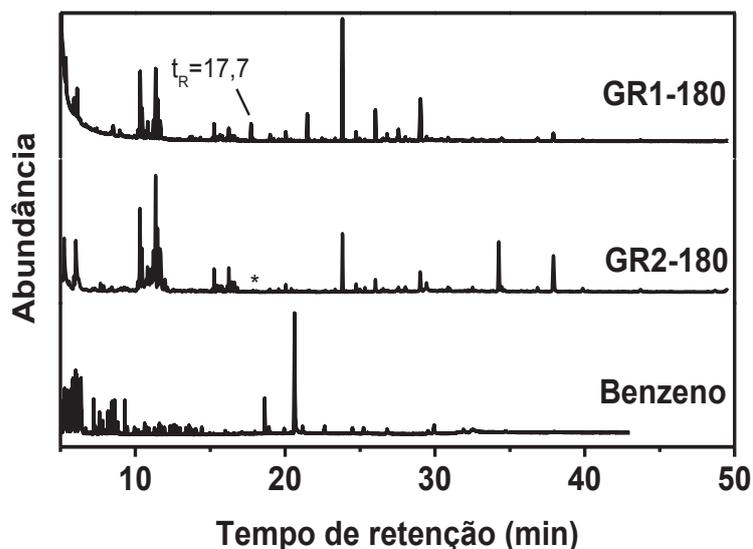
Podemos observar pelos espectros Raman que ambas as amostras apresentaram respostas na direção do que vem sendo observado e discutido até o presente momento. O sistema bifásico resulta na formação de grafeno, enquanto que o sistema proposto por Kovacic forma PPP. Não foram observadas mudanças qualitativas em relação ao rendimento da reação de produção de grafeno partindo do bifenilo como precursor, nem diferenças significativas em relação a rendimento e qualidade estrutural do produto final, quando comparado ao sistema partindo do benzeno como reagente, de tal forma que partir do bifenilo como reagente também pode ser uma excelente proposta de síntese química de grafeno.

FIGURA 57: (A) ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVO DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS A PARTIR DO BIFENILO: (i) SISTEMA INTERFACIAL E (ii) SEGUNDO METODOLOGIA DESCRITA POR KOVACIC. (B) IMAGEM DE MEV DA AMOSTRA SINTETIZADA PELO MÉTODO INTERFACIAL.



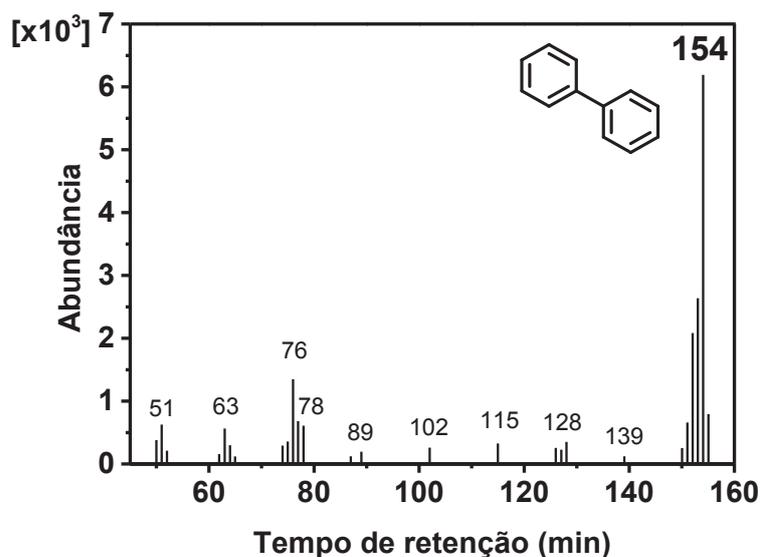
A fim de tentar identificar subprodutos da reação, a fase orgânica das amostras GR1-180 e GR2-180, que corresponde ao benzeno e benzeno dissolvido em *n*-hexano, respectivamente, foram concentradas 10 vezes após a síntese e analisadas por GC-MS. Na FIGURA 58 estão apresentados os cromatogramas das amostras, juntamente com o do benzeno utilizado para a síntese.

FIGURA 58: CROMATOGRAMAS DO BENZENO E DA FASE ORGÂNICA DO SISTEMA BIFÁSICO APÓS A SÍNTESE DAS AMOSTRAS GR1-180 E GR2-180.



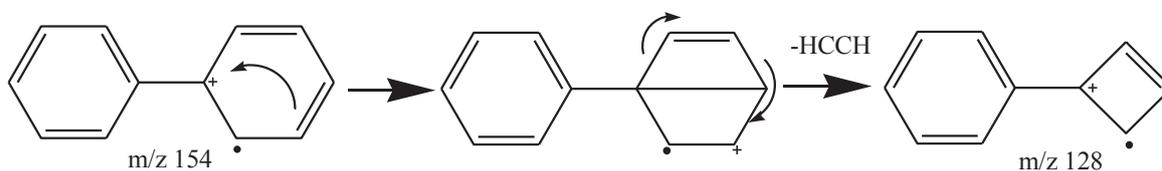
Podemos observar pelo cromatograma do benzeno grau HPLC uma série de picos atribuídos a impurezas provenientes do solvente ou de artefatos do manuseio das amostras, como hidrocarbonetos alifáticos ($m/z=268$) e ftalatos ($m/z=149$) com tempos de retenção de 18,6 e 20,7 minutos, respectivamente. Já os cromatogramas das amostras GR1-180 e GR2-180 apresentaram picos correspondentes a subprodutos clorados, visto que a cloração aromática por FeCl_3 é bastante conhecida, e a formação de derivados contendo cloro é relatado para algumas olefinas. Kovacic *et al*, relataram a presença de espécies cloradas a partir de reações envolvendo benzeno e ácido de Lewis como subproduto reacional, sendo assim, a presença de substituintes cloro é totalmente compreensível,^[78, 80] além de algumas impurezas. Na FIGURA 59 está apresentado o espectros de massas do pico mais relevantes da amostra GR1-180 no tempo de retenção (t_R) de 17,7 minutos.

FIGURA 59: ESPECTRO DE MASSAS DO PICO PRINCIPAL OBSERVADO NO CROMATOGRAMA DA AMOSTRA GR1-180.



O pico de fragmentação m/z 76 está de acordo com a perda de um grupo benzil. Já o fragmento de m/z 128 é atribuída a fragmentação demonstrada na FIGURA 60. De fato, a presença do bifênilo está de acordo com o intermediário reacional no mecanismo proposto, validando a proposta.

FIGURA 60: ESQUEMA DE FRAGMENTAÇÃO DO BIFENILO.



FONTE: Adaptado de Smith, 2004.^[140]

O espectro de massas da amostra GR2-180 foi omitido, pois apresentou resultados semelhantes aos descritos acima. A ausência de picos correspondentes a anéis aromáticos condensados no cromatograma pode ser atribuída a baixa concentração dessas espécies dispersas no meio orgânico do sistema bifásico ou pela sua difícil detecção pelo método de ionização por impacto de elétrons (compostos aromáticos são conhecidos pela alta estabilidade)^[140]. Pode-se sugerir que a medida que os anéis aromáticos se condensam, eles tendem a migrar para a interface se automontando na forma de filme mostrando que o mecanismo proposto ilustrado na FIGURA 54 ocorre essencialmente na interface e é extremamente rápido, já que não foi possível identificar por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) e nem por ressonância magnética nuclear (RMN) nenhum subproduto aromático condensado da reação avaliando a fase orgânica do sistema após diferentes tempos

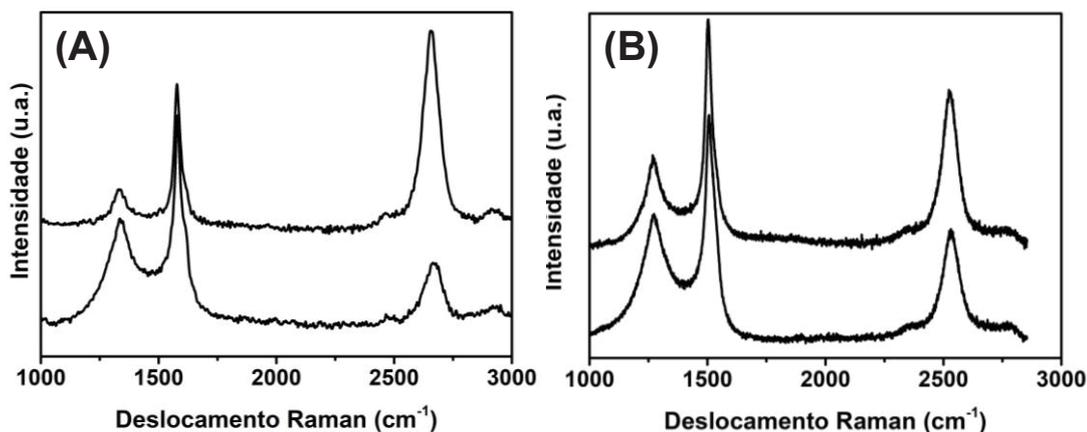
reacionais. De qualquer forma, os resultados de GC-MS foram essenciais, pois confirmaram a presença de um intermediário reacional, chave para o mecanismo proposto.

Conforme observado por caracterizações anteriores, há uma variação na distribuição de tamanho das folhas de grafeno, que pode ser explicada pelo mecanismo de formação: vários domínios são formados durante a reação, esses podem crescer levando a folhas de grafeno com alguns micrômetros, ou podem levar a pequenas folhas de grafeno, na ordem de nanômetros, de acordo com a terminação da cadeia. Ainda, como não há um controle na formação das folhas de grafeno, pode haver ligação entre domínios com diferentes tamanhos, que podem não possuir bordas complementares resultando em poros dentro da sua estrutura. A distância entre os defeitos em uma folha de grafeno (L_D) pode ser estimada por cálculos específicos a partir da média da razão I_D/I_G das amostras obtida por espectroscopia Raman.^[141] As amostras sintetizadas nesse trabalho apresentaram valores de L_D entre 6,9 e 14,7 nm, sendo o menor valor correspondente à amostra GR2-60 e o maior GR1-60, lembrando que esse valor corresponde à média das razões I_D/I_G de 15 espectros em diferentes regiões da amostra, e as amostras apresentaram-se bem heterogêneas. Em comparação ao trabalho desenvolvido anteriormente, que apresentou $L_D=4,8$ nm, o grafeno obtido nesse trabalho apresentou maiores regiões cristalinas na rede do grafeno, evidenciando uma qualidade estrutural superior.

4.2 Síntese química do grafeno a partir do *n*-hexano

Um resultado surpreendente desse trabalho consiste na síntese química do grafeno a partir de *n*-hexano, em um sistema bifásico *n*-hexano/água. Inicialmente foi preparado esse sistema bifásico para servir de controle das amostras GR2, quando se notou que mesmo na ausência de benzeno, ocorria a formação do filme cinza na interface. Foram realizados vários tratamentos no solvente, incluindo a utilização de solvente grau HPLC, visando a garantia que não houvesse nenhuma contaminação de compostos aromáticos que poderia ser a fonte do produto, e em todos os procedimentos o resultado foi o mesmo. Os resultados que serão apresentados e discutidos a seguir correspondem a amostras onde inicialmente foi utilizado *n*-hexano grau HPLC diretamente do frasco e sintetizado o grafeno; em seguida, o solvente remanescente desta síntese foi destilado e um novo material foi sintetizado a partir desse *n*-hexano HPLC destilado. Os espectros Raman representativos das sínteses destas duas amostras estão apresentados na FIGURA 61.

FIGURA 61: ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVOS DA AMOSTRA GR3-180 (A) ANTES DO *n*-HEXANO PASSAR PELO PROCESSO DE DESTILAÇÃO E (B) DEPOIS DA DESTILAÇÃO. $\lambda = 632,8$ NM.



A formação do grafeno com alta qualidade estrutural foi observada antes (FIGURA 61A) e após (FIGURA 61B) a destilação do solvente, o que sugere que a rede do grafeno está sendo formada, de fato, a partir de um solvente alifático. A amostra GR3-180 (antes e após a destilação do solvente) apresentou um conjunto de espectros Raman heterogêneos, com a presença concomitante de espectros com perfil de monocamada e perfil de espectros multicamadas como apresentado na FIGURA 61, além de espectros com perfil característico de carbono amorfo (não apresentados). A razão I_D/I_G foi $1,1 \pm 0,3$ e $1,4 \pm 0,3$ antes e após destilar o solvente, respectivamente.

Na FIGURA 62 estão apresentadas as imagens de MEV da amostra GR3-180 sem o solvente ter passado pelo processo de destilação em diferentes regiões do filme e na FIGURA 63 estão ilustradas imagens obtidas utilizando o detector de elétrons secundários, elétrons retroespalhados e análise pontual de EDS que nos auxiliaram a compreender a composição da amostra.

FIGURA 62: IMAGENS DE MEV REPRESENTATIVAS DA AMOSTRA GR3-180 EM DIFERENTES REGIÕES.

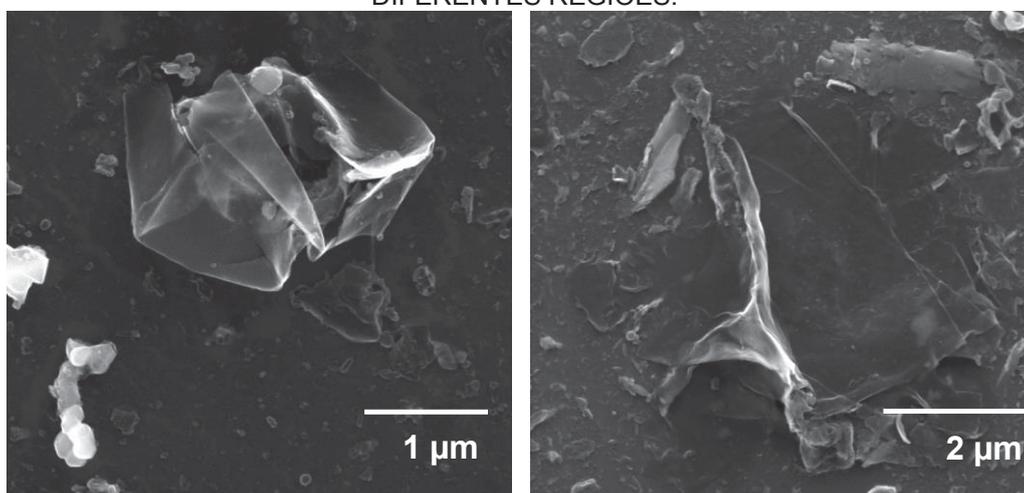
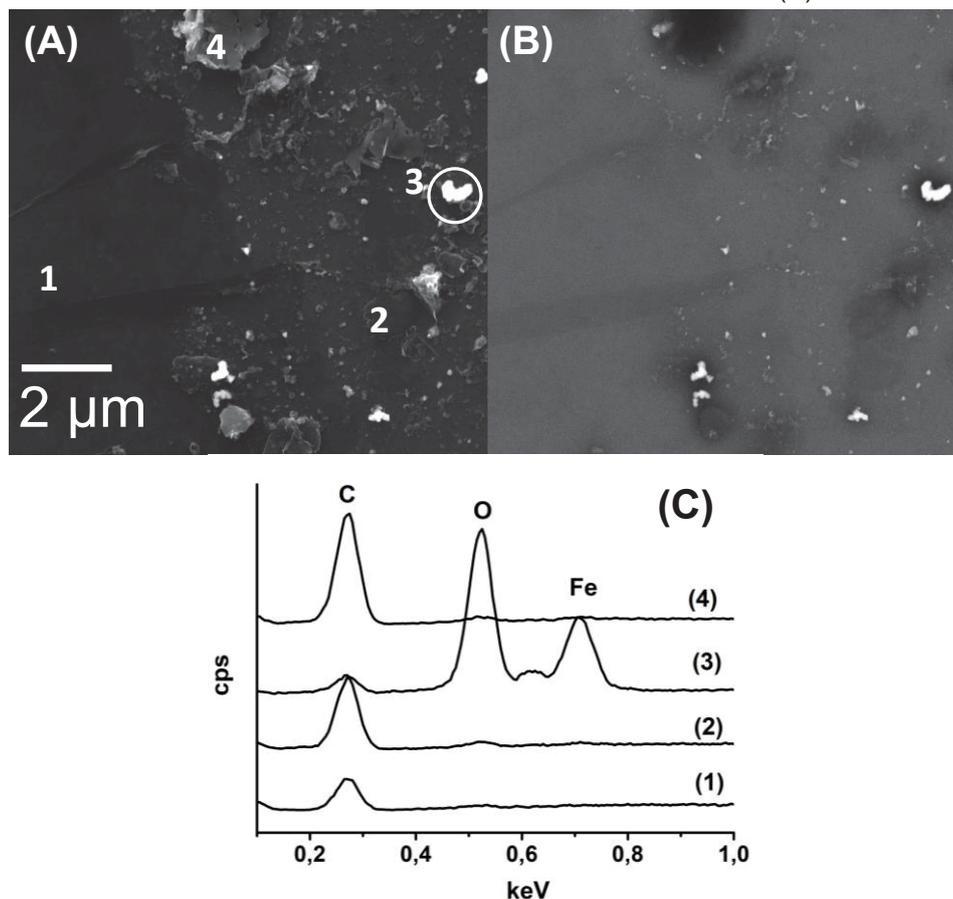


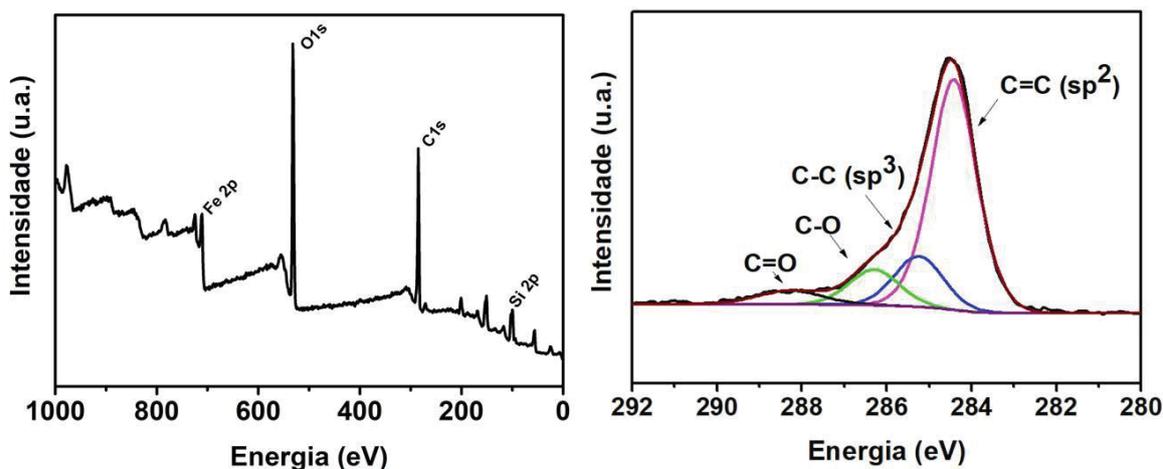
FIGURA 63: MEV AMOSTRA GR3-180: (A) IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS, (B) IMAGEM DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS, (C) ESPECTROS DE EDS COLETADOS PONTUALMENTE NAS REGIÕES MARCADAS EM (A).



A amostra se apresentou heterogênea em relação à morfologia, assim como as amostras dos grupos GR1 e GR2, com a presença de folhas de grafeno, dobradas e sobrepostas conforme ilustradas anteriormente, além da presença de espécies de alto brilho atribuídas ao óxido de ferro remanescentes da síntese e morfologias similares a carbono sem organização estrutural. A combinação dos detectores permitiu reconhecer as diferentes morfologias apresentadas na amostra, com uma distribuição de espécies exatamente igual à observada nas amostras preparadas a partir de benzeno, com a contribuição majoritária de carbono quando analisado pontualmente em cima da folha de grafeno (espectros 1, 2 e 4) e a contribuição de ferro e oxigênio (espectro 3) quando analisado o ponto brilhante visualizado pelo detector de elétrons retroespalhados.

A partir da técnica de XPS, foi possível quantificar as espécies presentes na amostra a partir do espectro *survey*, além de obter espectros de alta resolução da região desejada. Na FIGURA 64 estão ilustrados o espectro *survey* e o espectro de alta resolução na região do C 1s.

FIGURA 64: ESPECTRO *SURVEY* (A) E ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO DAS ENERGIAS DE LIGAÇÕES NA REGIÃO DO C 1s DA AMOSTRA GR3-180 DEPOSITADA SOBRE SUBSTRATO DE Si.



A composição da amostra observada no espectro *survey* (FIGURA 64A) é a mesma das amostras analisadas anteriormente: C (54,5 %), O (37,5 %), Fe (4,4 %) e Cl (3,6 %). O espectro de alta resolução do C1s está ilustrado na FIGURA 64B revelou a natureza do carbono presente na amostra e possibilitou a diferenciação entre átomos de carbono de ligação C=C com hibridização sp^2 (284,5 eV), ligação C-C sp^3 (285,5 eV) e diferentes ligações com oxigênio (C=O e C-O).^[125, 126] As atribuições dos picos e as porcentagens atômicas referentes à amostra GR3-180 estão apresentadas na TABELA 10.

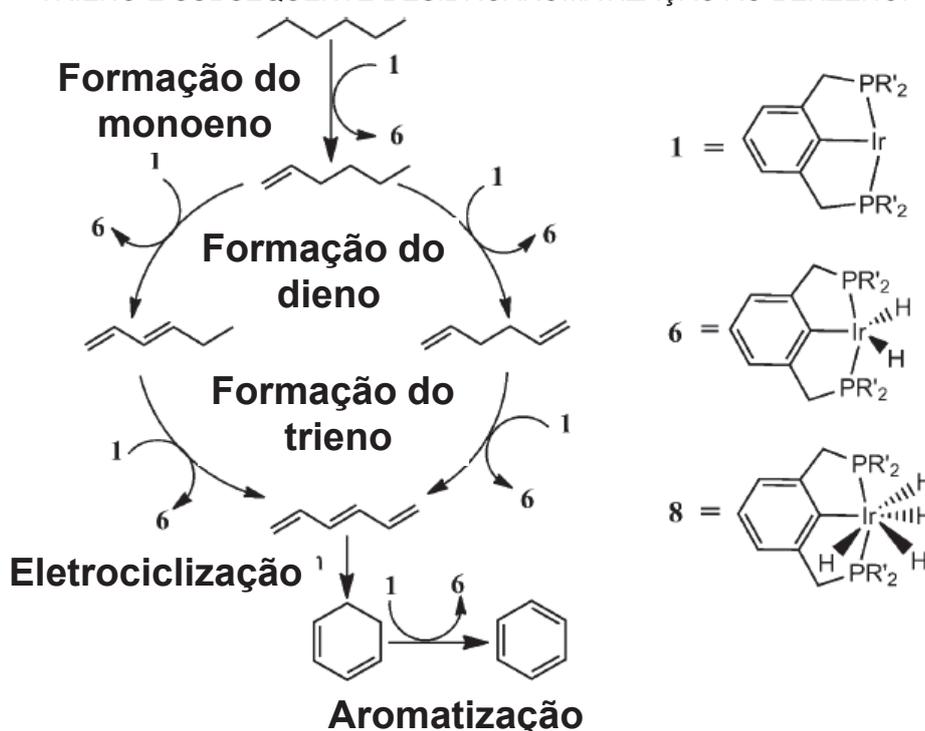
TABELA 10: ATRIBUIÇÕES E PORCENTAGENS ATÔMICAS DOS PICOS NA REGIÃO DO C1s DA AMOSTRA GR3-180 E RAZÃO sp^2/sp^3 .

GR3-180		
Posição do pico (eV)	Atribuição	% atômica
284,5	C=C (sp^2)	67,5
285,5	C-C/C-H (sp^3)	15,5
286,6	C-O (sp^3)	11,4
288,6	C=O (sp^2)	5,7
Razão sp^2/sp^3		73,2/26,9

A análise de XPS na região da energia correspondente ao C1s, nos forneceu informações riquíssimas das ligações que ocorrem na amostra GR3-180. A alta porcentagem atômica de C=C (sp^2) é um forte indicativo da formação do grafeno a partir de um precursor alifático, o que corrobora com os espectros Raman, que apresentaram a impressão digital do grafeno.

Esse resultado é extremamente inesperado, porém inovador visto as várias tentativas para conversão de hidrocarbonetos saturados em compostos aromáticos cíclicos. Na literatura, a maioria das abordagens envolvendo desidrogenação catalítica e aromatização emprega catálise heterogênea a altas temperaturas.^[142] Thawani e colaboradores descreveram um mecanismo baseado em estudos de densidade funcional e propuseram o mecanismo da conversão de *n*-hexano para benzeno catalisado por *pincer* de irídio (PCP) e *t*-butiletano (TBE) atuando como acceptor de elétrons a elevada temperatura (~ 500 °C) conforme ilustrado na FIGURA 65.

FIGURA 65: ESQUEMA DE DESIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE *n*-HEXANO A HEXA-1,3,5-TRIEÑO E SUBSEQUENTE DESIDROAROMATIZAÇÃO AO BENZENO.



FONTE: Adaptado de Thawani e colaboradores, 2013.^[142]

Uma molécula do catalisador PCP-Ir (**1**) é convertida em PCP-Ir-H₂ (**6**) para cada evento de desidrogenação. O intermediário desidro-irídio (**6**), por sua vez, pode consumir uma molécula de H₂ liberada na conversão inicial de **8** a **6**, e facilitar a regeneração do pré-catalisador PCP-Ir-H₄ (**8**). A reação geral pode ser vista como a conversão de *n*-hexano ao benzeno, através de uma série de desidrogenações consecutivas dos catalisadores para hexa-1,3,5-trieno seguido de uma eletrociclização e desidrogenação até produzir o benzeno.

Outros catalisadores são empregados para ciclização do *n*-hexano, como por exemplo a platina (Pt),^[143, 144] Mo₂C^[145] e paládio (Pd).^[146] A primeira etapa de ciclização de *n*-hexano a partir de Pt/Al₂Cl₃, um catalisador bifuncional, é descrita de maneira

análoga quando se emprega catalisadores de óxidos, que se dá inicialmente pela formação do hidrocarboneto insaturado. A taxa de conversão de *n*-hexano a partir do catalisador Pt/Al₂Cl₃ foi acompanhada, confirmando a presença do hexeno como intermediário reacional, além disso os resultados indicaram que a temperatura está intimamente relacionada com o aumento do rendimento reacional.^[146]

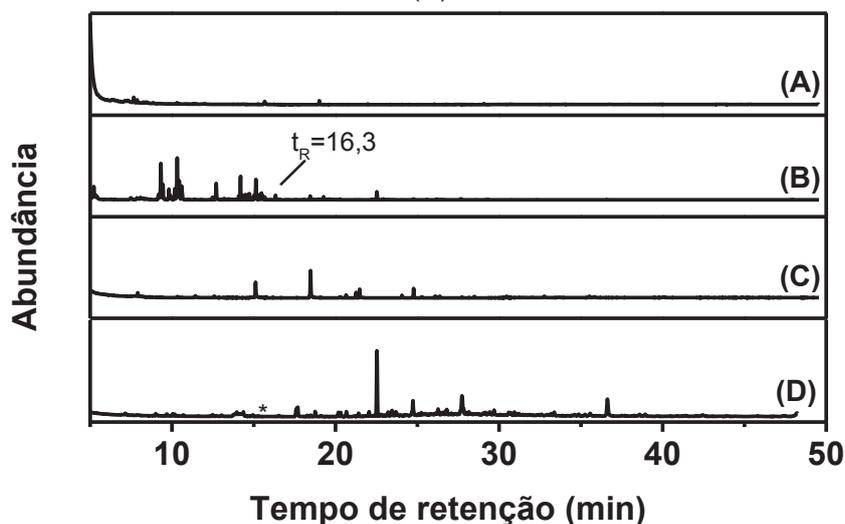
Podemos trazer esse conhecimento para o nosso sistema bifásico e o FeCl₃, que atua como agente oxidante e catalisador em uma série de reações de ciclização oxidativa.^[147-149] Para formação de novas ligações C-C inter e intramoleculares, o FeCl₃ é comumente empregado em quantidades estequiométricas ou em excesso, levando a produtos que atuam como blocos de construção para obtenção de hexabenzocoroneno, por exemplo.^[150] Ademais, o FeCl_{3(s)} anidro, apresenta elevado potencial de oxidação (~2,0 V),^[151] que corresponde à condição empregada no presente sistema, além de ser adicionado em excesso (são necessários 8 equivalentes de FeCl₃ para cada ligação C-C ser formada)^[142] sugerindo que a formação do grafeno a partir do *n*-hexano pode estar ocorrendo inicialmente pela formação de benzeno *via* ciclização oxidativa mediada pelo FeCl₃.

Outro indicativo de que a síntese ocorreu pela ciclização oxidativa mediada por FeCl₃ foi pela análise de GC-MS. Alíquotas do solvente após 180 minutos de síntese foram coletadas, o *n*-hexano remanescente da síntese foi destilado e analisado, assim como alíquotas do solvente comercial (diretamente coletado do frasco sem nenhum tratamento). As alíquotas foram concentradas 10 vezes em relação ao volume total (10 mL para 1 mL). Os cromatogramas estão apresentados na FIGURA 66.

O cromatograma (A) refere-se ao *n*-hexano HPLC usado na síntese, (B) ao *n*-hexano remanescente após 180 minutos de síntese, (C) ao *n*-hexano remanescente da síntese e subsequentemente destilado e (D) ao *n*-hexano remanescente de uma nova síntese utilizando o destilado. Esse tratamento de destilação após a síntese com o *n*-hexano comercial teve como objetivo garantir que, caso o solvente apresentasse composto aromático residual, estes seriam consumidos durante a primeira síntese e se, hipoteticamente, sobrasse qualquer resquício esses seriam eliminados por meio da destilação. A partir dos cromatogramas do *n*-hexano comercial antes (A) e após a destilação (B) não foram detectadas qualquer espécie aromática.

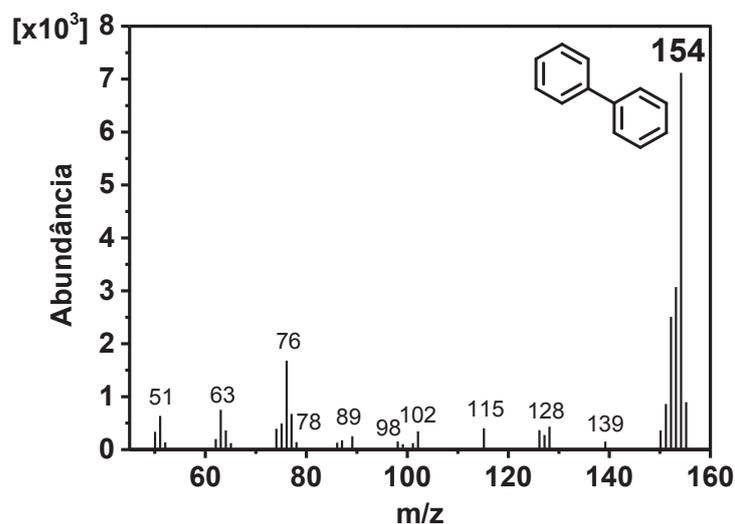
Os cromatogramas (A) e (C) não apresentaram nenhum pico referente a compostos cíclicos enquanto que os cromatogramas após a síntese (B) e (D) apresentam uma série de sinais, entre compostos cíclicos e alifáticos, semelhantes aos observados anteriormente nas amostras GR1- e GR2-180.

FIGURA 66: CROMATOGRAMAS DO *n*-HEXANO GRAU HPLC UTILIZADO PARA A SÍNTESE (A), DESTE REMANESCENTE NA FASE ORGÂNICA AO FINAL DA REAÇÃO PARA PRODUÇÃO DO GR3-180 (B); DESTE ÚLTIMO APÓS SER DESTILADO (C) E FINALMENTE DESTE ÚLTIMO APÓS SER UTILIZADO NOVAMENTE NA SÍNTESE DA AMOSTRA GR3-180 (D).



As amostras (B) e (D), após a síntese do grafeno, apresentaram picos provenientes da amostra. Os espectros de massas da amostra referente ao *n*-hexano comercial após 180 minutos de síntese no tempo de retenção em aproximadamente $t_R = 16,3$ está ilustrados na FIGURA 67.

FIGURA 67: ESPECTRO DE MASSAS DO PRINCIPAL PICO OBSERVADO NO CROMATOGRAMA DA AMOSTRA A PARTIR DO *n*-HEXANO COMERCIAL APÓS 180 MINUTOS DE SÍNTESE.



Assim como observado nas amostras GR1-180 e GR2-180, foi observada a presença do bifenilo (m/z 154 no $t_R = 16,3$ min) e de compostos clorados. A pequena diferença observada nos tempos de retenção em relação as amostras anteriores é devido a troca de coluna no equipamento. Esses compostos aromáticos são um indicativo de subprodutos da síntese química do grafeno formados a partir da ciclização do *n*-hexano.

Além disso, a presença do bifenilo sugere que após a ciclização do *n*-hexano formando o benzeno, o mecanismo para obtenção do grafeno prossegue da mesma maneira que foi proposta partindo do benzeno como precursor.

A obtenção de nanocarbonos a partir de compostos alifáticos como hexano e hexadecano induzidos por plasma em solução já está descrito na literatura.^[152] Morishita e col., descreveram a formação de nanocarbonos induzida por plasma a partir de hexano, hexadecano, ciclohexano e benzeno. O plasma em solução é uma metodologia promissora para a síntese precisa de nanomateriais, no entanto, a temperatura no centro do plasma ainda é elevada, acima de 3500 °C, mesmo que a temperatura da solução seja mantida a aproximadamente a temperatura ambiente. Foi observado que o rendimento da reação a partir das moléculas lineares foi inferior ao obtido a partir das moléculas cíclicas, de tal forma que o rendimento do nanocarbono produzido a partir do bezeno foi substancialmente maior do que para qualquer outro solvente investigado. Entre os produtos das sínteses a partir das moléculas lineares, foram observadas pequenas moléculas lineares e moléculas de um ou dois anéis. Especificamente, moléculas com um ou dois anéis apareceram no produto obtido a partir de hexano e estas tendem a serem convertidas em moléculas com ligações π conjugadas.

A partir dessa proposta de síntese foram descritos dois mecanismos para obtenção de HPAs e, inclusive, grafeno. O primeiro é descrito para síntese partindo das moléculas lineares a partir do centro do plasma, onde os compostos orgânicos são quase completamente decompostos, semelhante aos produtos obtidos através de síntese pirolítica, proporcionando materiais de grafite, grafeno e outras espécies de carbono. O segundo mecanismo, descrito para as moléculas cíclicas, se dá através da interface entre o plasma e a solução. O plasma de solução requer elétrons secundários, que são normalmente fornecidos por eletrodos, para manter o estado do plasma porque não possui elétrons. Com a emissão desses elétrons secundários, os cátions radicais se formam na solução, polimerizando assim os compostos orgânicos e/ou monômeros sem o processo de decomposição descrito pela primeira proposta.

Embora já esteja descrita a ciclização de *n*-hexano obtendo-se nanocarbono, a metodologia empregada demanda um alto valor energético para que ocorra a formação do produto. A partir do sistema proposto nesse trabalho propicia a obtenção do grafeno com alta qualidade estrutural a partir do sistema interfacial *n*-hexano/água, que é uma rota simples, empregando condições brandas de síntese.

4.3 Síntese química do grafeno a partir de piridina

O grafeno foi sintetizado a partir da piridina visando a obtenção de grafeno dopado com nitrogênio em sua estrutura. Do ponto de vista tecnológico, modular as

propriedades elétricas do grafeno a partir da inserção de heteroátomos em sua estrutura, como por exemplo, nitrogênio e enxofre, tem se tornado um grande atrativo por esses materiais dopados apresentarem propriedades diferenciadas em relação ao grafeno puro.^[153, 154] São descritas diferentes estratégias para dopagem do grafeno, durante ou após a síntese, como um pós-tratamento. Quando um átomo de nitrogênio é inserido na estrutura do grafeno, podem ser observadas três ligações na rede: N-quaternário (ou N-grafítico), N-piridínico, N-pirrólico e N-oxidado (FIGURA 68).^[155, 156]

FIGURA 68: ESQUEMA REPRESENTATIVO DA REDE HEXAGONAL DO GRAFENO DOPADA COM NITROGÊNIO FORMANDO TRÊS LIGAÇÕES DISTINTAS: N-GRAFÍTICO, N-PIRIDÍNICO, N-PIRRÓLICO E N-OXIDADO.



Fonte: Adaptado de Ensafi e colaboradores, 2016.^[157]

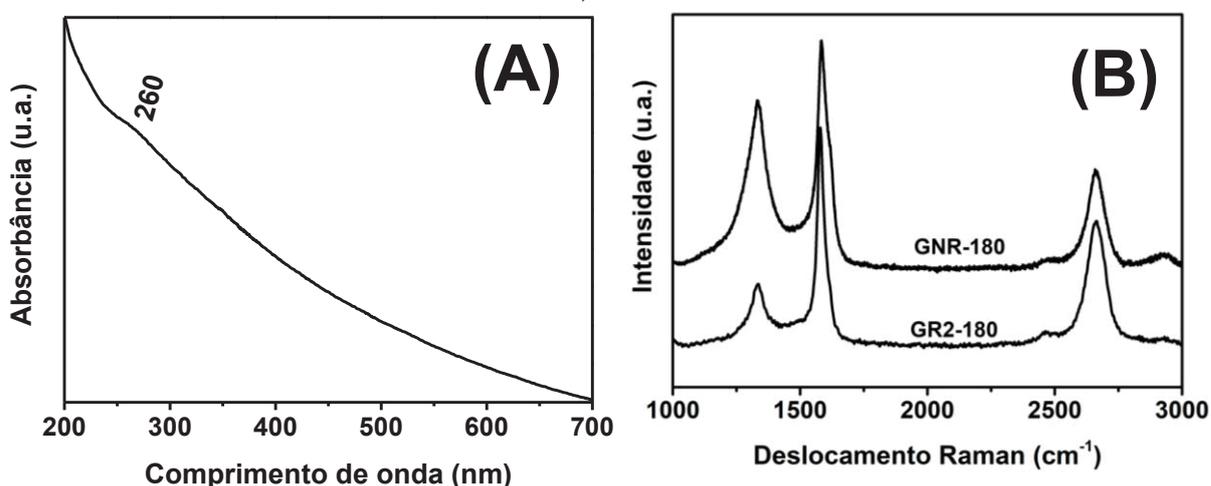
A piridina e a amônia têm sido amplamente empregadas como precursores para obtenção de grafeno dopado com nitrogênio de forma satisfatória.^[158-160] Recentemente foi descrito um trabalho no qual foram produzidas folhas de grafeno por deposição química de vapor (CVD) de piridina em substratos de cobre. Diferentes parâmetros foram explorados nesse trabalho e o grafeno dopado atingiu uma condutividade elétrica 40 % maior do que a do grafeno puro sintetizado pelo método CVD a partir de etanol como precursor.^[159]

Sabendo das potencialidades da piridina para inserir nitrogênio na estrutura do grafeno, ela foi empregada como precursora substituindo o benzeno na rota GR2, ou seja, foram adicionados 1 μ L no sistema bifásico contendo água e *n*-hexano (GNR-180). O filme formado na interface foi caracterizado por espectroscopia UV-Vis e Raman, FIGURA 69. O espectro UV-Vis (FIGURA 69A) apresentou uma banda em 260 nm atribuída à transição π - π^* característica do grafeno.^[161] Porém, a técnica mais indicada para reconhecer se houve dopagem no material formado é a espectroscopia Raman. Na

FIGURA 69B está o espectro representativo da amostra GRNR-180 juntamente com o espectro GR2-180, a título de comparação.

A espectroscopia Raman é uma ferramenta eficiente para caracterizar o grafeno dopado, qualquer variação no espectro pode indicar mudanças na estrutura do folha de grafeno. Por exemplo, o deslocamento da banda G para maiores números de onda indica a ocorrência do heteroátomo na estrutura do material e o deslocamento da banda 2D indica se a dopagem é tipo-n (deslocamento para menores números de onda) ou do tipo-p (deslocamento para maiores números de onda). A banda D também varia de acordo com a dopagem do grafeno, aumentando a frequência quando a dopagem é do tipo-p e diminui quando é dopagem do tipo-n.^[159]

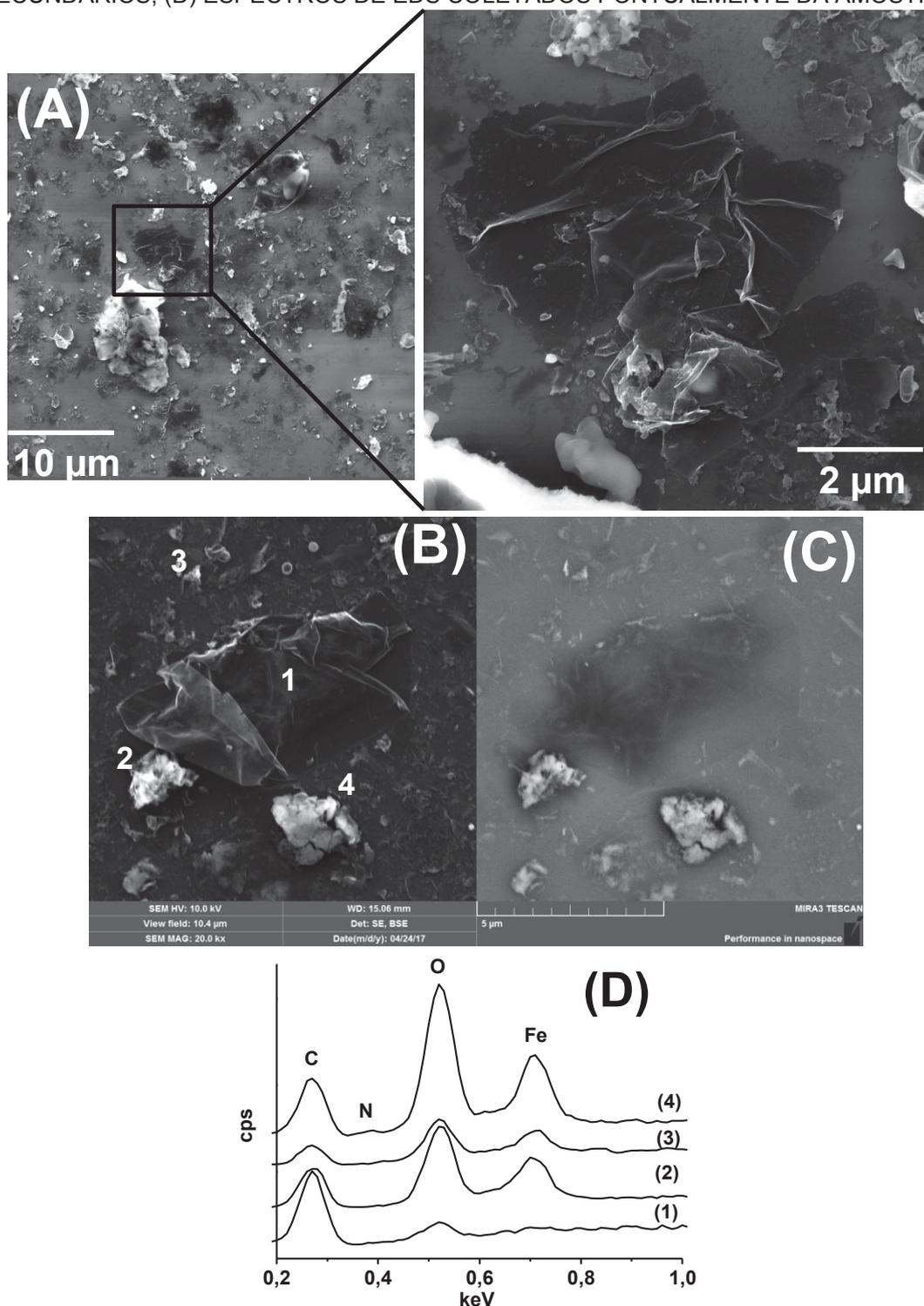
FIGURA 69: (A) ESPECTRO UV-VIS DA AMOSTRA GNR-180 OBTIDO NA FAIXA DE 200 A 700 NM E (B) ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVOS DAS AMOSTRAS GNR-180 E GR2-180. $\lambda = 632,8$ NM.



Pelos espectros Raman apresentados na FIGURA 69B, podemos observar um ligeiro deslocamento para menores frequências da banda D (1335 para 1332 cm^{-1}) que indica uma dopagem do tipo-n, um deslocamento para maiores frequências da banda G (de 1580 para 1583 cm^{-1}) que indica a inserção de heteroátomo na estrutura do grafeno, já a banda 2D não sofreu variação (2661 cm^{-1}). O aumento da razão I_D/I_G de $0,98 \pm 0,5$ para $1,5 \pm 0,3$, também é um indicativo da inserção de N na estrutura do material.

O filme GNR-180 foi analisado por MEV, na FIGURA 70A podemos observar o filme em duas magnificações diferentes e na FIGURA 70 (B-D) a combinação dos detectores de elétrons secundários, elétrons retroespalhados e os espectros pontuais da composição da amostra obtidos por EDS. Assim como as amostras anteriores apresentou-se bem heterogêneo com a presença concomitante de folhas de grafeno, estruturas com morfologia semelhante a carbono amorfo e pontos brilhantes que estão relacionados com as espécies de óxido de ferro.

FIGURA 70: (A) IMAGEM DE MEV EM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES DA AMOSTRA GNR-180, (B) IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS, (C) IMAGEM DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS, (D) ESPECTROS DE EDS COLETADOS PONTUALMENTE DA AMOSTRA.

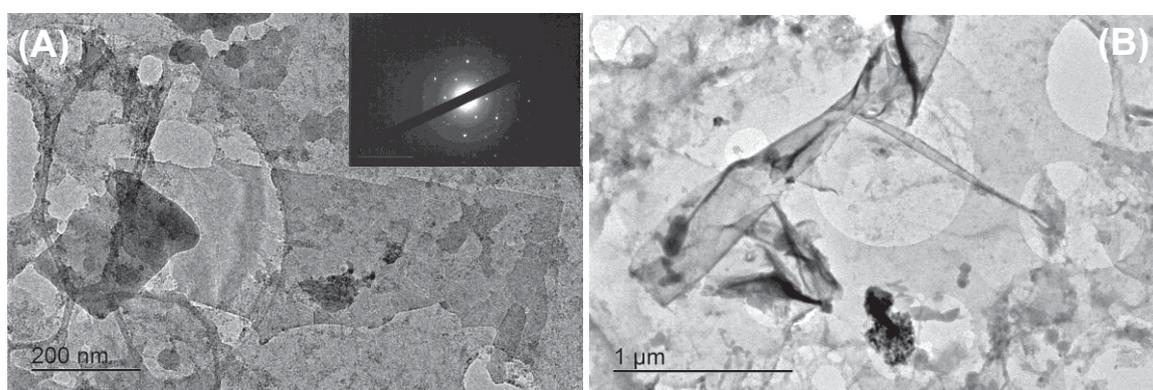


As imagens da FIGURA 70B e FIGURA 70C, mostram a contribuição de C, O e Fe, confirmadas pelos espectros de EDS (FIGURA 70D). As espécies de óxido de ferro, de acordo com o que foi discutido e confirmado pelo conjunto de técnicas aplicadas anteriormente, revelam novamente a maior contribuição dessas espécies associadas a

carbono sem organização estrutural (*vide* espectros 2 e 4). Um sinal muito discreto devido à presença do N, principalmente nos espectros 1 e 4, pode ser ainda notado.

As imagens de MET da amostra, pode ser visualizada em duas perspectivas, FIGURA 71A e FIGURA 71B. Em (A) a folha de grafeno apresenta bordas bem definidas, e há contribuição dos subprodutos presentes no meio reacional sobre a folha. O padrão de difração de elétrons (*inset*) apresentou a contribuição de espécies de ferro, sobrepondo a contribuição do material carbonáceo. A FIGURA 71B, apresenta uma folha típica de grafeno com as bordas amassadas, evidenciando as diferentes morfologias das folhas de grafeno encontradas em uma mesma amostra.

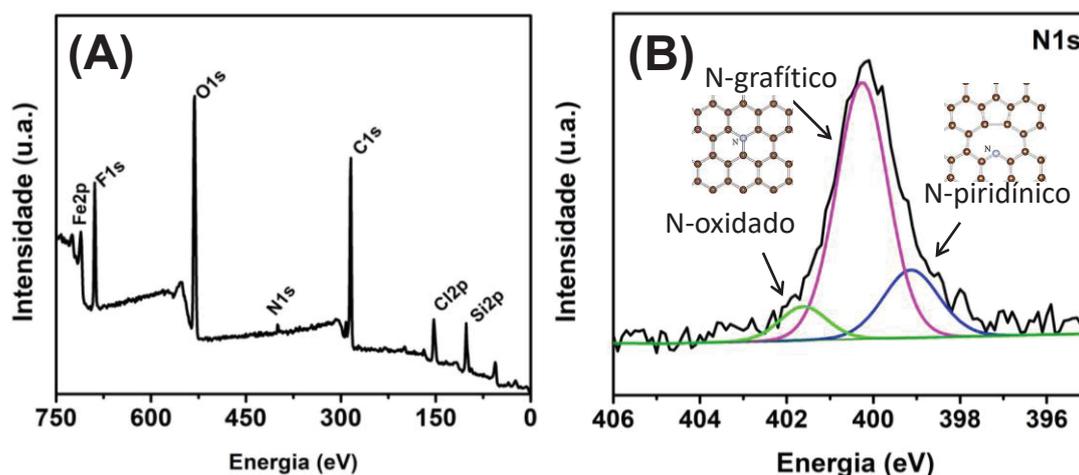
FIGURA 71: IMAGENS DE MET EM DOIS PONTOS DISTINTOS DA AMOSTRA GNR-180.



O filme GNR-180, depositado sobre substrato de Si, foi analisado pela técnica de XPS (FIGURA 72). Para isso, o filme não passou por tratamento com NH_4OH após a síntese a fim de garantir que todo nitrogênio que possivelmente estivesse presente na amostra fosse proveniente do precursor empregado, ou seja, da piridina.

O espectro *survey*, (FIGURA 72A) apresentou a seguinte composição: C (58,9 %), O (34,0 %), Fe (3,5 %), Cl (1,2 %) e N (2,3 %). A partir do espectro *survey* foi possível obter o espectro de alta resolução do nitrogênio (N1s), FIGURA 72B. O flúor presente na amostra corresponde a uma contaminação presente no equipamento. O pico do N1s foi deconvoluído em três componentes na faixa de 396-404 eV. Os três componentes ilustrados no espectro estão centrados em 399,1, 400,2 e 401,6 eV e correspondem a N-piridínico (20,4 %), N-grafítico (71,1 %) e N-oxidado (8,6 %), não sendo observadas espécies de N-pirrólico.^[155, 162] Tal resultado indica uma dopagem bem sucedida do grafeno a partir da piridina em uma única etapa, o que abre possibilidade para o estudo de aplicações a partir do grafeno dopado.

FIGURA 72: (A) ESPECTRO SURVEY E (B) ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO DO N 1s DA AMOSTRA GNR-180.



4.4 APLICAÇÕES

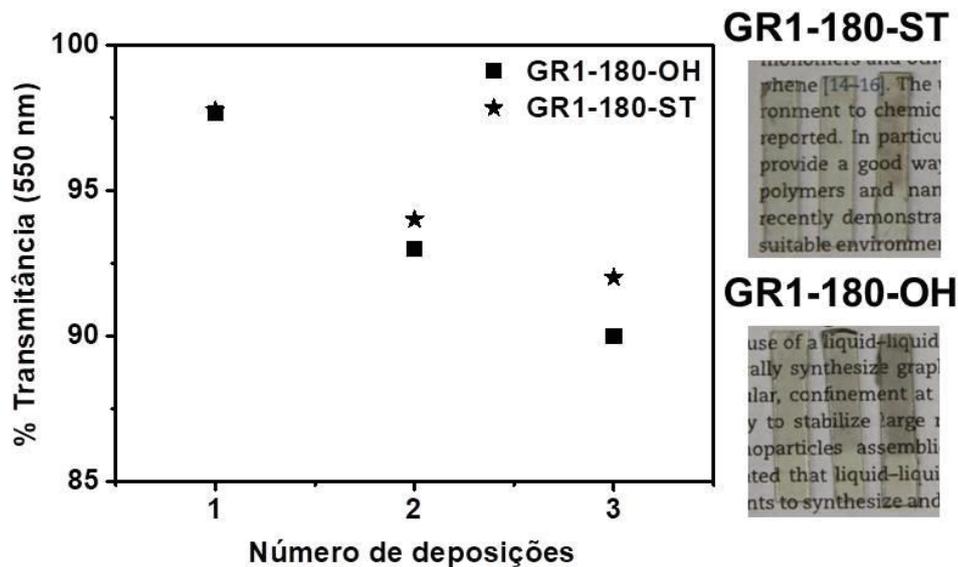
As amostras obtidas nesse trabalho, na forma de filme fino, correspondem, na verdade, a (nano)compósitos entre grafeno, C amorfo e óxidos de ferro. Devido à essa composição única e inerente ao método de preparação, os materiais se tornam candidatos promissores em diferentes aplicações. Duas delas serão abordadas nesse trabalho, conforme apresentado a seguir.

Sabe-se que nanocompósitos preparados a partir de grafeno e óxidos de ferro são candidatos promissores para aplicação em supercapacitores (SC), o que faz com que essa seja a aplicação natural para os materiais preparados nesse trabalho. Os SC são subdivididos em duas categorias, baseado no mecanismo que a capacitância é gerada: i) dupla camada elétrica, quando a capacitância é gerada a partir da separação de cargas na interface eletrodo-eletrólito. O armazenamento de carga é altamente reversível, o que leva ao aumento da estabilidade do SC; ii) pseudocapacitor, quando a capacitância é gerada a partir de reações faradaicas no material que compõe o eletrodo, esses por sua vez apresentam alta capacitância e baixa estabilidade.^[82]

Essa etapa do trabalho consistiu em fazer um estudo eletroquímico das amostras GR1-180 em função do número de camadas de filme fino depositadas sob substrato de ITO, baseando-se em dois conjuntos de amostras: i) sem pós-tratamento (GR1-180-ST) e ii) tratadas com NH₄OH (GR1-180-OH). Para cada uma dessas amostras foram preparados três eletrodos, com uma, duas ou três deposições sobrepostas do filme, totalizando um total de 6 amostras. Para facilitar a compreensão, após o nome da amostra (GR1-180-ST ou GR1-180-OH) será acrescentado 1, 2 ou 3 de acordo com o número de camadas sobrepostas no eletrodo.

A transmitância dos filmes foi avaliada em função do número de camadas e em relação ao pós-tratamento e encontram-se na FIGURA 73.

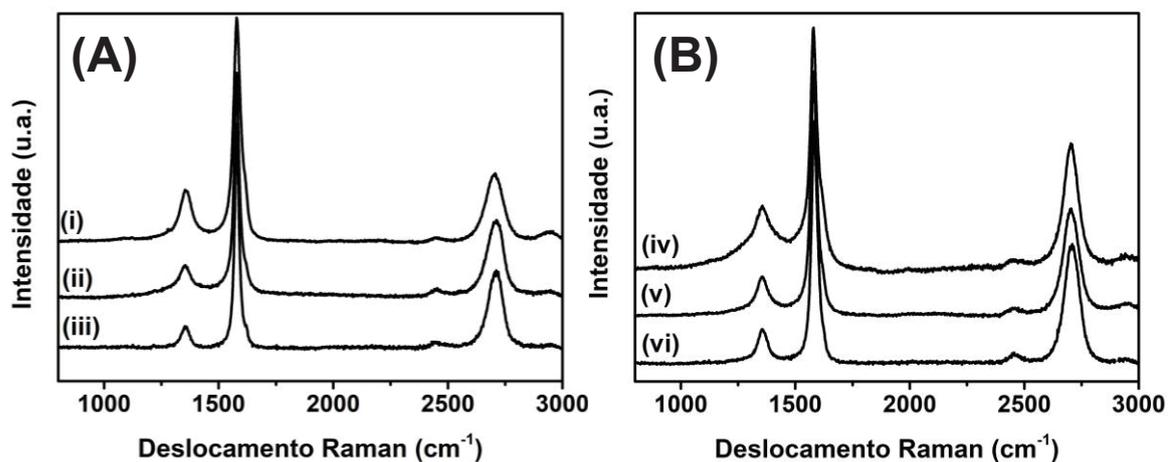
FIGURA 73: TRANSMITÂNCIA DOS FILMES GR1-180-ST E GR1-180-OH EM 550 NM EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE DEPOSIÇÕES E SUAS RESPECTIVAS FOTOGRAFIAS, COM 1, 2 E 3 DEPOSIÇÕES DA ESQUERDA PARA DIREITA.



Podemos observar pelos dados apresentados na FIGURA 73 e pelas fotografias de ambos os conjuntos de amostras, a alta transmitância dos filmes mesmo com 3 deposições para os dois conjuntos de amostras. A alta transmitância apresentada torna essas amostras promissoras para aplicações que requerem alta transparência, por exemplo, dispositivos optoeletrônicos.

As seis amostras foram avaliadas por espectroscopia Raman e os espectros representativos estão ilustrados na FIGURA 74.

FIGURA 74: ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVOS DO CONJUNTO DE AMOSTRAS (A) GR1-180-ST E (B) GR1-180-OH COM UMA (i e vi), DUAS (ii e v) E TRÊS (iv e vi) DEPOSIÇÕES.



A partir dos resultados obtidos por espectroscopia Raman apresentados na FIGURA 74, podemos analisar algumas propriedades dos materiais obtidos. Com os valores da razão I_D/I_G podemos estimar a quantidade de defeitos presente nas amostras. Esses resultados estão apresentados na TABELA 11.

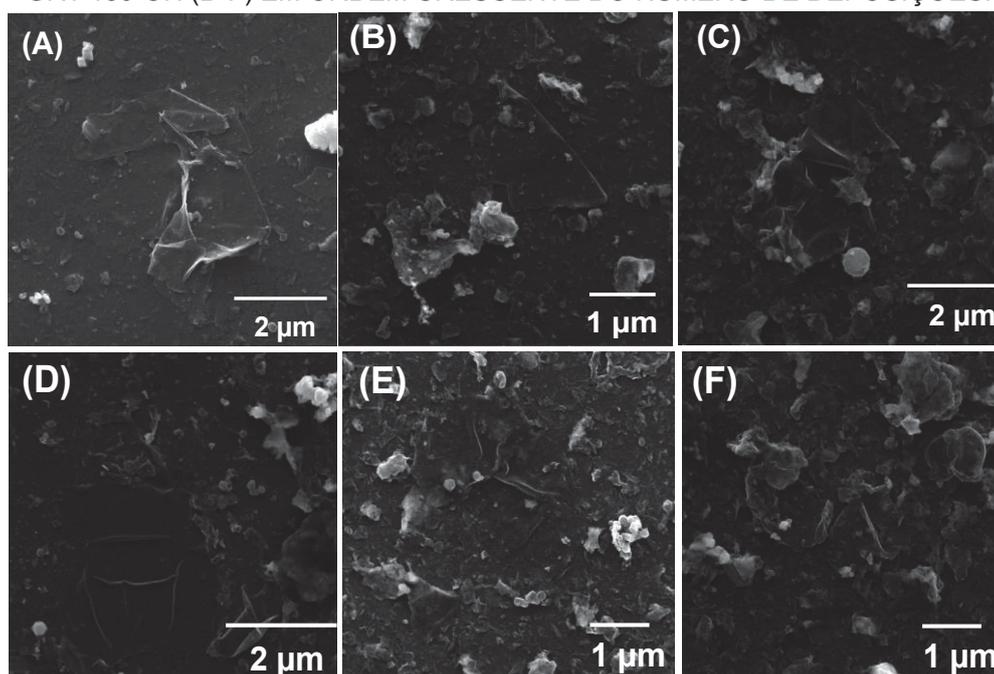
TABELA 11: MÉDIA DOS PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS PELO TRATAMENTO DOS ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS GR1-180-ST E GR1-180-OH COM 1, 2 E 3 DP.

Amostras	I_D/I_G
GR1-180-ST/1	$0,4 \pm 0,1$
GR1-180-ST/2	$0,6 \pm 0,4$
GR1-180-ST/3	$1,0 \pm 0,6$
GR1-180-OH/1	$0,4 \pm 0,2$
GR1-180-OH/2	$0,7 \pm 0,5$
GR1-180-OH/3	$0,9 \pm 0,4$

As informações inseridas na TABELA 11 nos mostram que o tratamento com NH_4OH não compromete a qualidade do grafeno, porém com o aumento do número de camadas de filme depositado no substrato aumentam os valores da razão entre as bandas D e G, como esperado, já que a cada nova deposição sobre o filme fino há sobreposição de folhas de grafeno, e conseqüentemente, a deposição de novas folhas com defeitos, somando às que já estavam presentes no substrato, além dos subprodutos (carbono amorfo e Fe_xO_y).

Na FIGURA 75 estão apresentadas as imagens de MEV dos dois conjuntos de amostras de acordo com o número de deposições do filme fino no substrato.

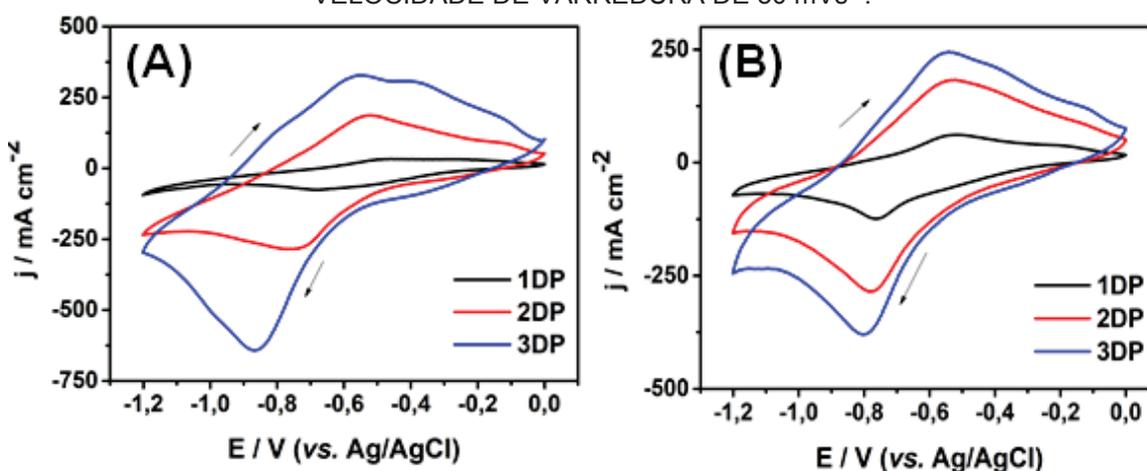
FIGURA 75: IMAGENS REPRESENTATIVAS DE MEV DAS AMOSTRAS GR1-180-ST (A-C) E GR1-180-OH (D-F) EM ORDEM CRESCENTE DO NÚMERO DE DEPOSIÇÕES.



Podemos observar pelas imagens de MEV para os dois conjuntos de amostras que com o aumento do número de deposições do filme fino no substrato aumenta a contribuição de subprodutos da reação (carbono amorfo e Fe_xO_y). Ainda, ao observar o conjunto de amostras GR1-180-OH (D-F), pode-se observar uma contribuição ainda maior dessas espécies, o que sugere que o tratamento com NH_4OH influencia no produto final.

Os perfis voltamétricos dos diferentes filmes estão apresentados na FIGURA 76 e foram obtidos na faixa de potencial de 0,0 a 1,2 V em solução de Na_2SO_4 1 mol L^{-1} e velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} . Para garantir que os filmes estivessem bem aderidos ao substrato foi realizado um tratamento térmico das amostras, onde elas foram secas a 200 °C durante duas horas. Os voltamogramas apresentam o par redox do ferro com o pico de oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} em -0,6 V e o pico de redução em -0,8 V, que correspondem aos processos faradaicos da espécie, indicando claramente a formação de um nanocompósito entre grafeno/ Fe_yO_x . Com o aumento do número de deposições podemos observar um deslocamento do potencial redox do ferro para valores mais negativos, sugerindo que a redução do ferro é dificultada com o aumento do número de deposições. Outro efeito observado com o aumento do número de camadas é o aumento significativo na densidade de corrente que está atrelado ao aumento das espécies eletroativas disponíveis no eletrodo.

FIGURA 76: PERFIS VOLTAMÉTRICOS DAS AMOSTRAS (A) GR1-180-ST E (B) GR1-180-OH EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE DEPOSIÇÕES EM SOLUÇÃO DE Na_2SO_4 1 MOL L^{-1} . VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mVs^{-1} .



O desempenho dos nanocompósitos GR1-180-ST e GR1-180-OH com 1, 2 e 3 deposições frente aos processos de carga e descarga foi avaliado variando a densidade de corrente entre 1 e 7 A g^{-1} . As curvas de carga e descarga de cada conjunto de amostras encontram-se na FIGURA 77 e FIGURA 78.

FIGURA 77: CURVAS DE CARGA E DESCARGA: (A) GR1-180-ST/1 (B) GR1-180-ST/2 (C) GR1-180-ST/3 (D) COMPARAÇÃO ENTRE O NÚMERO DE DEPOSIÇÕES COM 1 A g⁻¹ DE TAXA EM SOLUÇÃO DE Na₂SO₄ 1 MOL L⁻¹.

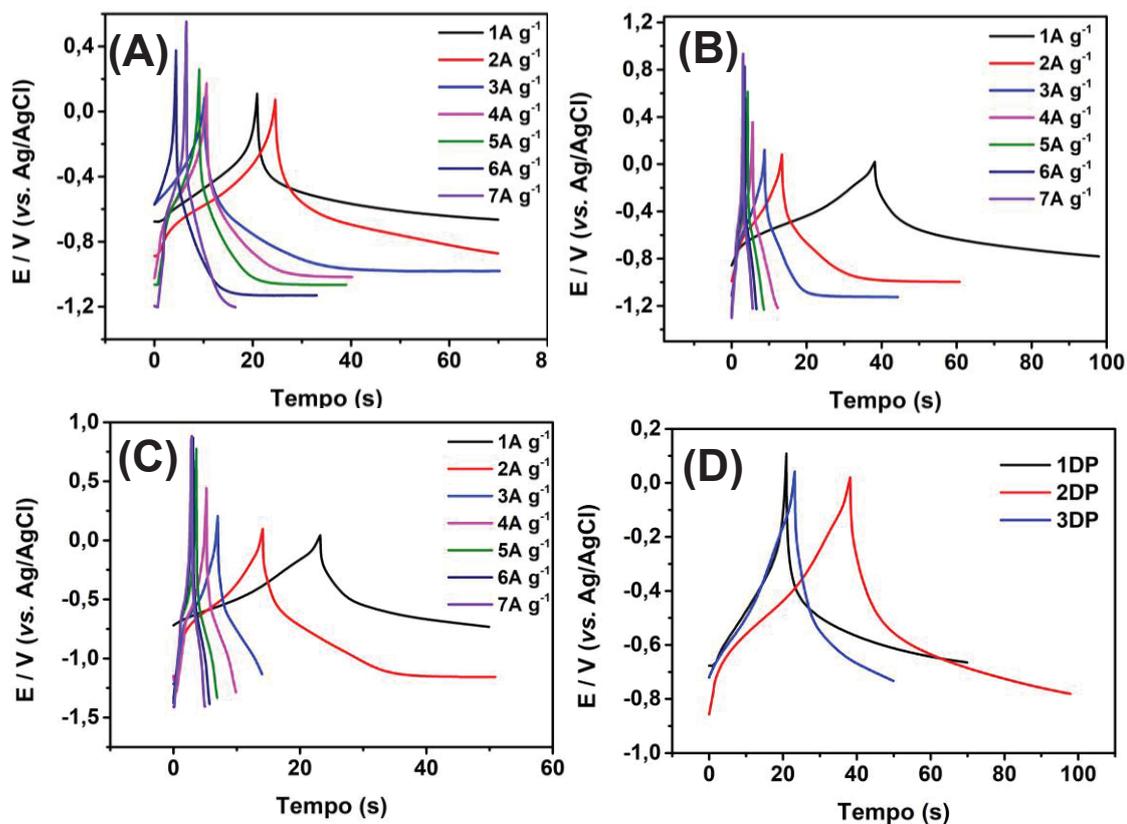
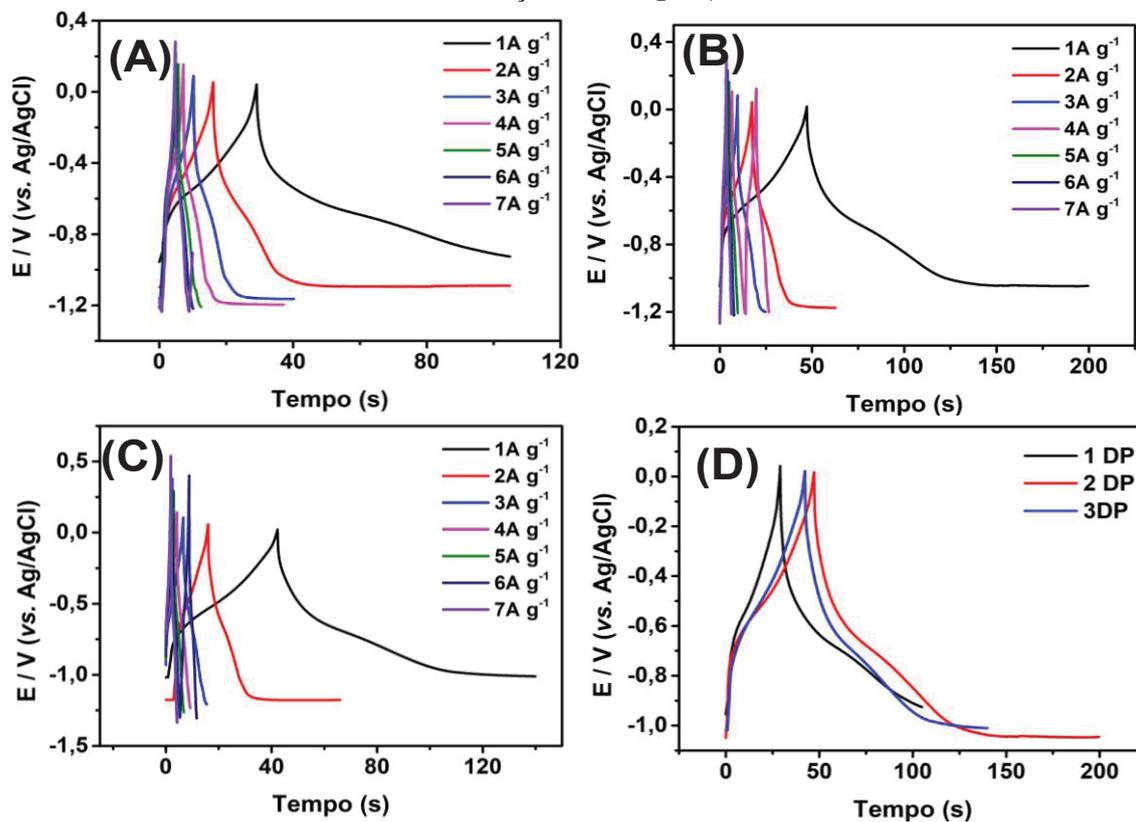


FIGURA 78: CURVAS DE CARGA E DESCARGA: (A) GR1-180-OH/1 (B) GR1-180-OH/2 (C) GR1-180-OH/3 E (D) COMPARAÇÃO ENTRE O NÚMERO DE DEPOSIÇÕES COM 1 A g⁻¹ DE TAXA EM SOLUÇÃO DE Na₂SO₄ 1 MOL L⁻¹.



Supercapacitores que geram capacitância a partir da dupla camada elétrica apresentam perfis tipicamente simétricos. Os perfis de CD apresentados nas FIGURAS 77 e 78 não são simétricos, o que caracteriza os materiais como pseudoracapacitores, ou seja, a capacitância é gerada também a partir de reações faradaicas das espécies de ferro presentes no eletrodo.

O efeito do número de deposições na capacitância foi avaliado na mesma densidade de corrente (1 A g^{-1}) para os dois conjuntos de amostras e estão apresentados na TABELA 12.

TABELA 12: VALORES DE CAPACITÂNCIA ESPECÍFICA EM FUNÇÃO DA ÁREA DO ELETRODO PARA O CONJUNTO DE AMOSTRAS GR1-180-ST E GR1-180-OH DE ACORDO COM O NÚMERO DE DEPOSIÇÕES APLICANDO UMA TAXA DE 1 Ag^{-1} .

Amostras	C (mF/cm ²) 1DP	C (mF/cm ²) 2DP	C (mF/cm ²) 3DP
GR1-180-ST	1,8	3,2	4,5
GR1-180-OH	2,8	3,6	4,8

Os filmes após o tratamento com NH_4OH apresentaram as melhores repostas frente aos filmes sem pós-tratamento, o que está relacionado a maior disponibilidade de espécies de óxido de ferro proporcionadas pelo tratamento com NH_4OH . Os valores de capacitância específica levando em consideração a área do substrato onde os filmes foram depositados aumentaram linearmente com o aumento do número de camadas e pode ser atribuído aos filmes mais espessos estarem associados a uma maior quantidade de material eletroativo. Além disso, o aumento linear pode estar relacionado à deposição regular e uniforme das camadas no substrato.^[163] Na literatura pode ser encontrado valor próximo ao valor máximo nesse trabalho ($\sim 5 \text{ mF/cm}^2$) no entanto, pela deposição de 50 bicamadas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{grafeno}$ pelo método *layer-by-layer*,^[164] o que sugere a maior eficiência de deposição pelo método interfacial e do composto sintetizado nesse trabalho.

A capacitância específica (C_{sp}) em função da quantidade de massa de filme fino após cada deposição pode ser medida pelo comportamento de carga-descarga, de acordo com a equação.^[165]

$$C_{sp} = \frac{I \times t}{\Delta V \times m} \quad (5)$$

onde I é a corrente de carga-descarga, t o tempo de descarga, ΔV a janela de potencial e m a massa dos materiais ativos. Para o cálculo da capacitância específica a massa dos filmes foi levada em consideração de acordo com o número de deposições e não mais a área do substrato como apresentado anteriormente. As capacitâncias

específicas calculadas para os dois conjuntos de amostras estão apresentados na TABELA 13.

TABELA 13: VALORES DE CAPACITÂNCIA ESPECÍFICA (C_{sp}) PARA O CONJUNTO DE AMOSTRAS GR1-180-ST E GR1-180-OH DE ACORDO COM O NÚMERO DE DEPOSIÇÕES APLICANDO UMA TAXA DE 1 A g^{-1} .

Amostras	C_{sp} (F g^{-1}) 1DP	C_{sp} (F g^{-1}) 2DP	C_{sp} (F g^{-1}) 3DP
GR1-180-ST	74,7	67,6	62,7
GR1-180-OH	115,7	74,2	66,7

Pelos valores de capacitância apresentados na TABELA 13, os materiais com mais espécies de óxido de ferro apresentaram os melhores resultados, como esperado, visto que os pseudocapacitores armazenam a carga a partir das reações redox das espécies eletroativas, e os óxidos de metais de transição presentes no sistema aceleram esses processos.^[166] Entretanto, houve uma diminuição na C_{sp} dos filmes com o aumento do número de deposições, o que pode estar relacionado à redução do acesso dos íons do eletrólito aos sítios ativos quando o número de camadas do filme fino foi aumentada.^[164]

Na TABELA 14 estão sumarizados alguns valores de capacitância específica descritos na literatura a partir de compósitos semelhantes aos empregados nesse trabalho.

TABELA 14: VALORES DE CAPACITANCIA ESPECÍFICA OBTIDOS A PARTIR DE NANOCOMPÓSITOS DE GRAFENO/ÓXIDO DE FERRO. DENSIDADE DE CORRENTE: 1 A g^{-1} .

Compósito	C_{sp} (F g^{-1})	Referência
GR/Fe-1 (1DP)	74,7	Este trabalho
GR/Fe-2 (1DP)	115,7	Este trabalho
HCS-Fe₃O₄-1	118,4	[167]
rGO-Fe₃O₄/SS	154,0	[168]
ecrGO/FeOx	195,0	[85]

Embora sejam resultados preliminares, pelos valores de capacitância descritos na literatura para nanocompósitos grafeno/óxido de ferro, o compósito descrito neste trabalho demonstrou um excelente desempenho eletroquímico, ressaltando as potencialidades das espécies de óxido de ferro remanescentes da síntese do grafeno quimicamente obtido a partir do benzeno em uma única etapa, de tal forma que esse material é um candidato promissor para aplicação em supercapacitores.

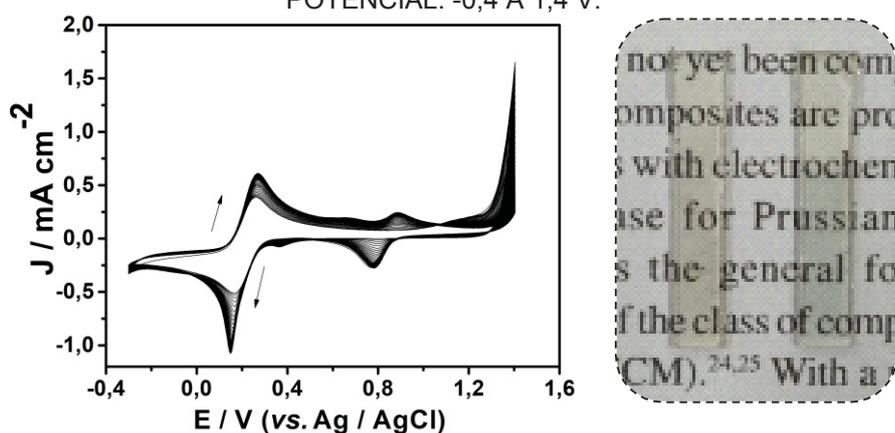
Uma segunda aplicação proposta para as amostras grafeno/óxidos de ferro produzidas nesse trabalho é sua utilização como precursores para a eletrodeposição de azul da Prússia (AP), visando materiais multicomponentes e multifuncionais. Os resultados apresentados a seguir foram obtidos a partir da amostra GR1-180.

O azul da Prússia (AP) apresenta uma estrutura cúbica de face centrada, e pode ser representado pela fórmula $\text{Fe}_4^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3$.^[169] Esse hexacianometalato tem sido amplamente estudado por apresentar propriedades magnéticas, electrocrômicas e electroquímicas diferenciadas. Contudo, o AP apresenta algumas desvantagens como baixa estabilidade electroquímica e baixa estabilidade em pH neutro e básico.^[170] Em contrapartida, o AP quando combinado com nanoestruturas de carbono (nanotubos e grafeno) tem essas propriedades melhoradas significativamente, podendo ser empregado em uma gama de aplicações como baterias de estado sólido, dispositivos electrocrômicos, eletrodos e biossensores.^[105-108, 171-173]

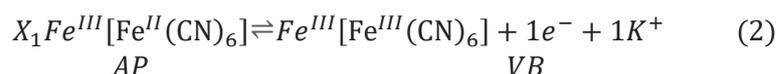
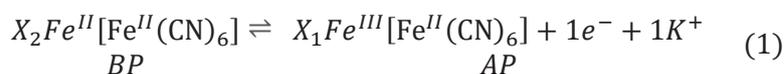
Nosso grupo de pesquisa tem uma vasta experiência na síntese de AP e seus análogos combinados com nanotubos de carbono (NTC),^[105-108] e desenvolveu uma rota inédita de preparação de filmes finos e transparentes de nanotubos de carbono/AP, a partir de reações heterogêneas sólido/líquido entre íons ferricianeto em solução e óxidos de ferro presentes nas cavidades dos nanotubos de carbono, previamente depositados sobre eletrodos transparentes.^[174] Essa rota demonstrou um contato efetivo entre o AP e o NTC, resultando em um material electrocrômico e um sensor amperométrico de H_2O_2 com baixo limite de detecção e alta sensibilidade.^[105]

Conhecendo a natureza das espécies de óxido de ferro remanescentes da síntese química do grafeno e sabendo que a formação de AP está relacionada à disponibilidade dessas espécies, o nanocompósito entre GR e AP foi preparado. Para isso o filme de GR1-180 depois de sintetizado e tratado com NH_4OH foi depositado em substrato condutor (ITO), e este filme foi usado como eletrodo de trabalho em uma célula electroquímica contendo eletrólito à base de solução aquosa de ferricianeto de potássio. Na FIGURA 79 estão apresentados os 100 primeiros voltamogramas cíclicos obtidos, que confirmam a formação do AP.

FIGURA 79: VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DECORRENTE DA APLICAÇÃO DE 100 CICLOS NO FILME DE GRAFENO DEPOSITADO SOBRE ITO, E FOTOGRAFIA DOS ELETRODOS ANTES (ESQUERDA) E DEPOIS (DIREITA) DA ELETRODEPOSIÇÃO DO AP. ELETRÓLITO 1.10^{-3} MOL L^{-1} DE $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ EM $0,1$ MOL L^{-1} DE KCl , VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mV s^{-1} . POTENCIAL: $-0,4$ A $1,4$ V.



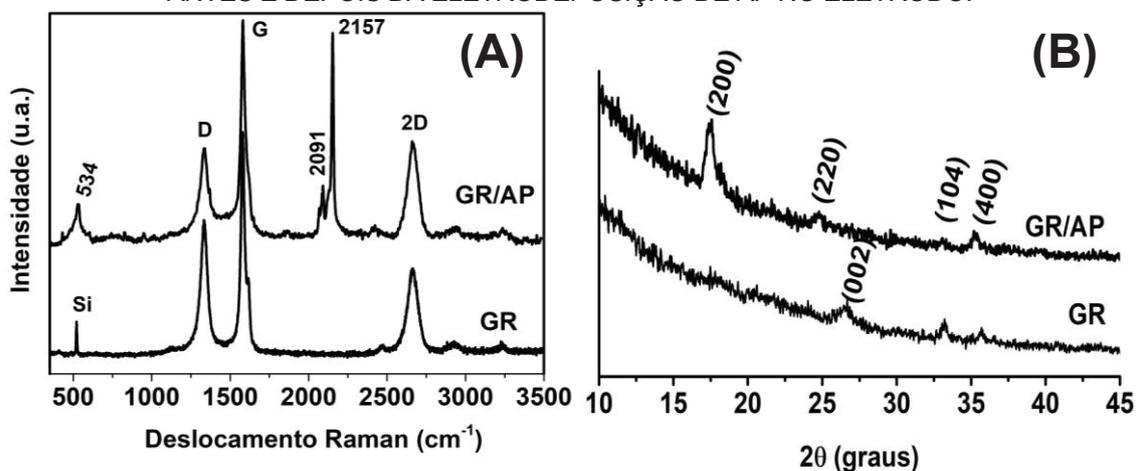
Podemos observar pelos voltamogramas o perfil típico de AP pela presença dos dois pares redox principais em 0,27/0,15 e 0,89/0,78 V vs Ag/AgCl. O primeiro par redox está relacionado ao processo de redução do AP para o branco da Prússia (BP) e o segundo ao processo de oxidação do AP para o verde de Berlin (VB) que pode ser representado pelas seguintes equações:^[175]



Além disso, podemos observar o aumento gradual da intensidade dos picos com o aumento do número de ciclos, o que indica a formação contínua do AP sobre o eletrodo. A mudança na coloração na superfície do eletrodo de cinza para azul também evidencia a formação de AP conforme podemos observar na FIGURA 79.

A formação do nanocompósito também foi confirmada por difratometria de raios X e espectroscopia Raman (FIGURA 80).

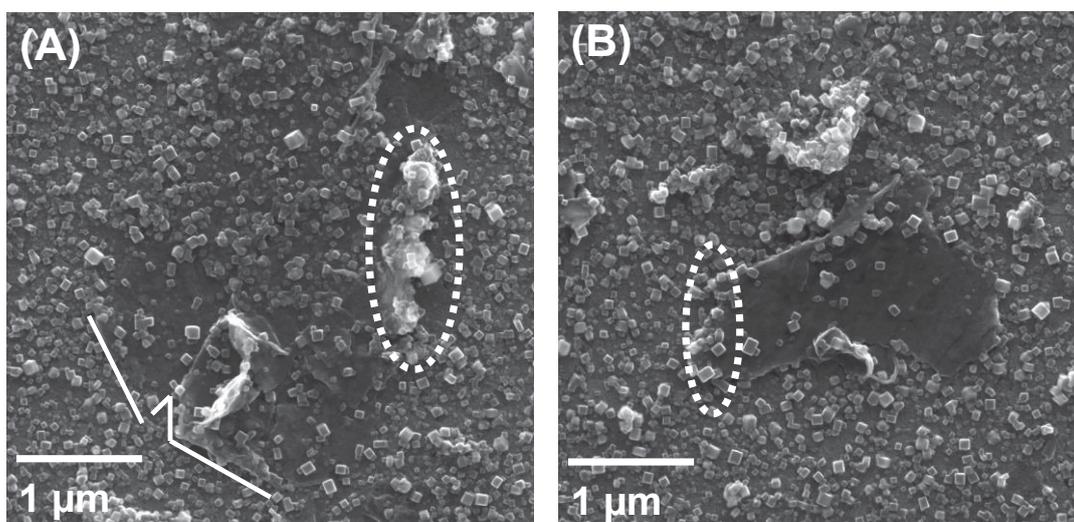
FIGURA 80: (A) ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVOS E (B) DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X ANTES E DEPOIS DA ELETRODEPOSIÇÃO DE AP NO ELETRODO.



Na FIGURA 80A, estão apresentados os espectros Raman da amostra GR1-180 antes e após a eletrodeposição do AP. Após a eletrodeposição, além das bandas G, D e 2D características do grafeno, novas bandas em 534, 2091 e 2157 cm⁻¹ são detectadas na amostra GR/AP, que são características do AP e correspondem ao modo de estiramento Fe-CN e aos modos de estiramento C≡N, respectivamente.^[107, 176] O difratograma de raios X (FIGURA 80B) do composto apresentou picos em d= 5,07, 3,59 e 2,55 que correspondem aos planos (200), (220) e (400) da estrutura cúbica de face centrada do AP, além da presença dos picos já citados no decorrer desse trabalho.^[177]

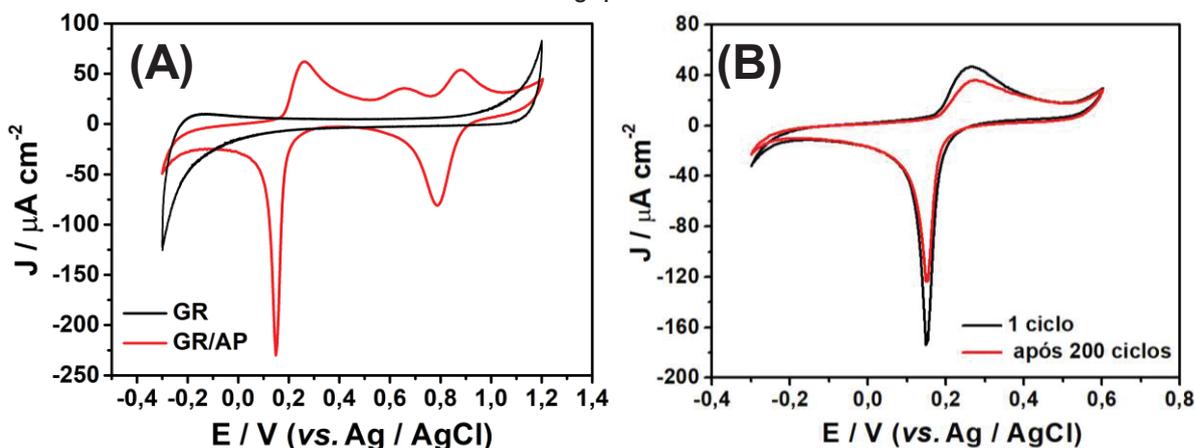
A morfologia do eletrodo após a eletrodeposição do AP também foi avaliada por MEV e encontra-se na FIGURA 81. Observa-se os cubos de AP distribuídos por todo o filme, com maiores aglomerados em pontos que correspondem a carbono sem organização estrutural, que como comprovado por técnicas anteriores, estão intimamente associados às espécies de óxido de ferro. Podemos observar ainda, a presença majoritária dos cubos de AP nas bordas da folha de grafeno, como ilustrado pelo tracejado na FIGURA 81B, região atribuída à maior presença de defeitos como observado pelos espectros obtidos por mapeamento Raman (FIGURA 28 a FIGURA 33).

FIGURA 81: IMAGEM DE MEV DO NANOCOMPÓSITO GR/AP EM DUAS REGIÕES DISTINTAS DO ELETRODO.



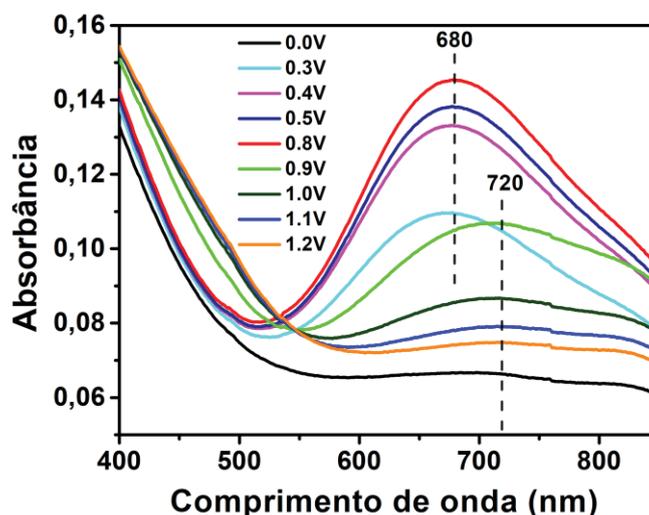
A voltametria cíclica do nanocompósito em eletrólito inerte (solução aquosa KCl) está presente na FIGURA 82A, juntamente com a voltametria da amostra GR1-180 antes da eletrodeposição do AP. Nota-se claramente a presença dos dois pares redox do AP, associados às diferentes estruturas representadas pelas equações (1) e (2). A estabilidade do nanocompósito GR/AP foi avaliada em solução de KCl 0,1 mol.L⁻¹. Foram aplicados 200 ciclos consecutivos na faixa de potencial de -0,3 a 0,6 V, que corresponde à janela de potencial que o AP é usualmente aplicado, com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ (FIGURA 82B). O nanocompósito apresentou boa estabilidade (83 % da intensidade de corrente em comparação ao primeiro ciclo), muito superior à normalmente encontrada para filmes de AP depositados sem a presença de uma nanoestrutura de carbono.^{[107][136]} A estabilidade pode estar associada à interação π-π entre o grafeno e/ou carbono amorfo, que agem como doador de elétrons, e o AP, como receptor, em um processo similar à uma dopagem tipo n.^[108]

FIGURA 82: (A) VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO GRAFENO E DO NANOCOMPÓSITO GR/AP EM $0,1 \text{ MOL.L}^{-1}$ DE KCl. ELETRÓLITO $1.10^{-3} \text{ MOL.L}^{-1}$ DE $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ EM $0,1 \text{ MOL.L}^{-1}$ DE KCl, VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mV s^{-1} . POTENCIAL: $-0,3$ A $1,4 \text{ V}$ E (B) ESTUDO DA ESTABILIDADE DO NANOCOMPÓSITO GR/AP EM SOLUÇÃO DE KCl $0,1 \text{ MOL.L}^{-1}$. NO INÍCIO E APÓS APLICAR 200 CICLOS VOLTAMÉTRICOS. VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mV s^{-1} .



Devido às excelentes propriedades electrocromicas do AP, o comportamento electrocromico do nanocomposito GR/AP foi estudado por espectroelectroquimica UV-Vis *in situ* (FIGURA 83).

FIGURA 83: (A) ESPECTROELETROQUÍMICA UV-VIS DO NANOCOMPÓSITO GR/AP NA FAIXA DE POTENCIAL DE $0,0$ A $1,2 \text{ V}$.



A faixa de potencial estudada foi entre $0,0$ e $1,2 \text{ V}$ e foi escolhida com base em trabalhos previamente descritos na literatura. Abaixo de $0,0 \text{ V}$ não é observado nenhuma banda na região do visível (filme incolor atribuído à forma reduzida do AP) e acima de $1,2 \text{ V}$ o filme encontra-se totalmente oxidado.^{[178] [179]}

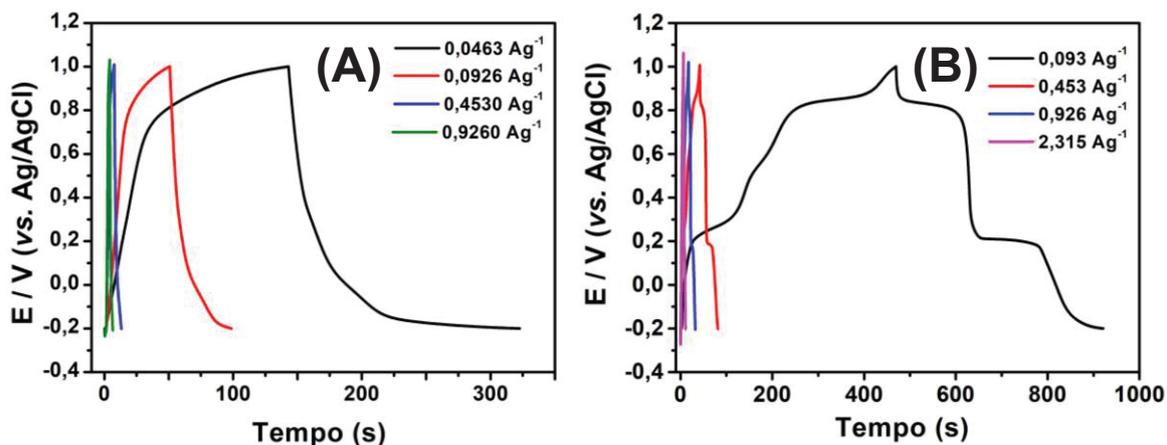
Podemos observar pelos espectros a presença da banda em 680 nm nos potenciais $0,3$, $0,4$, $0,5$ e $0,8 \text{ V}$ atribuída ao AP, e que a mesma foi deslocada para 720 nm quando foram aplicados potenciais maiores. Esse deslocamento da banda para

maiores comprimentos de onda nos potenciais 1,0, 1,1 e 1,2 V está relacionada à forma parcialmente oxidada do AP (verde de Berlin), que é descrita como “parcialmente” oxidada porque mesmo em potenciais mais positivos ainda há cerca de 1/3 dos íons de Fe^{II} que não foram oxidados.^{[179] [178]}

Outra propriedade interessante a ser avaliada para nanocompósito entre AP e GR são os processos de carga e descarga (CD), visando potencial aplicação como eletrodo de baterias. Devido à estrutura que o AP e seus análogos apresentam, estes têm sido ultimamente estudados como cátodos de bateria.^[172, 180] Entretanto, o AP apresenta algumas desvantagens como baixa capacidade de descarga, baixa estabilidade de ciclo e baixa eficiência Coulômbica, que podem ser superadas quando combinamos AP com grafeno.^[169]

Tendo em vista a potencialidade do material sintetizado no presente trabalho, o desempenho do nanocompósito GR/AP foi testado como material catódico para baterias de íons K^+ , usando KCl 0,1 mol L^{-1} como eletrólito, e janela de potencial entre -0,2 a 1,0 V, que foi escolhida a fim de conter os processos faradaicos do material eletroativo. Na FIGURA 84 estão apresentados os perfis de carga e descarga antes e após a eletrodeposição do AP.

FIGURA 84: CURVAS DE CARGA E DESCARGA DO POTENCIAL EM FUNÇÃO DO TEMPO (A) ANTES E (B) APÓS A ELETRODEPOSIÇÃO DO AP NO ELETRODO DE GR.

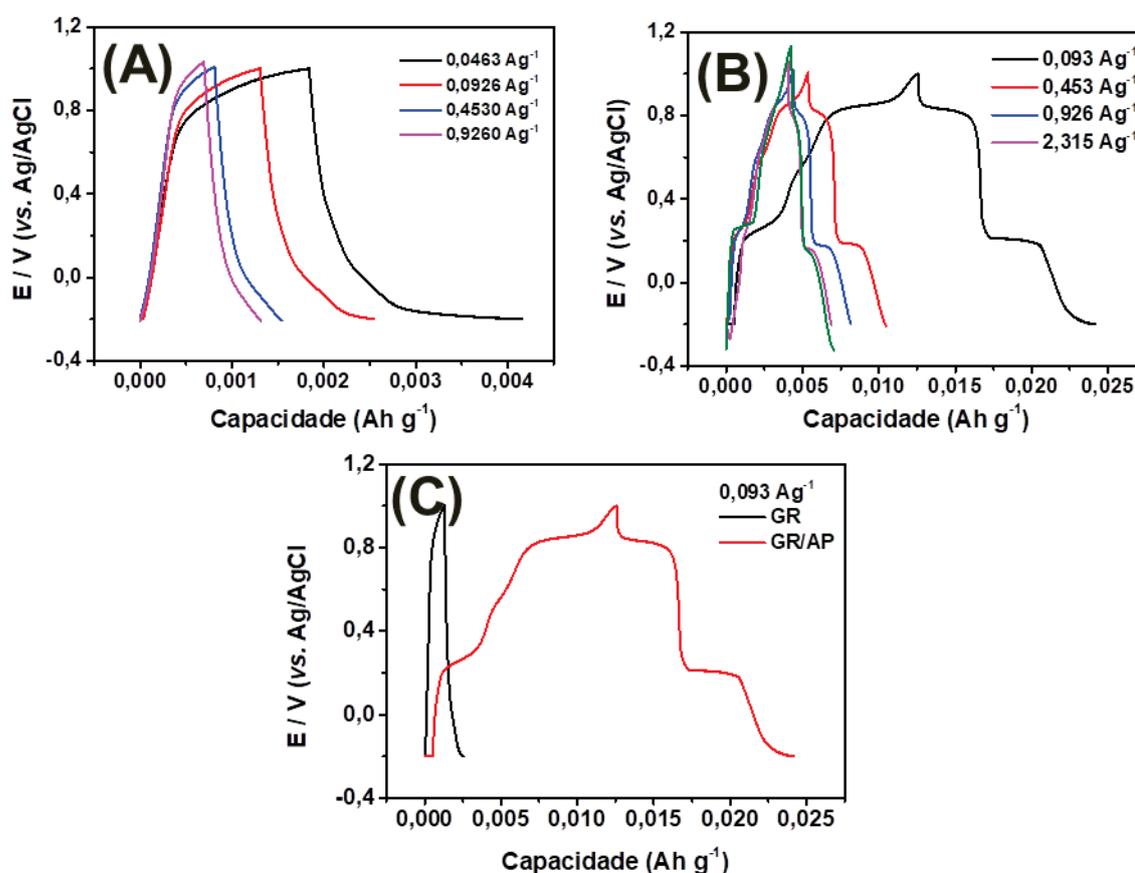


Na FIGURA 84A, estão apresentados os perfis de carga e descarga do GR nas diferentes densidades de corrente aplicadas (entre 0,046 e 0,926 Ag^{-1}) e na FIGURA 84B do nanocompósito. A densidade de corrente aplicada para a amostra GR/AP foi entre 0,093 e 2,315 Ag^{-1} . Os perfis de CD da amostra GR-180-OH, neste eletrólito e nesta faixa de potencial, indicam um perfil capacitivo limitado pela hidrólise da água, onde o acúmulo de carga se dá apenas por dupla camada elétrica. Após a modificação com AP são observados os platôs que têm relação direta com os processos faradaicos apresentados pelo perfil voltamétrico referente às transições $\text{BP} \rightarrow \text{AP}$ e $\text{AP} \rightarrow \text{VB}$ (FIGURA 79B), onde

ocorre a intercalação dos cátions na estrutura. Assim, o processo de armazenamento de carga se dá pela combinação de ambos os materiais que formam o nanocompósito.

Tendo em vista a metodologia de obtenção do nanocompósito, não foi possível obter a massa total (GR+AP), porém a contribuição de AP em filmes de NTC, já avaliado em trabalhos do nosso grupo, é cerca de 2 %. Sendo assim, a massa apenas do filme de GR representa uma boa aproximação da massa total do nanocompósito. Na FIGURA 85 estão ilustradas as curvas de capacidade em função da densidade de corrente aplicada em cada ciclo. Ambos os eletrodos apresentaram comportamento semelhante em relação à taxa de descarga aplicada, onde ocorre uma diminuição da capacidade com o aumento da densidade de corrente. Isso se dá pela resistência interna do material, onde o efeito é mais significativo para o nanocompósito devido à baixa condutividade do AP em relação ao grafeno. Entretanto, o compósito consegue responder em altas taxas de descarga mantendo uma capacidade apreciável.

FIGURA 85: CURVAS DE CARGA E DESCARGA DO POTENCIAL EM FUNÇÃO DA CAPACIDADE ESPECÍFICA (A) ANTES E (B) APÓS A ELETRODEPOSIÇÃO DO AP NO ELETRODO DE GR.



Comparando-se os dois filmes (FIGURA 85C), claramente o nanocompósito GR/AP apresenta maiores valores de capacidade frente ao filme de GR, 11,7 mA h g⁻¹ e

1,3 mA h g⁻¹, respectivamente, aumentado em dez vezes a capacidade do nanocompósito em relação ao eletrodo contendo apenas grafeno. Esse resultado é inédito na literatura e indica que o nanocompósito sintetizado nesse trabalho apresentou comportamento promissor para aplicação como material catódico em baterias aquosas.

5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

Pode-se considerar que o principal objetivo desse trabalho foi alcançado, isto é, foram preparadas amostras de grafeno, por *via* química a partir do benzeno, em um sistema bifásico, com folhas em tamanho micrométricos, e livres de PPP. Embora as amostras não sejam de grafeno puro, a composição dos subprodutos foi determinada nesse trabalho, conferindo de fato às amostras uma característica de nanocompósitos entre grafeno, carbono amorfo e óxidos de ferro.

Um dos grandes desafios desse projeto foi compreender o mecanismo pelo qual o grafeno está sendo formado. O vasto conjunto de amostras avaliado apresentou boa reprodutibilidade e juntamente com as técnicas empregadas ajudou a iluminar o processo de formação do grafeno obtido quimicamente a partir do benzeno. Uma das primeiras conclusões que se pode chegar é que a água tem papel fundamental na síntese do grafeno, como proposto inicialmente, e que o processo se inicia com a formação de bifenilo, em uma reação muito rápida levando imediatamente à formação do grafeno (já observado com apenas 6 minutos de síntese). A formação do bifenilo favorecendo o crescimento da cadeia na posição *orto* explica o motivo da não-formação do PPP nesse sistema. Além disso, não é possível ter um controle preciso da reação e ao passo que as folhas começam a crescer elas podem se ligar de forma não simétrica, ou seja, não se estruturando perfeitamente em uma rede hexagonal, levando à formação de folhas maiores podendo gerar poros (defeitos) em sua estrutura, ocasionando os principais defeitos encontrados nas folhas de grafeno, além dos defeitos de borda. As folhas de grafeno também podem sobrepor-se, levando a grafeno com mais de uma camada.

A compreensão da natureza da amostra, possibilitando a identificação das espécies de ferro remanescentes, sua distribuição pelo filme, a identificação do material amorfo formado como subproduto (ou co-produto) no processo e a contribuição dos grupos oxigenados foi possível através da complementaridade entre as técnicas de caracterização empregadas. O emprego de pós-tratamentos como, por exemplo, tratamento térmico, pode ser útil para eliminar os subprodutos (outras espécies de carbono). Quanto aos óxidos de ferro remanescentes, as propostas de remoção não foram totalmente exitosas. O tratamento com HCl concentrado em altas temperaturas foi o mais eficiente, porém há espécies de ferro interagindo fortemente com a matriz carbonácea que não foram possíveis de serem removidas.

A viabilidade de utilização do benzeno como reagente, dissolvido em outro meio orgânico, e as amostras preparadas em diferentes tempos reacionais a partir de duas rotas sintéticas (benzeno como fase orgânica e reagente, ou benzeno como reagente em *n*-hexano como fase orgânica) puderam ser comparadas. Notou-se algumas diferenças

em relação à qualidade do grafeno formado, como pode ser observado pela razão I_D/I_G calculada a partir da espectroscopia Raman, a distribuição do tamanho de folhas, a quantidade de carbono com hibridização sp^2 , entre outras. Além disso, o surpreendente resultado de obtenção do grafeno a partir de *n*-hexano puro foi demonstrado, além da possibilidade de grafeno dopado com nitrogênio, utilizando-se piridina como precursor.

Finalmente, os resultados exaustivamente comprovam a grande viabilidade da rota. O material sintetizado apresenta excelentes características estruturais e morfológicas jamais descritas empregando essa metodologia de síntese, demonstrando as maiores folhas de grafeno, até então, quimicamente preparadas reportadas na literatura. A presença inerente dos óxidos de ferro misturados às folhas de grafeno e ao carbono amorfo possibilitou sua aplicação como supercapacitores, e a eletrodeposição de azul da Prússia, acarretando em compósitos multifuncionais com propriedades diferenciadas. Essa possibilidade certamente não está restrita ao azul da Prússia ou às aplicações demonstradas como prova de conceito nesse trabalho, podendo ser estendida a outros materiais, abrindo uma gama de possibilidade de aplicações.

Os resultados apresentados neste trabalho ampliam significativamente o estudo do grafeno sintetizado quimicamente visto que o material final é um compósito contendo espécies de ferro, que por sua vez é um material eficiente e barato, possibilitando sua aplicação em processos catalíticos, como por exemplo, em reações foto-Fenton.

O estudo da formação do grafeno pode ser estendido para diferentes ácidos de Lewis como $AlCl_3/CuCl_2$ e $MoCl_5$ que sugerem resultados promissores. Além disso, outros compostos heterocíclicos aromáticos podem ser empregados como precursores orgânicos no sistema.

REFERÊNCIAS

- [1] MARSH, H., **Introduction to Carbon Science**, Bultersworth e Co., London, 1989.
- [2] CHA, C., SHIN, S.R., ANNABI, N., DOKMECI, M.R., KHADEMHOSEINI, A., Carbon-Based Nanomaterials: Multifunctional Materials for Biomedical Engineering. **ACS Nano**, v. 7, p.2891–2897, 2013.
- [3] FIRME, C. P., BANDARU, P. R., Toxicity issues in the application of carbon nanotubes to biological systems. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, v. 6, p.245-256, 2010.
- [4] HARRISON, B. S., ATALA, A., Carbon nanotube applications for tissue engineering. **Biomaterials**, v. 28, p.344-353, 2007.
- [5] NEIVA, E. G. C., OLIVEIRA, M. M., MARCOLINO, L. H., JR., ZARBIN, A. J. G., Nickel nanoparticles with hcp structure: Preparation, deposition as thin films and application as electrochemical sensor. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 468, p.34-41, 2016.
- [6] VARGHESE, S. S., LONKAR, S., SINGH, K. K., SWAMINATHAN, S., ABDALA, A., Recent advances in graphene based gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 218, p.160-183, 2015.
- [7] RACCICHINI, R., VARZI, A., PASSERINI, S., SCROSATI, B., The role of graphene for electrochemical energy storage. **Nature Materials**, v. 14, p.271-279, 2015.
- [8] PUMERA, M., Graphene-based nanomaterials for energy storage. **Energy & Environmental Science**, v. 4, p.668-674, 2011.
- [9] GOMEZ DE ARCO, L., ZHANG, Y., SCHLENKER, C. W., RYU, K., THOMPSON, M. E., ZHOU, C., Continuous, Highly Flexible, and Transparent Graphene Films by Chemical Vapor Deposition for Organic Photovoltaics. **ACS Nano**, v. 4, p.2865-2873, 2010.
- [10] AGO, H., PETRITSCH, K., SHAFFER, M. S. P., WINDLE, A. H., FRIEND, R. H., Composites of Carbon Nanotubes and Conjugated Polymers for Photovoltaic Devices. **Advanced Materials**, v. 11, p.1281-1285, 1999.
- [11] WANG, F., KOZAWA, D., MIYAUCHI, Y., HIRAOKA, K., MOURI, S., OHNO, Y., MATSUDA, K., Considerably improved photovoltaic performance of carbon nanotube-based solar cells using metal oxide layers. **Nature Communications** v. 6, p.1-7, 2015.
- [12] WU, Y., WANG, J., JIANG, K., FAN, S., Applications of carbon nanotubes in high performance lithium ion batteries. **Frontiers of Physics**, v. 9, p.351-369, 2014.
- [13] GAO, G., ZHANG, Q., CHENG, X.-B., SHAPTER, J. G., YIN, T., SUN, R., CUI, D., Ultrafine ferroferric oxide nanoparticles embedded into mesoporous carbon nanotubes for lithium ion batteries. **Scientific Reports** v. 5, p.1-13, 2015.
- [14] YOUN-SU, K., KITU, K., FRANK, T. F., EUI-HYEOK, Y., Out-of-plane growth of CNTs on graphene for supercapacitor applications. **Nanotechnology**, v. 23, p.015301, 2012.
- [15] CAO, J., WANG, Y., ZHOU, Y., OUYANG, J.-H., JIA, D., GUO, L., High voltage asymmetric supercapacitor based on MnO₂ and graphene electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 689, p.201-206, 2013.

- [16] LI, X., ZHU, H., WANG, K., CAO, A., WEI, J., LI, C., JIA, Y., LI, Z., LI, X., WU, D., Graphene-On-Silicon Schottky Junction Solar Cells. **Advanced Materials**, v. 22, p.2743-2748, 2010.
- [17] ZARBIN, A. J. G., OLIVEIRA, M. M., Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis? **Química Nova**, v. 36, p.1533-1539, 2013.
- [18] BOEHM, H. P., SETTON, R., STUMPP, E., Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. Report by a subgroup of the international committee for characterization and terminology of carbon and graphite on suggestions for rules for the nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. **Synthetic Metals**, v. 11, p.363-371, 1985.
- [19] SINGH, V., JOUNG, D., ZHAI, L., DAS, S., KHONDAKER, S. I., SEAL, S., Graphene based materials: Past, present and future. **Progress in Materials Science**, v. 56, p.1178-1271, 2011.
- [20] SLONCZEWSKI, J. C., WEISS, P. R., Band Structure of Graphite. **Physical Review Journals Archive**, v. 109, p.272-279, 1958.
- [21] NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONOS, S. V., GRIGORIEVA, I. V., FIRSOV, A. A., Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, p.666-669, 2004.
- [22] KROTO, H. W., HEATH, J. R., O'BRIEN, S. C., CURL, R. F., SMALLEY, R. E., C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p.162, 1985.
- [23] IIJIMA, S., Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p.56, 1991.
- [24] GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S., The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p.183-191, 2007.
- [25] XU, C., XU, B., GU, Y., XIONG, Z., SUN, J., ZHAO, X. S., Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage. **Energy & Environmental Science**, v. 6, p.1388-1414, 2013.
- [26] ALLEN, M. J., TUNG, V. C., KANER, R. B., Honeycomb carbon: a review of graphene. **Chemical Reviews**, v. 110, p.132-145, 2010.
- [27] CASTRO NETO, A. H., GUINEA, F., PERES, N. M. R., NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**, v. 81, p.1-55, 2009.
- [28] WANG, X.-L., DOU, S. X., ZHANG, C., Zero-gap materials for future spintronics, electronics and optics. **Npg Asia Materials**, v. 2, p.31, 2010.
- [29] NORIMATSU, W., KUSUNOKI, M., Epitaxial graphene on SiC{0001}: advances and perspectives. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p.3501-3511, 2014.
- [30] BALANDIN, A. A., Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. **Nature Materials**, v. 10, p.569, 2011.
- [31] KIM, H. S., BAE, H. S., YU, J., KIM, S. Y., Thermal conductivity of polymer composites with the geometrical characteristics of graphene nanoplatelets. **Scientific Reports**, v. 6, p.26825, 2016.

- [32] LEE, C., WEI, X., KYSAR, J. W., HONE, J., Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. **Science**, v. 321, p.385-388, 2008.
- [33] TERRONES, M., BOTELLO-MÉNDEZ, A. R., CAMPOS-DELGADO, J., LÓPEZ-URÍAS, F., VEGA-CANTÚ, Y. I., RODRÍGUEZ-MACÍAS, F. J., ELÍAS, A. L., MUÑOZ-SANDOVAL, E., CANO-MÁRQUEZ, A. G., CHARLIER, J.-C., TERRONES, H., Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. **Nano Today**, v. 5, p.351-372, 2010.
- [34] BAE, S., KIM, H., LEE, Y., XU, X., PARK, J.-S., ZHENG, Y., BALAKRISHNAN, J., LEI, T., RI KIM, H., SONG, Y. I., KIM, Y.-J., KIM, K. S., ÖZYILMAZ, B., AHN, J.-H., HONG, B. H., IJIMA, S., Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. **Nature Nanotechnology**, v. 5, p.574, 2010.
- [35] BLAKE, P., BRIMICOMBE, P. D., NAIR, R. R., BOOTH, T. J., JIANG, D., SCHEDIN, F., PONOMARENKO, L. A., MOROZOV, S. V., GLEESON, H. F., HILL, E. W., GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S., Graphene-Based Liquid Crystal Device. **Nano Letters**, v. 8, p.1704-1708, 2008.
- [36] NOVOSELOV, K. S., FAL'KO, V. I., COLOMBO, L., GELLERT, P. R., SCHWAB, M. G., KIM, K., A roadmap for graphene. **Nature**, v. 490, p.192, 2012.
- [37] NARITA, A., FENG, X., HERNANDEZ, Y., JENSEN, S. A., BONN, M., YANG, H., VERZHBITSKIY, I. A., CASIRAGHI, C., HANSEN, M. R., KOCH, A. H., FYTAS, G., IVASENKO, O., LI, B., MALI, K. S., BALANDINA, T., MAHESH, S., DE FEYTER, S., MULLEN, K., Synthesis of structurally well-defined and liquid-phase-processable graphene nanoribbons. **Nature Chemistry**, v. 6, p.126-132, 2014.
- [38] KIM, H., ABDALA, A. A., MACOSKO, C. W., Graphene/Polymer Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 43, p.6515-6530, 2010.
- [39] HUMMERS, W. S., OFFEMAN, R. E., Preparation of Graphitic Oxide. **American Chemical Society**, v. 80, p.1339-1339, 1958.
- [40] PARK, S., RUOFF, R. S., Chemical methods for the production of graphenes. **Nature Nanotechnology**, v. 4, p.217-224, 2009.
- [41] ORTH, E. S., FONSACA, J. E. S., ALMEIDA, T. G., DOMINGUES, S. H., FERREIRA, J. G. L., ZARBIN, A. J. G., Functionalized graphene oxide as a nanocatalyst in dephosphorylation reactions: pursuing artificial enzymes. **Chemical Communications**, v. 50, p.9891-9894, 2014.
- [42] CHEN, L., HERNANDEZ, Y., FENG, X., MULLEN, K., From nanographene and graphene nanoribbons to graphene sheets: chemical synthesis. **Angewandte Chemie International Edition England**, v. 51, p.7640-7654, 2012.
- [43] SOMANI, P. R., SOMANI, S. P., UMENO, M., Planer nano-graphenes from camphor by CVD. **Chemical Physics Letters**, v. 430, p.56-59, 2006.
- [44] CLAIRE BERGER , Z. S., TIANBO LI , XUEBIN LI , ASMEROM Y. OGBAZGHI , RUI FENG , ZHENTING DAI , ALEXEI N. MARCHENKOV , EDWARD H. CONRAD , PHILLIP N. FIRST , AND WALT A. DE HEER, Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p.19912–19916, 2004.

- [45] SUBRAHMANYAM, K. S., PANCHAKARLA, L. S., GOVINDARAJ, A., RAO, C. N. R., Simple Method of Preparing Graphene Flakes by an Arc-Discharge Method. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p.4257-4259, 2009.
- [46] MATTEVI, C., KIM, H., CHHOWALLA, M., A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p.3324-3334, 2011.
- [47] REINA, A., JIA, X., HO, J., NEZICH, D., SON, H., BULOVIC, V., DRESSELHAUS, M. S., KONG, J., Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. **Nano Letters**, v. 9, p.30-35, 2009.
- [48] SUTTER, P., Epitaxial graphene: How silicon leaves the scene. **Nature Materials**, v. 8, p.171-172, 2009.
- [49] EMTSEV, K. V., BOSTWICK, A., HORN, K., JOBST, J., KELLOGG, G. L., LEY, L., MCCHESENEY, J. L., OHTA, T., RESHANOV, S. A., ROHRL, J., ROTENBERG, E., SCHMID, A. K., WALDMANN, D., WEBER, H. B., SEYLLER, T., Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. **Nature Materials**, v. 8, p.203-207, 2009.
- [50] SOUMEN, K., NAVEEN, V. K., ASHOK, B. N., NIRANJAN, P. L., RATIKANT, M., SATHE, V. G., BHORASKAR, S. V., DAS, A. K., A novel approach towards selective bulk synthesis of few-layer graphenes in an electric arc. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, p.115201, 2009.
- [51] ZHI, L., MÜLLEN, K., A bottom-up approach from molecular nanographenes to unconventional carbon materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p.1472, 2008.
- [52] SIMPSON C.D., B. J. D., BERRESHEIM A..J, PRZYBILLA L., RÄDER H.J., MÜLLEN K., Synthesis of a Giant 222 Carbon Graphite Sheet. **Chemistry A European Journal**, v. 8, p.1424-1429, 2002.
- [53] SCHOLL, R., MANSFELD, J., meso-Benzdianthron (Helianthron), meso-Naphthodianthron, und ein neuer Weg zum Flavanthren. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 43, p.1734-1746, 1910.
- [54] CLAR, E., IRONSIDE, C. T., ZANDER, M., 28. The electronic interaction between benzenoid rings in condensed aromatic hydrocarbons. 1 : 12-2 : 3-4 : 5-6 : 7-8 : 9-10 : 11-hexabenzocoronene, 1 : 2-3 : 4-5 : 6-10 : 11-tetrabenzoanthanthrene, and 4 : 5-6 : 7-11 : 12-13 : 14-tetrabenzoperopyrene. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, v. 0, p.142-147, 1959.
- [55] GRZYBOWSKI, M., SKONIECZNY, K., BUTENSCHON, H., GRYKO, D. T., Comparison of oxidative aromatic coupling and the Scholl reaction. **Angewandte Chemie Internacionl Edition England**, v. 52, p.9900-9930, 2013.
- [56] WU, J., PISULA, W., MÜLLEN, K., Graphenes as Potential Material for Electronics. **Chemical Reviews**, v. 107, p.718-747, 2007.
- [57] NARITA, A., WANG, X.-Y., FENG, X., MULLEN, K., New advances in nanographene chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 44, p.6616-6643, 2015.
- [58] ARSLAN, H., URIBE-ROMO, F. J., SMITH, B. J., DICHTTEL, W. R., Accessing extended and partially fused hexabenzocoronenes using a benzannulation–cyclodehydrogenation approach. **Chemical Science**, v. 4, p.3973, 2013.

- [59] TREIER, M., PIGNEDOLI, C. A., LAINO, T., RIEGER, R., MULLEN, K., PASSERONE, D., FASEL, R., Surface-assisted cyclodehydrogenation provides a synthetic route towards easily processable and chemically tailored nanographenes. **Nature Chemistry**, v. 3, p.61-67, 2011.
- [60] SIMPSON, C. D., MATTERSTEIG, G., MARTIN, K., GHERGHEL, L., BAUER, R. E., RÄDER, H. J., MÜLLEN, K., Nanosized Molecular Propellers by Cyclodehydrogenation of Polyphenylene Dendrimers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p.3139-3147, 2004.
- [61] FOGEL, Y., ZHI, L., ROUHANIPOUR, A., ANDRIENKO, D., RÄDER, H. J., MÜLLEN, K., Graphitic Nanoribbons with Dibenzo[e,l]pyrene Repeat Units: Synthesis and Self-Assembly. **Macromolecules**, v. 42, p.6878-6884, 2009.
- [62] TONG, L., QIU, F., ZENG, T., LONG, J., YANG, J., WANG, R., ZHANG, J., WANG, C., SUN, T., YANG, Y., Recent progress in the preparation and application of quantum dots/graphene composite materials. **RSC Advances**, v. 7, p.47999-48018, 2017.
- [63] LIU, R., WU, D., FENG, X., MÜLLEN, K., Bottom-Up Fabrication of Photoluminescent Graphene Quantum Dots with Uniform Morphology. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p.15221-15223, 2011.
- [64] SALVATIERRA, R. V., SOUZA, V. H. R., MATOS, C. F., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Graphene chemically synthesized from benzene at liquid-liquid interfaces. **Carbon**, v. 93, p.924-932, 2015.
- [65] MYERS, D., **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications**, Wiley-VCH, 1999.
- [66] BINKS, B. P. E. H., T. S. , **Colloidal Particles at Liquid Interfaces: An Introduction.**, Cambridge University Press 2007.
- [67] PICKERING, S. M., CXCVI- Emulsions. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 91, p.2001-2021, 1907.
- [68] SALVATIERRA, R. V., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films. **Chemistry of Materials**, v. 22, p.5222-5234, 2010.
- [69] DOMINGUES, S. H., SALVATIERRA, R. V., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J., Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization. **Chemical Communications (Cambridge)**, v. 47, p.2592-2594, 2011.
- [70] SALVATIERRA, R. V., CAVA, C. E., ROMAN, L. S., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J., The total chemical synthesis of polymer/graphene nanocomposite films. **Chemical Communications (Cambridge)**, v. 52, p.1629-1632, 2016.
- [71] DE SOUZA, V. H. R., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Thin and flexible all-solid supercapacitor prepared from novel single wall carbon nanotubes/polyaniline thin films obtained in liquid-liquid interfaces. **Journal of Power Sources**, v. 260, p.34-42, 2014.
- [72] HUSMANN, S., ZARBIN, A. J. G., Design of a Prussian Blue Analogue/Carbon Nanotube Thin-Film Nanocomposite: Tailored Precursor Preparation, Synthesis, Characterization, and Application. **Chemistry – A European Journal**, v. 22, p.6643-6653, 2016.

- [73] SOUZA, V. H. R., HUSMANN, S., NEIVA, E. G. C., LISBOA, F. S., LOPES, L. C., SALVATIERRA, R. V., ZARBIN, A. J. G., Flexible, Transparent and Thin Films of Carbon Nanomaterials as Electrodes for Electrochemical Applications. **Electrochimica Acta**, v. 197, p.200-209, 2016.
- [74] EDA, G., CHHOWALLA, M., Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics. **Advanced Materials**, v. 22, p.2392-2415, 2010.
- [75] KUHN, L., GORJI, N. E., Review on the graphene/nanotube application in thin film solar cells. **Materials Letters**, v. 171, p.323-326, 2016.
- [76] YADAV, S., KAUR, I., Low temperature processed graphene thin film transparent electrodes for supercapacitor applications. **RSC Advances**, v. 6, p.78702-78713, 2016.
- [77] KOVACIC, P., KYRIAKIS, A., Polymerization of Benzene to p-Polyphenyl by Aluminum Chloride-Cupric Chloride. **Journal of American Chemical Society**, v. 85, p.454-458, 1963.
- [78] PETER KOVACIC, KOCH, F. W., Polymerization of Benzene to p-Polyphenyl by Ferric Chloride. **Journal of Organic Chemistry**, v. 282, p.1864-1867, 1963.
- [79] PETER KOVACIC, LANGE, R. M., Polymerization of Benzene to p-Polyphenyl by Molybdenum Pentachloride. **Journal of Organic Chemistry**, v. 28, p.968-972, 1963.
- [80] PETER KOVACIC, WU, C., Reaction of Ferric Chloride with Benzene. **Journal of Polymer Science**, v. 47, p.45-54, 1960.
- [81] KOVACIC, P., KOCH, F.W., STEPHAN, C. E. , Water cocatalysis in the polymerization of benzene by ferric chloride. . **Journal of Polymer Science: Part A**, v. 2, p.1193-1203, 1964.
- [82] TAN, Y. B., LEE, J.-M., Graphene for supercapacitor applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p.14814-14843, 2013.
- [83] SHAO, Y., EL-KADY, M. F., WANG, L. J., ZHANG, Q., LI, Y., WANG, H., Graphene-based materials for flexible supercapacitors. **Chemical Society Reviews** v. 44, 2015.
- [84] BAI, H., LI, C., SHI, G., Functional Composite Materials Based on Chemically Converted Graphene. **Advanced Materials**, v. 23, p.1089-1115, 2011.
- [85] YANG, Q., BI, R., YUNG, K.-C., PECHT, M., Electrochemically reduced graphene oxides/nanostructured iron oxides as binder-free electrodes for supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 231, p.125-134, 2017.
- [86] YAN, J., FAN, Z., WEI, T., QIAN, W., ZHANG, M., WEI, F., Fast and reversible surface redox reaction of graphene-MnO₂ composites as supercapacitor electrodes. **Carbon**, v. 48, 2010.
- [87] WANG, H., LIN, J., SHEN, Z. X., Polyaniline (PANI) based electrode materials for energy storage and conversion. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 1, p.225-255, 2016.
- [88] WANG, H., HAO, Q., YANG, X., LU, L., WANG, X., A nanostructured graphene/polyaniline hybrid material for supercapacitors. **Nanoscale**, v. 2, 2010.

- [89] SOUZA, V. H. R., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Bottom-up synthesis of graphene/polyaniline nanocomposites for flexible and transparent energy storage devices. **Journal of Power Sources**, v. 348, p.87-93, 2017.
- [90] YANG, S.-Y., CHANG, K.-H., TIEN, H.-W., LEE, Y.-F., LI, S.-M., WANG, Y.-S., WANG, J.-Y., MA, C.-C. M., HU, C.-C., Design and tailoring of a hierarchical graphene-carbon nanotube architecture for supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p.2374-2380, 2011.
- [91] WANG, S., DRYFE, R. A., Graphene oxide-assisted deposition of carbon nanotubes on carbon cloth as advanced binder-free electrodes for flexible supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, 2013.
- [92] LEE, J.-S., KIM, S.-I., YOON, J.-C., JANG, J.-H., Chemical Vapor Deposition of Mesoporous Graphene Nanoballs for Supercapacitor. **ACS Nano**, v. 7, p.6047-6055, 2013.
- [93] MAO, L., ZHANG, K., ON CHAN, H. S., WU, J., Nanostructured MnO₂/graphene composites for supercapacitor electrodes: the effect of morphology, crystallinity and composition. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p.1845-1851, 2012.
- [94] HAN, S., HOU, F., YUAN, X., LIU, J., YAN, X., CHEN, S., Continuous hierarchical carbon nanotube/reduced graphene oxide hybrid films for supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 225, p.566-573, 2017.
- [95] KO, J. H., YEO, S., PARK, J. H., CHOI, J., NOH, C., SON, S. U., Graphene-based electrochromic systems: the case of Prussian Blue nanoparticles on transparent graphene film. **Chemical Communications**, v. 48, p.3884-3886, 2012.
- [96] BEAUJUGE, P. M., REYNOLDS, J. R., Color Control in π -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices. **Chemical Reviews**, v. 110, p.268-320, 2010.
- [97] LUO, J., SUN, S., PENG, J., LIU, B., HUANG, Y., WANG, K., ZHANG, Q., LI, Y., JIN, Y., LIU, Y., QIU, Y., LI, Q., HAN, J., HUANG, Y., Graphene-Roll-Wrapped Prussian Blue Nanospheres as a High-Performance Binder-Free Cathode for Sodium-Ion Batteries. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, p.25317-25322, 2017.
- [98] CAI, G., WANG, X., CUI, M., DARMAWAN, P., WANG, J., EH, A. L.-S., LEE, P. S., Electrochromo-supercapacitor based on direct growth of NiO nanoparticles. **Nano Energy**, v. 12, p.258-267, 2015.
- [99] YANG, P., SUN, P., MAI, W., Electrochromic energy storage devices. **Materials Today**, v. 19, p.394-402, 2016.
- [100] XINMING, W., QIGUAN, W., WENZHI, Z., YAN, W., WEIXING, C., Enhanced electrochemical performance of hydrogen-bonded graphene/polyaniline for electrochromo-supercapacitor. **Journal of Materials Science**, v. 51, p.7731-7741, 2016.
- [101] WEI, H., ZHU, J., WU, S., WEI, S., GUO, Z., Electrochromic polyaniline/graphite oxide nanocomposites with endured electrochemical energy storage. **Polymer**, v. 54, p.1820-1831, 2013.
- [102] YUN, T. G., KIM, D., KIM, Y. H., PARK, M., HYUN, S., HAN, S. M., Photoresponsive Smart Coloration Electrochromic Supercapacitor. **Advanced Materials**, v. 29, p.1606728-n/a, 2017.

- [103] SEGAWA, Y., ITO, H., ITAMI, K., Structurally uniform and atomically precise carbon nanostructures. **Nature Reviews Materials**, v. 1, p.15002, 2016.
- [104] VARADACHARI, C., GOSWAMI, G., GHOSH, K., Dissolution of Iron Oxides. **Hidrometallurgy**, v. 25, p.91-99, 2006.
- [105] NOSSOL, E., ZARBIN, A. J. G., A Simple and Innovative Route to Prepare a Novel Carbon Nanotube/Prussian Blue Electrode and its Utilization as a Highly Sensitive H₂O₂ Amperometric Sensor. **Advanced Functional Materials**, v. 19, p.3980-3986, 2009.
- [106] NOSSOL, E., ZARBIN, A. J. G., Electrochromic properties of carbon nanotubes/Prussian blue nanocomposite films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 109, p.40-46, 2013.
- [107] NOSSOL, E., GORGATTI ZARBIN, A. J., Transparent films from carbon nanotubes/Prussian blue nanocomposites: preparation, characterization, and application as electrochemical sensors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p.1824-1833, 2012.
- [108] HUSMANN, S., NOSSOL, E., ZARBIN, A. J. G., Carbon nanotube/Prussian blue paste electrodes: Characterization and study of key parameters for application as sensors for determination of low concentration of hydrogen peroxide. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 192, p.782-790, 2014.
- [109] LU, Y., MOORE, J. S., Semi-fused hexaphenyl hexa-peri-hexabenzocoronene: a novel fluorophore from an intramolecular Scholl reaction. **Tetrahedron Letters**, v. 50, p.4071-4077, 2009.
- [110] KOVACIC, P., JONES, M. B., Dehydro coupling of aromatic nuclei by catalyst-oxidant systems: poly(p-phenylene). **Chemical Reviews**, v. 87, p.357-379, 1987.
- [111] FERRARI, A. C., ROBERTSON, J., **Raman spectroscopy in carbons: From nanotubes to diamond: Papers of a Theme Issue**, Royal Society, 2004.
- [112] GRAF, D., MOLITOR, F., ENSSLIN, K., STAMPFER, C., JUNGEN, A., HIEROLD, C., WIRTZ, L., Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single- and Few-Layer Graphene. **Nano Letters**, v. 7, p.238-242, 2007.
- [113] MALARD, L. M., PIMENTA, M. A., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., Raman spectroscopy in graphene. **Physics Reports**, v. 473, p.51-87, 2009.
- [114] FERRARI, A. C., Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. 143, p.47-57, 2007.
- [115] HAO, Y., WANG, Y., WANG, L., NI, Z., WANG, Z., WANG, R., KOO, C. K., SHEN, Z., THONG, J. T., Probing layer number and stacking order of few-layer graphene by Raman spectroscopy. **Small**, v. 6, p.195-200, 2010.
- [116] ZHANG, X., LI, Q. Q., HAN, W. P., LU, Y., SHI, W., WU, J. B., MIKHAYLUSHKIN, A. S., TAN, P. H., Raman identification of edge alignment of bilayer graphene down to the nanometer scale. **Nanoscale**, v. 6, p.7519-7525, 2014.
- [117] TOMMASINI, M., CASTIGLIONI, C., ZERBI, G., Raman scattering of molecular graphenes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, p.10185-10194, 2009.
- [118] SATO, K., SAITO, R., OYAMA, Y., JIANG, J., CANÇADO, L. G., PIMENTA, M. A., JORIO, A., SAMSONIDZE, G. G., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., D-band

Raman intensity of graphitic materials as a function of laser energy and crystallite size. **Chemical Physics Letters**, v. 427, p.117-121, 2006.

[119] SAITO, R., HOFMANN, M., DRESSELHAUS, G., JORIO, A., DRESSELHAUS, M. S., Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. **Advances in Physics**, v. 60, p.413-550, 2011.

[120] PIMENTA, M. A., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., CANCADO, L. G., JORIO, A., SAITO, R., Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, p.1276-1291, 2007.

[121] NANDA, S. S., KIM, M. J., YEOM, K. S., AN, S. S. A., JU, H., YI, D. K., Raman spectrum of graphene with its versatile future perspectives. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 80, p.125-131, 2016.

[122] GOWDA, V. D., MOHAPATRA, D., MISRA, A., Photoresponse of Double-stacked Graphene to Infrared Radiation. **Nanoscale** v. 7, p.15806-15813, 2015.

[123] BRUCKER, C. F., Electron spectroscopy: Theory, techniques and applications, vol. 4. C. R. Brundle and A. D. Baker (Editors). Academic Press London, 1982. **Surface and Interface Analysis**, v. 4, p.i-ii, 1982.

[124] ACIK, M., CHABAL, Y. J., Nature of Graphene Edges: A Review. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 50, p.1-17, 2011.

[125] CAMPOS-DELGADO, J., ROMO-HERRERA, J. M., JIA, X., CULLEN, D. A., MURAMATSU, H., KIM, Y. A., HAYASHI, T., REN, Z., SMITH, D. J., OKUNO, Y., OHBA, T., KANO, H., KANEKO, K., ENDO, M., TERRONES, H., DRESSELHAUS, M. S., TERRONES, M., Bulk Production of a New Form of sp² Carbon: Crystalline Graphene Nanoribbons. **Nano Letters**, v. 8, p.2773-2778, 2008.

[126] NEIVA, E. G. C., SOUZA, V. H. R., HUANG, K., PÉNICAUD, A., ZARBIN, A. J. G., Graphene/nickel nanoparticles composites from graphenide solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 453, p.28-35, 2015.

[127] YAMASHITA, T., HAYES, P., Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials. **Applied Surface Science**, v. 254, p.2441-2449, 2008.

[128] CZIGÁNY, Z., HULTMAN, L., Interpretation of electron diffraction patterns from amorphous and fullerene-like carbon allotropes. **Ultramicroscopy**, v. 110, p.815-819, 2010.

[129] NEMES-INCZE, P., OSVÁTH, Z., KAMARÁS, K., BIRÓ, L. P., Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy. **Carbon**, v. 46, p.1435-1442, 2008.

[130] LIN, L.-Y., KIM, D.-E., KIM, W.-K., JUN, S.-C., Friction and wear characteristics of multi-layer graphene films investigated by atomic force microscopy. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, p.4864-4869, 2011.

[131] YANG, H. F., LI, F. H., SHAN, C. S., HAN, D. X., ZHANG, Q. X., NIU, L., IVASKA, A., Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p.4632-4638, 2009.

[132] MEHL, H., MATOS, C. F., NEIVA, E. G. C., DOMINGUES, S. H., ZARBIN, A. J. G., Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Química Nova**, v. 37, p.1639-1645, 2014.

[133] REMPALA, P., KROULÍK, J., KING, B. T., Investigation of the Mechanism of the Intramolecular Scholl Reaction of Contiguous Phenylbenzenes. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 71, p.5067-5081, 2006.

[134] ENGSTROM, G. G., KOVACIC, P., Polymerization of aromatic nuclei. XVI. Mechanism of chain propagation in the polymerization of benzene by aluminum chloride–cupric chloride. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 15, p.2453-2468, 1977.

[135] BROWN, C. E., KOVACIC, P., WILKIE, C. A., KINSINGER, J. A., HEIN, R. E., YANIGER, S. I., CODY, R. B., Polynuclear and halogenated structures in polyphenylenes synthesized from benzene, biphenyl, and p-terphenyl under various conditions: Characterization by laser desorption/fourier transform mass spectrometry. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 24, p.255-267, 1986.

[136] SOLOMONS, T. W. G. F., CRAIG B. , **Química Orgânica**, 2009.

[137] PHAM, A. N., WAITE, T. D., Oxygenation of Fe(II) in natural waters revisited: Kinetic modeling approaches, rate constant estimation and the importance of various reaction pathways. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, p.3616-3630, 2008.

[138] OLOWE, A. A., REZEL, D. & GÉNIN, J.M.R., Mechanism of formation of magnetite from ferrous hydroxide in aqueous corrosion processes. **Hyperfine Interact**, v. 46, p.429–436, 1989.

[139] MISAWA, T., HASHIMOTO, K., SHIMODAIRA, S., The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature. **Corrosion Science**, v. 14, p.131-149, 1974.

[140] SMITH, R. M., **Understanding Mass Spectra: A Basic Approach**, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004.

[141] CANCADO, L. G., JORIO, A., FERREIRA, E. H., STAVALE, F., ACHETE, C. A., CAPAZ, R. B., MOUTINHO, M. V., LOMBARDO, A., KULMALA, T. S., FERRARI, A. C., Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. **Nano Letters**, v. 11, p.3190-3196, 2011.

[142] THAWANI, A., RAJEEV, R., SUNOJ, R. B., On the mechanism of the dehydroaromatization of hexane to benzene by an iridium pincer catalyst. **Chemistry A European Journal**, v. 19, p.4069-4077, 2013.

[143] BÉCUE, T., MALDONADO-HODAR, F. J., ANTUNES, A. P., SILVA, J. M., RIBEIRO, M. F., MASSIANI, P., KERMAREC, M., Influence of Cesium in Pt/NaCs β on the Physico-Chemical and Catalytic Properties of the Pt Clusters in the Aromatization of n-Hexane. **Journal of Catalysis**, v. 181, p.244-255, 1999.

[144] AZZAM, K. G., JACOBS, G., SHAFER, W. D., DAVIS, B. H., Aromatization of hexane over Pt/KL catalyst: Role of intracrystalline diffusion on catalyst performance using isotope labeling. **Journal of Catalysis**, v. 270, p.242-248, 2010.

[145] SOLYMOSI, F., BARTHOS, R., Aromatization of n-hexane on Mo₂C catalysts. **Catalysis Letters**, v. 101, p.235-239, 2005.

[146] A. KAZANSKII, B., S. FADEEV, V., V. GOSTUNSKAYA, I., The stepwise mechanism of the aromatization of n-hexane in the presence of aluminoplatinum and aluminopalladium catalysts. **Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR**, v. 20, p.607-611, 1971.

- [147] ZHOU, Y., LIU, W.-J., ZHANG, W., CAO, X.-Y., ZHOU, Q.-F., MA, Y., PEI, J., Selective Oxidative Cyclization by FeCl₃ in the Construction of 10 H -Indeno[1,2-b]triphenylene Skeletons in Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **Journal of Organic Chemistry**, v. 71, p.6822-6828, 2006.
- [148] TAN, S.-P., AHMAD, K., NAFIAH, M., A direct FeCl₃-catalyzed cross-coupling and cyclization reactions: A new approach to the construction of functionalized pyrano[3,2-a]carbazole derivatives. **Tetrahedron**, v. 73, p.4805-4810, 2017.
- [149] SARHAN, A. A., BOLM, C., Iron(III) chloride in oxidative C-C coupling reactions. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p.2730-2744, 2009.
- [150] JISHAN WU, WOJCIECH PISULA, MULLEN, K., Graphenes as Potential Material for Electronics. **Chemical Review**, v. 107, p.718-747, 2007.
- [151] NIEMI, V. M., KNUUTTILA, P., ÖSTERHOLM, J. E., KORVOLA, J., Polymerization of 3-alkylthiophenes with FeCl₃. **Polymer**, v. 33, p.1559-1562, 1992.
- [152] MORISHITA, T., UENO, T., PANOMSUWAN, G., HIEDA, J., YOSHIDA, A., BRATESCU, M. A., SAITO, N., Fastest Formation Routes of Nanocarbons in Solution Plasma Processes. **Scientific Reports**, v. 6, p.36880, 2016.
- [153] QU, L., LIU, Y., BAEK, J.-B., DAI, L., Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells. **ACS Nano**, v. 4, p.1321-1326, 2010.
- [154] LIANG, J., JIAO, Y., JARONIEC, M., QIAO, S. Z., Sulfur and Nitrogen Dual-Doped Mesoporous Graphene Electrocatalyst for Oxygen Reduction with Synergistically Enhanced Performance. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, p.11496-11500, 2012.
- [155] WANG, H., MAIYALAGAN, T., WANG, X., Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications. **ACS Catalysis**, v. 2, p.781-794, 2012.
- [156] YADAV, R., DIXIT, C. K., Synthesis, characterization and prospective applications of nitrogen-doped graphene: A short review. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 2, p.141-149, 2017.
- [157] ENSAFI, A. A., ALINAJAFI, H. A., REZAEI, B., Pt-modified nitrogen doped reduced graphene oxide: A powerful electrocatalyst for direct CO₂ reduction to methanol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 783, p.82-89, 2016.
- [158] VELEZ-FORT, E., MATHIEU, C., PALLECCHI, E., PIGNEUR, M., SILLY, M. G., BELKHOUCHE, R., MARANGOLO, M., SHUKLA, A., SIROTTI, F., OUERGHI, A., Epitaxial graphene on 4H-SiC(0001) grown under nitrogen flux: evidence of low nitrogen doping and high charge transfer. **ACS Nano**, v. 6, p.10893-10900, 2012.
- [159] CAPASSO, A., DIKONIMOS, T., SARTO, F., TAMBURRANO, A., DE BELLIS, G., SARTO, M. S., FAGGIO, G., MALARA, A., MESSINA, G., LISI, N., Nitrogen-doped graphene films from chemical vapor deposition of pyridine: influence of process parameters on the electrical and optical properties. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 6, p.2028-2038, 2015.
- [160] WANG, X., LI, X., ZHANG, L., YOON, Y., WEBER, P. K., WANG, H., GUO, J., DAI, H., N-doping of graphene through electrothermal reactions with ammonia. **Science**, v. 324, p.768-771, 2009.

- [161] SALVATIERRA, R. V., DOMINGUES, S. H., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Tri-layer graphene films produced by mechanochemical exfoliation of graphite. **Carbon**, v. 57, p.410-415, 2013.
- [162] SHAO, Y., ZHANG, S., ENGELHARD, M. H., LI, G., SHAO, G., WANG, Y., LIU, J., AKSAY, I. A., LIN, Y., Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p.7491-7496, 2010.
- [163] LIU, W., YAN, X., LANG, J., CHEN, J., XUE, Q., Influences of the thickness of self-assembled graphene multilayer films on the supercapacitive performance. **Electrochimica Acta**, v. 60, p.41-49, 2012.
- [164] KHOH, W.-H., HONG, J.-D., Layer-by-layer self-assembly of ultrathin multilayer films composed of magnetite/reduced graphene oxide bilayers for supercapacitor application. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 436, p.104-112, 2013.
- [165] KIM, D.-W., RHEE, K.-Y., PARK, S.-J., Synthesis of activated carbon nanotube/copper oxide composites and their electrochemical performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 530, p.6-10, 2012.
- [166] SEO, M.-K., SAOUAB, A., PARK, S.-J., Effect of annealing temperature on electrochemical characteristics of ruthenium oxide/multi-walled carbon nanotube composites. **Materials Science and Engineering: B**, v. 167, p.65-69, 2010.
- [167] SHI, X., ZHANG, S., CHEN, X., TANG, T., MIJOWSKA, E., Effect of iron oxide impregnated in hollow carbon sphere as symmetric supercapacitors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 726, p.466-473, 2017.
- [168] GHASEMI, S., AHMADI, F., Effect of surfactant on the electrochemical performance of graphene/iron oxide electrode for supercapacitor. **Journal of Power Sources**, v. 289, p.129-137, 2015.
- [169] XU, Y., ZHENG, S., TANG, H., GUO, X., XUE, H., PANG, H., Prussian blue and its derivatives as electrode materials for electrochemical energy storage. **Energy Storage Materials**, v. 9, p.11-30, 2017.
- [170] STILWELL, D. E., PARK, K. H., MILES, M. H., Electrochemical studies of the factors influencing the cycle stability of Prussian Blue films. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 22, p.325-331, 1992.
- [171] YUE, Y., BINDER, A. J., GUO, B., ZHANG, Z., QIAO, Z.-A., TIAN, C., DAI, S., Mesoporous Prussian Blue Analogues: Template-Free Synthesis and Sodium-Ion Battery Applications. **Angewandte Chemie**, v. 126, p.3198-3201, 2014.
- [172] SHEN, L., WANG, Z., CHEN, L., Prussian Blues as a Cathode Material for Lithium Ion Batteries. **Chemistry – A European Journal**, v. 20, p.12559-12562, 2014.
- [173] PRABAKAR, S. J. R., JEONG, J., PYO, M., Highly crystalline Prussian blue/graphene composites for high-rate performance cathodes in Na-ion batteries. **RSC Advances**, v. 5, p.37545-37552, 2015.
- [174] SCHNITZLER, M. C., OLIVEIRA, M. M., UGARTE, D., ZARBIN, A. J. G., One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors. **Chemical Physics Letters**, v. 381, p.541-548, 2003.

- [175] ABBASPOUR, A., KAMYABI, M. A., Electrochemical formation of Prussian blue films with a single ferricyanide solution on gold electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 584, p.117-123, 2005.
- [176] ZHAO, J., ZHANG, Y., SHI, C., CHEN, H., TONG, L., ZHU, T., LIU, Z., Electrochemical deposition of Prussian blue on hydrogen terminated silicon(111). **Thin Solid Films**, v. 515, p.1847-1850, 2006.
- [177] JIN, E., LU, X., CUI, L., CHAO, D., WANG, C., Fabrication of graphene/prussian blue composite nanosheets and their electrocatalytic reduction of H₂O₂. **Electrochimica Acta**, v. 55, p.7230-7234, 2010.
- [178] ELLIS, D., ECKHOFF, M., NEFF, V. D., Electrochromism in the mixed-valence hexacyanides. 1. Voltammetric and spectral studies of the oxidation and reduction of thin films of Prussian blue. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 85, p.1225-1231, 1981.
- [179] ITAYA, K., ATAKA, T., TOSHIMA, S., Spectroelectrochemistry and electrochemical preparation method of Prussian blue modified electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, p.4767-4772, 1982.
- [180] YANG, D., XU, J., LIAO, X.-Z., WANG, H., HE, Y.-S., MA, Z.-F., Prussian blue without coordinated water as a superior cathode for sodium-ion batteries. **Chemical Communications**, v. 51, p.8181-8184, 2015.

ANEXOS

Anexo I- Informações acadêmicas

2014/1: CQU 736C – Tópicos em Colóides e Química de Superfícies. Conceito: A.

2014/2: CQU 736B – Nanoquímica e Nanomateriais. Conceito: B.

2014/2: CQU 794 – Seminários C. Conceito: A.

2015/1: CQU 781 – Prática de Docência em Química. Conceito: A.

2015/1: CQU 830 – Métodos Espectroscópicos I. C

2015/1: CQU 832 – Química Inorgânica Avançada. A

2017/1: CQU 7040 - Seminários D2. Conceito: A.

Anexo II- Produções científicas

Participação em congresso:

5° Encontro Anual do INCT de Nanomateriais de Carbono.

38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

6° Encontro Anual do INCT de Nanomateriais de Carbono.

46th World Chemistry Congress e 40ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

Apresentação de trabalho em congressos:

Laís C. Lopes, Aldo J. G. Zarbin. Síntese química do grafeno em interfaces líquido-líquido. Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono, 2014, Belo Horizonte – MG.

Laís C. Lopes, Rodrigo Salvatierra, Aldo J. G. Zarbin. Chemical synthesis of graphene. 38ª RASBQ, 2015, Águas de Lindóia – SP.

Laís C. Lopes, Aldo J. G. Zarbin. Síntese química do grafeno em interfaces líquido-líquido. 39ª RASBQ, 2016, Goiânia – GO.

Laís C. Lopes, Aldo J. G. Zarbin. Síntese química de grafeno em interfaces líquido-líquido. Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono, 2016, Curitiba – PR.

Laís C. Lopes, Aldo J. G. Zarbin. Chemical synthesis of graphene at liquid-liquid interface. 46th World Chemistry Congress e 40ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2017, São Paulo - SP.

Participação em eventos, workshops, exposições:

School of Advanced Characterization of Nanomaterials. Agosto, 2014. Xerém – RJ.

I Brazil-Europe NANOREG-SISNANO-ISI Integration Workshop, 2014. Curitiba-PR.

Organização de eventos:

6° Encontro Anual do INCT de Nanomateriais de Carbono. Curitiba-PR.

Artigos científicos:

V.H.R. Souza, S. Husmann, E.G.C. Neiva, F.S. Lisboa, L.C. Lopes, R.V. Salvatierra, A.J.G. Zarbin. Flexible, Transparent and Thin Films of Carbon Nanomaterials as Electrodes for Electrochemical Applications. **Electrochimica Acta**. v. 197, p. 200-209, 2016.

L.C. Lopes, L.C. Silva, B.G. Vaz, A.R.M. de Oliveira, M.M. Oliveira, M.L. Rocco, E.S. Orth, A.J.G. Zarbin. Facile room temperature synthesis of large graphene sheets from simple molecules (Submetido).