

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Estudos teórico-experimentais de óxidos de grafeno
funcionalizados com fósforo, nitrogênio e enxofre**

**Theoretical and experimental studies of graphene oxides
functionalized with phosphorus, nitrogen and sulfur**

Tainara Luiza Guerra Costa

Tese de Doutorado em Química

**Vitória
2023**

Tainara Luiza Guerra Costa

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor em Química

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Síntese e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas

Co-orientador(a): Prof. Dr. Valdemar Lacerda Júnior

**VITÓRIA
2023**

Estudos teórico-experimentais de óxidos de grafeno funcionalizados com fósforo e nitrogênio

Tainara Luiza Guerra Costa

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Química.

Aprovado(a) em 12/04/2023 por:

Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Profa. Dr. Valdemar Lacerda Júnior
Universidade Federal do Espírito Santo
Co-orientador

Profa. Dr. Fernando Néspoli Nassar Pansini
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Álvaro Cunha Neto
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Rodolfo Goetze Fiorot
Universidade Federal Fluminense

Prof. Dra. Naira Maria Balzaretto
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Universidade Federal do Espírito Santo

Vitória, Abril de 2023



Documentos - Defesa de Tese de Tainara Luiza Guerra Costa

Data e Hora de Criação: 12/04/2023 às 12:45:10

Documentos que originaram esse envelope:

- Ata_Defesa_Tese_TainaraLGCosta_120423.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)
- Registro_Julgamento_Defesa_Tese_TainaraLGCosta_120423.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)
- Anexo_C_Defesa_Tese_TainaraLGCosta_120423.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)



Hashs únicas referente à esse envelope de documentos

[SHA256]: d3df8b100619a9701bc3698d4bf25d0e550ed41ecf528a62b71752aab64efdd4

[SHA512]: 486de0071fc009f3f92d458d7e70cbcd2adc32e6a93161f81ebd88f7d190dc78e9108c72c3c9791e37eac7e4c5e81db8eadf692288d39dac84bbf8c9ede3396

Lista de assinaturas solicitadas e associadas à esse envelope



ASSINADO - Álvaro Cunha Neto (alvaro.cunha@ufes.br)

Data/Hora: 12/04/2023 - 13:14:14, IP: 187.36.171.94

[SHA256]: 9ad14bf2b042089e4f69941ed6667e4441b65efd5a17c3e111b9a35d351b2216



ASSINADO - Fernando Néspoli Nassar Pansini (fernando.pansini@ufes.br)

Data/Hora: 12/04/2023 - 14:34:05, IP: 200.137.65.102

[SHA256]: 34032f870d5172f90b96485e6413f4af7cf2fa2e9b24de05538b5d1599e81bb5



ASSINADO - Jair Carlos Checon De Freitas (jair.freitas@ufes.br)

Data/Hora: 12/04/2023 - 12:51:54, IP: 200.137.65.100

[SHA256]: 67b2bf62cde73782d741cf1223fe64ba63e49604059296d127090144218fb148

Jair Carlos Checon de Freitas



ASSINADO - Naira Maria Balzaretti (naira@if.ufrgs.br)

Data/Hora: 12/04/2023 - 13:12:00, IP: 143.54.44.39, Geolocalização: [-30.073653, -51.119340]

[SHA256]: 9a9be3482c78a1ca3867a1d06ee11e90efbb955068fde25903e4b849c9ca4a3a



ASSINADO - Rodolfo Goetze Fiorot (rodolfofiorot@id.uff.br)

Data/Hora: 13/04/2023 - 08:20:46, IP: 186.223.171.42, Geolocalização: [-22.9138, -43.0827]

[SHA256]: be81a3bbd0fc1ebd1443f65e4dc7ee5511c82823cad39f57f79514351f249383



ASSINADO - Valdemar Lacerda Júnior (valdemar.lacerda@ufes.br)

Data/Hora: 12/04/2023 - 13:16:06, IP: 177.174.220.8, Geolocalização: [-15.796349, -47.894135]

[SHA256]: ac7e059ca21fb0a032b6e3cad66ba62cdf94f6d493ac4da7475e675676026c

Histórico de eventos registrados neste envelope

13/04/2023 08:20:46 - Envelope finalizado por rodolfofiorot@id.uff.br, IP 186.223.171.42

13/04/2023 08:20:46 - Assinatura realizada por rodolfofiorot@id.uff.br, IP 186.223.171.42

13/04/2023 08:20:44 - Envelope visualizado por rodolfofiorot@id.uff.br, IP 186.223.171.42

12/04/2023 14:34:05 - Assinatura realizada por fernando.pansini@ufes.br, IP 200.137.65.102

12/04/2023 13:16:06 - Assinatura realizada por valdemar.lacerda@ufes.br, IP 177.174.220.8

12/04/2023 13:14:14 - Assinatura realizada por alvaro.cunha@ufes.br, IP 187.36.171.94

12/04/2023 13:12:00 - Assinatura realizada por naira@if.ufrgs.br, IP 143.54.44.39

12/04/2023 13:11:51 - Envelope visualizado por naira@if.ufrgs.br, IP 143.54.44.39

12/04/2023 12:51:54 - Assinatura realizada por jair.freitas@ufes.br, IP 200.137.65.100

12/04/2023 12:51:49 - Envelope visualizado por jair.freitas@ufes.br, IP 200.137.65.100

12/04/2023 12:51:33 - Envelope registrado na Blockchain por jair.freitas@ufes.br, IP 200.137.65.100

12/04/2023 12:51:31 - Envelope encaminhado para assinaturas por jair.freitas@ufes.br, IP 200.137.65.100

12/04/2023 12:45:12 - Envelope criado por jair.freitas@ufes.br, IP 200.137.65.100

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

G934e Guerra Costa, Tainara Luiza, 1993-
Estudos teórico-experimentais de óxidos de grafeno
funcionalizados com fósforo, nitrogênio e enxofre / Tainara
Luiza Guerra Costa. - 2023.
150 f. : il.

Orientador: Jair Carlos Checon de Freitas.
Coorientador: Valdemar Lacerda Júnior.
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do
Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Estudos teórico-experimentais. 2. Óxido de grafeno. 3.
Funcionalização. 4. Fósforo, nitrogênio e enxofre. I. Checon de
Freitas, Jair Carlos. II. Lacerda Júnior, Valdemar. III.
Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências
Exatas. IV. Título.

CDU: 54

À vovó Luiza

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo caminho percorrido, permitindo minha conclusão nesta jornada. À Maria por ter sido a mãe que preencheu vazios e me deu forças para continuar.

Agradeço ao meu pai, Luiz, pela motivação e fomentar em mim a busca pelo conhecimento.

À minha querida mãe, Alice, por ser meu alicerce e motivação, estando presente sempre em minhas orações e pensamentos.

À minha avó, Maria Luiza, por todo carinho, preocupação, orgulho e orações, que me motivaram a seguir e a nunca desistir.

A João Paulo por todo companheirismo, amor, confiança e paciência, que me sustentaram neste período, acreditando na minha jornada como ninguém o faria.

A todos meus familiares que contribuíram de alguma forma em minha jornada.

Aos queridos amigos, André Felipe, Valéria, Rodolfo e Laiza, pelo apoio emocional em todos os meus momentos.

À Erika Escalfoni, por todo amparo psicológico, emocional e fraternal.

Aos companheiros de laboratório, Heliane, Mariana, Daniel e Mayara, por todos os momentos de aprendizado, paciência, dedicação e companheirismo.

Ao professor Wanderlã Scopel, pela parceria, incríveis aprendizados e paciência, que teve papel fundamental no desenvolvimento computacional desse trabalho.

Ao querido professor Jair, meu orientador, pela parceria de longa data, ao qual tenho orgulho de ter trabalhado e devo total admiração.

Ao meu coorientador, professor Valdemar Lacerda Júnior, pela parceria, ensinamentos e disponibilidade sempre apresentados.

À Universidade Federal do Espírito Santo, ao Centro de Ciência Exatas.

A CAPES, pelo fomento destinados à pesquisa, que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

“Todos nós sabemos, que no mundo inteiro, nunca os trabalhadores conseguiram ganhar nada, sem que houvesse luta, sem que houvesse perseverança, sem que houvesse disposição de brigar pelos seus direitos”

Luiz Inácio Lula da Silva

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Ilustração de folhas de grafeno e possíveis estruturas formadas a partir do grafeno (da esquerda para direita: fulerenos, nanotubos e grafite).....21
- Figura 2:** Conformações químicas presentes nas bordas da folha de grafeno: a) conformação “zigzag” e b) conformação cadeira (“arm-chair”)..... 24
- Figura 3:** Representação das estruturas cristalinas apresentadas pelo grafite, sendo elas hexagonal à esquerda e romboédrica à direita..... 25
- Figura 4:** Esquema representando a síntese de óxido de grafite pelo método de Hummers. Figura adaptada.....32
- Figura 5:** Proposição de mecanismo para a formação de grupos oxigenados nas folhas de OG: a) formação de grupos cetona, b) formação de ácidos carboxílicos, c) formação de grupos carboxílicos e de cetonas e d) hidrólise de grupos epóxidos e substituição nucleofílica para formação de grupos hidroxila.....34
- Figura 6:** Modelo de OG proposto por Lerf et al. evidenciando a existência em maioria de hidroxilas e epóxidos.....35
- Figura 7:** Modelo de ligação de hidrogênio presente no OG.....35
- Figura 8:** Estrutura do OG mostrando a presença das funções oxigenadas: lactois de 5 e 6 membros (azul), epóxidos (vermelho), éster de álcool terciário (rosa), cetonas (verde) e hidroxilas (preto).....36
- Figura 9:** Modelo estrutural de OG contendo fragmentos muito oxidados semelhantes aos ácidos húmicos e fúvicos.....37
- Figura 10:** Análise de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de a) grafeno e b) OG. Em verde claro zonas gráficas, em vermelho zonas oxidadas e em azul, zonas de defeitos e vacâncias.....37
- Figura 11:** Presença de organossulfatos na estrutura do OG após a reação de oxidação; é possível também observar a ocorrência de hidrólise para formação de hidrogenossulfatos.....38
- Figura 12:** Estudo de dinâmica molecular de OG em meio aquoso (realizada através de simulações computacionais) apresentando: a) a formação do hidrônio, e b) a desidratação intramolecular, levando a formação de novas funções oxigenadas nas folhas de OG. Na figura são apresentadas folhas de OG rodeadas de moléculas de água.....39
- Figura 13:** Proposta de reação de cicloadição Diels-Alder entre o esqueleto carbônico do OG e o 1,4 dioxano.....41

Figura 14: Ilustração de algumas rotas de funcionalização nos diferentes sítios oxigenados presentes no OG: reação de acilação (I), reação nucleofílica com abertura de anel (II), reações de esterificação (III), reação de diazotização (IV) e reação de cicloadição (V).....	42
Figura 15: Esquemas de mecanismos reacionais para as reações de esterificação, amidação e aminação do OG.....	43
Figura 16: Funcionalizações não covalentes no OG: Ligações de hidrogênio e interações do tipo π - π stacking.....	45
Figura 17: Modelo de redução de parte das frações oxigenadas do OG para obtenção de OGr.....	46
Figura 18: Estrutura representando a ligação P-O-C em OGP.....	48
Figura 19: Fragmento de óxido de grafeno funcionalizado com fósforo através da formação de ligações do tipo P-C e P-O-C.....	48
Figura 20: Híbrido de óxido de grafeno funcionalizado com fósforo e o mapeamento elementar obtido a partir da análise de EDS.....	49
Figura 21: Curvas de TG para o óxido de grafeno (OG) e o híbrido de óxido de grafeno e fósforo (OGP).....	50
Figura 22: Esquema de redução/funcionalização de OG com NH_3 para a obtenção de GN contendo diferentes tipos de sítios nitrogenados.....	51
Figura 23: Funcionalização de OG utilizando ureia e a formação de derivados aminados.....	52
Figura 24: Grupos sulfonados obtidos por meio da reação de oxidação do grafite em meio ácido.....	52
Figura 25: Reação de incorporação de S na estrutura do OG por meio da abertura do anel epóxido.....	53
Figura 26: Híbrido de OG e S proposto por Tseng et al., através da reação de OG, SOCl_2/DMF e MBT.....	54
Figura 27: Preparação do híbrido dopado com N, P, S segundo a metodologia apresentada por Wang et al.....	55
Figura 28: Exemplo de interação de Zeeman para um núcleo com $I = 1/2$ com a quebra da degenerescência e formação dos estados α e β	57
Figura 29: Orientação aleatória dos núcleos antes da aplicação de; vetor magnetização resultante da interação entre os spin nucleares e o campo e ainda a o movimento de precessão de Larmor de μ na direção do campo aplicado.....	58

Figura 30: Obtenção de espectros de RMN a partir da TF do FID.....	62
Figura 31: Espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido para uma amostra de OG apresentando os principais sinais característicos para o OG.....	64
Figura 32: Espectro de RMN de ^{13}C para o OG apresentando a complexidade estrutural do material e ainda a sobreposição de sinais de diversas funções químicas destacadas acima.....	65
Figura 33: Espectros de RMN de ^{13}C no estado sólido de OGs e a supressão dos sinais relativos às funções oxigenadas (e do aumento do sinal relativo às ligações do tipo C=C aromáticas), devido à funcionalização com a) N, b) S e c) P.....	66
Figura 34: Ciclo de auto consistência para resolver as equações de Kohn-Sham.....	71
Figura 35: Estrutura cristalina de um sólido formada pela associação entre um grupo de base e os pontos da rede.....	73
Figura 36: Células unitárias formadas a partir da rede do cristal.....	74
Figura 37: Representação do método de condições periódicas de contorno adotando-se uma caixa de simulação no centro e suas imagens no entorno. O círculo menor de raio r_{cut} representa o raio de corte para o potencial de interação. O círculo maior indica a lista de vizinhos do átomo denotado por i no centro do círculo.....	75
Figura 38: Aproximação de pseudopotencial para as funções de onda.....	77
Figura 39: Modelo proposto por meio de estudos teóricos de RMN de ^{13}C para a estrutura do OG.....	82
Figura 40: Modelo computacional calculado por dinâmica molecular para o híbrido OGP, representando em: a) a distância face-face entre os planos e b) a distância face-plano.....	82
Figura 41: Sistemas adotados para cálculo de deslocamento químico ^{13}C e ^{31}P , sendo a) G- H_3PO_4 - estruturas que apresentam interação de adsorção entre regiões não oxidadas e ácido fosfórico, b) OG-Epoxi- H_3PO_4 interação de adsorção entre regiões com epóxidos e ácido fosfórico, c) OG-OH- H_3PO_4 - interação de adsorção entre regiões com hidroxilas e ácido fosfórico, d)OG-Epoxi-Epoxi- H_3PO_4 interação de adsorção entre regiões com dois epóxidos e ácido fosfórico, e) OG-OH-OH- H_3PO_4 - interação de adsorção entre regiões com duas hidroxilas e ácido fosfórico e f) OG-Epoxi-OH- H_3PO_4 - interação de adsorção entre regiões com hidroxilas e epóxidos e ácido fosfórico.....	91

Figura 42: Sistemas adotados para cálculo de deslocamento químico ^{13}C e ^{31}P , sendo a) OG-P-O-C- estruturas que apresentam ligações do tipo P-O-C e b) OG-P-C estruturas que apresentam ligações do tipo P-C.....	91
Figura 43: Sistemas adotados para cálculo de deslocamento químico ^{13}C e ^{15}N , com vistas superior e lateral, sendo a) G-Ureia, estruturas que apresentam interação de adsorção entre regiões não oxidadas e ureia, b) G-Epoxi-Ureia, interação de adsorção entre regiões com epóxidos e ureia, c) G-OH-Ureia, interação de adsorção entre regiões com hidroxilas e ureia, e d) Modelo com a presença de ligação do tipo G-C-N.....	92
Figura 44: Reações propostas para a realização dos cálculos de energia de ligação viando a formação de ligações do tipo P-O-C, P-C e C-N.....	94
Figura 45: Algumas distâncias medidas para os modelos adotados nos cálculos de adsorção.....	100
Figura 46: Espectros experimentais de RMN no estado sólido de a) ^{13}C e b) ^{31}P para amostras de OGP obtidas em trabalhos anteriores.....	104
Figura 47: Espectros de RMN no estado sólido deconvoluídos para a) ^{13}C e b) ^{31}P para uma amostra de OGP sintetizada em trabalhos anteriores. Em verde a faixa de região de ocorrência de ligações do tipo P-C (fosfonatos).....	106
Figura 48: Modelo esquemático para a incorporação de fósforo na estrutura GO de diferentes formas e a presença de diversas ligações de hidrogênio.....	110
Figura 49: Curvas de TG em atmosfera oxidante para os óxidos obtidos na metodologia de Hummers.....	112
Figura 50: Curvas de TG em atmosfera oxidante para os óxidos obtidos pelo método de Tour et al.....	113
Figura 51: Difratomogramas de raios-X obtidos para os óxidos funcionalizados utilizando a metodologia de Hummers.....	115

Figura 52: Difractogramas de raios-X obtidos para os óxidos funcionalizados utilizando a metodologia de Tour et al.....	116
Figura 53: Espectros de RMN de ^{13}C no estado sólido para os óxidos de grafeno funcionalizados com N e S/N obtidos pela metodologia de Hummers.....	118
Figura 54: Espectros de RMN de ^{13}C no estado sólido para os óxidos de grafeno funcionalizados com N e S/N obtidos pela metodologia de Tour et al.....	119
Figura 55: Algumas distâncias medidas para os modelos adotados nos cálculos de adsorção e ligação entre G/OG e ureia.....	122
Figura 56: Interação de adsorção entre a folha de grafeno (G) e ureia (G-Ureia). Vistas superior e lateral.....	123
Figura 57: Modelo proposto para a Interação de adsorção entre a função epóxido (OG-Epoxi-ureia) e distâncias entre os núcleos de ^{15}N e a função epóxido.....	125
Figura 58: Interação de adsorção entre a função hidroxila presente no óxido de grafeno e a ureia (OG-OH-Ureia) e distâncias entre os núcleos de ^{15}N e a função -OH.....	126
Figura 59: Modelo do tipo G-C-N resultante da funcionalização com ureia. Vistas superior e lateral.....	128
Figura 60: RMN de ^{13}C para amostras de OGH e OGHSB 1-2, e ainda a deconvolução dos espectros apresentando os picos de sítios aromáticos (rosa), epóxidos (verde), hidroxilas (lilás), C=O associadas a função ácido carboxílico (vermelho escuro), cetonas (azul escuro) e a regiões de ligações do tipo C-N (linha em vermelho). Em preto o espectro original e em vermelho o ajuste obtido por deconvolução.....	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes e fabricantes utilizados nas sínteses de OGs funcionalizados.....	85
Tabela 2: Energias de adsorção calculadas para os sistemas analisados e algumas distâncias de ligação medidas. Para todos os casos <i>d</i> é a menor distância medida entre a molécula de H ₃ PO ₄ e a superfície do grafeno/OG e <i>H bond</i> se refere a distância da ligação de hidrogênio.....	99
Tabela 3: Energias de ligação calculadas para os sistemas analisados e algumas distâncias de ligação medidas.....	102
Tabela 4: Deslocamentos químicos para núcleos de ¹³ C e ³¹ P calculados para os sistemas em que se considerou a adsorção.....	103
Tabela 5: Deslocamentos químicos para núcleos de ¹³ C e ³¹ P calculados para os sistemas em que se considerou as ligações do tipo P-O-C e P-C.....	107
Tabela 6: Composição elementar com teores de S e N para as amostras sintetizadas obtida pela análise de CHNSO com os desvios padrões obtidos para cada medida.....	119
Tabela 7: Valores de energias de adsorção e ligação para os modelos discutidos e ainda alguns comprimentos de ligações medidos.....	121
Tabela 8: Deslocamentos químicos obtidos para o estudo sobre a adsorção para os núcleos de ¹³ C e ¹⁵ N no sistema entre a folha de grafeno e ureia.....	124
Tabela 9: Deslocamentos químicos de ¹³ C e ¹⁵ N obtidos para o modelo OG-Epoxi-ureia.....	125
Tabela 10: Deslocamentos químicos para os núcleos de ¹³ C e ¹⁴ N obtidos para o modelo OG-OH-ureia.....	127
Tabela 11: Deslocamentos químicos obtidos para os núcleos de ¹³ C e ¹⁵ N para o estudo sobre a presença de ligação do tipo N-C.....	128

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

OG - Óxido de grafeno

pH - Potencial hidrogeniônico

OD - *Oxidative debris*

OGr - Óxido de grafeno reduzido

EDS - Espectroscopia por Energia de dispersão de raios-x

OGP - Óxido de grafeno funcionalizado com fósforo ou híbrido de óxido de grafeno e fósforo

DFT - Teoria do funcional da densidade

HF - Hartree-Fock

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

TG – Análise Termogravimétrica

DRX - Difração de raios-X

MAS - *Magic angle spinning*

DEC - Desacoplamento

FID - Decaimento livre de indução

HMB - Hexametilbenzeno

TMS - Tetrametilsilano

T - Tesla

MHz - Mega Hertz

2D - Bidimensional

3D - Tridimensional

nm - Nanômetros

FMO - Frontier molecular orbitals

CVD - chemical vapour deposition

GQD - graphene quantum dots

UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais

WSG - water soluble graphene

OGN - óxido de grafeno funcionalizado com nitrogênio

DMF – dimetilformamida

DPA - diisopropilamina

PA - piperidina

OGS - óxido de grafeno funcionalizado com enxofre

MBT - mercaptobenzotiazol

RF - radiofrequência

PAS - principal axis system

TF - transformada de Fourier

LDA - local density approximation

GGA - generalized gradient approximation

GIPAW - gauge-included projector augmented-wave

PBE - Perdew-Burke-Ernzerhof

LISTA DE SÍMBOLOS

H – Operador Hamiltoniano

ψ – Função de onda

E – Energia

λ – Comprimento de onda da radiação incidente

θ – Ângulo de incidência dos raios-X

δ – Deslocamento químico

σ_{iso} - Constante de blindagem isotrópica

σ – Ligação do tipo sigma

π – elétrons Pi

β – Estados beta

α – Estados alfa

ω_L – Frequência de Larmor

ρ – Densidade eletrônica

I – Número quântico de Spin nuclear

μ – Momento de dipolo magnético

γ - Razão giromagnética

RESUMO

Atualmente a síntese de óxido de grafeno já é amplamente discutida e estudada na literatura, uma vez que esse nanomaterial tem apresentado diversas aplicações. Em meio a essas aplicações a funcionalização do óxido de grafeno (OG) vem despertando elevado interesse nos últimos anos. Dentro desse contexto, este trabalho apresenta um estudo computacional e experimental sobre a funcionalização do óxido de grafeno com fósforo, nitrogênio e enxofre. Os resultados permitiram a análise detalhada sobre a funcionalização do óxido de grafeno, por meio da síntese e caracterização dos óxidos funcionalizados, e ainda a utilização de simulações computacionais, que visaram analisar detalhes estruturais e químicos desses materiais. A principal propriedade avaliada foi a blindagem dos núcleos de ^{13}C , ^{31}P e ^{15}N e seus respectivos deslocamentos químicos em espectros de ressonância magnética nuclear (RMN), bem como as energias de interação. Os modelos computacionais estudados neste trabalho, juntamente com as sínteses e caracterizações realizadas, permitiram a proposição de que para híbridos obtidos a presença de P se dá principalmente por ligações do tipo P-O-C e adsorções, evidenciadas pelas análises de RMN ^{13}C e ^{31}P teóricas e análises de RMN em estado sólido experimentais. Para híbridos funcionalizados com N e S, os estudos experimentais mostraram a presença de concentrações de N e S em torno de 1,7 e 2,7 % respectivamente. Além disso, especialmente para híbridos funcionalizados com N, os estudos computacionais realizados indicaram a presença de possíveis adsorções, além de ligações do tipo C-N, as quais apresentaram valores de deslocamento químico de ^{15}N teóricos compatíveis com os apresentados na literatura. Esses estudos indicaram que as interações entre OG e P/N são energeticamente viáveis e forneceram informações inéditas a respeito dos deslocamentos químicos de ^{31}P , ^{15}N e ^{13}C para esses tipos de materiais. Acredita-se que os modelos aqui estudados e discutidos possam colaborar trabalhos futuros envolvendo óxidos de grafeno funcionalizados, bem como auxiliar na interpretação de espectros de RMN de ^{31}P , ^{15}N e ^{13}C obtidos em materiais com estruturas químicas similares.

Palavras-chave: Óxido de grafeno; funcionalização; RMN no estado sólido; ^{13}C ; ^{31}P , ^{15}N

ABSTRACT

The synthesis of graphene oxide is already widely discussed and studied in the literature since this nanomaterial exhibits several properties that make them useful for applications in different fields. Among these applications, the functionalization of graphene oxide has attracted great interest in recent years. Within this context, this work aims to study the functionalization of graphene oxide with phosphorus, nitrogen and sulfur, using experimental and computational methods. From the experimental point of view, the synthesis and characterization of functionalized oxides were carried out using different routes. Computational simulations were also performed, with the perspective of analyzing structural and chemical details of these materials from the study of properties such as the chemical shielding of the ^{13}C , ^{31}P and ^{15}N nuclei and their respective chemical shifts in nuclear magnetic resonance spectra, besides the interaction energies. The computational models studied in this work, together with the syntheses and characterizations carried out, allowed the proposition that for phosphorus hybrids the presence of P is mainly due to P-O-C type bonds and adsorbed phosphate groups, evidenced by computational and experimental solid-state ^{13}C and ^{31}P NMR results. For nitrogen and sulfur synthesized hybrids, empirical studies showed the presence of N and S concentrations around 1.7 and 2.7 % (m/m), respectively. Furthermore, especially for nitrogen hybrids, the computational studies indicated the occurrence of adsorption in addition to C-N type bonds, which presented theoretical ^{15}N chemical shifts compatible with those presented in the literature. These studies indicated that the interactions between GO and P/N are energetically viable and provided new information regarding the chemical shifts associated with ^{31}P , ^{15}N , and ^{13}C nuclei in these types of materials. It is believed that the models studied and discussed here can contribute to future investigations involving functionalized graphene oxides, besides helping in the interpretation of ^{31}P , ^{15}N , and ^{13}C NMR spectra obtained for materials with similar chemical structure.

Keyword: Graphene oxide; functionalization; solid-state NMR; ^{13}C ; ^{31}P , ^{15}N .

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	20
1.1 Grafite e grafeno.....	20
1.1.1 Propriedades químicas do grafeno.....	22
1.1.2 Algumas características do Grafite.....	24
1.1.3 Metodologias de síntese de grafeno	25
1.1.3.1 Metodologias “bottom-up”	25
1.1.3.2 Metodologias “top-down”	26
1.1.5 Algumas aplicações.....	28
1.1.5.1 Relevância econômica do grafite e projeções para o grafeno.....	29
1.2 Óxido de grafeno.....	29
1.2.1 Síntese de óxido de grafite e de óxido de grafeno	30
1.2.2 Estrutura e propriedades químicas do óxido de grafeno	34
1.3 Modificações químicas no óxido de grafeno.....	40
1.3.1 Funcionalização covalente	40
1.3.2 Funcionalização não-covalente.....	43
1.3.3 Óxido de grafeno reduzido	46
1.3.4 Funcionalização de óxido de grafeno com fósforo	47
1.3.5 Funcionalização de óxido de grafeno com Nitrogênio.....	50
1.3.6 Funcionalização de óxido de grafeno com enxofre	52
1.3.7 Funcionalizações múltiplas de OG	54
1.4 Ressonância Magnética Nuclear.....	56
1.4.1 Fundamentos de RMN	56
1.4.2 O experimento de RMN.....	61
1.4.3 Espectros de RMN ¹³ C de OG e derivados	64
1.5 Estudos Computacionais.....	67
1.5.1 Breve histórico	67
1.5.2 Cálculos de estrutura eletrônica e a Equação de Schrödinger.....	68
1.5.3 Teoria do funcional da densidade (DFT)	69
1.5.4 Cálculos para sistemas periódicos	72
1.5.5 Estudos teóricos sobre OG, híbridos de OG e cálculos de parâmetros espectrais de RMN.....	79
2. OBJETIVOS.....	84
2.1 Objetivos gerais.....	84
2.2 Objetivos específicos.....	84
3. METODOLOGIA.....	85

3.1 Metodologia Experimental.....	85
3.1.1 Reagentes.....	85
3.1.2 Obtenção de híbridos funcionalizados com N e N/S:	85
3.1.3 Obtenção de híbridos funcionalizados com N/P e N/S/P	86
3.2 Caracterização.....	88
3.2.1 Difração de raios-X (DRX).....	88
3.2.2 Termogravimetria (TG)	88
3.2.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C e ^{31}P no estado sólido	88
3.2.4 Análise elementar CHNSO	89
3.3 Metodologia Computacional.....	90
3.3.1 Modelos adotados para cálculos de ^{31}P e ^{15}N	90
3.3.2 Cálculos de energia e distâncias.....	92
3.3.3 Cálculos de blindagem química e deslocamento químico para ^{13}C ..	95
3.3.4 Cálculos de blindagem química e deslocamento químico para ^{31}P ..	95
3.3.5 Cálculos de blindagem química e deslocamento químico para ^{15}N ..	96
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	98
4.1 Resultados computacionais para híbridos de OG funcionalizados com P.....	98
4.1.1 Resultados para as energias de adsorção e ligação.....	98
4.1.2 <i>Resultados para RMN de ^{13}C e ^{31}P</i>	102
4.2 Resultados experimentais para híbridos de OG funcionalizados com N, N/S e N/S/P.....	111
4.2.1 TG	111
4.2.2 DRX.....	113
4.2.3 RMN	117
4.2.4 Análise elementar CHNSO	119
4.3 Resultados computacionais para híbridos de OG funcionalizados com nitrogênio.....	121
4.3.1 Cálculos de energia para híbridos OGN.....	121
4.3.2 Cálculos de RMN de ^{15}N e ^{13}C	123
4.3.2.1 <i>Estudo sobre a presença de ligação C-N</i>	127
5. CONCLUSÃO.....	131
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	133

1.INTRODUÇÃO

1.1 Grafite e grafeno

A palavra grafite se deriva da expressão de origem grega “graphein” e significa o que escreve. O grafite é popularmente conhecido pela humanidade desde os primeiros séculos, mas só teve sua estrutura estudada cientificamente no século XVIII, onde destacou-se que esse material se apresentava como a forma alotrópica do carbono mais comum na natureza. Em seguida, somente no século XIX as características físico-químicas conhecidas atualmente do grafite foram oficialmente divulgadas, tais como o tipo de ligação (sendo essas duplas covalentes alternadas), hibridização sp^2 e simetria trigonal.^{1,2}

Cada átomo de carbono existente na estrutura gráfitica se liga a três átomos de carbono vizinhos, formando uma infinita rede de anéis hexagonais equiláteros e equiângulos (o que remete ao arranjo encontrado em favos de mel, sendo por isso também conhecido como “*honeycomb structure*”), que se organiza através de camadas bidimensionais de espessura atômica, semelhantes a folhas empilhadas.^{3,4} Cada folha bidimensional e de espessura atômica presente na estrutura gráfitica recebe o nome de grafeno.⁵

O grafeno foi isolado e teve alguma de suas propriedades apresentadas a comunidade científica em 2004, por Geim e Novoselov ⁶, o que lhes rendeu um prêmio Nobel em 2010. A partir desse momento as pesquisas científicas a respeito desse material 2D foram intensamente aceleradas mundialmente, tanto em escala atômica, o que agrega o estudo de fenômenos relativísticos e de propriedades eletrônicas; quanto em escala macro, avaliando as especificidades físico-químicas do novo material, que reúnem algumas características destacáveis como elevados valores de área superficial ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$), transmitância ótica (97,7%), e condutividade térmica (5000 W/mK), além de alta flexibilidade e estabilidade química.⁷⁻¹⁰

Além das características citadas acima, o grafeno ainda é a base de construção para outras estruturas já conhecidas cientificamente, como por exemplo nanotubos e fulerenos. Os fulerenos apresentam uma estrutura 3D, como uma esfera, e são a terceira forma alotrópica do carbono mais estável na natureza.

Podem ser formados pela junção das bordas em uma folha de grafeno, onde a curvatura aparece devido a presença de estruturas pentagonais, que fornecem ângulo e estabilidade aos fulerenos.^{5,11}

Os nanotubos, por sua vez, podem ser formados pela curvatura dos planos de grafeno, onde uma extremidade se liga a outra formando uma estrutura cilíndrica.^{5,9} A Figura 1 apresenta os três tipos de estruturas aqui destacadas: fulerenos, nanotubos e o próprio grafite.

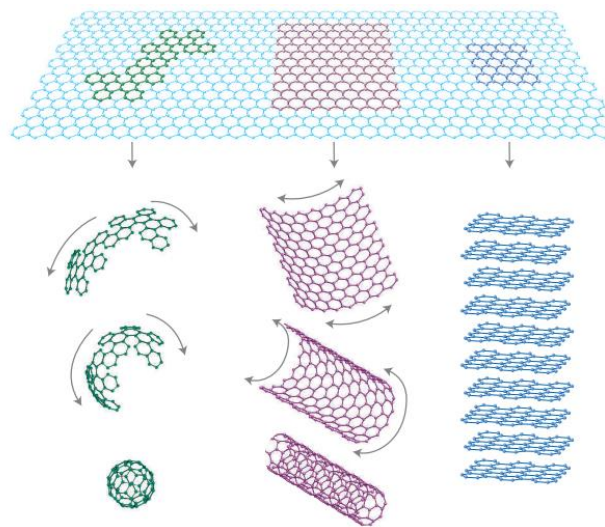


Figura 1: Ilustração de folhas de grafeno e possíveis estruturas formadas a partir do grafeno (da esquerda para direita: fulerenos, nanotubos e grafite). Figura adaptada.⁵

Os materiais derivados do grafeno ou ainda com estruturas semelhantes ao grafeno podem ser denominados materiais grafênicos ou nanomateriais grafênicos.¹² É importante ressaltar que o termo grafeno se destina exclusivamente a monocamada de carbono. A literatura sugere que este termo seja cautelosamente utilizado observando a sua definição e ainda cita algumas outras definições importantes. Algumas delas são:¹²

- Grafeno de poucas camadas: material composto por 2-5 folhas de grafeno;
- Grafeno de muitas camadas: material composto por até 10 folhas de grafeno (ou um número identificável e contável);
- Nanofolhas de grafite, *nanoflakes* de grafite: materiais grafíticos com até 100nm de espessura;

- Materiais grafênicos: materiais 2D ou 3D que se derivam do grafeno e possuem algumas características semelhantes ao grafeno;
- Óxido de grafeno: grafeno quimicamente modificado e esfoliado, com alto grau de oxigenação.
- Óxido de grafite: material sólido obtido a partir da esfoliação do grafite. Pode ser esfoliado e dar origem ao óxido de grafeno.

De maneira geral, termos derivados de grafeno sempre irão se referir a uma única folha de grafeno, enquanto termos derivados de grafite (como óxido de grafite) se referem ao material agregado (*bulk*). Em sínteses, é comum se obter derivados de grafite, como o óxido de grafite. No entanto, muitos trabalhos na literatura utilizam a expressão óxido de grafeno para esse tipo de material ao longo de suas discussões. O termo não é completamente errôneo, uma vez que o material é formado por folhas de óxido de grafeno e muitas vezes o processo envolve outras etapas (como a esfoliação, que será discutida em tópicos posteriores) que dão origem ao óxido de grafeno. No entanto, cabe ressaltar que na maioria dos casos o material em análise é de fato óxido de grafite. Essa nomenclatura é especialmente importante quando o material se encontra em meio líquido (soluções de OG) e menor importante para materiais obtidos após a secagem/liofilização (quando em geral ocorre reagregação).¹² Neste trabalho, tanto para os cálculos realizados quanto para as amostras sintetizadas, será utilizado o termo óxido de grafeno para designar o material estudado, levando em conta as considerações e recomendações citadas acima.

1.1.1 Propriedades químicas do grafeno

O grafeno é constituído quimicamente por átomos de carbono. Possui sistema cristalino bidimensional, onde os átomos de carbono se organizam estruturalmente ligando-se entre si através de ligação covalente σ de curto comprimento (0,142 nm) e forte energia (524 kJ/mol). A valência quaternária dos carbonos hibridizados é suprida com a formação de ligação π alternada. O efeito de deslocalização é intenso e permite uma ótima estabilidade química, além ainda do efeito observado pelas interações de Van der Waals, por meio das quais

os elétrons π de uma folha de grafeno interagem com os planos adjacentes, permitindo tanto a dispersão de carga local induzida como ainda a adesão entre as folhas, o que favorece o empacotamento de camadas.^{1,10,13,14}

Muitas das propriedades apresentadas pelo grafeno são explicadas compreendendo sua estrutura química, e por isso muitas pesquisas trabalham com uma folha única de grafeno ou grafeno de poucas camadas, apesar da difícil manutenção e manuseio de folhas de grafenos isoladas. Por esse motivo o grafeno é aplicado/estudado normalmente sob substratos quimicamente compatíveis e estáveis, capazes de suportar tanto o grafeno quanto interagir de maneira benéfica ou não interferente na finalidade da aplicação.¹⁵ Além disso, a estrutura eletrônica do grafeno é altamente sensível ao ambiente químico no qual é inserida, tendo por isso uma ampla faixa de possíveis aplicações onde metais, semicondutores, cerâmicas, polímeros, catalisadores, biomateriais e até mesmo líquidos têm sido usados como suporte e substrato para grafeno.^{15,16}

Apesar da literatura apresentá-lo como de fácil dispersão, o grafeno apresenta relativamente baixa solubilidade tanto para solventes polares quanto apolares, o que ocorre devido à interação π - π *stacking* (empilhamento) e ainda devido às já citadas interações de Van der Waals.¹⁷ Nas interações do tipo π - π *stacking*, os elétrons π interagem com orbitais do tipo p_z de folhas adjacentes, formando um agregado de elevada coesão e, portanto, difícil desmembramento. Por isso, mesmo com solventes compatíveis a dissolução é prejudicada e justifica, nesse mesmo contexto, muitas pesquisas almejarem solventes capazes de dispersar facilmente e produzirem suspensões estáveis de grafeno, de maneira que as folhas não voltem a se agregar.^{18,19} Algumas soluções experimentais, no entanto, são usualmente realizadas em laboratório, como por exemplo o uso banho ou ponteira ultrassônica, que ajudam a contornar essas dificuldades, pois auxiliam na dispersão dos agregados de folhas de grafeno, podendo ainda promover uma elevada esfoliação da estrutura, o que pode ser benéfico ou não para os fins desejados, dependendo, é claro, da aplicação.¹⁴

Em reações químicas, a presença de elétrons π livres facilita a interação com os orbitais moleculares de fronteira (*frontier molecular orbitals* – FMO) de outras moléculas adjacentes, que podem reagir com o grafeno via reações eletrofílicas. Além disso a geometria planar também é um favorável pré-requisito para que reações como cicloadições ocorram.¹⁴

O grafeno pode apresentar dois tipos de conformações químicas para os anéis aromáticos localizados nas bordas, sendo elas a conformação cadeira (“arm-chair”) e ainda a denominada “zigzag”.^{14,20} A Figura 2 apresenta essas conformações.

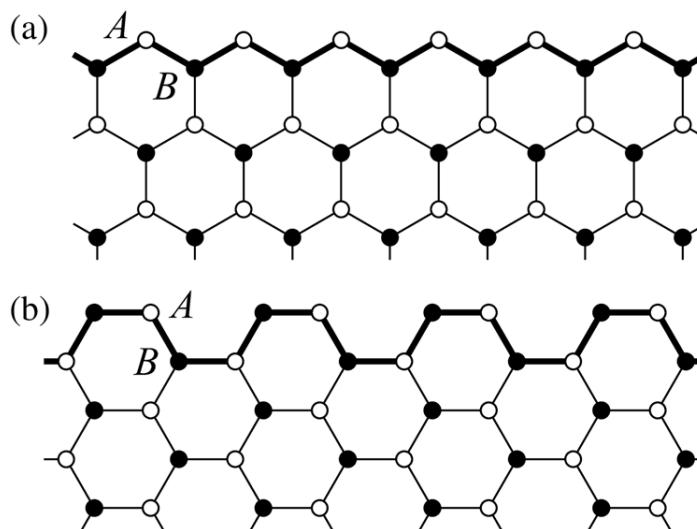


Figura 2: Conformações químicas presentes nas bordas da folha de grafeno: a) conformação “zigzag” e b) conformação cadeira (“arm-chair”). Figura adaptada.²⁰

Tendo em vista as interações químicas, os anéis aromáticos das extremidades das folhas apresentam maior reatividade, sendo mais reativos os anéis em conformações do tipo “zigzag”. Isso explica por exemplo o porquê das extremidades serem mais atingidas pelas reações e possuírem mais defeitos em detrimento à superfície interna do grafeno, e é um importante fator a se considerar no planejamento de reações envolvendo grafeno.^{5,14,20}

1.1.2 Algumas características do Grafite

O grafite é uma das principais fontes de possível obtenção de grafeno, por isso é importante entender um pouco mais sobre esse material. A estrutura cristalina do grafite se encontra naturalmente sob as formas hexagonal e romboédrica. A estrutura hexagonal consiste em uma sequência de planos de grafeno empilhados, alternando-se de forma ABABAB. Estes planos são quimicamente iguais e rotacionados de 60° em relação aos planos vizinhos. Cada par de planos AB é separado por 0,335 nm, e a força coesiva entre eles é consequência das interações de Van der Waals. A estrutura romboédrica por sua vez possui empilhamento dos planos representado por uma sequência ABCABC. A Figura

3 representa esquematicamente as estruturas hexagonal e romboédrica.^{3,14,21}

O grafite constitui a fonte mais abundante e de baixo custo em território nacional para a produção de grafeno e, além disso por sua capacidade de atuar como agente redutor (doador elétrons) e agente oxidante (aceptor de elétrons), o grafite recebe elevada atenção para fins eletrônicos, tanto como material principal quanto como material de partida para produção de grafeno e suas diversas aplicações. A característica de condução elétrica é consequência da presença de elétrons π livres ao longo dos planos de grafeno, resultando também em um potencial de ionização e uma afinidade eletrônica de 4,6 eV.^{3,22}

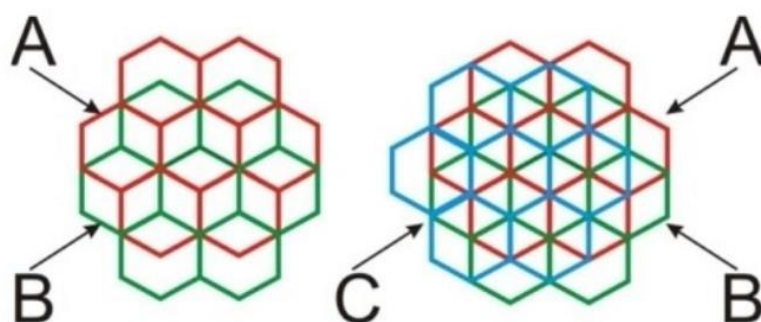


Figura 3: Representação das estruturas cristalinas apresentadas pelo grafite, sendo elas hexagonal à esquerda e romboédrica à direita. Figura adaptada da referência.¹⁴

1.1.3 Metodologias de síntese de grafeno

Após a descoberta do grafeno, o interesse em viabilizar um método de obtenção eficiente e em larga escala se tornou comum na comunidade científica. Algumas metodologias já foram desenvolvidas e são bem descritas na literatura, tais como a microesfoliação mecânica, a esfoliação em fase líquida e ainda o crescimento epitaxial por deposição. Em geral, as sínteses para a obtenção de grafeno podem ser separadas em duas abordagens: “*bottom up*” e “*top-down*”.^{14,15}

1.1.3.1 Metodologias “bottom-up”

Na abordagem “*bottom-up*” são incluídas as sínteses nas quais parte-se de pequenas unidades, tais como moléculas e até mesmo átomos, visando a construção de estruturas maiores, processo que é espontaneamente visto na natureza.¹⁴ O crescimento epitaxial é um exemplo de metodologia “*bottom-up*”,

e consiste em levar à sublimação em temperatura controlada (1300 °C), um substrato de SiC (carbeto de silício). Quando o Si (silício) é eliminado, os átomos de carbono restantes reorganizam-se estruturalmente, formando a estrutura do grafeno propriamente dita, que cresce epitaxialmente sobre substratos normalmente metálicos, como por exemplo cobre e níquel. Apesar da elevada pureza, algumas dificuldades como controle de espessura e padrão de crescimento são observadas.¹³⁻¹⁵

Outro exemplo de igual relevância é a técnica de deposição química na fase vapor (*CVD - chemical vapour deposition*). A deposição química em fase vapor baseia-se em decompor um gás ou vapor rico em carbono (em geral utilizam-se hidrocarbonetos gasosos como metano) sobre uma superfície metálica em altas temperaturas. O processo envolve a formação de carbonos radicalares e reações de nucleação, onde os átomos de carbono se reorganizam na estrutura do grafeno sobre a superfície do metal, que funciona como catalisador e também substrato, podendo-se obter grafeno de 1-10 camadas.^{13-15,23}

1.1.3.2 Metodologias “top-down”

As metodologias do tipo “top-down” são aquelas que partem de materiais de alta ordem estrutural para estruturas em menor escala, tal como o processo de microesfoliação mecânica, também conhecido como “*Scotch tape*”.^{6,14} O método foi descoberto por Geim e Novoselov⁶ e consiste em “descamar” por meio de uma fita adesiva folhas de grafeno de amostras de grafite. O processo de esfoliação com a fita adesiva promove o rompimento das interações de Van der Waals que atuam como força coesiva entre as folhas de grafeno. Em seguida, o material disposto na fita é depositado em algum substrato, normalmente SiO₂, SiC e até mesmo fibras. A facilidade, simplicidade e possível aplicação em larga escala garantem a essa técnica alta relevância.^{6,13,15}

De igual importância, a esfoliação em fase líquida também se classifica como um tipo de metodologia “top-down”. Essa abordagem consiste em desmembrar as folhas de grafeno agregadas, assim como no processo de microesfoliação mecânica, porém nesse processo utiliza-se a assistência de solventes (normalmente orgânicos), como por exemplo álcoois e polímeros de cadeia longa, e até mesmo água com surfactantes.²⁴ Para extrair as monocamadas de

grafeno, a microesfoliação mecânica depende do equilíbrio entre a coesão entre a fita ou o substrato e o grafeno; da mesma forma, o processo de esfoliação em fase líquida deve levar à separação as folhas de grafeno e também garantir a estabilidade das interações em meio líquido, a fim de evitar a reagregação das folhas na solução.^{14,24}

A esfoliação química também compõe o grupo de metodologias “*top-down*” e atua enfraquecendo as forças coesivas de Van der Waals através da inserção de reagentes no espaço interplanar das folhas de grafeno. Todo o processo pode ser realizado em suspensão, ofertando uma interessante rota para produções de grafeno em larga escala.^{13,15} Algumas desvantagens, como por exemplo a instabilidade da suspensão produzida, são observadas. O grande problema encontrado é que na obtenção de grafeno de poucas camadas através do processo de esfoliação em fase líquida, o percentual de folhas isoladas é bem baixo em relação aos agregados de folhas que voltam a se compactar. Além disso, muitos solventes capazes de estabilizar camadas isoladas de grafeno não são totalmente removidos após a lavagem ou limpeza do material, surgindo como um contaminante no produto final.^{13,15,18}

Em adição ao processo de esfoliação em fase líquida se encontra-se o processo de oxidação química.^{13,15} Esta consiste em esfoliar e oxidar, com uso de reagentes oxidantes como o permanganato de potássio (KMnO_4), simultaneamente as folhas de grafeno, produzindo o denominado óxido de grafeno (OG), uma material grafênico.^{25,26} A esfoliação química é um dos mais promissores métodos de síntese de OG para possível redução e produção de grafeno. É vastamente aplicada em trabalhos encontrados na literatura sempre que o OG é utilizado. Devido a sua enorme aplicação e por ser a rota de síntese principal neste trabalho, esta metodologia será mais aprofundada em seções a seguir.

1.1.5 Algumas aplicações

Os materiais grafênicos, bem como o grafeno, possuem aplicação em diversas áreas científicas. Recebem destaque na aplicação em microeletrônica devido às suas propriedades físicas, como elevada condutividade elétrica, sendo aplicado em baterias, capacitores, transistores e nos últimos anos também está sendo aplicado em células solares.^{9,15,27–30} Por suas propriedades ópticas, transparência e condutividade elétrica, possui futuro promissor formando filmes finos, de baixo custo e elevada durabilidade, com aplicações na indústria tecnológica, em telas de dispositivos eletrônicos como televisões e celulares.^{23,31–34} Além disso, vem se mostrando um ótimo precursor para a obtenção dos denominados pontos quânticos de grafeno (“*graphene quantum dots – GQD’s*”), materiais com propriedades ópticas e eletrônicas únicas, que unem as propriedades do grafeno aos efeitos quânticos apresentados pelas estruturas de tamanho reduzido ($< 100\text{nm}$). Essa combinação de fatores proporciona a aplicação dos pontos quânticos de grafeno em diversos campos: células solares, biosensores, células fotoeletroquímicas e sensores fototérmicos, dentre outras funcionalidades ligadas à fotoluminescência.^{14,35,36} O grafeno possui aplicação em sensores de baixo custo, na identificação de gases e ainda aplicação biológica em diversos campos, tanto como sítio ativo para ancoragem de substratos orgânicos, quanto substrato para fármacos, por meio de funcionalizações de grafeno e sua posterior utilização.^{7,37,38} Atua também como adsorvente de diversos corantes tóxicos ao meio ambiente, bem como metais pesados, tendo também aplicação de cunho ambiental.^{17,39} Além disso, em pesquisas recentes vem demonstrado alta eficiência no processo de dessalinização e purificação de água.^{40–42} Estudos atuais revelam sua aplicação até mesmo em cosméticos, como pigmentos para tintas de cabelo, demonstrando a grande versatilidade e utilidade desse material.⁴³

1.1.5.1 Relevância econômica do grafite e projeções para o grafeno

O grafite possui importância econômica acentuada no Brasil. Segundo dados do governo federal,⁴⁴ o Brasil possui a quarta maior reserva de grafita (mineral do qual se extrai o grafite) do mundo, e é o terceiro maior fornecedor desse mineral no mundo. A importância econômica desse mineral em estado bruto se equipara por exemplo ao minério de ferro e ao nióbio.⁴⁴ Pensando-se em obtenção e comercialização de grafeno, as projeções para o potencial econômico disparam, uma vez que em média um quilo de grafeno chega a ser comercializado a \$ 15 mil dólares na atualidade. Esses dados sugerem, segundo análises do governo federal, uma forte potência agregadora na economia, e por isso centros especializados, como o MGGrafeno (localizado na Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG), dedicam-se ao estudo de síntese e caracterização de grafeno, bem como outros grupos de pesquisa espalhados pelo território nacional. Esses dados demonstram a importância econômica expressiva que o grafeno pode fornecer ao Brasil, bem como ao conhecimento científico muitas vezes pioneiro que os pesquisadores brasileiros podem gerar, ressaltando-se mais uma vez a relevância científica desse material.^{44,45}

1.2 Óxido de grafeno

O óxido de grafeno (OG) é um dos derivados de grafeno mais comum em aplicações na literatura. É resultante da esfoliação e oxidação química do grafeno, na qual ocorre a oxidação das ligações duplas nos anéis aromáticos, agregando à estrutura do grafeno uma ampla variedade de funções oxigenadas, que por sua vez promoverão mudanças estruturais e químicas no grafeno, como por exemplo o aumento da solubilidade em água (que será comentada mais à frente).⁴⁶ O OG consiste em uma folha de grafeno isolada e oxidada. O material em sua forma agregada é denominado óxido de grafite.^{12,13}

Assim como o grafeno, o OG apresenta características distintas, e dentro desse contexto cabe aqui pontuar os principais tópicos relativos a esse tema, uma vez que este trabalho tem como tema central esse material. Para tal entendimento, destacam-se alguns tópicos imprescindíveis que serão abordados a seguir,

sendo eles: as metodologias de sínteses propostas, as propriedades químicas e estruturais do óxido de grafeno e suas aplicações.

1.2.1 Síntese de óxido de grafite e de óxido de grafeno

Neste tópico daremos ênfase às principais rotas químicas de obtenção de OG historicamente descritas na literatura. A primeira rota química de síntese de óxido de grafite foi proposta em 1859, por B. C. Brodie⁴⁷, que em seus experimentos submete o grafite à reação violenta com ácido nítrico concentrado e clorato de potássio, a 60 °C e tendo duração de alguns dias (em média de 3-4 dias). Brodie denomina de “ácido grafítico” o produto dessa reação, devido à semelhança visual com o material de partida, o grafite. Tal substância é conhecida hoje como o próprio óxido de grafite. Em suas análises ele ressalta a existência de grandes quantidades de oxigênio, carbono e hidrogênio e tenta ainda estimar as proporções desses elementos, chegando a resultados aproximados de estequiometria e proporções quantitativas (proporção C/O: 2,2; com fórmula estrutural $C_{11}H_4O_5$). Brodie promove também sucessivas reações oxidativas, aplicando a mesma rota de síntese antes descrita diversas vezes, estimando o limite de quatro reações consecutivas para obtenção de um produto quimicamente semelhante ao “ácido grafítico” ideal.⁴⁷

Posteriormente, em 1898 Staudenmaier⁴⁸ aprimora as pesquisas de B. C. Brodie⁴⁷ e adiciona à reação ácido sulfúrico concentrado. Esta reação é então reproduzida por Hofmann & Frenzel⁴⁹, alterando o procedimento experimental ao adicionar-se o clorato de potássio lentamente, e cuidadosamente, uma vez que esta reação é altamente exotérmica. Nessas condições, os autores conseguiram obter óxido de grafite com um nível de oxidação (proporção C/O) superior a 2,5, e qualitativamente muito similar ao óxido de grafite obtido por B. C. Brodie.^{47,50}

Em 1957, Hummers & Offeman²⁵ sugerem um novo método de síntese, propondo uma reação mais simples, rápida e segura, onde o grafite reage exclusivamente com ácido sulfúrico concentrado, permanganato de potássio e nitrato de sódio em um procedimento que se concluíria em menos de 2 h.²⁵ Por sua facilidade e rapidez, essa metodologia é uma das mais utilizadas nos dias atuais. O grau de oxidação (proporção C/O) para essa reação pode chegar a

2,25 em média, um dos melhores resultados descritos na literatura para sínteses do tipo. Uma das adversidades dessa reação é que concentrações residuais de enxofre e nitrogênio são comuns, apresentando-se na forma de sulfatos e nitratos covalentemente ligados à estrutura do OG.^{14,25,51}

As modificações na metodologia de Hummers & Offeman²⁵ também são bastante estudadas e aplicadas, buscando maiores quantidades de funções oxigenadas e também maior aplicabilidade em larga escala. Uma dessas modificações é a metodologia proposta por Tour et al.⁵² em 2010, na qual se propõe uma síntese que exclui o uso do nitrato de sódio, eliminando a produção de NO₂, gás tóxico liberado durante a reação. Assim como na metodologia de Hummers a oxidação também ocorre em meio ácido, porém utilizando-se uma combinação de ácido sulfúrico e fosfórico na razão molar 9:1. O tempo reacional por sua vez é bem maior, ocorrendo em 12 h, com temperatura controlada, de aproximadamente 50 °C.⁵² A metodologia proposta por Tour et al.⁵², dentre as rotas químicas listadas acima, é a que fornece óxidos com melhor grau de oxidação, onde a razão C/O chega a atingir 0,74.^{50,52}

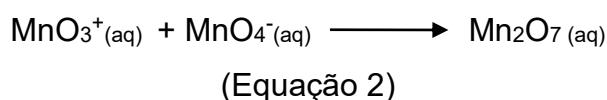
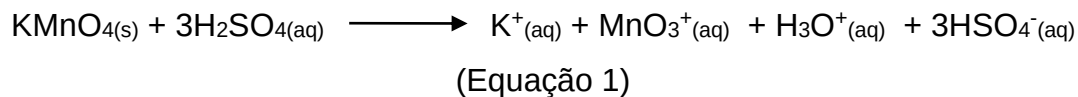
Para as reações acima discutidas, é possível também estabelecer uma correlação entre a presença ou ausência da espécie oxidante, permanganato de potássio (KMnO₄) ou clorato de potássio (KClO₃), e segundo a literatura as reações com maiores proporções de oxigênio são aquelas que utilizaram KMnO₄, tal como nas metodologias de Hummers e Tour.^{25,52,53}

1.2.1.1 Oxidação química do grafite

1.2.1.1.1 Formação do agente oxidante

Apesar do intenso estudo a respeito das rotas de obtenção de OG e sua estrutura química, o estudo dos mecanismos de reação recebem menos atenção. A reação de oxidação do precursor grafítico ocorre em meio ácido e o agente oxidante utilizado usualmente é o KMnO₄. Este reage com o ácido sulfúrico existente no meio produzindo o íon manganato, altamente instável, que reage por sua vez com o próprio permanganato de potássio presente no meio para formar o heptóxido de dimanganês (ou óxido de dimanganês), responsável pela oxidação de duplas ligações alifáticas insaturadas e duplas ligações

aromáticas.^{53,54} A reação de formação do agente oxidante heptóxido de dimangânês é descrita pelas reações a seguir:



Além da existência de Mn_2O_7 , outros derivados de manganês também podem coexistir no meio reacional, tais como os cátions $\text{MnO}_3^+(\text{aq})$ e ânions $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$, bem como derivados de ácido sulfúrico, como mono e dihidrogenossulfatos.^{14,55} O ácido sulfúrico, além contribuir na síntese do agente oxidante, também assume importante papel na etapa anterior à oxidação, cobrindo toda a superfície do precursor grafítico e intercalando-se entre os planos, esfoliando as folhas agregadas. Esta etapa auxilia no processo cinético, permitindo que o agente oxidante acesse áreas impedidas estericamente com mais facilidade.^{46,55,56} A Figura 4 ilustra o processo químico envolvido.

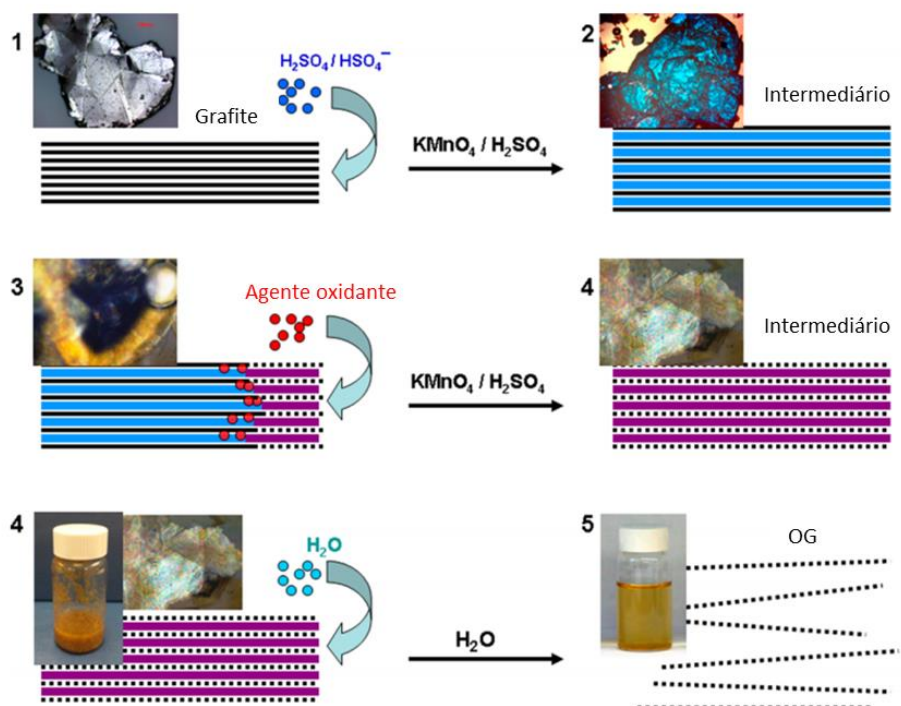


Figura 4: Esquema representando a síntese de óxido de grafite pelo método de Hummers. Figura adaptada.⁵⁵

Destaca-se que, como o meio reacional final ainda é ácido, o produto final é normalmente lavado com etanol e/ou água até neutralidade do pH do meio, como mostrado na figura 4.^{50,52,57}

1.2.1.1.2 Mecanismos de oxidação química

Quanto aos mecanismos de oxidação de duplas aromáticas, algumas proposições são descritas na literatura. Em relação ao mecanismo de oxidação do agente oxidante Mn_2O_7 , este parece oxidar de maneira violenta, tendo como sítio principal as bordas das folhas de grafeno, zonas mais acessíveis.^{55,58} Park et al.⁵⁸ sugerem uma interessante abordagem mecanística a respeito da formação de alguns grupos oxigenados nas folhas de OG. Segundo eles, existe a previsão de uma segunda etapa de oxidação, implícita nas reações que utilizam KMnO_4 , em que, após a clivagem e severa oxidação desordenada das ligações duplas pelo agente oxidante Mn_2O_7 , é possível observar ainda a formação de demais grupos oxigenados, auxiliados pela presença de MnO_4^- , como indicado esquematicamente na Figura 5 (a-d).^{50,53,55,58}

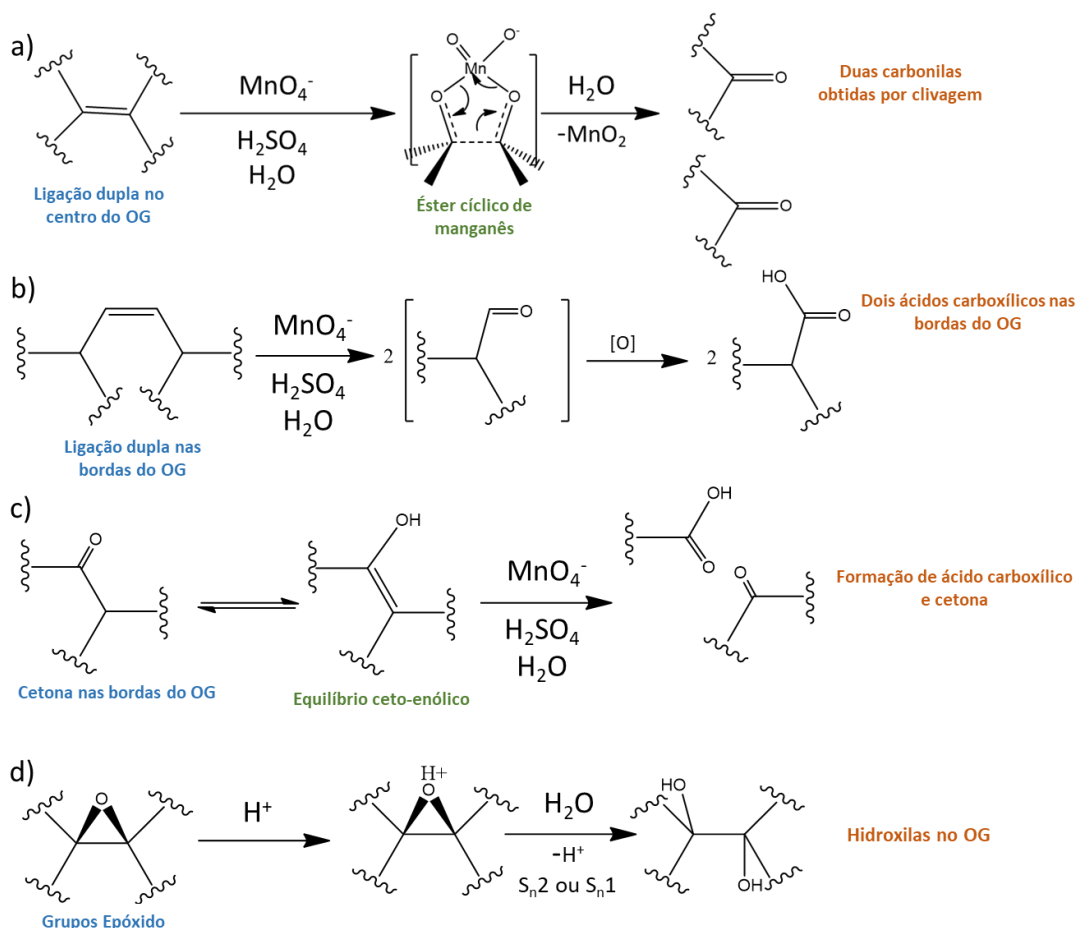


Figura 5: Proposição de mecanismo para a formação de grupos oxigenados nas folhas de OG: a) formação de grupos cetona, b) formação de ácidos carboxílicos, c) formação de grupos carboxílicos e de cetonas e d) hidrólise de grupos epóxidos e substituição nucleofílica para formação de grupos hidroxila. Figura adaptada.⁵⁸

1.2.2 Estrutura e propriedades químicas do óxido de grafeno

1.2.2.1 Modelos de estrutura química do óxido de grafeno

A estrutura do OG não possui um modelo definitivo e ainda é tema de estudo atualmente. Entretanto, alguns modelos assumiram destaque na literatura. O modelo proposto por Lerf et al.⁵⁹ é um dos mais aceitos e propõe a existência de grupos epóxidos e hidroxilas dispersos no interior e nas bordas dos planos basais, além de grupos carboxilas nas periferias. Esses grupos são, de fato, os grupos que aparecem em maior quantidade nas folhas de OG, segundo caracterizações experimentais.^{54,60}

Lerf et al.⁵⁹ descrevem também a ocorrência de ligações de hidrogênio entre epóxidos e hidroxilas entre planos, colaborando com o agrupamento entre as folhas de óxido de grafeno.^{54,59,61} As Figuras 6 e 7 ilustram esses modelos.

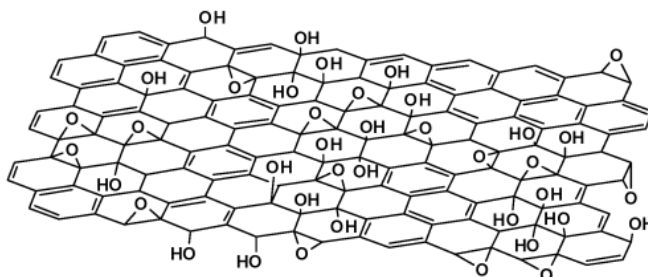


Figura 6: Modelo de OG proposto por Lerf et al.⁵⁹ evidenciando a existência em maioria de hidroxilas e epóxidos. Figura adaptada.⁵⁴

Além da existência de ligações de hidrogênio entre as funções oxigenadas, epóxidos e hidroxilas, existem também fortes ligações de hidrogênio entre estas funções e as moléculas de água intercaladas entre os planos, como apresentado na Figura 7.

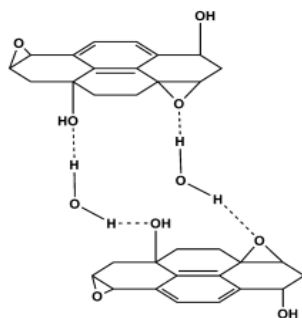


Figura 7: Modelo de ligação de hidrogênio presente no OG. Figura adaptada.⁵⁹

Referências mais recentes acrescentam ainda a existência de ácidos carboxílicos, cetonas, lactóis de 5 e 6 membros e ésteres de álcool terciário, como mostrado na Figura 8, bem como outras funções oxigenadas também descritas na literatura. Esse modelo representa de forma mais fidedigna a estrutura do OG quanto à diversidade de funções oxigenadas identificadas experimentalmente e ainda à heterogeneidade do material.^{59,61}

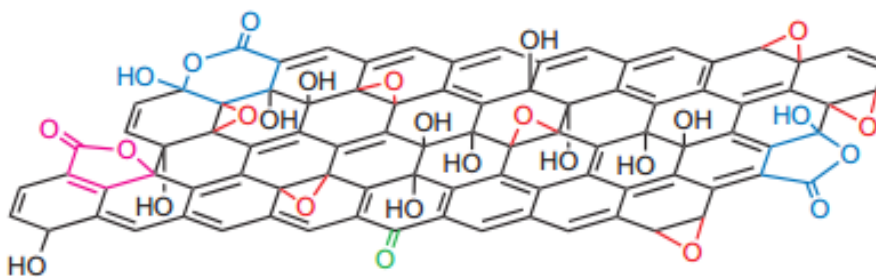


Figura 8: Estrutura do OG mostrando a presença das funções oxigenadas: lactóis de 5 e 6 membros (azul), epóxidos (vermelho), éster de álcool terciário (rosa), cetonas (verde) e hidroxilas (preto). Figura adaptada.⁵⁹

Rourke et al.⁶² sugerem ainda a existência de oxidações heterogêneas das folhas de grafeno, formando fragmentos isolados muito oxidados, os denominados “*oxidative debris*” (OD). Estes são obtidos a partir de rupturas nas folhas de grafeno, proporcionadas pelo forte ataque do agente oxidante, KMnO_4 . Esses fragmentos apresentam mais funções oxigenadas, possuindo portanto maior solubilidade em água em relação às folhas maiores de OG, e uma vez aderidos ao OG podem atuar de maneira semelhante aos surfactantes, aumentando sua solubilidade como um todo.⁶² Complementando o trabalho de Rourke et al.⁶², Dimiev et al.⁶³ e Wang et al.⁶⁴ apontam que a estrutura dos OD são similares aos ácidos húmicos e fúlvicos, geralmente formados na degradação de biomoléculas (e diferem entre si em fatores como massa molecular, grupos funcionais e solubilidade). A Figura 9 traz uma ilustração do modelo proposto.

Rodriguez-Pastor et al.⁶⁵ demonstram ainda que 1/3 da composição do OG é de folhas de grafeno oxidadas contendo principalmente os grupos hidroxilas e epóxidos no interior dos planos basais, tal como no modelo de Lerf et al.⁵⁹ Apontam ainda para a presença de carboxilas e lactóis nas extremidades das folhas de OG, estimando uma proporção de 2/3 de OD presentes no OG, envoltos por moléculas de água, aderidos às folhas de grafeno, tal como pode ser visto na Figura 9.⁶⁵

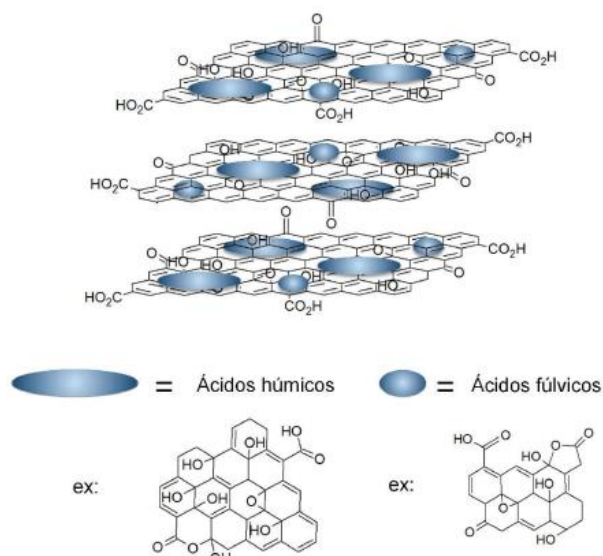


Figura 9: Modelo estrutural de OG contendo fragmentos muito oxidados semelhantes aos ácidos húmicos e fúlvicos. (Figura elaborada por Vieira et al.⁶⁶ com base na descrição proposta por Rourke et al.⁶²).

Outros estudos mostram ainda a presença de além de zonas grafíticas (regiões não oxidadas), zonas de vacâncias ou buracos, que são proporcionadas pela saída de grupos $\text{CO}_{(g)}$ e $\text{CO}_{2(g)}$, promovida pelas severas oxidações em sítios centrais nas folhas de grafeno, como apresentado nas zonas azuis na Figura 10, Mecanismo desse tipo são os principais responsáveis pela introdução de defeitos na estrutura grafítica remanescente.⁶⁷

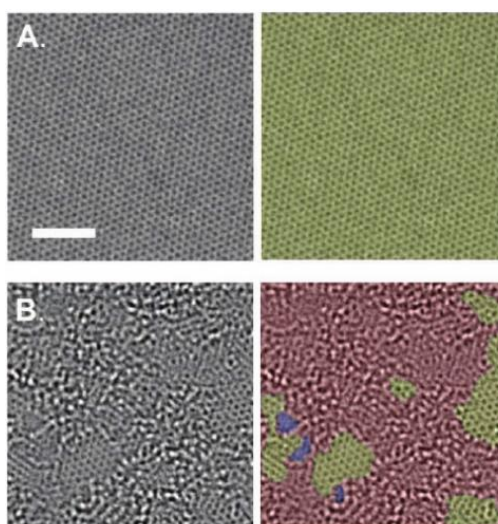


Figura 10: Análise de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de a) grafeno e b) OG. Em verde claro zonas grafíticas, em vermelho zonas oxidadas e em azul, zonas de defeitos e vacâncias. Figura adaptada.⁶⁷

Como já citado anteriormente, a presença de derivados de sulfatos é comum em metodologias que utilizam H_2SO_4 . Esses grupos se apresentam na forma de organossulfatos e podem ser removidos por lavagem, uma vez que sofrem hidrólise. No entanto, mesmo após sucessivas lavagens, a presença de derivados de enxofre na estrutura do OG pode ainda ser observada. A Figura 11 apresenta um modelo de hidrólise após sucessivas lavagens, bem como a presença de organossulfatos no OG após a reação de Hummers.^{14,25,68}

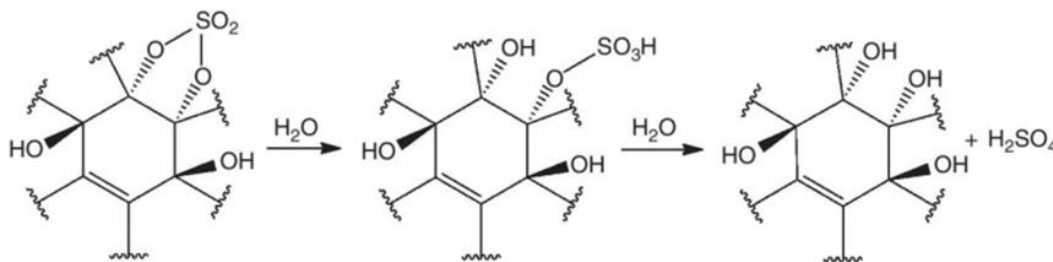


Figura 11: Presença de organossulfatos na estrutura do OG após a reação de oxidação; é possível também observar a ocorrência de hidrólise para formação de hidrogenossulfatos. Figura adaptada.⁶⁹

1.2.2.2 Propriedades químicas do óxido de grafeno

Dentre as propriedades químicas do OG, destacam-se sua solubilidade em solventes polares orgânicos e inorgânicos, e ainda sua ativação quanto a reações de funcionalização. A solubilidade se deve em maioria à ocorrência de ligações de hidrogênio, já anteriormente descritas, e interações de Van der Waals, e pode ser melhorada com o aumento do pH. Em pHs inferiores a 4 a solubilidade em água é prejudicada, isso devido aos efeitos de repulsão apresentados pela protonação de grupos carboxílicos e de fenóis.⁶⁸

A reatividade frente a reações químicas de substituição e adição é vista como produto da inserção de carbonos sp^3 , em geral eletrofílicos, não se excluindo no entanto reações de adição (como cicloadições, reações de Diels-Alder) em dienos (carbonos sp^2).⁶⁸ Como agora os carbonos são mais reativos (devido à ativação de funções oxigenadas retiradoras de elétrons, tornando-os majoritariamente eletrofílicos), esses se tornam mais suscetíveis à inserção de outros elementos,^{46,70} esse assunto será melhor discutido em seções a seguir.

Quanto à fórmula mínima estrutural, o OG apresenta-se sob a forma de $C_xH_yO_z$, sendo as proporções dos elementos C, H e O dependentes da metodologia de síntese e condições reacionais.^{50,53,68} As proporções de C/O podem variar de 0,8-2,5, como já visto em tópicos anteriores. O material é estável em temperatura ambiente e forma suspensões (a depender do solvente) também bastante estáveis. Possui baixa toxicidade, sendo de fácil manuseio.^{14,60}

Em solução aquosa, as funções oxigenadas presentes no OG podem interagir com as moléculas de água. Por meio dessas interações, hidrônios podem ser formados, e consequentemente existe uma leve acidificação do meio.⁷¹ Essa reação pode ser vista na Figura 12a. É possível prever ainda a desidratação intramolecular de funções como as hidroxilas, levando à formação de novas funções oxigenadas, tal como pode ser visto na Figura 12b.

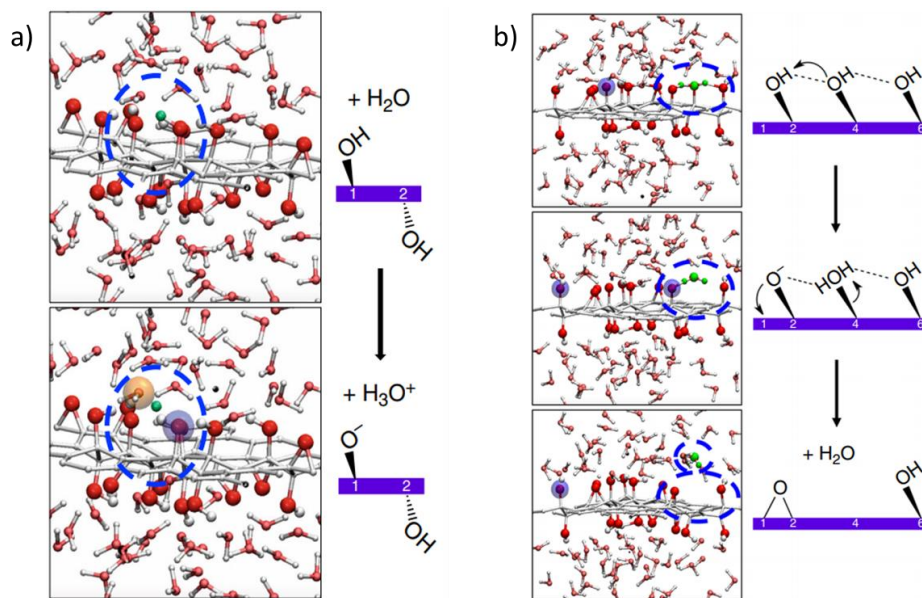


Figura 12: Estudo de dinâmica molecular de OG em meio aquoso (realizada através de simulações computacionais) apresentando: a) a formação do hidrônio, e b) a desidratação intramolecular, levando a formação de novas funções oxigenadas nas folhas de OG. Na figura são apresentadas folhas de OG rodeadas de moléculas de água. Figura adaptada.⁷¹

1.3 Modificações químicas no óxido de grafeno

A inserção de funções oxigenadas na estrutura do grafeno promove a possibilidade de diversas modificações químicas por meio de reações orgânicas com os grupos funcionais presentes, originando novos materiais, com novas propriedades físico-químicas.^{54,60} Dessa maneira, uma grande quantidade de novos materiais oriundos da funcionalização química do OG vêm sendo descobertos e aplicados nos últimos anos, incluindo híbridos contendo metais como manganês, prata e ferro⁷²⁻⁷⁴, que são aplicados na produção de nanocompósitos ou híbridos contendo funções nitrogenadas, sulfuradas e fosforiladas⁷⁵⁻⁷⁸, aplicados na área de microeletrônica, biossensores e compostos medicinais.^{7,38}

A funcionalização por sua vez depende da aplicação do híbrido obtido e pode ocorrer tanto nos grupos de borda, aproveitando-se da reatividade das funções carboxílicas, quanto nos grupos centrais, tais como as hidroxilas e os epóxidos.^{60,79} Além disso, a presença de domínios aromáticos, contendo carbonos sp^2 , permite que diferentes tipos de interações possam ocorrer, tais como as interações covalentes e não covalentes, ou até mesmo uma mistura das duas, aumentando a diversidade dos materiais obtidos.

1.3.1 Funcionalização covalente

A funcionalização covalente ocorre por meio da formação de ligações covalentes entre os grupos oxigenados ou o próprio esqueleto carbônico dispostos na estrutura do OG e os ligantes. Essa interação pode ocorrer através de três mecanismos:⁷⁰

- “*Click chemistry*”: a formação da ligação covalente ocorre por meio da rápida ligação de unidades orgânicas e o OG. Esse mecanismo tende a ocorrer com facilidade, rapidez e alta eficiência mesmo em condições brandas, devido à cinética reacional, uma vez que o tamanho das estruturas orgânicas envolvidas é normalmente pequeno.
- “*Linker reaction*”: nesta metodologia utilizam-se moléculas funcionais de pequeno porte que atuem como ponte entre a estrutura do OG e outros materiais de interesse. O termo “*linker reaction*” aplica-se a casos em que inexiste

afinidade química entre o OG e a substância utilizada ou a reação entre esses dois reagentes é dificultada. Tem aplicação por exemplo na funcionalização ou ancoragem de biomoléculas como enzimas e anticorpos. Estas ao interagirem diretamente com a estrutura do OG podem perder suas propriedades bioquímicas, por isso nessa metodologia utilizam-se estruturas intermediárias para a funcionalização do OG para posterior interação com essas macroestruturas.

- “*Direct chemical attachment*” (ligação química direta): esta metodologia representa a grande maioria das funcionalizações envolvendo o OG e ocorre por meio da formação direta de ligação covalente entre o OG e outras moléculas, podendo ou não envolver a presença de catalisador; tais reações são tradicionalmente utilizadas para funcionalizações de OG com N, P, S, dentre outros elementos.

Em especial subdividem-se em três os principais sítios ativos de ocorrência de ligação: interação com o esqueleto carbônico, interação com as hidroxilas e interação com grupos carboxílicos. Nos sítios grafiticos ou dotados especialmente de duplas ligações e ligações aromáticas, as reações mais comuns são as cicloadições, como o exemplo apresentado na Figura 13.⁶⁸

Nos grupos carboxílicos, já bastante reativos, são comuns reações de amidação ou esterificação. Nas hidroxilas, reações de eterificação e esterificação são as mais observadas, sendo essas usualmente realizadas como etapa intermediária para uma nova funcionalização com outros tipos de estruturas.^{68,70}

Nos grupos epóxidos, é possível ocorrer ruptura do anel e em seguida reações nucleofílicas com compostos aminados, por exemplo.^{70,80} A Figura 14 reúne algumas reações de funcionalização covalente descritas na literatura.

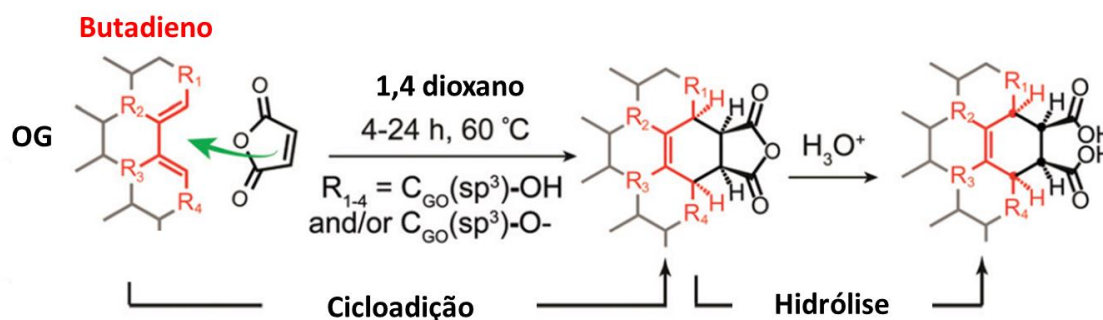


Figura 13: Proposta de reação de cicloadição Diels-Alder entre o esqueleto carbônico do OG e o 1,4 dioxano. Figura adaptada.⁶⁸

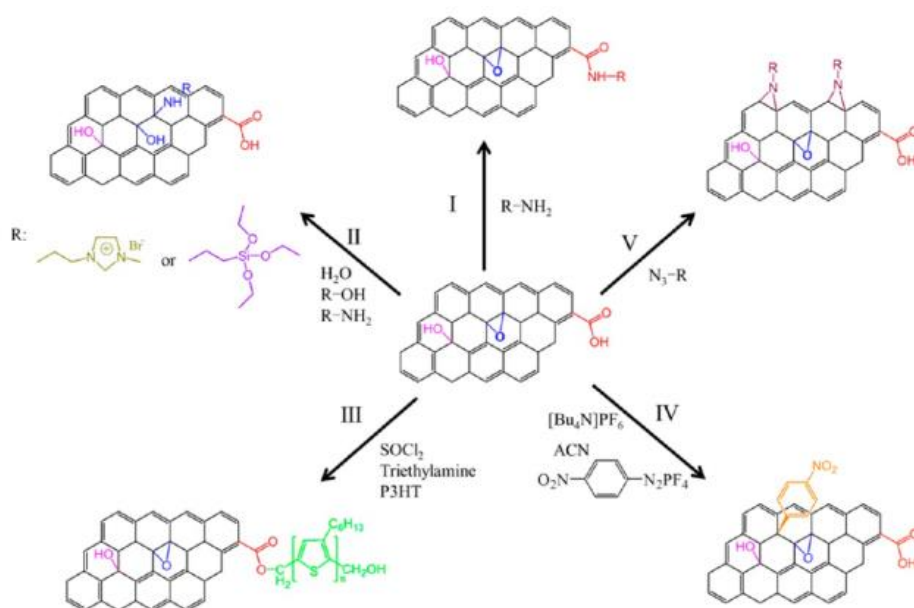


Figura 14: Ilustração de algumas rotas de funcionalização nos diferentes sítios oxigenados presentes no OG: reação de nitrogenação (I), substituição nucleofílica com abertura de anel (II), reações de esterificação (III), reação de diazotização (IV) e reação de cicloadição (V). Figura adaptada.⁸⁰

Os mecanismos reacionais dessas reações são diversos. A Figura 15 apresenta três possíveis mecanismos de reações para as funcionalizações do tipo amidação, aminação e a esterificação. Em todas essas reações o que prevalece é o ataque nucleofílico em átomos eletrofílicos, seguido da eliminação do grupo de saída e/ou desprotonação das funções oxigenadas.⁸¹

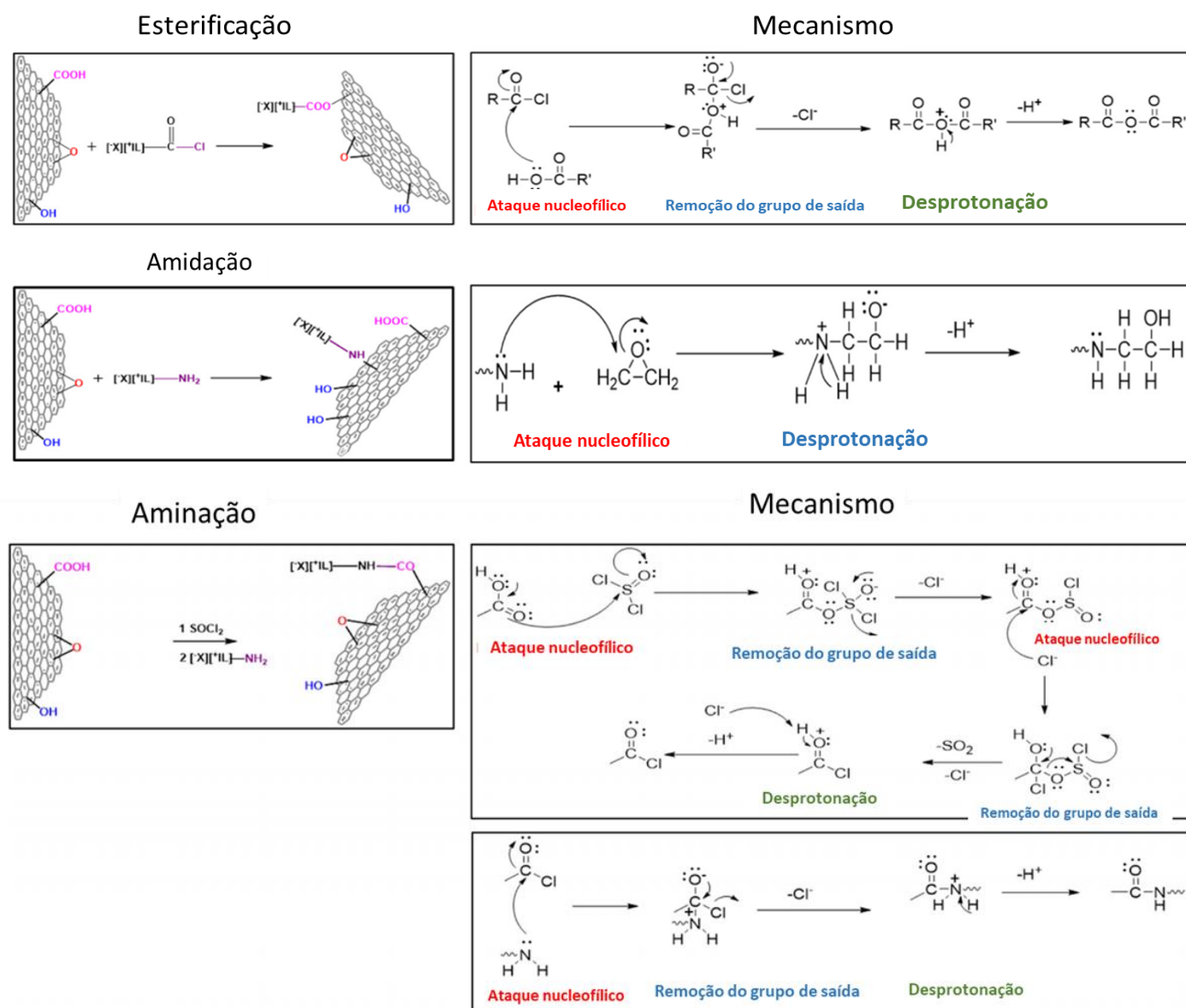


Figura 15: Esquemas de mecanismos reacionais para as reações de esterificação, amidação e aminação do OG. Figura adaptada da referência 80.⁸¹

1.3.2 Funcionalização não-covalente

A funcionalização não-covalente ocorre por meio de interações eletrostáticas, do tipo π -stacking (empilhamento π), forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e efeitos hidrofóbicos e hidrofílicos. É um meio de funcionalização bastante interessante pois tende a conservar as características do OG, tais como a conjugação sp^2 entre sítios aromáticos e os efeitos de deslocalização eletrônica que estabilizam algumas funções oxigenadas próximas a esses domínios aromáticos.^{80,82} Dessa maneira, propriedades físico-químicas do OG

(condutividade elétrica e térmica, por exemplo) podem ser mantidas e ainda melhoradas, como a estabilidade química e ainda a dispersabilidade do material.⁸³ A funcionalização não-covalente, ilustrada na Figura 16, ocorre principalmente através dos mecanismos a seguir:

- **π - π stacking**: interação que ocorre entre os domínios contendo carbonos sp^2 do OG e grupos contendo também estruturas aromáticas; ocorre quando os elétrons π intra e intermoleculares interagem com a rede de maneira a superar efeitos de repulsão eletrostática, e é governado por forças de dispersão (interações mais fracas), sendo mais efetiva em moléculas com geometria adequada e que permita a máxima interação entre substrato e molécula.^{82,84,85}

- **Interações hidrofóbicas (e hidrofílicas)**: estas interações ocorrem por intermédio de moléculas com domínios hidrofóbicos e/ou hidrofílicos, assim como os surfactantes, onde as regiões hidrofóbicas podem interagir com domínios apolares presentes no OG, enquanto as regiões hidrofílicas com solventes polares e as funções oxigenadas.⁸² Esse conhecimento permitiu novos estudos sobre a solubilidade de OG, uma vez que tornou possível a dispersão de OG em diversos solventes polares e até mesmo polímeros.⁸⁶

- **Interações de Van der Waals e ligações de hidrogênio**: são funcionalizações que dependem exclusivamente do tipo de interação e de estruturas que se agregam ao OG. As ligações de hidrogênio irão acontecer entre hidrogênios das funções oxigenadas presentes no OG e demais estruturas que possuam elementos com eletronegatividade elevada (tal como estruturas contendo átomos de F, N, O e Cl), dependendo fortemente do pH do meio; as forças de van der Waals atuam de maneira mais fraca, entre estruturas com diferenças de densidade eletrônica superficial, tais como as descritas tradicionalmente entre compostos químicos.⁸²

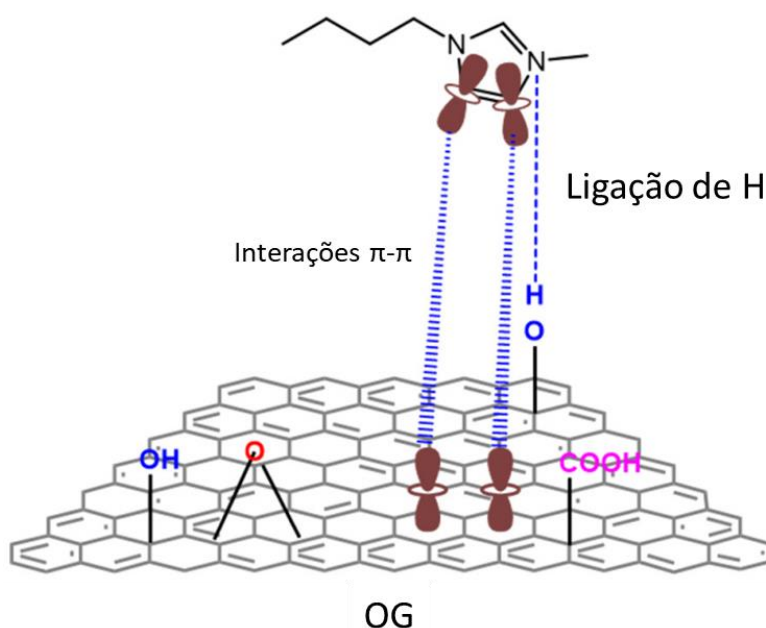


Figura 16: Funcionalizações não covalentes no OG: Ligações de hidrogênio e interações do tipo π - π stacking. Figura adaptada.⁸¹

É possível funcionalizar OG também através de outras rotas que sejam vigoradas por interações eletrostáticas, como por meio da interação iônica, rota que ocorre normalmente em solventes polares e com substâncias ionizáveis. Aqui, a atração iônica entre cátions e ânions é responsável pela interação entre o OG e a estrutura a ser aderida.^{70,83} A funcionalização com compostos inorgânicos é também bastante estudada e por seu método de síntese pode ser classificada como uma forma de funcionalização não covalente. O material inorgânico é nucleado e cultivado *in situ* na estrutura do grafeno e seus derivados, ou pode ainda ser enxertado por fixação física ou covalente na folha de grafeno ou OG, processo semelhante a uma adsorção.⁸⁰ As aplicações desses novos materiais são diversas e o principal intuito é unir as propriedades físico-químicas apresentadas por esses elementos inorgânicos e o grafeno/OG.

1.3.3 Óxido de grafeno reduzido

O óxido de grafeno reduzido (OGr) é um material proveniente da redução química ou física do OG, que consiste em remover as frações oxigenadas presentes no OG.^{87,88} Esse procedimento permite recuperar parte da estrutura do grafeno propriamente dita, uma vez que se removem frações oxigenadas e regiões de carbonos sp^3 , tal como apresenta o esquema ilustrativo mostrado na Figura 17.⁸⁹

A redução do OG para formação de OGr é amplamente aplicada na área de materiais. Em geral o intuito é resgatar as características físico-químicas do grafeno, tais como a condutividade elétrica e térmica.^{90,91} Para a redução por meios químicos são utilizados reagentes redutores tais como a hidrazina, etilenodiamina, ureia, borohidretos e hidretos de alumínio, já conhecidos em reações orgânicas de redução tradicionais.^{90,92} A redução física pode ser realizada utilizando-se plasma de hidrogênio⁹³, laser⁹⁴, irradiação com raios gama⁹⁵ e por tratamento térmico em diferentes temperaturas⁹⁶. Cabe ressaltar que, mesmo após a redução, ainda é possível em muitos casos, encontrar frações oxigenadas e zonas de defeitos (como apresenta a Figura 17), ausentes na estrutura do grafeno tradicional. Todos esses métodos aqui apresentados levam a óxidos reduzidos com diferentes graus de redução e de defeitos e, por consequência, diferentes propriedades físicas e químicas e aplicações; além disso, a combinação de métodos de redução também poderá influenciar nas características dos OGrs produzidos.^{88,89,91}



Figura 17: Modelo de redução de parte das frações oxigenadas do OG para obtenção de OGr. Figura adaptada.⁹¹

1.3.4 Funcionalização de óxido de grafeno com fósforo

A funcionalização de OG com fósforo (OGP) é um dos temas centrais deste trabalho e por isso este tópico será dedicado exclusivamente a esse tema. Em geral a funcionalização de OG com fósforo ocorre via funcionalização covalente, por meio de reações do tipo “*click chemistry*” e ainda ligação química direta.^{70,97,98} As reações acontecem em meio aquoso e utilizam desde ácidos fosforilados a polímeros. Muitas vezes a funcionalização de OG com fósforo é acompanhada da redução do OG para a obtenção de OGr funcionalizado, como em alguns exemplos a seguir.^{97,99,100}

A principal aplicação de OGrs funcionalizados com fósforo (OGP) descrita na literatura é sem dúvida na área de eletrônica, como na criação de nanocompósitos utilizados principalmente para obtenção de capacitores e baterias.^{99,101,102} Muitos estudos mostram que a junção de OGrs e compostos fosforilados une algumas propriedades de interesse desses materiais: o OG possui boas propriedades elétricas (como sua condutividade), enquanto o fósforo, segundo a literatura, contribui grandemente no processo de armazenagem de íons, como por exemplo o sódio, em baterias do tipo íon-Na.^{24,98,99,101–104} Os compósitos formados, que podem receber a nomenclatura de híbridos, apresentam melhoria significativa na condutividade elétrica e armazenagem de carga, apresentando características de pseudo-capacitores.¹⁰¹ Existem outras aplicações que vão além da área de eletrônica e afins, como por exemplo a inserção de fósforo em OG (e grafeno) para a produção de espumas com capacidade de retardar chamas, e na formação de fibras menos inflamáveis, tal como descrito por Li e colaboradores,¹⁰⁵ Liu e colaboradores,¹⁰⁶ e Surajit Some e colaboradores.¹⁰⁷ No estudo de aplicações químicas diretas, Ghafuri & Talebi⁷⁸ realizam um estudo aprofundado sobre condições reacionais para a produção de grafeno quimicamente modificado, inserindo grupos fosforilados na estrutura do OG, a fim de produzir grafeno solúvel em água (*water soluble graphene* – WSG). Esse trabalho observou a aplicabilidade desse material em processos adsorptivos, na remoção do corante rodamina-B (Rd-B) e ainda como potencial catalisador em reações orgânicas, como na produção do heterociclo benzimidazol e suas derivações, com rendimentos reacionais acima de 85%.⁷⁸

A união de híbridos do tipo OGP com outros materiais também é totalmente viável, como no estudo desenvolvido por Yan et al.¹⁰⁸ no qual OGr funcionalizado com fósforo reage com a anilina para formar um nanocompósito aplicado na detecção de gases como amônia.¹⁰⁸ Sheng et al.⁹⁷ utilizam outro polímero, o acrilato de fósforo, para funcionalizar covalentemente o OG (via “*click reaction*”), a fim de produzir um híbrido que atue melhorando a performance anticorrosiva de resinas epóxi à base de água. Segundo os autores, pequenas quantidades de OGP (0,5 % m/m) são capazes de melhorar grandemente a resistência à corrosão nas superfícies estudadas e o material obtido se mostrou completamente compatível com o substrato metálico em estudo.⁹⁷

Em geral, em materiais carbonosos, como em carvões ativados por exemplo, a inserção de fósforo ocorre tipicamente por meio de ligações do tipo C-O-P, como na Figura 18. Essas ligações podem ainda ocorrer de maneira múltipla como também apresentado na Figura 18.^{109,110}

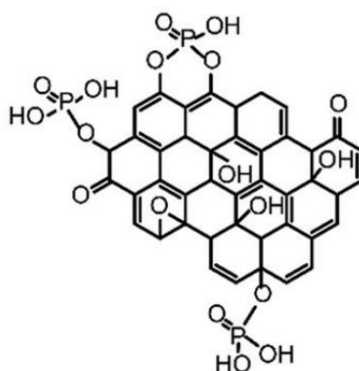


Figura 18: Estrutura representando a ligação P-O-C em OGP. Figura adaptada.¹¹¹

Nota-se ainda em muitos casos a presença de ligações do tipo C-P, como apresentado na Figura 19.^{107,109,112}

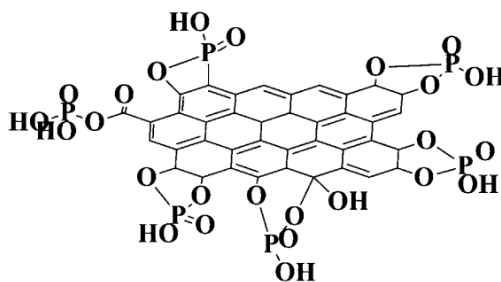


Figura 19: Fragmento de óxido de grafeno funcionalizado com fósforo através da formação de ligações do tipo P-C e P-O-C. Figura adaptada.¹⁰⁷

Em compostos como o OG, ligações do tipo P-O-C são bastante esperadas, devido à presença de sítios oxigenados, que permitem a formação desse tipo de ligação. O fósforo é normalmente encontrado distribuído de maneira homogênea e em baixas concentrações (normalmente inferiores a 5% m/m) ao longo das folhas de grafeno. A Figura 20 traz um exemplo de híbrido obtido a partir da funcionalização covalente de OG com fósforo e o mapeamento elemental obtido a partir da análise de EDS (espectroscopia de energia dispersiva) como.¹⁰⁰

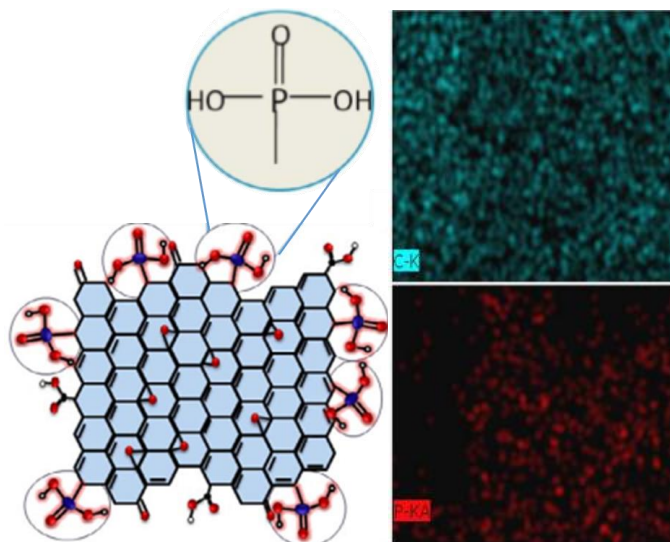


Figura 20: Híbrido de óxido de grafeno funcionalizado com fósforo e o mapeamento elemental obtido a partir da análise de EDS. Figura adaptada.¹⁰⁰

A presença de grupos fosfatos ou demais estruturas contendo fósforo aderidas às folhas de OG propiciam uma maior estabilidade térmica.^{105,107} Esse efeito é provocado pela proteção causada pelos grupos contendo fósforo nos sítios oxigenados e cria ainda uma série de rugas e poros superficiais que dificultam a decomposição térmica dessas estruturas. A estabilidade térmica pode ser evidenciada através de curvas de termogravimetria como a mostrada na Figura 21, em que a degradação do esqueleto carbônico e a perda de funções oxigenadas acontecem em temperaturas superiores quando comparadas ao OG.¹⁰⁷

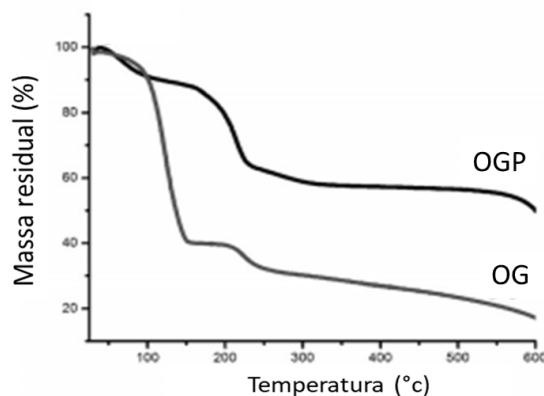


Figura 21: Curvas de TG para o óxido de grafeno (OG) e o híbrido de óxido de grafeno e fósforo (OGP). Figura adaptada.¹⁰⁷

1.3.5 Funcionalização de óxido de grafeno com Nitrogênio

A funcionalização de OG com nitrogênio (OGN) é uma das mais tradicionais e pioneiras reações para a formação de OGs funcionalizados. Isso ocorreu porque, em geral, muitas das rotas de síntese que visavam a redução de OG para a produção de OGr utilizavam e ainda utilizam compostos aminados em sua metodologia. Além da redução das funções oxigenadas, o que se observa após essas reações é a presença de concentrações de N entre 5-12 % (m/m).^{92,113–118} Assim como a funcionalização com P, as funções nitrogenadas são inseridas na estrutura do OG em sua maioria por meio de reações que visam funcionalizações covalentes.^{113,119} A dopagem, aquela onde o N é inserido na estrutura grafênica do OG/grafeno, também recebe destaque.^{115,116,118,120} A Figura 22 apresenta um tipo de funcionalização com N onde utiliza-se NH_3 como agente redutor e dopante, sugerindo a formação de diferentes sítios nitrogenados na estrutura do OGr.¹¹⁶

Compostos como glicina, azida de sódio, etilenodiamina e amônia em meio líquido também foram utilizadas em muitas sínteses que visam funcionalizações.^{119,121–124} Além disso, destaca-se aqui a utilização de reações em meio sólido, onde comumente OG e compostos aminados, como a ureia, reagem na ausência de solventes.¹²⁵

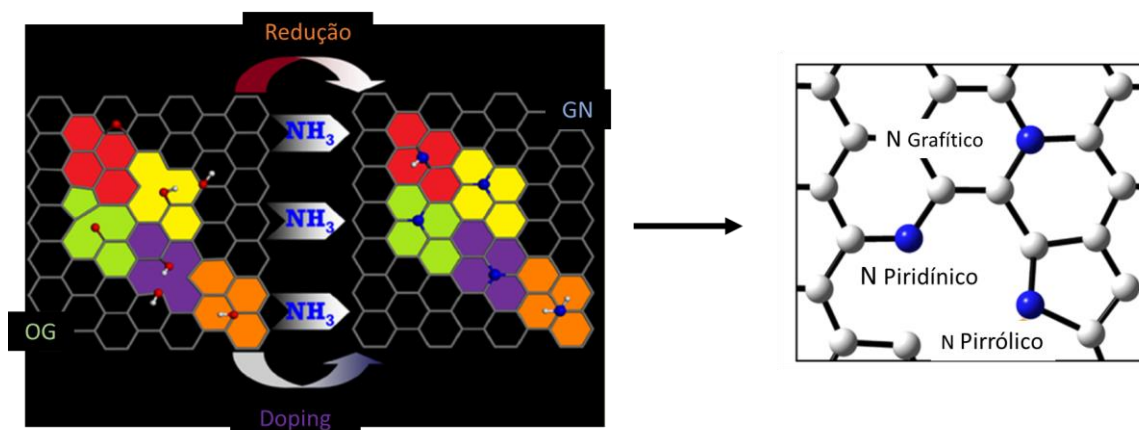


Figura 22: Esquema de redução/funcionalização de OG com NH_3 para a obtenção de GN contendo diferentes tipos de sítios nitrogenados. Figura adaptada.¹¹⁶

Algumas rotas de obtenção de OGN destacam-se por sua rapidez e praticidade, tal como apresentado por Sun et al.¹²⁰, que realizaram a dopagem de óxido de grafeno em uma síntese envolvendo apenas a inserção de amônia na solução de OG, à temperatura de 5 °C em banho ultrassônico, mostrando ainda, ser possível a variação da quantidade de N incorporado por meio da variação da temperatura reacional.¹²⁰ Além desta, Chung et al.¹²⁶ mostraram ser possível a inserção de grupos nitrogenados à estrutura do OG a partir da reação do mesmo com n-butilamina (NBA) em solução de etanol, sendo a mistura sonicada por 90 minutos e posteriormente filtrada para a produção de filmes que foram aplicados como membranas de destilação.¹²⁶

Em adição, as sínteses descritas como “*one-pot*”, como a realizada por Caliman et al.¹²⁴ também foram desenvolvidas para a inserção de N na estrutura do OG. Nessas rotas, as diversas etapas reacionais envolvidas acontecem num mesmo recipiente reacional, tal como a tradução literal, “*um pote*”. No trabalho citado, os autores utilizam uma solução de OG dispersa em DMF (dimetilformamida) e ainda as aminas p-fenilenediamina (PPD), dibenzilamina (DBA), diisopropilamina (DPA) e piperidina (PA), sendo a mistura sonicada por 20 minutos e posteriormente levada ao tratamento térmico utilizando micro-ondas.¹²⁴ As aplicações para híbridos de OGN são diversas: baterias e capacitores,^{127,128} catálise,^{129,130} adsorventes para a remoção de poluentes,^{113,131} retardante de chamas,^{132,133} síntese dos denominados *quantum dots*,¹²³ barreiras anticorrosivas,⁷⁵ sistemas do tipo *drug delivery*,¹³⁴ membranas biológicas antifúngicas,¹²¹ dentre outros.

A inserção de nitrogênio na estrutura do OG varia como visto conforme a metodologia de síntese, o tipo de composto nitrogenado usado e as condições experimentais adotadas. Diferentemente dos compostos de OGP, onde a grande parte das ligações se dá por intermédio das funções oxigenadas presentes na estrutura do OG, aqui observam-se desde ligações diretas (do tipo C-N, C_{aromático}-N), quanto com funções nitrogenadas formando funções aminadas, como apresentado na Figura 23.

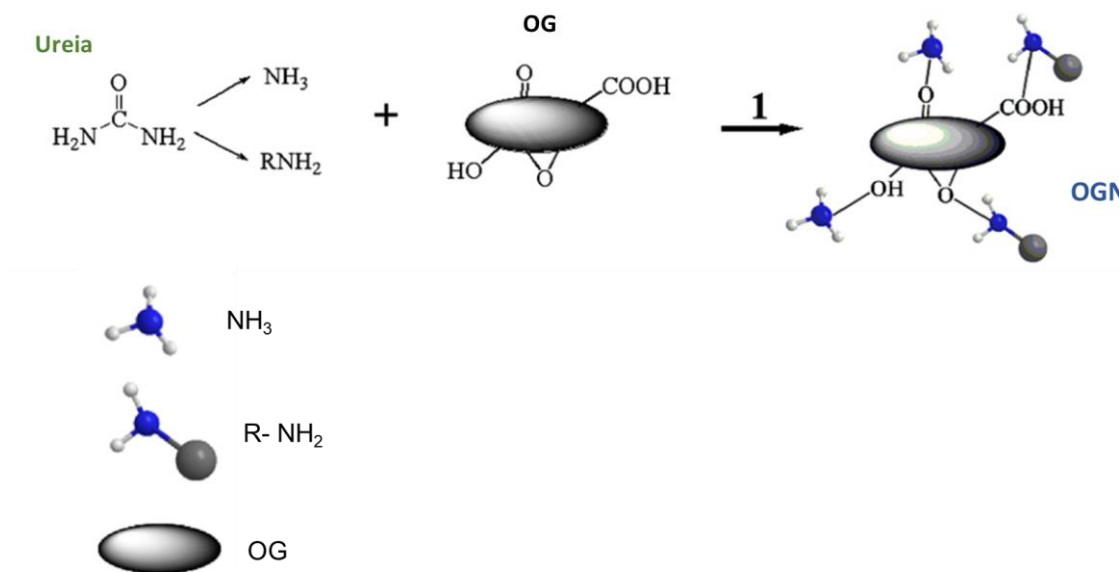


Figura 23: Funcionalização de OG utilizando ureia e a formação de derivados aminados. Figura adaptada.¹²⁵

1.3.6 Funcionalização de óxido de grafeno com enxofre

A presença de enxofre no OG já é evidenciada quando se utilizam as sínteses mais tradicionais de oxidação de grafite, como nos métodos de Tour et al.⁵² e Hummers & Offeman²⁵. Isso porque em ambas se utilizam grandes quantidade de ácido sulfúrico concentrado, que reage e se liga às folhas de OG por meio de grupos sulfônicos, tal como apresentado na Figura 24.^{54,60,77}

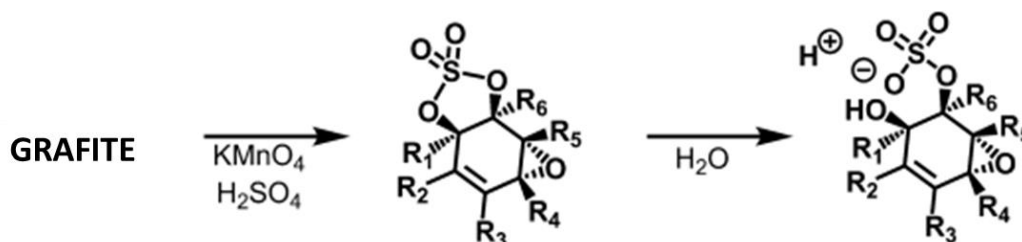


Figura 24: Grupos sulfonados obtidos por meio da reação de oxidação do grafite em meio ácido. Figura adaptada.⁶⁰

No entanto, para finalidades diversas, muitas rotas de síntese foram desenvolvidas a fim de aumentar a quantidade de enxofre no OG (para a obtenção de OG funcionalizado com enxofre – OGS) ou ainda promover a redução química do OG, utilizando-se para isso, por exemplo, tiosulfato de sódio,^{135,136} hidrogenossulfato de sódio,¹³⁷ SO₂,^{138,139} ou ainda tioacetato de potássio.⁷⁷

Para as aplicações em microeletrônica, Rourke et al.⁷⁷ utilizaram o tioacetato de potássio em condições reacionais brandas (50 °C, 5h) para introduzir na estrutura do OG grupos tiol ligados covalentemente, analisando especificamente a abertura seletiva dos anéis epóxidos presentes na estrutura do OG tal como demonstrado na Figura 25. Nesse trabalho é analisada também a ancoragem de partículas de ouro no híbrido formado, indicando a possibilidade de ancoragem de outras nanopartículas metálicas, que podem facilitar reações de catálise e ainda reações eletroquímicas, tal como descrevem os autores.⁷⁷

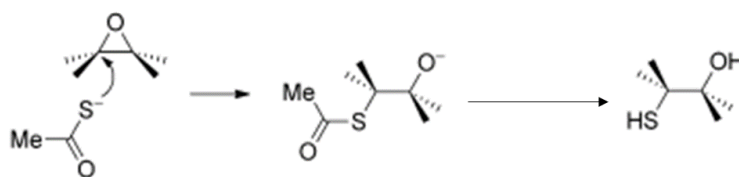


Figura 25: Reação de incorporação de S na estrutura do OG por meio da abertura do anel epóxido. Figura adaptada.⁷⁷

Ayyaru, & Ahn¹⁴⁰ por sua vez aplicaram uma síntese bastante simples para inserir S na estrutura do OG, a partir da reação de OG e ácido sulfônico em solução metanólica, agitando-se a mistura em sonificador por 1h, a fim de se produzir membranas de ultrafiltração que apresentaram melhor hidrofiliabilidade, propriedades anti-incrustantes e melhor permeabilidade quando comparadas às membranas feitas puramente de OG.¹⁴⁰ Tseng et al.¹⁴¹ também propuseram uma maneira fácil de introduzir grupos tiol a estrutura do OG para a produção de adsorventes removedores de Hg²⁺, altamente tóxico. Para isso, os autores reagiram o OG com SOCl₂/DMF (25:25 mL, v/v) em temperatura controlada de 70 °C por 24 h, adicionando-se posteriormente 2-mercaptobenzotiazol (MBT), para produção do adsorvente, tal como descrito na Figura 26.¹⁴¹

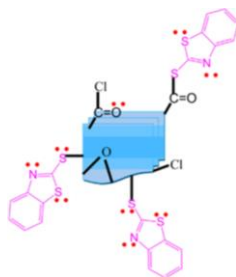


Figura 26: Híbrido de OG e S proposto por Tseng et al., através da reação de OG, SOCl_2/DMF e MBT. Figura adaptada.¹⁴¹

1.3.7 Funcionalizações múltiplas de OG

Além das sínteses aqui dispostas a respeito da produção de híbridos de OG com P, N e S, muitos trabalhos também se dedicam ao estudo de funcionalizações múltiplas, tal como a inserção de N/P, N/S (dopagem dupla) e ainda N/P/S (dopagem tripla – “*tri-doped GO*”) no OG ou ainda OGr. A dopagem ou funcionalização múltipla varia conforme a aplicação e diversas sínteses já foram propostas na literatura.^{142–149}

Zhou et al.¹³³ obtiveram um híbrido supressor de fumaça e com capacidade de retardar chamas utilizando para isso a funcionalização de grafeno com P e N. Quanto a esta última funcionalização, inserção de P e N no OG, alguns autores já analisaram a incorporação desses átomos em outros materiais carbonosos, tal como Li et al.¹⁵⁰, na qual os resultados apresentados demonstraram alta eficiência do material produzido quando aplicado como eletrodo, apresentando elevada capacitância e podendo ser utilizado como anodo em baterias do tipo íon-Na, tal como descrevem os autores. A melhoria no desempenho ocorre pela inserção do heteroátomo na estrutura carbonosa, e neste caso especificamente, N e P trabalham sinergicamente no que diz respeito à condutividade elétrica do material, no que se denomina co-dopagem.¹⁵⁰

Outros trabalhos, como o de Siahkalroudi et al.¹⁴⁸ avaliaram a inserção de S ou P em OGr já funcionalizado com N. O estudo mostrou que a inserção de um segundo heteroátomo é capaz de melhorar a atividade catalítica do material obtido quando aplicado em reações de redução de oxigênio, em células combustíveis. O estudo mostrou também que para esse caso em específico, a inserção de S no OGr funcionalizado com N apresenta melhor resultado do que a inserção de P. Isso se deve, segundo o estudo, ao aumento da área superficial

do material final obtido ($229 \text{ m}^2/\text{g}$ para o híbrido com S e $100 \text{ m}^2/\text{g}$ para o híbrido com P) e ainda às concentrações finais de N apresentadas pelos materiais finais obtidos.¹⁴⁸

Wang et al.¹⁴⁷ utilizaram o inseticida acefato ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{PS}$) para funcionalizar o OG sob tratamento térmico (em diferentes temperaturas) em atmosfera de argônio em uma única etapa. Como resultado, obtiveram um catalisador livre de metais para a reação de redução de oxigênio em células combustíveis. O híbrido “tri-dopado” apresentou baixas concentrações dos heteroátomos inseridos (1,83 at.% de N, 0,42 at.% de P e 0,46 at.% de S), porém com eficiente capacidade catalítica. Os autores discutiram ainda que a inserção desses três heteroátomos na estrutura do OG não somente quebra a eletroneutralidade dos carbonos do tipo sp^2 como também existe um efeito sinérgico entre N, P e S, melhorando seu papel como agente redutor em reações de redução de oxigênio.¹⁴⁷ A Figura 27 apresenta esquematicamente a reação envolvida e o material dopado obtido.

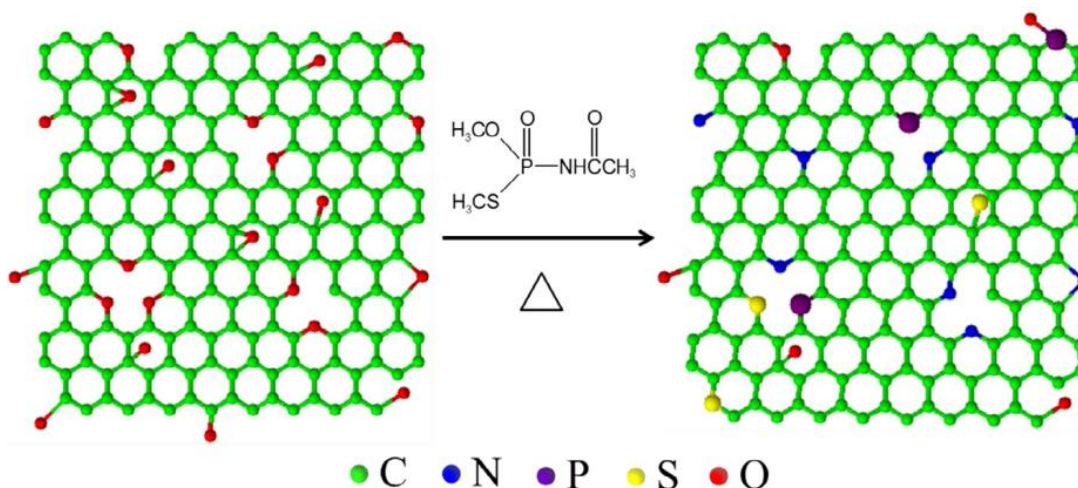


Figura 27: Preparação do híbrido dopado com N, P, S segundo a metodologia apresentada por Wang et al.¹⁴⁷ Figura adaptada.¹⁴⁷

Liu et al.¹⁵¹ obtiveram OG dopado com N, P e S, utilizando dihidrogenofosfato de amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) e L-cisteína via síntese hidrotérmica. O material apresentou excelente capacitância e possui grande potencial para a aplicação como supercapacitor. Segundo o estudo, a presença de N, S e P garantem uma vasta distribuição de tamanho de poros no material, o que propicia grande capacidade de armazenagem de carga.¹⁵¹

Como visto, a inserção de N, P e S em OG apresenta dois resultados amplamente estudados e discutidos na literatura: o desenvolvimento de poros de diferentes tamanhos na estrutura carbonosa, o que é importante para diversas aplicações como as apresentadas anteriormente (destacando-se as eletroquímicas) e ainda a inclusão de sítios nitrogenados, sulfônicos ou fosforilados, com suas aplicações diversas.^{142–149}

1.4 Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) consiste em uma técnica que permite a análise, caracterização e elucidação estrutural de pequenas moléculas, sistemas moleculares e diferentes tipos de materiais, permeando os campos da física, química, biologia e ciência dos materiais, dentre outros. Por se tratar de uma técnica espectroscópica, a RMN envolve a interação da matéria com a radiação, e nesse caso em específico, da matéria com a radiação não-ionizante na faixa eletromagnética de radiofrequência (RF), da ordem $\sim 10^8$ Hz. Devido à complexidade e ao grande volume de informações relativas a esse tema, só serão apresentadas aqui visões semiclássicas dos fundamentos do fenômeno de RMN. No entanto, uma cobertura mais aprofundada, com abordagem quântica de RMN pode ser encontrada nas referências citadas nas discussões a seguir.^{3,152–154} O entendimento do fenômeno e ainda das características do tensor/constante de blindagem são cruciais para o desenvolvimento e as discussões apresentadas neste trabalho e por isso terão algum destaque frente aos demais temas que podem estar relacionados ao estudo de RMN.

1.4.1 Fundamentos de RMN

O fenômeno de RMN pode ser observado a partir da interação entre um sistema dotado de momento de dipolo magnético ($\vec{\mu}$) e de um campo magnético externo $\vec{B}_0$. Esse fenômeno somente é observado para núcleos que possuem número quântico de spin nuclear (I) diferente de zero. O momento angular total, (I), uma propriedade intrínseca, é determinada pela forma pela qual as partículas intra-

nucleares (prótons e nêutrons) se distribuem dentro do núcleo, acoplando seus momentos angulares individuais orbitais e de spin e dando origem a um momento angular resultante.^{3,152–154} Quando um núcleo atômico dotado de momento de dipolo magnético é colocado sob a presença de um campo externo $\vec{B}_0$, os vários estados de spin nuclear passam a ter energias diferentes, devido à interação denominada Zeeman. Essa interação faz com que surjam diferentes estados energéticos, onde a quebra da degenerescência se dará por $2I + 1$ estados, tal como apresentado pela Figura 28.^{3,152–154}

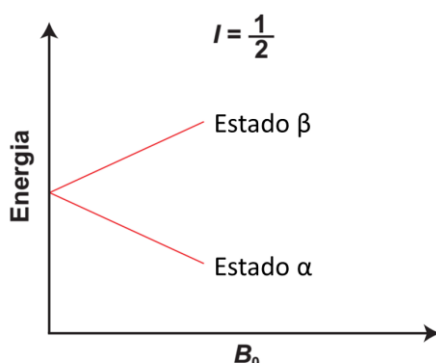


Figura 28: Exemplo de interação de Zeeman para um núcleo com $I = 1/2$ com a quebra da degenerescência e formação dos estados α e β . Figura adaptada.¹⁵³

As diferentes combinações de nêutrons e prótons dentro do núcleo fazem com que alguns núcleos sejam sensíveis ao efeito de $\vec{B}_0$ ($I \neq 0$), enquanto outros acabam sendo ditos “invisíveis” à técnica de RMN ($I = 0$). Por exemplo, o isótopo de ^{12}C por apresentar $I = 0$ não é detectável na RMN, enquanto o isótopo de ^{13}C , menos abundante ($\sim 1,1\%$), é observado devido aos dois estados de spin gerados em decorrência de $I = 1/2$. Dentre os núcleos mais comumente utilizados em experimentos de RMN podemos destacar ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si e ^{31}P .^{3,152–154}

Para núcleos com $I = 1/2$, convencionou-se associar os estados de maior energia estado β , enquanto os estados de menor energia recebem a denominação de estado α , tal como apresentado na Figura 28. A energia (E) associada a interação de $\vec{\mu}$ e $\vec{B}_0$ é dada por meio da equação 3:³

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0. \quad (3)$$

O spin nuclear e o momento de dipolo magnético se relacionam por meio da equação 4:^{3,152–154}

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I}. \quad (4)$$

A constante de proporcionalidade γ , apresentada acima, é uma propriedade intrínseca de cada núcleo, e se denomina razão giromagnética. γ representa a sensibilidade magnética de um núcleo na presença de um campo magnético.

^{3,152–154}

Uma vez $\vec{\mu}$ e $\vec{B}_0$ são propriedades vetoriais, a energia resultante da interação entre eles será dependente tanto da magnitude de $\vec{B}_0$ quanto da orientação dos respectivos vetores. Devido às diferentes orientações vetoriais relacionadas a $\vec{\mu}$, que podem possuir orientação aleatória, após a aplicação de $\vec{B}_0$, surge o denominado vetor magnetização, $\vec{M}$, resultante da interação entre todos os momentos magnéticos nucleares orientados de maneiras distintas e $\vec{B}_0$. A Figura 29 apresenta esquematicamente a formação de $\vec{M}$. Como consequência do torque associado a essa interação, o vetor magnetização descreve um movimento de precessão em torno de $\vec{B}_0$ (Fig. 29) a uma frequência denominada de frequência de Larmor (dada em hertz ou ainda para a frequência angular de Larmor em rad/s).^{3,152–154}

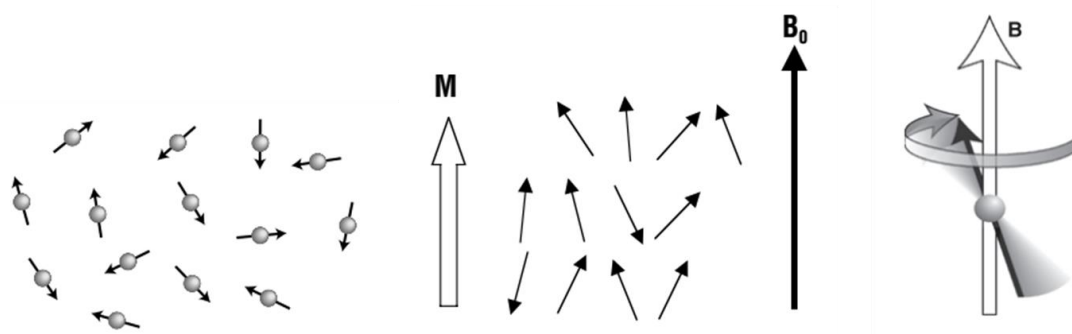


Figura 29: Orientação aleatória dos núcleos antes da aplicação de $\vec{B}_0$; vetor magnetização $\vec{M}$ resultante da interação entre os spin nucleares e o campo $\vec{B}_0$ e ainda a o movimento de precessão de Larmor de μ na direção do campo aplicado. ^{153,154}

A frequência de precessão de Larmor, ω_L , é dependente de γ , e por isso será característica para cada tipo de núcleo. Ela também se relaciona com $\vec{B}_0$ por meio da seguinte relação:^{3,152-154}

$$\omega_L = \gamma \cdot B_0 \quad (5)$$

Partindo-se do princípio da especificidade de ω_L , cada núcleo irá interagir com $\vec{B}_0$ produzindo uma magnetização resultante $\vec{M}$, obtendo-se ao final um sinal (descrito na seção seguinte) em uma mesma frequência para todos os núcleos de uma mesma espécie. No entanto, a RMN possui a capacidade de diferenciar sinais de núcleos de uma mesma espécie localizados em ambientes químicos diferentes. Isso ocorre porque a presença de $\vec{B}_0$ leva à formação de um campo induzido $\vec{B}_{Ind}$, decorrente do efeito de $\vec{B}_0$ sobre o movimento dos elétrons presentes nas moléculas.^{3,152-154} Essa interação entre $\vec{B}_0$ e $\vec{B}_{Ind}$ dá origem a um campo magnético local $\vec{B}_{Loc}$, dependente dos núcleos e átomos ao redor, ou seja, do ambiente químico em questão. $\vec{B}_0$, $\vec{B}_{Ind}$ e $\vec{B}_{Loc}$, se relacionam por meio da seguinte equação:^{3,152-154}

$$\vec{B}_{Loc} = \vec{B}_0 + \vec{B}_{Ind} \quad (6)$$

A interação do campo magnético induzido produzido pelos elétrons ($\vec{B}_{Ind}$) com o núcleo é também denominada de interação de blindagem. O campo magnético externo faz com os elétrons também sejam afetados. Isso produz um campo induzido, anteriormente apresentado, $\vec{B}_{Ind}$, que, muitas vezes, se opõe ao campo aplicado $\vec{B}_0$. Nesses casos, pode-se dizer que esse campo tende a “proteger o” núcleo, daí o termo blindagem diamagnética. A blindagem diamagnética decorre principalmente dos elétrons próximos ao núcleo (isso porque possui dependência do tipo $1/r^3$, onde r é a distância dos elétrons em relação ao núcleo; logo quanto maior r , menor a contribuição da blindagem diamagnética). Portanto, a blindagem diamagnética resultante de um átomo em uma molécula é razoavelmente constante para um determinado tipo de átomo, independentemente de seu ambiente químico. No entanto, uma vez que todos os átomos ao redor do átomo em questão também são afetados por $\vec{B}_0$ e produzem também contribuições diamagnéticas, o campo diamagnético total é

uma resultante final desse ambiente químico sentido pelo núcleo em questão.^{3,152–154} Além disso, a interação com $\vec{B}_0$ também pode misturar os estados eletrônicos excitados que possuem propriedades paramagnéticas (paramagnetismo é a tendência que os dipolos magnéticos atômicos possuem de se alinharem paralelamente à direção de um campo magnético aplicado) com o estado fundamental, criando uma pequena quantidade de paramagnetismo no estado fundamental da molécula enquanto $\vec{B}_0$ é aplicado. A consequência disso é a formação de um campo magnético resultante que se alinha a $\vec{B}_0$, e assim tende a “desproteger”, desblindar, o núcleo. Esse fenômeno é conhecido como contribuição paramagnética e também varia consideravelmente com o ambiente do núcleo.^{3,152–154}

A relação de proporcionalidade existente entre $\vec{B}_0$ e $\vec{B}_{Ind}$ leva à definição do tensor de blindagem ($\tilde{\sigma}$), por meio da seguinte equação:^{3,152–154}

$$\vec{B}_{Ind} = -\tilde{\sigma} \cdot \vec{B}_0. \quad (7)$$

A mudança de frequência que essa interação causa em um espectro de RMN é conhecida como deslocamento químico.^{3,152–154}

O tensor de blindagem pode ser representado como uma matriz 3x3 como a descrita abaixo:^{3,152–154}

$$\tilde{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix}. \quad (8)$$

As componentes σ_{11} , σ_{22} e σ_{33} são denominadas de “componentes principais” do tensor de blindagem e são as principais contribuições do tensor $\tilde{\sigma}$ a serem identificadas em um espectro de RMN. As componentes principais correspondem aos termos na diagonal principal da matriz que representa o tensor de blindagem no chamado sistema de eixos principais (PAS, de “*principal axis system*”).¹⁵³ Nesse sistema, o qual é fixo com relação à orientação da molécula ou do cristal, todas as demais componentes de $\tilde{\sigma}$ são nulas, como descrito abaixo. Além disso, considera-se, por convenção que $\sigma_{zz} > \sigma_{yy} > \sigma_{xx}$.^{3,152–154}

$$\tilde{\sigma}^{PAS} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix}. \quad (9)$$

O valor final de σ utilizado na RMN consiste em um terço do somatório dos elementos da diagonal principal, e é denominada constante de blindagem isotrópica, sendo dada por:^{3,152-154}

$$\sigma_{iso} = \frac{(\sigma_{XX} + \sigma_{YY} + \sigma_{ZZ})}{3}. \quad (10)$$

As informações experimentais na espectroscopia de RMN são identificadas por meio da comparação da frequência de ressonância medida (ω) para um determinado núcleo com aquela correspondente a uma substância padrão tomada como referência, ω_{ref} , adotando-se uma escala de deslocamento químico, δ . Essa convenção representa uma medida relativa da blindagem nuclear de um núcleo para com uma molécula de referência e o mesmo núcleo de interesse. A equação 11 apresenta como o deslocamento químico é calculado.^{3,153-155}

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\omega - \omega_{ref}}{\omega_{ref}} \cong \frac{\omega - \omega_{ref}}{\omega_L} = \sigma - \sigma_{ref}. \quad (11)$$

Na equação 11 utilizou-se a aproximação $\omega_{ref} \cong \omega_L$, válida para os casos em que os núcleos possuem valores de σ não muito altos. O deslocamento químico é usualmente descrito em parte por milhão (ppm) (isso ocorre porque os experimentos realizados em RMN possuem frequências da ordem de MHz, enquanto os deslocamentos na frequência medida ficam na ordem de Hz-kHz).^{3,153-155} Os espectros de RMN são representados com o eixo de frequências na horizontal e normalmente com os valores de δ crescendo da direita para a esquerda. Além disso, considera-se que os valores de δ deslocados para a esquerda representam uma diminuição na blindagem, enquanto aqueles que estão deslocados para a direita indicam aumento na blindagem.³

1.4.2 O experimento de RMN

Um dos principais objetivos de um experimento de RMN é medir a frequência de precessão de Larmor para um núcleo em análise. Isso é realizado colocando a amostra dentro de uma bobina sob a presença de um forte campo magnético

estático. Esse campo aplicado é o campo $\vec{B}_0$, discutido anteriormente. O experimento de RMN é realizado em duas etapas: primeiro a aplicação de um campo magnético ($\vec{B}_0$) e em segundo, a perturbação desse sistema através da aplicação de um pulso eletromagnético de radiofrequência (RF). Após a aplicação do pulso de RF, é detectada na mesma bobina uma voltagem oscilante e esse sinal é denominado decaimento livre de indução (FID, do inglês “*free induction decay*”).^{3,153–155} Ao FID, é aplicada uma transformada de Fourier (TF), que permite a obtenção de um espectro de frequências ou o chamado espectro de RMN, conforme disposto na Figura 30. Devido ao deslocamento químico, diversas “frequências de ressonância” podem ser observadas para um mesmo núcleo em questão, dando origem aos sinais observados nos espectros.^{3,153–155}

O intuito inicial da espectroscopia de RMN é fomentar as transições entre os níveis de energia citados anteriormente, que podem ser induzidas pela aplicação de um campo magnético oscilante com uma frequência adequada.^{3,153–155} Os campos magnéticos utilizados nos experimentos são da ordem de alguns Tesla (como por exemplo o campo de 9,4 T, usualmente disponível em espectrômetros de RMN comerciais e utilizado nos experimentos desse trabalho).

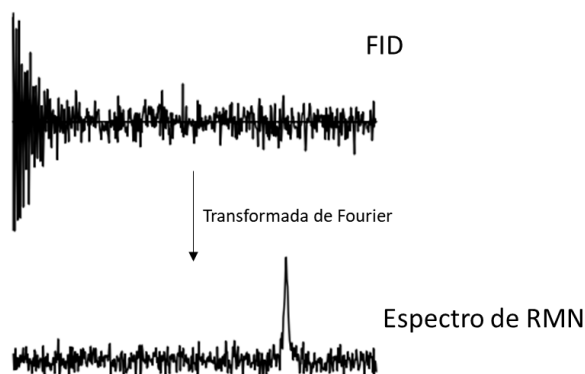


Figura 30: Obtenção de espectros de RMN a partir da TF do FID. Figura adaptada.¹⁵⁵

1.4.2.1 RMN no estado sólido

Diferentemente dos espectros obtidos na RMN em estado líquido (que apresentam sinais estreitos), os espectros obtidos em experimentos de RMN no estado sólido costumam apresentar linhas alargadas. Isso ocorre devido à anisotropia de deslocamento químico e de outras interações que determinam a

frequência de ressonância de cada núcleo no material (como a interação dipolar).³ Anisotropia é a característica apresentada por um material que tem suas propriedades físicas variando conforme a orientação direcional. Em amostras no estado líquido (pouco viscosas ou gasosas) as moléculas movimentam-se livremente e o sinal observado no espectro de RMN apresenta-se, geralmente, na forma de um pico fino (ou multipletos), uma vez que devido ao rápido movimento molecular as contribuições anisotrópicas se anulam. Já para amostras no estado sólido (nas quais as moléculas não possuem, em geral, alta mobilidade, e em alguns casos, como em amostras cristalinas, possuem orientação fixa), o sinal observado é dependente das distintas contribuições moleculares, característica anisotrópica.^{3,153,154}

O fato de apresentar linhas alargadas dificultou durante muito tempo a análise e o desenvolvimento da RMN em estado sólido. No entanto algumas soluções denominadas de técnicas de alta resolução foram desenvolvidas a fim de se obter espectros bem resolvidos. Dentre elas destacam-se a rotação em torno do ângulo mágico (MAS) e ainda o desacoplamento heteronuclear.^{3,153,154}

A técnica de MAS foi introduzida em 1959, no trabalho desenvolvido por Lowe¹⁵⁶ e Andrew¹⁵⁷ e consiste na rotação da amostra em torno de um eixo inclinado, com ângulo de $54,74^\circ$ (denominado ângulo mágico) em relação ao campo aplicado. Essa rotação permite a anulação das contribuições anisotrópicas de interações dipolares e de blindagem (dentre outras), eliminando (pelo menos parcialmente) o alargamento espectral observado em espectros de RMN de amostras sólidas e sendo preservadas apenas as contribuições isotrópicas.^{3,153,154,156,157} No entanto, a técnica de MAS possui algumas limitações, como o aparecimento de bandas laterais, que são réplicas separadas do pico de ressonância verdadeiro (com frequência correspondente ao deslocamento químico isotrópico) por intervalos de frequência iguais à frequência de rotação da amostra. O aparecimento de bandas laterais é especialmente evidenciado quando a frequência de rotação da amostra é menor do que a faixa de frequência correspondente à anisotropia de interação, podendo assim ser estudado em experimentos de baixa rotação, e sendo especialmente problemático quando o núcleo em questão apresenta grande sobreposição de sinais com diferentes deslocamentos químicos isotrópicos.^{3,153,154,156,157}

O alargamento dos sinais observados em espectros de RMN de sólidos também pode ocorrer devido ao acoplamento dipolar heteronuclear. Esse fenômeno pode ser observado quando há núcleos abundantes e sensíveis à técnica de RMN (como por exemplo núcleos de ^1H) presentes na amostra. Especialmente em materiais carbonosos, os espectros de RMN de ^{13}C são fortemente afetados pelo acoplamento dipolar heteronuclear com núcleos de ^1H . Esse efeito é atenuado utilizando a técnica de desacoplamento heteronuclear, que consiste na aplicação de um pulso de RF com a mesma frequência de Larmor dos núcleos abundantes, enquanto se observa o sinal devido aos núcleos menos abundantes em outra frequência. A aplicação do pulso de RF visa excitar o movimento de precessão dos momentos de dipolo magnético associados aos núcleos abundantes, de maneira que o campo dipolar local produzido por eles sobre os núcleos raros tenha em média um valor nulo. Esse processo é feito simultaneamente a análise do núcleo de interesse, tornando essa medida uma técnica de ressonância dupla.^{3,153,154}

1.4.3 Espectros de RMN ^{13}C de OG e derivados

Os espectros de RMN no estado sólido de ^{13}C para amostras de OG (usualmente obtidos utilizando-se MAS e desacoplamento) apresentam tipicamente três sinais de maior intensidade, sendo eles: em 60 ppm, associado a grupos epóxidos; em 70 ppm, associado a grupos do tipo álcool; e em 130 ppm, associado a carbonos C=C em regiões aromáticas (ou também, muitas vezes denominadas, regiões de carbonos sp^2). Além desses, sinais de menor intensidade, relacionados a lactóis, cetonas e ácidos carboxílicos também podem ser identificados, dependendo da relação sinal/ruído do espectro obtido. A Figura 31 apresenta um espectro de ^{13}C para uma amostra de OG.^{158–161}

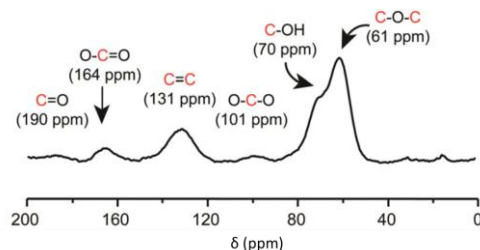


Figura 31: Espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido para uma amostra de OG apresentando os principais sinais característicos para o OG. Figura adaptada.⁶⁸

Alguns estudos mais recentes mostram, no entanto, a existência de outros sinais, de menor intensidade, que se associam às diversas funções oxigenadas presentes no OG e confirmam sua complexidade.^{46,59,158,160,162–164} Dentre esses trabalhos recentes, Rawal et al.¹⁶³ fizeram uma importante análise qualitativa e quantitativa sobre a existência de diversas outras funções oxigenadas, utilizando MAS e desacoplamento para analisar amostras de OG. Além disso, os autores demonstram que sob os picos principais destacados anteriormente (e apresentados na Figura 31), existem diversas sobreposições de outros sinais, que contribuem para a maior intensidade dos picos principais. Além das funções citadas acima, a presença de grupos do tipo CH₂ e CH₃, anéis furânicos, carbonos aromáticos ligados a oxigênio e carbonos aromáticos protonados também é destacada. A Figura 32 apresenta a diversidade de funções químicas identificadas por Rawal et al. na estrutura do OG por meio da análise de RMN de ¹³C no estado sólido.¹⁶³

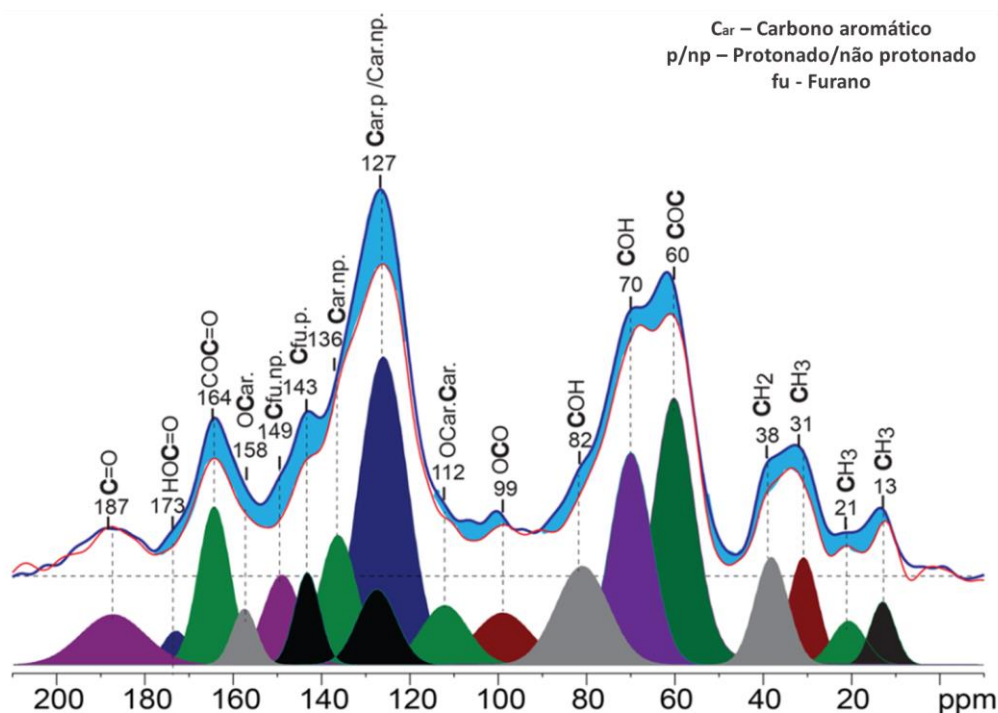


Figura 32: Espectro de RMN de ¹³C para o OG apresentando a complexidade estrutural do material e ainda a sobreposição de sinais de diversas funções químicas destacadas acima.

Figura adaptada.¹⁶³

Em amostras de OG funcionalizadas (e muitas vezes também reduzidas), devido à substituição das funções oxigenadas, observa-se uma diminuição dos sinais referentes a epóxidos e hidroxilas (preferencialmente) e um aumento do sinal relativo a C=C aromáticos.^{124,165} Isso ocorre para OGs funcionalizados com N (OGN), P (OGP) e S (OGS), como ilustrado pela Figura 33.^{102,124,165} Como apresentado na Figura 33a, além da diminuições dos sinais de funções oxigenadas, o espectro de RMN de ^{13}C para amostras funcionalizadas pode apresentar sinais relativos à formação de novos tipos de ligação, como por exemplo a presença de ligações do tipo C-N.¹²⁴ Em alguns casos, como apresentado na Figura 33b, ocorre uma inversão entre as intensidades dos sinais de epóxidos e hidroxilas e C=C aromáticas, com moderada redução do OG.¹⁶⁵ Para funcionalizações onde também ocorre a redução, mas agora de maneira mais severa, os sinais relativos a epóxidos e hidroxilas são praticamente suprimidos do espectro de RMN de ^{13}C , como mostra a Figura 33c.¹⁰²

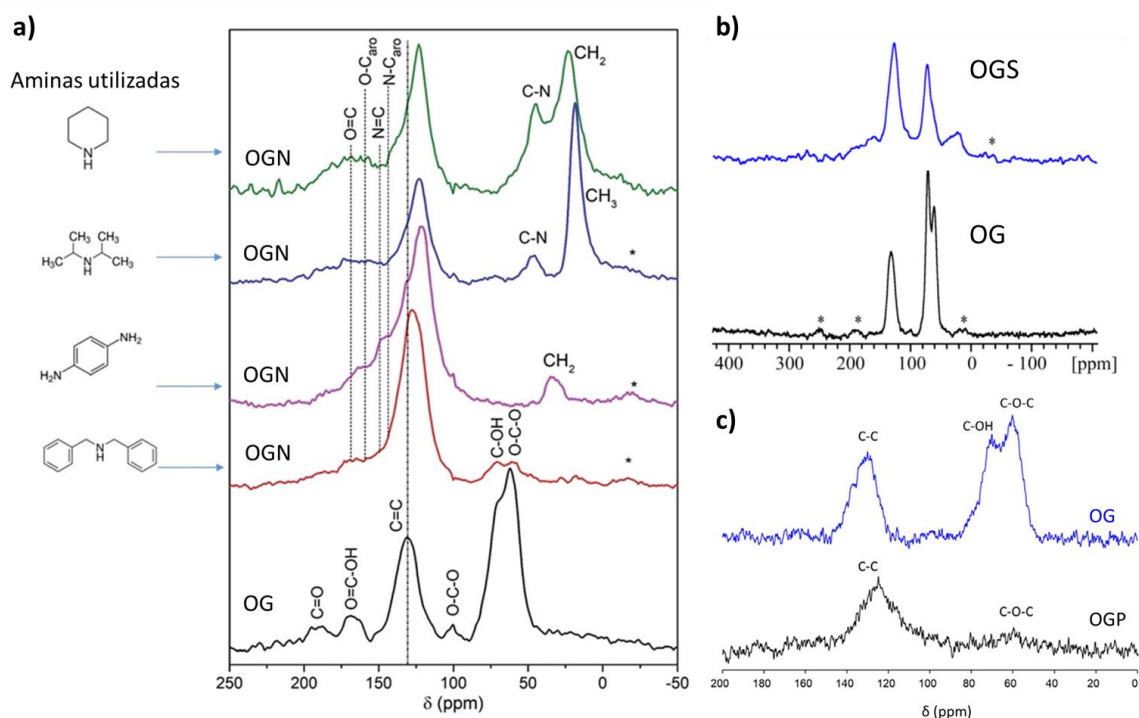


Figura 33: Espectros de RMN de ^{13}C no estado sólido de OGs e a supressão dos sinais relativos às funções oxigenadas (e do aumento do sinal relativo às ligações do tipo C=C aromáticas), devido à funcionalização com a) N, b) S e c) P. Figura adaptada.^{102,124,165}

1.5 Estudos Computacionais

A química computacional surgiu como uma importante maneira de estudar e entender o mundo molecular, e representa hoje um dos campos mais vastos da ciência. O estudo teórico em química permite a análise, comparação, caracterização e possíveis previsões a respeito do material em análise. Muitos autores defendem que a utilização da química teórica não substitui em nenhum momento a química tradicional, feita em laboratório. Mas todos concordam que os estudos teóricos permitem não só uma otimização das técnicas experimentais, antes completamente empíricas, mas também uma nova maneira de fazer ciência. A base da química computacional é fundamentada em princípios da mecânica quântica e será brevemente tratada nos tópicos abaixo. O formalismo matemático que diz respeito a esse assunto não será apresentado de maneira crítica aqui, mas pode ser encontrado nas referências descritas nesse trabalho.^{166,167}

1.5.1 Breve histórico

O século XX foi marcado por grandes avanços científicos. Enquanto cientistas ao redor do mundo buscavam explicações a respeito de fenômenos quânticos e relativísticos, a base da então mecânica quântica era construída.¹⁶⁷ Alguns estudos foram pioneiros, podendo-se destacar Max Planck¹⁶⁸ e sua descoberta dos pacotes de energia, denominados *quanta*; Einstein¹⁶⁹ e os estudos sobre o efeito fotoelétrico; Bohr¹⁷⁰ e a proposta de uma nova teoria de modelos atômicos; de Broglie em 1924¹⁷¹ e a descoberta da dualidade partícula-onda. Essas teorias contribuíram para a consolidação dos modelos teóricos atuais, tornando-se ferramenta essencial para compreender o universo subatômico e a dinâmica dos átomos.¹⁶⁷ Os estudos de estrutura eletrônica puderam então se fundamentar nos princípios desenvolvidos nos séculos XIX e XX e, com base nas teorias e descrições matemáticas propostas por Heisenberg¹⁷² e Schrödinger¹⁷³, a descrição da distribuição eletrônica a partir da função de onda pôde ser equacionada. A partir da possibilidade da representação atômica e eletrônica por meio de formalismos matemáticos, métodos de cálculos computacionais

surgiram com intuito de determinar a distribuição eletrônica dos átomos, via resolução da equação proposta por Schrödinger e encontram hoje um vasto campo de estudo e aplicação.^{167,173}

1.5.2 Cálculos de estrutura eletrônica e a Equação de Schrödinger

Nos estudos computacionais em geral, o principal intuito é resolver a estrutura eletrônica de um sistema estudado. Esse cálculo consiste primordialmente em buscar as configurações eletrônicas de menor energia para aquele sistema. Isso acontece quando se resolvem matematicamente as equações de onda para os elétrons em um sistema utilizando a equação de Schrödinger independente do tempo não-relativística, apresentada abaixo:^{166,167}

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (12)$$

Na equação 12, H é o hamiltoniano total, que contém as contribuições eletrônicas e nucleares; Ψ é a função de onda de muitos corpos e E é a energia total do sistema. O Hamiltoniano H pode ser escrito da seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{K}_n + \hat{K}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (13)$$

Na equação 13, $\hat{K}_n$ e $\hat{K}_e$ são os operadores de energia cinética para núcleos e elétrons respectivamente, e $\hat{V}_{nn}$, $\hat{V}_{ne}$, e $\hat{V}_{ee}$ se referem as energias potenciais de repulsão núcleo-núcleo e elétron-elétron e ainda a atração núcleo-elétron, respectivamente.^{166,167}

Nessa expressão é aplicada uma simplificação denominada aproximação de Born-Oppenheimer.¹⁷⁴ A aproximação de Born-Oppenheimer (uma das primeiras e principais aproximações) consiste em fixar as posições nucleares de um sistema em análise, dissociando o movimento nuclear do movimento eletrônico. Isso é possível devido ao fato de os elétrons apresentarem velocidade muito maior do que os núcleos, além de serem bem mais leves. As energias eletrônicas agora são calculadas em função das posições nucleares fixadas e algumas contribuições no hamiltoniano referentes aos núcleos são consideradas constantes. Dessa maneira, a expressão do hamiltoniano pode ser reescrita da seguinte forma:^{166,167,174,175}

$$\hat{H} = \hat{K}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (14)$$

Nota-se que ao fixar-se as posições nucleares sua energia cinética pode ser excluída da equação, e ainda que uma vez fixos, a energia potencial de repulsão núcleo-núcleo passa a ser uma constante, restando apenas três operadores efetivos a serem calculados. Uma vez fixadas as posições, a equação de Schrödinger independente do tempo pode ser reescrita da seguinte forma:^{166,167,175}

$$\hat{H}(R)\psi(r;R) = E(R)\psi(r;R). \quad (15)$$

Na equação 15, $\hat{H}(R)$ é o hamiltoniano eletrônico, dependente parametricamente das posições nucleares R ; $\psi(r;R)$ é a função de onda de muitos corpos dependente das coordenadas dos elétrons (r) e núcleos (R) no sistema; e E é a energia total.^{166,167,175}

Como dito, o foco dos cálculos computacionais é a resolução do problema eletrônico a partir da resolução da equação de Schrödinger independente do tempo. Para sistemas com pouco mais de um elétron a complexidade dessa equação se eleva, e diversas formas de tratar essas equações foram propostas ao longo do tempo, tal como o modelo semi-empírico, métodos que utilizam a teorias pós- Hartree-Fock, “*ab initio*”, a teoria do funcional da densidade (DFT, *density functional theory*) e as metodologias Hartree-Fock. Neste trabalho, será descrita de forma mais detalhada a DFT, que foi a metodologia aqui aplicada.^{166,167,175}

1.5.3 Teoria do funcional da densidade (DFT)

Umas das formas de resolver um sistema eletrônico é utilizando o método DFT. A DFT foi proposta em 1964 por P. Hohenberg e W. Kohn,^{176,177} e consiste em considerar a densidade eletrônica (ρ) como a variável a ser estudada em substituição às funções de onda isoladas para cada elétron. Essa simplificação permite diminuir a complexidade de cálculos para sistemas de muitos corpos, uma vez que a densidade eletrônica pode fornecer todos os observáveis físicos antes analisados com muito mais simplicidade matemática. Por meio da DFT é possível definir um funcional para a energia em função da densidade eletrônica e, com isso, encontrar a energia do estado fundamental do sistema.^{176,177} A

densidade eletrônica é responsável por descrever intrinsecamente o efeito de muitos corpos (elétrons) com o formalismo de uma única partícula. Dessa maneira, problemas de muitos corpos não-interagentes podem ser resolvidos, mesmo em sistemas de elevada complexidade e tamanho.^{166,178}

Na DFT a equação de Schrödinger independente do tempo é substituída pela resolução das equações de Kohn-Sham, e pode ser escrita separando as contribuições da energia cinética e potencial da seguinte forma:^{167,175,177}

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\Psi^n(r) + v_{eff}(r)\Psi^n(r) = \varepsilon_n\Psi^n(r). \quad (16)$$

Na equação 16, $-\frac{1}{2}\nabla^2$ é o operador de energia cinética, Ψ^n e ε_n são as funções orbitais e energia de Kohn-Sham respectivamente, e $v_{eff}(r)$ a energia potencial efetiva do sistema, também dada por:^{167,175,177}

$$v_{eff} = V_n + V_{Hartree}(\rho) + V_{xc}(\rho). \quad (17)$$

Na equação 17, V_n é a interação elétron-núcleo, a $V_{Hartree}(\rho)$ é a interação Coulombiana elétron-elétron, conhecida como termo de Hartree, e $V_{xc}(\rho)$ a energia de troca e correlação.^{167,175,177}

Todos os valores de energias potenciais descritos acima são conhecidos, exceto $V_{xc}(\rho)$, que não possui expressão exata. O significado físico de $V_{xc}(\rho)$ está ligado às contribuições das diversas interações em um sistema, por isso assume enorme complexidade em sua descrição. Apesar disso, em busca da obtenção de resultados mais precisos, algumas aproximações físicas são adotadas para incluir de maneira satisfatória esse termo nos cálculos computacionais, tais como a Aproximação de Densidade Local (LDA, do inglês *local density approximation*), a Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA, do inglês *generalized gradient approximation*).¹⁶⁷

A resolução das equações de Kohn-Sham utilizando DFT é realizada de maneira autoconsistente, seguindo alguns passos: primeiro, escolhem-se uma densidade eletrônica inicial e um funcional de troca e correlação V_{xc} ; a partir dessas informações calculam-se o V_{eff} e ainda se resolve a equação de Kohn-Sham com esses valores; a partir da resolução da equação de Kohn-Sham, as funções de

onda obtidas são utilizadas para calcular uma nova densidade. Se os resultados obtidos forem convergentes, então o cálculo procede e, por exemplo, pode-se calcular algumas propriedades físicas. Caso contrário, o cálculo é refeito e uma nova densidade eletrônica é calculada. O fluxograma abaixo (Figura 34) representa essa sequência.^{177,179}

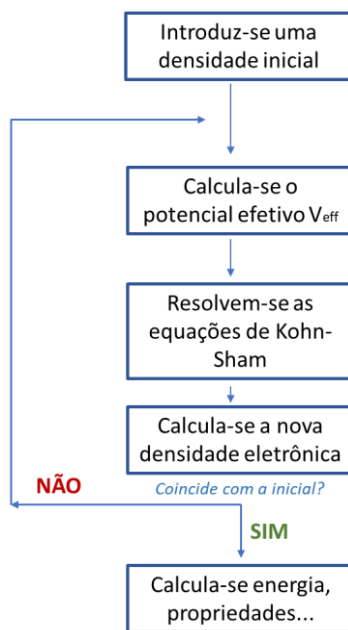


Figura 34: Ciclo de autoconsistência para resolver as equações de Kohn-Sham.

1.5.3.1 Aproximação de Densidade Local (LDA) e Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA)

Como visto, alguns modelos de aproximação foram propostos a fim de se contornar o problema da resolução do funcional de correlação e troca. As aproximações do tipo LDA e GGA possuem elevada relevância, em especial o método GGA, aproximação utilizada nos cálculos deste trabalho.¹⁸⁰

A aproximação LDA assume que um sistema de gás de elétrons não homogêneo com determinada densidade local pode ser representado por um sistema de gás de elétrons homogêneo, com a mesma densidade local naquele ponto. Essa aproximação é adequada para descrever sistemas onde a densidade eletrônica é aproximadamente uniforme, justamente por generalizar as densidades locais e aproximá-las do modelo de gases homogêneos.^{180,181}

A aproximação GGA assume que, além da existência de uma densidade

eletrônica local (num ponto r), existe ainda um gradiente de densidade eletrônica, isso em sistemas onde a densidade eletrônica é heterogênea. A partir daí diferentes funcionais de troca e correlação ligados às diferentes densidades eletrônicas são adotados. A aproximação GGA minimiza o erro encontrado em sistemas com densidade eletrônica não uniforme, justamente por levar em consideração as variações na densidade eletrônica do sistema.^{180,182} A aproximação GGA é ainda parametrizada sob diferentes maneiras, e dentre elas a parametrização mais conhecida e utilizada é a desenvolvida por Perdew-Burke-Erzenhof (PBE), conhecida como GGA-PBE.^{180,183}

1.5.4 Cálculos para sistemas periódicos

Os materiais sólidos cristalinos possuem simetria de translação (dentre outros tipos de simetrias) e periodicidade em seu arranjo estrutural. Isso permite a utilização de apenas uma célula unitária do material na realização de cálculos teóricos, utilizando-se para isso as denominadas condições periódicas de contorno. Tal procedimento reduz o número de corpos interagentes que devem ser considerados nos cálculos, sem diminuir a representatividade do modelo estudado.^{184–186}

Um cristal contém uma unidade estrutural, denominada base, que se repete em três dimensões para formar a estrutura cristalina de um sólido. O ambiente químico de cada unidade é o mesmo em todo o cristal, uma vez desconsiderados os efeitos de superfície. Para o diamante, por exemplo, a base é constituída por dois átomos de C; os dois átomos na base estão rodeados por quatro carbonos. O conjunto de pontos matemáticos associados às bases é denominada rede cristalina.^{179,185,187} Se colocarmos um único ponto no mesmo local em cada base repetida, o conjunto de pontos obtidos forma o que se denomina rede do cristal. A Figura 35 apresenta essa descrição:¹⁷⁹

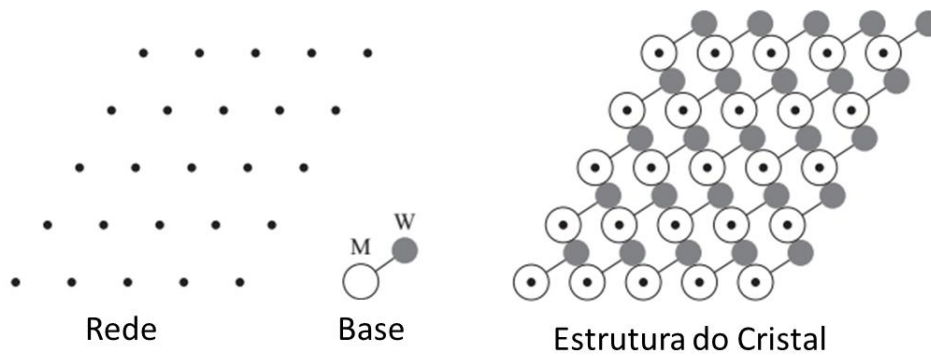


Figura 35: Estrutura cristalina de um sólido formada pela associação entre bases e os pontos da rede. Figura adaptada.¹⁷⁹

A rede cristalina de um cristal pode ser definida através de três vetores de translação $\vec{T}$, definidos por $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$, sendo que o arranjo de átomos desse cristal permanecerá o mesmo quando visto de um ponto r ou ainda um ponto r' transladado em relação ao vetor " $\vec{a}$," por um múltiplo inteiro dos vetores de translação $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$ (denominados vetores primitivos). As equações 18 e 19 apresentam esse conceito.¹⁸⁸

$$r' = r + \vec{T}. \quad (18)$$

$$\vec{T} = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3. \quad (19)$$

Na equação 19, u_1, u_2 e u_3 são números inteiros quaisquer. Uma rede cristalina é denominada primitiva se para dois pontos quaisquer o arranjo cristalino permanece o mesmo para uma escolha adequada das constantes inteiras u_i . A célula primitiva é a célula de menor volume possível. Essa descrição é importante pois permite avaliar a formação do que se denomina célula unitária (um tipo de célula primitiva). A rede espacial de um cristal pode ser dividida em paralelogramos idênticos, unindo-se os pontos de rede com linhas retas, como mostra a Figura 36. Cada um desses paralelepípedos é chamado de célula unitária. Existe um rigoroso formalismo matemático e físico que descrevem o estudo das células unitárias e suas propriedades. No entanto, neste trabalho será suficiente entender que a célula unitária representa a menor unidade estrutural de um material cristalino, apresentando todas as características de um cristal de maneira representativa.¹⁷⁹

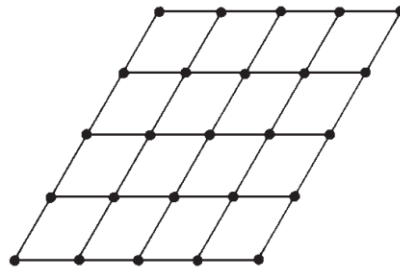


Figura 36: Células unitárias formadas a partir da rede do cristal. Figura adaptada.¹⁷⁹

É a partir das células unitárias que se constroem as denominadas supercélulas, estruturas que repetem a organização estrutural das células unitárias de maneira periódica. O uso de supercélulas é especialmente importante para materiais que apresentam defeitos ou impurezas, pois permite a criação de um modelo que replique a presença desses defeitos, aprimorando a semelhança entre estrutura teórica e real. As supercélulas corresponderão então a uma região que abrange tanto regiões de defeitos quanto demais regiões, a fim de uma melhor representação do material estudado.¹⁸⁸

Em física do estado sólido, o tratamento de estruturas cristalinas é comumente realizado por meio da representação das células unitárias e da periodicidade utilizando-se o conceito de espaço recíproco e ondas planas.¹⁸⁸

Considere uma onda plana definida pela função $f(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$, onde $\vec{k}$ é o vetor de onda ($|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$) e $\vec{r}$ é uma posição no espaço. Para um vetor $\vec{k}$ qualquer, a onda plana não possui a mesma periodicidade da rede primitiva definida por $\vec{r}$. No entanto, existe um subconjunto de vetores $\vec{K}_m$ que possui a mesma periodicidade da função de onda. Nesse caso, para esse conjunto de vetores $\vec{K}_m$ as ondas planas associadas são similares e acompanham a periodicidade da rede. O conjunto de vetores $\vec{K}_m$ define uma rede complementar ao espaço real da rede primitiva, chamado espaço recíproco. A rede formada no espaço recíproco é denominada rede recíproca e recebe esse nome pois é recíproca à rede primitiva. Em cálculos computacionais é comum o uso de redes recíprocas justamente porque isso permite representar matematicamente a característica de periodicidade encontrada em arranjos cristalinos.¹⁸⁸

Em sistemas periódicos, mesmo com certas aproximações e levando em consideração a simetria do material, os cálculos computacionais são complexos. Com o intuito de simplificar os cálculos desses para esses tipos de materiais, sem é claro perder precisão nos resultados, usualmente aplicam-se as condições periódicas de contorno. Esse método adota a construção de diversas cópias de uma unidade estrutural em torno de um caixa de simulação que contém as supercélulas, conforme apresenta a Figura 37.¹⁸⁶ A partir daí o cálculo é realizado considerando-se somente a caixa principal. Os átomos que são levados em conta nas simulações são apenas aqueles pertencentes à caixa principal, conforme também descrito na Figura 37. Define-se também um raio de corte (r_{cut}), que é geralmente escolhido de acordo com o tipo de campo de força e com as interações interatômicas de interesse.¹⁸⁶

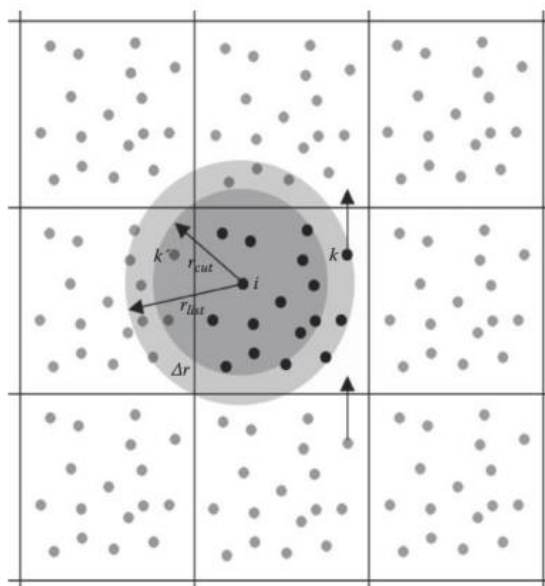


Figura 37: Representação do método de condições periódicas de contorno adotando-se uma caixa de simulação no centro e suas imagens no entorno. O círculo menor de raio r_{cut} representa o raio de corte para o potencial de interação. O círculo maior indica a lista de vizinhos do átomo denotado por i no centro do círculo. Figura adaptada.¹⁸⁶

A aplicação das condições periódicas de contorno permite tratar o sistema de maneira mais fidedigna quando comparado a cálculos que não utilizam essa metodologia, levando em conta suas infinitas redes e simetria sem realizar cálculos excessivos, pois apesar das infinitas cópias, apenas a caixa principal é levada em conta nos cálculos.^{184,186}

Outra importante adição aos cálculos de estruturas cristalinas é por meio da utilização de ondas planas, citadas anteriormente, e pseudopotenciais nos cálculos envolvendo sistemas periódicos. A aplicação de ondas planas para resolução de estrutura eletrônica tem sua origem no teorema de Bloch, em que as funções de onda de um elétron associadas ao hamiltoniano que contém a periodicidade podem ser escritas como o produto de uma onda plana e uma função que possui a periodicidade da rede.^{188,189} Assim, o teorema de Bloch garante que as funções de onda podem ser escritas da seguinte forma:¹⁸⁸

$$\psi_{nk}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{nk}(\vec{r}). \quad (20)$$

Na equação 20, $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ é uma onda plana com vetor de onda $\vec{k}$ e $u_{nk}(\vec{r})$ é uma função com a mesma periodicidade da rede, ou seja, $u_{nk}(\vec{r}) = u_{nk}(\vec{r} + \vec{R})$, sendo $\vec{R}$ um vetor de translação para a rede estudada. Uma consequência dessa abordagem é que as propriedades físicas calculadas são uma média sobre todos os valores de $\vec{k}$, por isso a escolha de $\vec{k}$ é muito importante. Os únicos valores únicos de $\vec{k}$ estão dentro da célula unitária da rede recíproca, conhecida como primeira zona de Brillouin.¹⁸⁸

Uma vez adotada a periodicidade, a resolução da equação de Schrödinger para a obtenção das funções de onda passa a ser realizada somente nas caixas adotadas. Ao transladar-se a função de onda por um vetor $\vec{R}$, obtém-se a própria função de onda multiplicada por $\vec{R}$. As demais funções de onda associados ao sistema como um todo serão resultado das funções de onda já resolvidas, o que simplifica o cálculo no caso de sistemas cristalinos.¹⁸⁸

Além disso, aplica-se também a abordagem de pseudopotenciais. Em um átomo, os elétrons podem ser divididos em: elétrons de caroço, aqueles próximos ao

núcleo atômicos, e os elétrons de valência. Usualmente, para diversos cálculos de propriedades físicas, apenas os elétrons de valência são considerados, devido aos elétrons do caroço sofrerem pouca interferência durante interações interatômicas. Levando isso em consideração, uma abordagem eficaz foi desenvolvida por Weeks & Rice¹⁹⁰, descrevendo os elétrons de valência e os elétrons de caroço separadamente.^{175,191,192} Esse método, conhecido como método dos pseudopotenciais, trata a função de onda dos elétrons do caroço de forma particular. O principal intuito é contornar a complexidade apresentada pelas funções de onda nessa região. Basicamente, o objetivo da aproximação de pseudopotencial é substituir o potencial real no caroço por uma função mais suave (matematicamente menos complexa), diminuindo assim o número de ondas planas necessárias para descrever a função de onda dos elétrons de caroço.^{175,191,192} A Figura 38 ilustra essa aproximação; por meio dela é possível observar que, para $r > r_c$, o pseudopotencial coincide com o verdadeiro potencial e a pseudofunção coincide com a função de onda obtida por meio da abordagem que inclui todos os elétrons do átomo. Para $r < r_c$, no entanto, as funções de onda são distintas, e a descrição por pseudopotenciais já é menos precisa. Uma das limitações desse método se encontram justamente em sistemas onde é importante avaliar a influência dos elétrons de caroço.^{175,191,192}

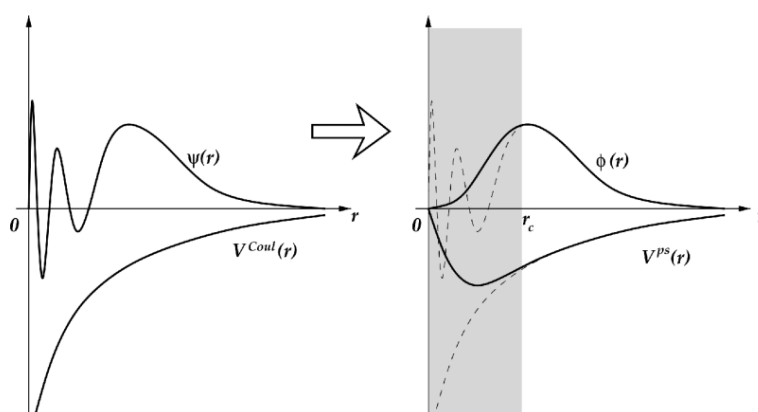


Figura 38: Aproximação de pseudopotencial para as funções de onda. Figura adaptada.¹⁸⁹

1.5.4.1 GIPAW

O método GIPAW (*gauge-including projector augmented-wave*) é um método de primeiros princípios que permite o cálculo de deslocamentos químicos usando a teoria de pseudopotenciais e ondas planas. O método GIPAW apresenta bons resultados e representa uma ferramenta importante para interpretação de espectros experimentais de RMN de diversos núcleos, sendo especialmente útil em estudos de materiais cristalinos.¹⁹³ Um dos aspectos a serem considerados em cálculos de propriedades magnéticas (como a blindagem magnética que determina os deslocamentos químicos em RMN) é a invariância no *gauge* nos valores calculados para propriedades dependentes do campo magnético. Em cálculos computacionais de RMN o campo magnético não é calculado de forma explícita (o campo magnético não aparece na expressão do hamiltoniano). Calcula-se o potencial vetorial magnético relacionado a essa propriedade. No entanto, esse vetor pode assumir diferentes valores e fornecer o mesmo campo magnético, no que se denomina invariância de *gauge*. Essa invariância é corretamente incorporada em métodos computacionais como o GIPAW e o GIAO (*gauge-including atomic orbitals*), permitindo que grandezas magnéticas sejam corretamente calculadas em sistemas periódicos ou localizados. As escolhas dos métodos de cálculo mais apropriados para obter tais propriedades dependem do tipo de sistema em estudo e do tamanho da estrutura.^{193–196} O método GIAO é bastante utilizado para o cálculo de propriedades magnéticas em moléculas pequenas, enquanto o GIPAW é preferencialmente utilizado no cálculo de estruturas maiores, como sistemas cristalinos e em modelos que utilizam condições periódicas de contorno.^{193–197}

Em linhas gerais, o método GIPAW possibilita o cálculo das correntes e dos campos magnéticos induzidos nos núcleos em análise e com isso permite o cálculo das componentes do tensor de blindagem (dentre outras propriedades). Esse método vem sendo extensivamente utilizado em investigações envolvendo diferentes tipos de sistemas, como exemplificado na sequência.^{193,197}

1.5.5 Estudos teóricos sobre OG, híbridos de OG e cálculos de parâmetros espectrais de RMN

Os estudos computacionais envolvendo híbridos de OG são mais recentes do que os experimentais, justamente porque o estudo teórico da estrutura do grafeno e do OG começaram a ser realizados nos últimos quinze anos. Já para o grafeno e o OG muitos estudos se encontram na literatura e alguns exemplos serão apresentados aqui de maneira breve.

Para a realização de cálculos envolvendo estruturas como o OG, em geral o método DFT é o mais utilizado, devido à complexidade e tamanho das estruturas analisadas.¹⁹⁸ A respeito da estrutura e composição do OG, Xu & Xue¹⁹⁹ realizaram um estudo teórico sobre a formação, localização e estabilidade das funções químicas oxigenadas predominantes no OG, avaliando ainda a estrutura eletrônica do OG e o comprimento das ligações do tipo C-O.¹⁹⁹ O estudo da presença de defeitos e sua formação em folhas de grafeno também encontra um importante espaço no estudo computacional do OG e sua estrutura. É o que apresenta o trabalho de Banhart et al.¹⁹⁸, em que uma análise criteriosa a respeito dos defeitos encontrados comumente em folhas de grafeno é avaliada. Os autores destacam ainda como esses defeitos influenciam nas propriedades eletrônicas do grafeno em si, tais como as interações elétron-elétron e a distribuição de densidade eletrônica, e de como o estudo dessas características pode fornecer informações preciosas para a área de materiais.¹⁹⁸ Ainda nessa linha de pesquisa sobre o estudo dos efeitos de defeitos e vacâncias, trabalhos como o de Majumder et al.²⁰⁰ analisam a adsorção de folhas de grafeno e a substância dimetil-metilfosfonato.

Outros estudos como o de Violi et al.²⁰¹ explicam a influência do tamanho de estruturas de GQDs na sua aglomeração (e sedimentação) e possível dispersão, afetando no tipo de GQD obtido e na estabilidade das soluções produzidas. O mesmo estudo ainda avalia a influência do tipo de grupo funcional terminal encontrado nos GQDs e suas características físico-químicas e óticas, revelando uma importante contribuição para o controle na obtenção desse tipo de material, através do tamanho, das funções químicas e composição de GQDs.²⁰¹

Para grafeno e OG funcionalizados, recentes estudos a respeito da inserção de novas estruturas nas folhas de grafeno foram realizados por Song et al.²⁰²,

mostrando que as inserções de átomos como N, B, S e P são capazes de atuar melhorando o isolamento elétrico e diminuindo a degradação da matriz polimérica de fibras (com materiais como o grafeno) utilizadas em cabos de energia.

Com relação ao estudo de reações químicas e mecanismos reacionais, Gao et al.⁹² apresentaram metodologias reacionais de redução das funções oxigenadas presentes no OG utilizando como agente redutor a hidrazina, também utilizada muitas vezes na funcionalização com N. Outros estudos teórico-experimentais trataram da solubilidade e dispersão de OG em soluções aquosas. Segundo Sabziparvar et al.²⁰³ a presença de cátions como o Ca^{2+} pode influenciar negativamente na formação de uma solução homogênea de OG, uma vez que os cátions facilitam a aglomeração das folhas de OG devido suas interações com os sítios de carga negativa (funções oxigenadas). Esse mesmo estudo avaliou ainda a aplicação de OG em matrizes como o cimento, em que a resistência a compressão chega a aumentar em até 44%.²⁰³ A análise da interação do OG em água é bastante diversa, por meio de estudos desde a solubilidade e dispersibilidade deste material, quanto a sua interação química com este solvente. Mouhat et al.⁷¹ apresentaram um importante trabalho, já anteriormente citado neste texto, sobre as possíveis interações das funções oxigenadas do OG com água, sugerindo a existência de protonações, possíveis desidratações intramoleculares e formações de novos grupos oxigenados por meio somente das interações H_2O -OG.

Para híbridos de óxido de grafeno funcionalizado com enxofre, OGS, os estudos são voltados principalmente para o entendimento de propriedades eletrônicas, como o apresentado por Lee et al.²⁰⁴, que explicou com detalhes a influência da presença de heteroátomos (S e N) na estrutura de bandas do grafeno e o melhoramento na condução eletrônica propiciado por esses átomos.²⁰⁴ Em outra área de estudo, Yang et al.²⁰⁵ realizaram um estudo teórico sobre grafeno dopado com S para aplicação como eletrocatalisador para reações de redução de oxigênio, propondo possíveis caminhos reacionais e a eficiência desse tipo de material frente ao grafeno puro e outros já utilizados nesses tipos de reações.²⁰⁵

No que diz respeito a metodologias para cálculo de parâmetros espectrais de RMN, o método GIPAW¹⁹³ é um dos mais utilizados, em especial para o estudo de materiais carbonosos. Os exemplos mais comuns de cálculos realizados abrangem o uso de DFT para predição deslocamento químicos de compostos como fulerenos, nanotubos, filmes de carbono e materiais amorfos.^{206,207}

Para materiais à base de grafeno, de Souza et al.¹⁸⁵ estudaram sobre os parâmetros espectrais de RMN, como tensores de blindagem e deslocamento químico para grafeno, grafeno de duas camadas e ainda grafite, obtendo ótima correlação com resultados experimentais.¹⁸⁵ Em um trabalho mais recente, Ambrozio et al.¹⁸⁴ também correlacionou resultados experimentais e computacionais para cálculos de RMN de materiais carbonosos desordenados, mostrando como os métodos computacionais podem auxiliar na interpretação de resultados experimentais, principalmente em análises como espectroscopia de RMN em estado sólido, ajudando a identificar a presença de contribuições de diferentes grupos em espectros de RMN ^{13}C alargados.¹⁸⁴

O estudo de estruturas e as caracterizações de novos materiais por meio de técnicas experimentais, como espectroscopia de RMN, são desafios encontrados para o OG. No entanto alguns estudos já foram realizados, tal como o trabalho de Lu et al.²⁰⁸, que utilizaram os estudos computacionais de RMN com finalidade de elucidar estruturalmente o OG, e mostraram por meio das simulações computacionais a existência de sítios aromáticos, zonas oxidadas e ainda regiões de bordas (em concordância com o modelo proposto por Lerf et al.^{59,158}), conforme apresenta a Figura 39. Sob esse mesmo ponto de vista, Yin Di et al.²⁰⁹ realizaram um estudo computacional avaliando resultados teóricos de espectroscopia de infravermelho (IV), levando em conta os estiramentos apresentados pelos grupos funcionais presentes no OG. O estudo desenvolvido concordou com as projeções já existentes na literatura a respeito da estrutura química do OG. No entanto, fez uma importante ponderação a respeito da existência de carbonilas em regiões centrais das folhas de grafeno, e não exclusivamente nas bordas, como alguns modelos previam.^{54,59,209}

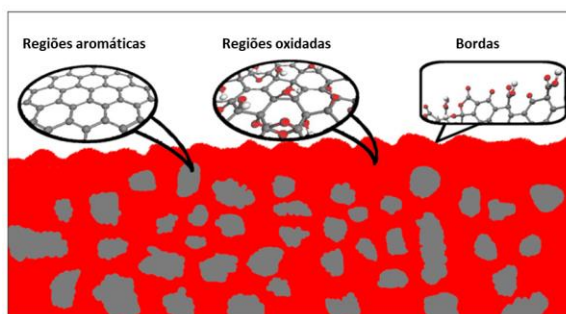


Figura 39: Modelo proposto por meio de estudos teóricos de RMN de ^{13}C para a estrutura do OG. Figura adaptada.²⁰⁸

Outros trabalhos, como o de Zheng et al.²¹⁰, mostrou a influência dos defeitos em folhas de grafeno nos valores de deslocamento químico de ^{13}C . O trabalho apresenta uma distribuição de faixas de deslocamento químico para as diversas regiões onde existem defeitos no OG. Esse estudo é importante para a análise e comparação com os resultados experimentais de RMN no estado sólido experimental, onde os sinais para diversas funções químicas são alargados e sobrepostos.²¹⁰

Acerca dos estudos envolvendo OGP exclusivamente, Ghafuri et al.⁷⁸ realizaram um breve estudo sobre a distância interplanar do material produzido por eles com base em simulações teóricas em comparação com resultados calculados obtidos por microscopia de força atômica (atomic force microscopy – AFM), onde os valores obtidos experimentalmente (5,59 e 9,58 Å) são correspondentes às distâncias referentes às geometrias face-plano e face-face, respectivamente. A Figura 40 mostra esquematicamente a estrutura obtida computacionalmente, bem como as distâncias interplanares teóricas.

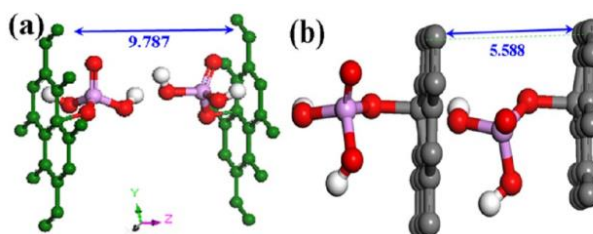


Figura 40: Modelos computacionais calculados por dinâmica molecular para o material com P, representando em: a) a distância face-face entre os planos e b) a distância face-plano. Figura adaptada.⁷⁸

Para RMN de ^{15}N , Kim et al.¹¹⁸ realizou um interessante estudo a respeito da caracterização dos tipos de sítios nitrogenados no OGr. Os cálculos mostram a existência de anéis piridínicos e pirrolidínicos, bem como a existência de derivados de N-O. Wang et al.²¹¹ estudaram de maneira similar a presença de nitrogênio no grafeno e grafeno com defeitos. Para esse estudo, os autores citam a facilidade de identificar a presença de sítios piridínicos e nitrogênio grafítico, além de estudar a influência da localização dessas funções em relação ao deslocamento químico (bordas ou centro das folhas de grafeno).²¹¹

Apesar da extensa pesquisa a respeito da síntese e utilização de materiais híbridos de OG com os elementos P, N e S, os estudos encontrados a respeito da modelagem estrutural desses compostos, informações espectroscópicas e deslocamentos químicos teóricos são recentes. Tendo em vista o elevado interesse científico e tecnológico dos híbridos de OG, é importante compreender os mecanismos químicos envolvidos na formação e as características estruturais desses materiais, bem como aprimorar a caracterização desse tipo de estruturas. Por isso, é de extrema importância que as pesquisas atuais possam avaliar como os grupos contendo fósforo, nitrogênio ou ainda enxofre são ligados à estrutura do OG, por meio de novas sínteses e da caracterização de materiais híbridos. Somado a isso, os estudos de modelos teóricos representativos que descrevam a configuração química desses materiais, bem como informações espectroscopias e físico-químicas, são também um caminho para o estudo e compreensão do OG e seus derivados. Daí a importância científica da combinação de estudos teóricos e experimentais, como via não só de entendimento sobre a estrutura de tais compostos, como também da otimização de metodologias de síntese, caracterizações e interpretações.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Este trabalho teve por objetivo a síntese, caracterização e a realização de estudos computacionais de híbridos de óxido de grafeno funcionalizados com P, N e S, visando em especial ainda a análise e comparação de resultados de cálculos computacionais de deslocamentos químicos em RMN de ^{13}C , ^{31}P e ^{15}N com resultados experimentais obtidos e/ou reportados na literatura.

2.2 Objetivos específicos

- Síntese de óxidos de grafeno e óxidos de grafeno funcionalizados com P, N e N/S.
- Caracterizar de maneira química e estrutural os óxidos obtidos e os óxidos funcionalizados por meio de técnicas como TG, DRX, RMN de ^{13}C , ^{31}P em estado sólido, dentre outras.
- Realização de estudos computacionais das interações entre óxido de grafeno e grupos contendo fósforo, por meio de cálculos de energia, distâncias interatômicas e deslocamentos químicos de ^{13}C e ^{31}P .
- Utilização de métodos computacionais para prever os deslocamentos químicos para os núcleos de ^{13}C e ^{15}N na estrutura do óxido de grafeno funcionalizado com grupos contendo N, além de cálculos de energias e distâncias interatômicas para esses materiais.
- Comparação dos resultados experimentais de RMN em estado sólido com as previsões computacionais para os núcleos estudados, visando a obtenção de possíveis propostas de modelos estruturais para os óxidos de grafeno funcionalizados.

3. METODOLOGIA

3.1 Metodologia Experimental

A síntese e caracterização de OGs funcionalizados com P foi realizada em trabalhos anteriores (Dissertação de mestrado) e por isso esta seção só irá se dedicar a apresentação da metodologia de síntese e caracterização empregadas no estudo específico dos OGs funcionalizados com N, N/S e N/S/P.

3.1.1 Reagentes

Os reagentes utilizados nas sínteses realizadas neste trabalho são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes e fabricantes utilizados nas sínteses de OGs funcionalizados.

Reagentes	Fabricante
Ácido Sulfúrico (95%)	Vetec
Ácido fosfórico (98 %)	Vetec
Peróxido de Hidrogênio (30 % v/v)	CRQ
Permanganato de potássio (PA)	Neon
Ureia (PA)	Cinética Ltda.
Tioureia (PA)	Dinâmica Química Ltda.
Nitrato de sódio (PA)	Dinâmica Química Ltda.
Grafite	Reciclado/obtenção própria
Etanol (70 % m/m)	Exôdo Científica Ltda.

3.1.2 Obtenção de híbridos funcionalizados com N e N/S:

A síntese de OG seguiu para este caso o método de Hummers modificado.²¹² Para a síntese, 1 g do grafite precursor reciclado de baterias íon-Li foi adicionado a um béquer de 1 L, juntamente com 3 g de KMnO_4 , 0,5 g de NaNO_3 e 70 mL de ácido sulfúrico concentrado. O grafite precursor utilizado foi obtido a partir da reciclagem de baterias íon-Li utilizadas em aparelhos celulares. Nestas, o grafite encontra-se aderido a uma folha de cobre. Dessa forma, para obtenção do grafite, dissolveram-se as folhas de cobre contendo grafite em ácido nítrico concentrado e após isso, o grafite obtido foi filtrado e lavado para remover todo

o ácido residual. Posteriormente, este foi seco em estufa a 100 °C por 3 h. A reação de oxidação do grafite ocorreu por 2 h em banho de gelo. Após esta etapa, adicionou-se 100 mL de água destilada agitando-se por 30 minutos. Em seguida adicionou-se mais 100 mL de água destilada e ainda 10 mL de H₂O₂ (30% v/v). Após este procedimento, o produto obtido foi lavado com água destilada até pH próximo a neutralidade (pH~6), e seco em estufa a 40 °C, por 24 h. O difratograma do grafite e a TG obtido podem ser vistos no Anexo I.

Para a obtenção dos híbridos funcionalizados com N e N/S, 0,2 g do OG obtido na etapa anterior foram dispersos em 300 mL de água destilada e 100 mL de etanol (70 % V/V), em um béquer de 500 mL. Para uma melhor dispersão do OG, a solução foi mantida em banho ultrassônico por 1 h. Após esse tempo, cerca de 0,2 g de ureia/tiourea foram adicionados (reação na proporção 1:1) e a solução foi agitada por 1 h. Esse mesmo procedimento foi realizado adicionando-se uma quantidade de 0,4 g de ureia ou tiourea, obtendo-se também a reação na proporção 1:2. O material obtido foi centrifugado e lavado com água destilada, e seco em estufa a 50 °C por 24 h. Os materiais obtidos receberam a nomenclatura conforme a metodologia (H-método de Hummers), tipo de funcionalização (N-nitrogênio e SN-nitrogênio e enxofre) e ainda a proporção em massa de materiais utilizados (1:1 e 1:2 OG e ureia/tiourea respectivamente), obtendo-se, portanto, os híbridos OGH-N 1-1, OGH-N 1-2, OGH-SN 1-1, OGH-SN 1-2.

3.1.3 Obtenção de híbridos funcionalizados com N/P e N/S/P

Nesta rota de síntese, o OG foi obtido a partir do método de Tour et al.^{52,212} modificado, conforme descrito a seguir. Foram utilizados 1 g do grafite precursor reciclado de baterias íon-Li e ainda 6 g de KMnO₄ em cada síntese. A essa mistura adicionaram-se ainda 50 mL de H₂SO₄ e 90 mL de H₃PO₄. O grafite precursor foi adicionado à mistura de ácidos sulfúrico e fosfórico em um béquer de 1 L, e posteriormente adicionou-se o KMnO₄ lentamente. A mistura foi agitada constantemente por 12 h em temperatura controlada de aproximadamente 50 °C. Após esta etapa, adicionaram-se 400 mL de gelo e ainda 3 mL de H₂O₂ (30% v/v). Após este procedimento, o produto obtido foi lavado com água destilada até pH próximo a neutralidade (pH~6), e seco em estufa a 40 °C, por 24 h. Este óxido

obtido já possui funcionalização com fósforo (OGP) comprovada em trabalhos anteriores, chegando a atingir cerca de 5% de fósforo (m/m).²¹²

Para a obtenção dos híbridos funcionalizados com N/P e N/P/S, 0,2 g do OGP obtido na etapa anterior foram dispersos em 300 mL de água destilada e 100 mL de etanol (70 % V/V), em um béquer de 500 mL. Para uma melhor dispersão do OGP, a solução foi mantida em banho ultrassônico por 1 h. Após esse tempo, cerca de 0,2 g de ureia/tioureia foram adicionados (reação na proporção 1:1) e a solução foi agitada por 1 h. Esse mesmo procedimento foi realizado adicionando-se uma quantidade de 0,4 g de ureia/tioureia, obtendo-se também a reação na proporção 1:2. O material obtido foi centrifugado e lavado com água destilada, e seco em estufa à 50 °C por 24 h. Os materiais obtidos receberam a nomenclatura conforme a metodologia (T-metodologia de Tour), tipo de funcionalização (N- nitrogênio e SN-nitrogênio e enxofre) e ainda a proporção em massa de materiais utilizados (1-1 e 1-2 OG e ureia ou tioureia respectivamente), obtendo-se, portanto, os híbridos OGB-N 1-1, OGB-N 1-2, OGT-SN 1-1, OGT-SN 1-2.

3.2 Caracterização

3.2.1 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro XRD-6000 da Shimadzu, no Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC), utilizando-se radiação Cu-K α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), sendo o ângulo de difração 2θ variado de 5 a 50° em intervalos de 0,04°.

3.2.2 Termogravimetria (TG)

As curvas de TG foram registradas no equipamento TGA-50H da Shimadzu, também no LMC. As amostras foram pulverizadas e uma massa entre 10 e 20 mg de cada uma foi disposta em cadinho de platina e análise foi conduzida a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até a temperatura de 900 °C, sob fluxo contínuo de O₂ a 50 mL/min, e em todas as amostras adicionou-se também cerca de 10 mg de alumina, com finalidade de ajustar a velocidade de degradação térmica, evitando-se a projeção da amostra para fora do recipiente durante a análise.

3.2.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹³C e ³¹P no estado sólido

Os experimentos de RMN foram conduzidos em temperatura ambiente em um espectrômetro Varian-Agilent, no Laboratório de RMN do Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP). Para as análises de RMN de ¹³C, os experimentos foram realizados utilizando-se frequência de operação de 100,5 MHz (campo magnético de 9,4 T), equipado com uma sonda de sólidos. Em todos os experimentos foi empregada a técnica de rotação em torno do ângulo mágico (*magic angle spinning*- MAS), com frequência de rotação de 14 kHz, utilizando amostras pulverizadas e empacotadas em rotores de zircônia de 4 mm de diâmetro. Empregou-se uma sequência de pulsos especialmente projetada para evitar sinais de fundo provenientes de contribuições externas à sonda (comum em espectros de RMN de ¹³C obtidos a partir de excitação direta

dos núcleos de ^{13}C), com um pulso $\pi/2$ (4,3 μs) imediatamente seguido por um par de pulsos π (8,6 μs) e subsequente detecção do decaimento de indução livre (FID). O tempo de repetição foi de 15 s e a janela espectral foi de 250 kHz. Todos os deslocamentos químicos foram referenciados externamente pelo pico das metilas do hexametilbenzeno (HMB) (17,3 ppm), tendo como referência primária o tetrametilsilano (TMS) (0,0 ppm). Os espectros foram obtidos através da transformada de Fourier dos FIDs, adquiridos com 4096 pontos, após a acumulação de cerca 4000 transientes. Os experimentos de RMN de ^{31}P foram realizados frequência de operação de 181,81 MHz (campo magnético de 9,4 T), aplicando um pulso $\pi/2$ com duração de 4 ms, tempo de relaxação (d_1) de 60 s, janela espectral de 100 kHz, 4096 pontos e 500 scans. Utilizou-se como referência primária para ^{31}P o uma solução de H_3PO_4 85 % (m/m) (0 ppm), e ainda como referência secundária $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (0,9 ppm). Os espectros foram obtidos através da transformada de Fourier do FID, adquirido com 4096 pontos, após a acumulação de cerca de 4000 transientes.

3.2.4 Análise elementar CHNSO

As análises de CHNSO foram feitas no equipamento FlashSmart da ThermoScientific, localizado no Centro de Pesquisa, Inovação e Desenvolvimento, em Jardim América, Cariacica, com os fornos trabalhando a 950 °C para CHNS e 1060 °C para O. Para as análises de CHNS foi utilizado um fluxo de gás de arraste (Hélio 5.0 – pureza 99,999%) de 140 ml/min e um fluxo de gás oxigênio de 250 ml/min e um tempo de medida (aquisição do cromatograma) de 600 s. Para as análises de O, foi utilizado um fluxo de gás de arraste (Hélio 5.0 – pureza 99,999%) de 100 ml/min e um tempo de medida (aquisição do cromatograma) de 400 s. Foi utilizado um detector do tipo TCD. As amostras foram analisadas em triplicata.

3.3 Metodologia Computacional

3.3.1 Modelos adotados para cálculos de ^{31}P e ^{15}N

As estruturas adotadas para cálculo de energia e deslocamentos químicos em RMN estão apresentadas nas Figura 41 e 42, e foram assim determinadas, inicialmente visando representar os resultados experimentais obtidos em trabalhos anteriores.²¹² Cálculos teóricos foram usados para investigar a presença de N ou P no grafeno ou OG. Embora esses modelos não representem todas as possibilidades de interações entre grupos contendo P ou ainda N (modelos do tópico a seguir) e folhas de OG, bem como a alta complexidade estrutural do OG, eles correspondem a várias maneiras representativas pelas quais essas interações podem ocorrer. Esses modelos foram idealizados com base em algumas percepções químicas interpretadas especialmente em resultados experimentais de RMN de ^{13}C e ^{31}P . Os modelos consideram tanto a existência de interações de adsorção quanto a formação de ligações (P-O-C e P-C para OGP e C-N para OGN).^{59,158,163,212} Além disso, é importante ressaltar que a escolha das funções oxigenadas selecionadas nos modelos não foi aleatória. Considerou-se nos estudos as funções oxigenadas presentes em maior intensidade no OG (epóxidos e hidroxilas), seguindo estudos dispostos na literatura e ainda resultados experimentais obtidos a partir de amostras próprias sintetizadas.^{21,59,158,163,212,213}

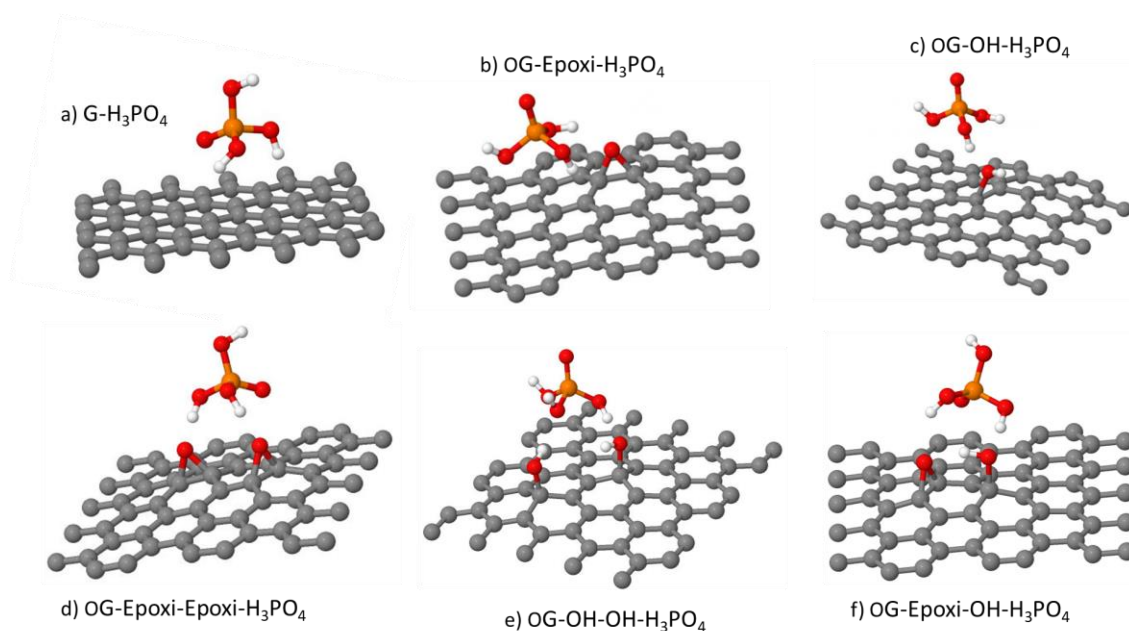


Figura 41: Sistemas adotados para cálculo de deslocamento químico ^{13}C e ^{31}P , sendo a) $\text{G}-\text{H}_3\text{PO}_4$ - estruturas que apresentam interação de adsorção entre regiões não oxidadas e ácido fosfórico, b) $\text{OG-Epoxi}-\text{H}_3\text{PO}_4$ interação de adsorção entre regiões com epóxidos e ácido fosfórico, c) $\text{OG-OH}-\text{H}_3\text{PO}_4$ - interação de adsorção entre regiões com hidroxilas e ácido fosfórico, d) $\text{OG-Epoxi-Epoxi}-\text{H}_3\text{PO}_4$ interação de adsorção entre regiões com dois epóxidos e ácido fosfórico, e) $\text{OG-OH-OH}-\text{H}_3\text{PO}_4$ - interação de adsorção entre regiões com duas hidroxilas e ácido fosfórico e f) $\text{OG-Epoxi-OH}-\text{H}_3\text{PO}_4$ - interação de adsorção entre regiões com hidroxilas e epóxidos e ácido fosfórico

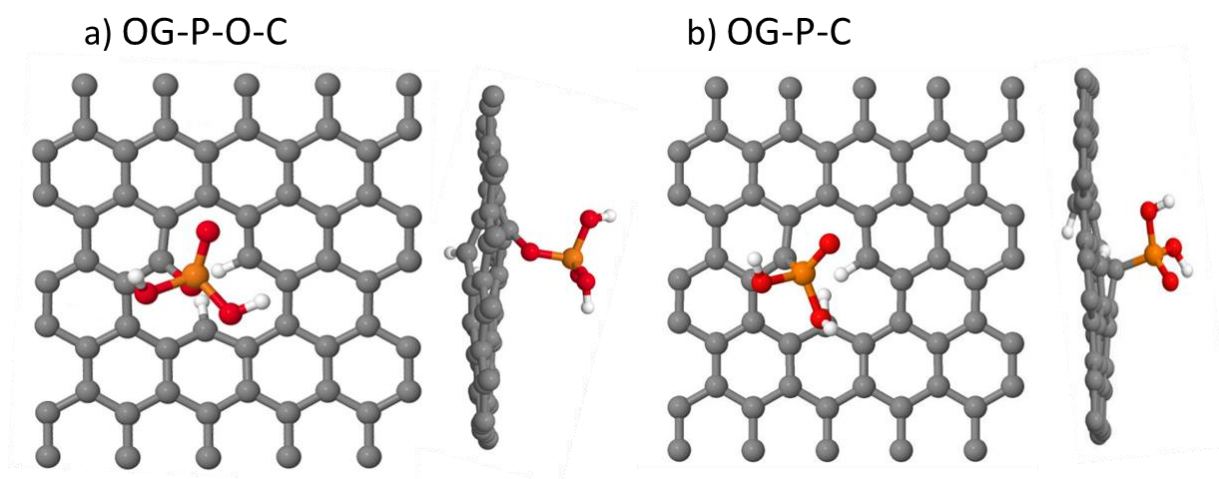


Figura 42: Sistemas adotados para cálculo de deslocamento químico ^{13}C e ^{31}P , sendo a) OG-P-O-C - estruturas que apresentam ligações do tipo P-O-C (vistas superior e lateral) e b) OG-P-C estruturas que apresentam ligações do tipo P-C (vistas superior e lateral).

As estruturas adotadas para cálculo de RMN de ^{15}N estão apresentadas na Figura 43, e foram assim determinadas, inicialmente, visando representar os resultados experimentais obtidos nas sínteses realizadas e com base em estudos dispostos na literatura.^{116,125,212}

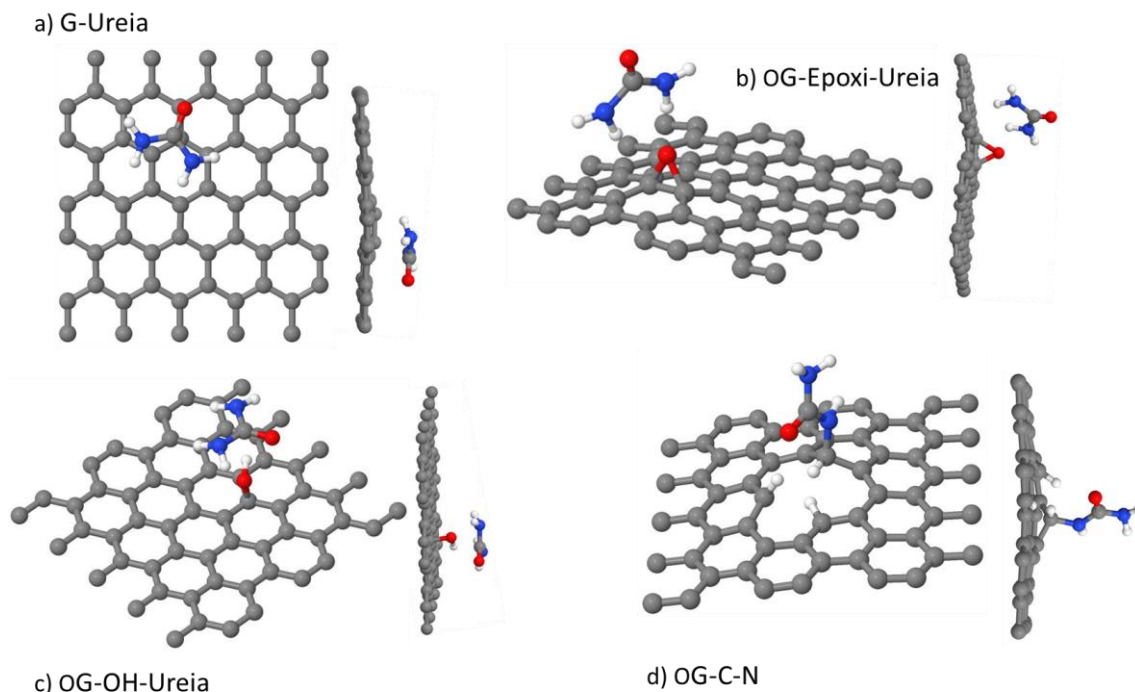


Figura 43: Sistemas adotados para cálculo de deslocamento químico ^{13}C e ^{15}N , com vistas superior e lateral, sendo a) G-Ureia, estruturas que apresentam interação de adsorção entre regiões não oxidadas e ureia, b) G-Epoxi-Ureia, interação de adsorção entre regiões com epóxidos e ureia, c) G-OH-Ureia, interação de adsorção entre regiões com hidroxilas e ureia, e d) Modelo com a presença de ligação do tipo G-C-N. (Vistas superior e lateral para cada modelo).

3.3.2 Cálculos de energia e distâncias

Os cálculos DFT foram realizados usando o pacote Quantum Espresso (versão 5.1) usando condições de contorno periódicas.²¹⁴ O funcional de correlação e troca foi descrito dentro da aproximação de gradiente generalizado (GGA), usando o esquema Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).^{180,183} Os orbitais de Kohn-Sham foram expandidos em uma base de onda plana definida com um corte de energia de 1088 eV.^{184,185} A interação de van der Waals foi considerada seguindo a abordagem semi-empírica descrita por Grimme et al. (*D2 method*).²¹⁵ As supercélulas foram construídas com uma região de vácuo de 25 Å ao longo da direção perpendicular ao plano do grafeno. Todas as estruturas foram relaxadas

mantendo o parâmetro da rede supercelular fixo até que as forças atômicas fossem menores que 0,01 eV/Å.^{184,185} Os parâmetros espectrais de RMN foram determinados usando a abordagem GIPAW,^{193,197} também implementada no Quantum Espresso,²¹⁴ que é baseado extensão do método projetor de ondas aumentadas (PAW) proposto por Blöchl.¹⁹²

Para avaliar as interações de adsorção entre as moléculas (H₃PO₄ e ureia) e OG considerou-se que:

$$\text{Energia Final} = \text{Energia dos Produtos} - \text{Energia dos Reagentes} \quad (21)$$

A partir daí a seguinte expressão foi adotada:

$$E_{ads} = E_{Complexo} - (E_X + E_{H_3PO_4 \text{ ou } Ureia}). \quad (22)$$

Na equação 22, E_{ads} é a energia de adsorção final calculada, $E_{complexo}$ é a energia total para o sistema com H₃PO₄ ou Ureia, E_x é a energia total para o sistema X isolado (X= estrutura do grafeno ou OG) e $E_{H_3PO_4}$ ou E_{ureia} é a energia total para as moléculas de H₃PO₄ e ureia isoladas.

Para as energias de ligação, a equação 21 também foi adotada, utilizando a seguinte expressão:

$$E_L = E_{Produtos} - E_{Reagentes} \cdot \quad (23)$$

Na equação 23, E_L é a energia de ligação envolvida na interação, $E_{Produtos}$ é a energia do sistema final adotado e $E_{Reagentes}$ a energia das estruturas iniciais envolvidas.

Nos cálculos de energia de ligação, as seguintes reações foram assumidas e estão apresentadas na Figura 44:

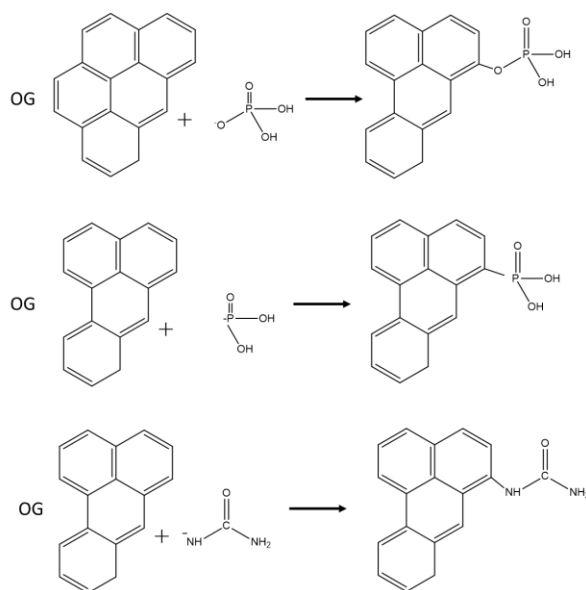


Figura 44: Reações propostas para a realização dos cálculos de energia de ligação viado a formação de ligações do tipo P-O-C, P-C e C-N.

Não há evidência direta de que esses sejam os caminhos reacionais reais seguidos na síntese experimental dos híbridos de OGP ou OGN. Por isso, o principal intuito dos cálculos realizados aqui não é avaliar o mecanismo reacional envolvido e sim alguns dos possíveis produtos que podem ser formados no meio reacional. No entanto, essas são reações consistentes com estudos similares sobre a ligação de grupos fosfato com hidrocarbonetos aromáticos²¹⁶ e funções aminadas^{115,116,125}, portanto, são úteis para avaliar a energia da possível formação das ligações indicadas. Nos cálculos, priorizou-se a presença de funções oxigenadas nos centros das folhas de OG/grafeno, considerando-se a viabilidade da utilização de condições periódicas de contorno.

Nas estruturas finais obtidas, após as etapas de relaxação, as medidas de distâncias entre átomos e comprimentos de ligação foram realizadas utilizando o software Jmol.²¹⁷

3.3.3 Cálculos de blindagem e deslocamento químico para ^{13}C

Usando o método GIPAW¹⁹⁷, os tensores de blindagem de ^{13}C das estruturas relaxadas para os modelos adotados foram calculados para cada sítio atômico utilizando o software aberto Quantum Espresso.²¹⁴ Partindo das componentes calculadas do tensor de blindagem (σ_{ij}) os parâmetros de blindagem isotrópica (σ_{iso}) foram computados. Para comparação com resultados experimentais, os valores calculados de blindagem foram convertidos em deslocamentos químicos, adotando-se um composto químico conveniente como uma referência para definir a escala de deslocamentos químicos.²¹⁸ Como descrito na literatura^{206,207}, o benzeno é uma referência intermediária apropriada para o cálculo dos deslocamentos químicos em RMN de ^{13}C para materiais carbonosos relacionados ao grafeno. Seguindo essa abordagem, a molécula de benzeno isolada no vácuo foi escolhida como uma referência intermediária, com os deslocamentos químicos calculados por meio da seguinte expressão:

$$\delta_{Calc13C} = -[\sigma_{Calc13C} - \sigma_{Benzeno}] + \delta_{Benzeno/TMS13C}. \quad (24)$$

Na equação 24, σ_G e $\sigma_{Benzeno}$ correspondem aos parâmetros calculados de blindagem para um dado sistema e para a molécula isolada de benzeno, respectivamente; o parâmetro $\delta_{Benzeno/TMS}^{13}\text{C}$ é o deslocamento químico experimental do benzeno (na fase gasosa) com respeito ao líquido tetrametilsilano (TMS). O valor experimental do deslocamento químico do benzeno (^{13}C) adotado neste trabalho foi $\delta_{Benzeno/TMS}^{13}\text{C} = 126,9$ ppm, enquanto o valor calculado para a blindagem do mesmo foi $\sigma_{iso\ Benzeno} = 38,8$ ppm.²¹⁹

3.3.4 Cálculos de blindagem e deslocamento químico para ^{31}P

Para o cálculo dos deslocamentos químicos referentes ao núcleo de ^{31}P , adotou-se como referência secundária o composto $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ em fase sólida ($\sigma_{\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4}$), calculado segundo os mesmos parâmetros de cálculo anteriormente utilizados.²²⁰ Para o cálculo dos deslocamentos químicos dos núcleos de ^{31}P , utilizou-se, portanto, a seguinte expressão:

$$\delta_{Calc31P} = -[\sigma_{Calc31P} - \sigma_{NH_4H_2PO_4^{31P}}] + \delta_{NH_4H_2PO_4/H_3PO_4^{31P}}. \quad (25)$$

Na equação 25, $\sigma_{Calc31P}$ corresponde a blindagem isotrópica calculada para o núcleo de ^{31}P para os sistemas analisados e $\delta_{Calc31P}$ ao deslocamento químico final. O valor calculado do deslocamento químico do $NH_4H_2PO_4$ em fase sólida (^{31}P) neste trabalho foi $\sigma_{NH_4H_2PO_4^{31P}} = 280,12$ ppm (referência secundária utilizada em análises experimentais de ^{31}P), calculada sob as mesmas condições. O parâmetro $\delta_{NH_4H_2PO_4/H_3PO_4^{31P}}$ é o deslocamento químico isotrópico experimental para ^{31}P de $NH_4H_2PO_4$ em estado sólido em relação a uma solução aquosa de H_3PO_4 88% (m/m) (referência de deslocamento químico primária em espectroscopia de ^{31}P NMR). O resultado experimental para $\delta_{NH_4H_2PO_4/H_3PO_4^{31P}}$ utilizado nesse trabalho foi 0,9 ppm. Para comparações adicionais, o deslocamento químico de ^{31}P para uma molécula de H_3PO_4 isolada (no vácuo) também foi calculado pelo mesmo método, resultando no valor de 4,2 ppm.

3.3.5 Cálculos de blindagem e deslocamento químico para ^{15}N

Para o cálculo dos deslocamentos químicos referentes ao núcleo de ^{15}N , adotou-se como referência a molécula de NH_3 em fase gasosa (σ_{NH_3}), calculando-se a blindagem química segundo os mesmos parâmetros de cálculo anteriormente utilizados. O deslocamento químico experimental (δ_{Ref}^{15N}) utilizado como referência foi adotado em relação ao deslocamento químico da amônia, NH_3 (0 ppm), em fase líquida.^{221,222} De acordo com a literatura, existe uma diferença de aproximadamente 18,25 ppm em relação ao deslocamento químico experimental da amônia líquida, utilizada como referência (0 ppm), e a amônia gasosa.^{223,224} Essa diferença foi considerada nos cálculos realizados e isso foi realizado considerando que os cálculos são realizados em fase gasosa, enquanto os resultados experimentais disponíveis na literatura são normalmente realizados utilizando-se a amônia líquida como referência.^{223,224}

Para o cálculo dos deslocamentos químicos dos núcleos de ^{15}N , utilizou-se, portanto, a seguinte expressão:

$$\delta_{Calc15N} = -[\sigma_{Calc15N} - \sigma_{NH3}] - \delta_{NH3g/NH3Liq} . \quad (26)$$

Na equação 26, $\sigma_{Calc15N}$ corresponde á blindagem calculada para o núcleo de ^{15}N para os sistemas analisados e $\delta_{Calc15N}$ ao deslocamento químico. O valor calculado do deslocamento químico para a molécula de NH_3 em fase gasosa neste trabalho foi $\sigma_{NH3} = 252,11$ ppm, enquanto o valor experimental do deslocamento químico adotado para a referência primária adotada, NH_3 líquida foi 0 ppm. $\delta_{NH3g/NH3Liq}$, 18,25 ppm, é o valor encontrado para a diferença entre os valores de deslocamentos químicos experimentais para a amônia gasosa e líquida.^{223,224}

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo será dividido em duas partes: inicialmente trataremos dos resultados relacionados ao estudo de híbridos de OGP e ela inclui alguns resultados experimentais e resultados teóricos. Grande parte das caracterizações correspondentes a amostras de OGP foram desenvolvidas em trabalhos anteriores (dissertação de mestrado) e já se encontra disponível na literatura também na forma de artigo.^{212,213} No entanto, para o melhor entendimento e discussão dos tópicos relativos a esse assunto, algumas análises experimentais serão reapresentadas aqui juntamente com a discussão dos resultados teóricos. A segunda seção será destinada ao estudo experimental de OGN, OGN, OGSN e OGSNP, e será também acompanhada de resultados de cálculos teóricos para híbridos de OGN.

4.1 Resultados computacionais para híbridos de OG funcionalizados com P

4.1.1 Resultados para as energias de adsorção e ligação

Os resultados de energias obtidas e comprimentos de ligações medidas estão descritos nas Tabelas 2 e 3. Os valores negativos de energia obtidos nestes cálculos ($E_L < 0$ e $E_{ads} < 0$) indicam a viabilidade energética dos processos analisados e da formação dos produtos finais. Em particular, os modelos OG-P-O-C ($E_L = -4,20$ eV) e OG-P-C ($E_L = -3,95$ eV) apresentaram os maiores valores de energias de ligação, o que é consistente com a formação de produtos estáveis, tais como derivados de fosfato no modelo idealizado.^{200,225–227} Para os sistemas em que a adsorção foi considerada, o modelo OG-OH-H₃PO₄ se apresenta como o mais energeticamente estável ($E_{ads} = -1,25$ eV), seguido pelo sistema OG-Epóxi-OH-H₃PO₄ ($E_{ads} = -0,975$ eV), G-H₃PO₄ ($E_{ads} = -0,44$ eV) e OG-Epóxi-H₃PO₄ ($E_{ads} = -0,20$ eV). Nos modelos em que se considerou mais de um sítio oxigenado (OG-OH-OH-H₃PO₄ e OG-Epóxi-Epoxi-H₃PO₄) os valores obtidos de energia foram da mesma ordem de grandeza e bastante similares aos modelos com apenas uma função química. Destaca-se ainda que, todos os valores de energia obtidos são da mesma ordem de grandeza dos valores de

energia de adsorção relatados em outros estudos, envolvendo a interação de aminoácidos e compostos contendo P com o grafeno; esses estudos relatam energias próximas a -0,2 eV e as associam a processos de adsorção física.^{228–232}

Tabela 2: Energias de adsorção calculadas para os sistemas analisados e algumas distâncias de ligação medidas. Para todos os casos d é a menor distância medida entre a molécula de H_3PO_4 e a superfície do grafeno/OG e $H\ bond$ se refere a distância da ligação de hidrogênio. Essas distância são apresentadas na Figura 45.

Sistema para Adsorção	Energia (eV)	Distâncias (Å)
G-H_3PO_4	-0,44	$d = 3,54\text{ Å}$
OG-Epoxi-H_3PO_4	-0,20	$d: 3,84\text{ Å}$ $H\ bond = 1,94\text{ Å}$
OG-OH-H_3PO_4	-1,25	$d: 4,53\text{ Å}$ $H\ bond = 1,53\text{ Å}$
GO-Epoxy-Epoxy-H_3PO_4	-0,91	$d: 3,57\text{ Å}$ $H\ bond = 1,71\text{ Å}/1,77\text{ Å}$
GO-OH-OH-H_3PO_4	-1,14	$d: 3,95\text{ Å}$ $H\ bond = 1,55\text{ Å}/1,93\text{ Å}$
OG-Epoxi-OH-H_3PO_4	-0,97	$d: 3,77\text{ Å}$ $H\ bond = 1,62\text{ Å}$

Em relação as geometrias dos sistemas investigados, alguns comprimentos de ligação e distâncias interatômicas são apresentados na Figura 45 e também discriminados Tabela 2.

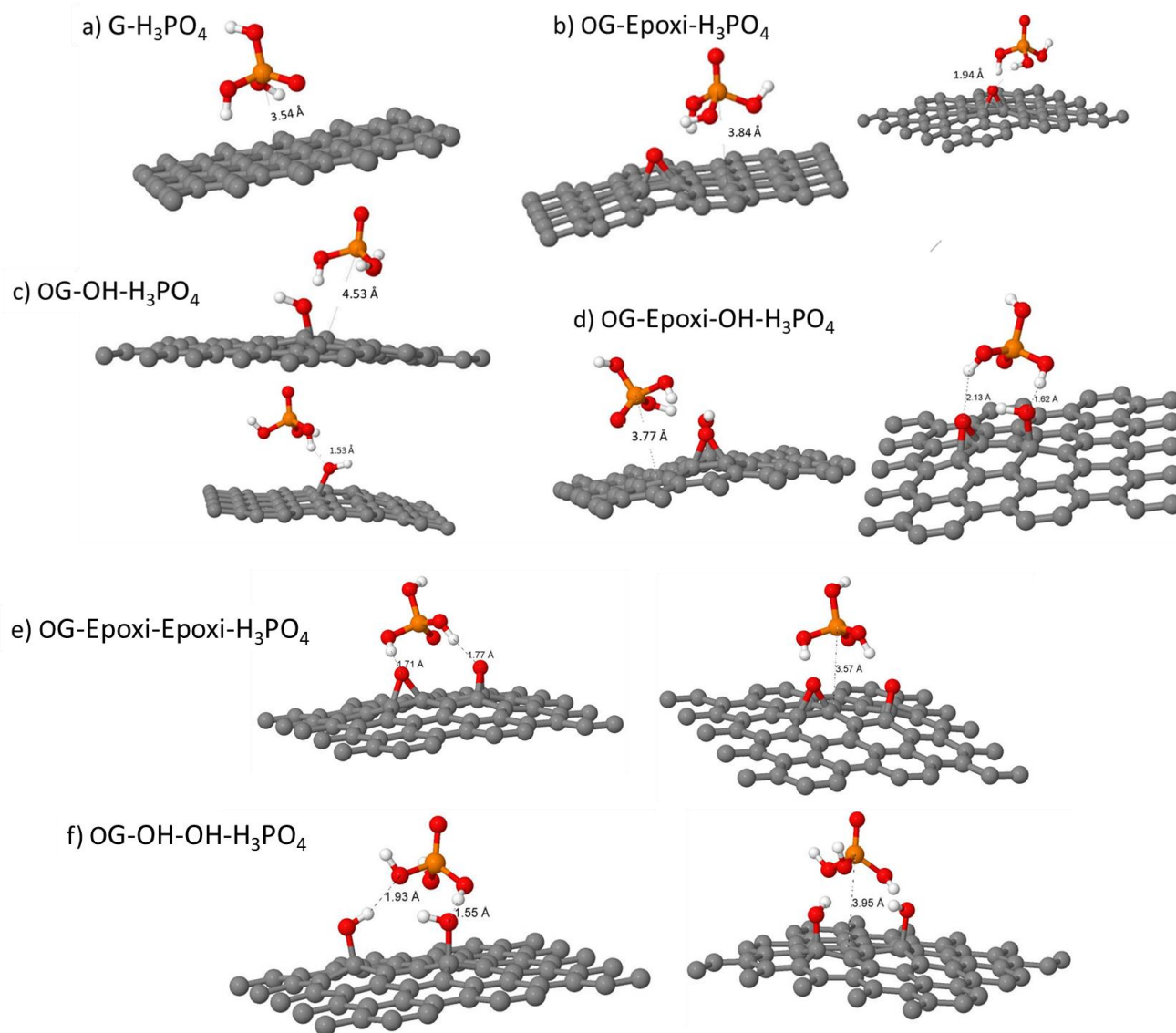


Figura 45: Algumas distâncias medidas para os modelos adotados nos cálculos de adsorção.

Para o sistema G-H₃PO₄ a menor distância (d) obtida entre a superfície do grafeno e a molécula de H₃PO₄ foi de 3,54 Å, e destaca-se que a folha de grafeno permaneceu plana, não sofrendo nenhuma alteração em sua configuração inicial. Essa observação leva a ponderar a inexistência de maiores interações entre grafeno H₃PO₄, o que é condizente com a baixa reatividade do grafeno (especialmente grafeno sem defeitos) frente a diversas substâncias.²³³

No modelo OG-Epoxi-H₃PO₄, um valor d ligeiramente maior foi encontrado (3,84 Å); paralelamente, observa-se também a formação de ligação de hidrogênio (entre o H₃PO₄ e o átomo de oxigênio da função epóxido). O comprimento de ligação para essa interação é de 1,94 Å, considerada, segundo a literatura, uma

ligação de hidrogênio moderada.^{216,234} Destaca-se aqui, que a função epóxido é uma estrutura bastante tensionada (devido a geometria própria de epóxidos) e com alta concentração de carga (especialmente negativa, sob o átomo de oxigênio), e em diversos casos, incluindo estudos de hidratação de OG e pH do meio, a protonação dessas funções é bastante esperada, e pode ser seguida (considerando-se o meio reacional) da abertura do anel e formação de hidroxilas ou até mesmo enolatos.^{63,235–237}

Considerações semelhantes podem ser feitas para os modelos OG-OH-H₃PO₄ e OG-Epoxi-OH-H₃PO₄, onde foram obtidos os valores $d = 4,53 \text{ \AA}$ e $d = 3,77 \text{ \AA}$ (um pouco mais próximos) e comprimento da ligação de hidrogênio = $1,53 \text{ \AA}$ e $1,62 \text{ \AA}$, respectivamente (Tabela 2). Os modelos OG-Epoxi-Epoxi-H₃PO₄ e OG-OH-OH-H₃PO₄, apresentaram mais de uma ligação de hidrogênio e de valor muito semelhante ao já discutidos anteriormente (Tabela 2), mostrando a viabilidade de diversas interações interatômicas com uma mesma molécula de H₃PO₄. Essas interações (para os modelos estudados), no entanto, parecem não interferir de maneira intensa nos valores de energia, uma vez que a ordem de grandeza da mesma se manteve bastante semelhante em todos os casos estudados.^{216,234} É interessante notar também que as energias de adsorção dos modelos baseados em OG envolvendo a adsorção de H₃PO₄ seguiram uma relação inversamente proporcional em relação ao comprimento da ligação de hidrogênio (ou seja, quanto menor a ligação, maior o valor absoluto da energia de adsorção).

Quanto aos modelos envolvendo a formação de ligações químicas, os comprimentos de ligação calculados se encontram na Tabela 3, onde destacam-se os valores de $1,43 \text{ \AA}$ (ligação C-O), $1,62 \text{ \AA}$ (ligações HO-P e CO-P) e $1,48 \text{ \AA}$ (ligação P=O) para OG-P-O-C (Figura 41a). Para OG-P-C (Figura 41b) os comprimentos de ligação HO-P e P=O possuem valores similares ($1,62$ e $1,49 \text{ \AA}$, respectivamente), enquanto o valor encontrado para o comprimento de ligação P-C foi de $1,81 \text{ \AA}$. Esses valores estão de acordo com dados experimentais dispostos na literatura para ácidos fosfônicos e fosfonatos, com valores relatados de $1,49 \text{ \AA}$ (ligação P = O), $1,54 \text{ \AA}$ (ligações P-O e P-OH), $1,75\text{-}1,85 \text{ \AA}$ (ligação P-C) e $1,49 \text{ \AA}$ (P = ligação O).^{227,230,238}

Tabela 3: Energias de ligação calculadas para os sistemas analisados e algumas distâncias de ligação medidas.

Sistema para Ligação	Energia (eV)	Distâncias (Å)
GO-P-O-C	-4.20	C-O: 1.43 Å HO-P: 1.62 Å CO-P: 1.62 Å P = O: 1.48 Å
GO-P-C	-3.95	P-C: 1.81 Å P-OH: 1.62 Å P = O: 1.49 Å

4.1.2 Resultados para RMN de ^{13}C e ^{31}P

4.1.2.1 Modelos de adsorção

Os modelos já discutidos anteriormente foram utilizados para calcular os deslocamentos químicos correspondentes aos núcleos ^{13}C e ^{31}P em cada estrutura, a fim de esclarecer possíveis sinais de grupos contendo P nos espectros de RMN de estado sólido obtidos para híbridos de OGP discutidos em trabalhos anteriores.^{212,213} Os principais resultados desses cálculos são apresentados nas Tabelas 4 e 5. O primeiro modelo aqui discutido (G- H_3PO_4) envolve a adsorção física de H_3PO_4 em grafeno puro (isto é, sem defeitos estruturais, heteroátomos ou ainda grupos funcionais; veja a Figura 41a). O núcleo ^{31}P da molécula de H_3PO_4 adsorvida apresenta um deslocamento químico de 3,94 ppm, valor próximo ao encontrado no cálculo feito para a molécula de H_3PO_4 isolada (4,20 ppm). A pequena diferença observada no valor de deslocamento químico da molécula adsorvida pode ser devido a efeitos causados por correntes de anel na camada de grafeno, que pode ocorrer tanto em experimentos quanto em cálculos envolvendo moléculas adsorvidas em superfícies de carbono. O valor calculado também concorda com os deslocamentos químicos relatados na literatura (em torno de 0 ppm) para soluções concentradas de H_3PO_4 , materiais carbonosos sólidos (como carvão

ativado) contendo H_3PO_4 adsorvido, e ainda espectros obtidos em trabalhos anteriores para amostras de OGP, como os presentes na Figura 46b).^{132,212,213,226,227,239}

Tabela 4: Deslocamentos químicos calculados para núcleos de ^{13}C e ^{31}P utilizando-se o método GIPAW para os sistemas em que se considerou a adsorção.

Sistema	$\delta^{13}\text{C}$ ppm	$\delta^{31}\text{P}$ ppm
G-H_3PO_4		
C=C	126-128	-
H_3PO_4	-	3,9
OG-Epoxi-H_3PO_4		
C=C	123-127	-
C-O	79	-
C-O	84	-
H_3PO_4	-	-1,2
OG-OH-H_3PO_4		
C-OH	66	-
C=C	110-158	-
H_3PO_4	-	0,92
OG-Epoxi-Epoxi-H_3PO_4		
C=C	119-134	-
C-O	83	-
C-O	78	-
C-O	80	-
C-O	75	-
H_3PO_4	-	5,5
OG-OH-OH-H_3PO_4		
C=C	100-140	-
C-OH	79	-
C-OH	68	-
H_3PO_4	-	-0,61
OG-Epoxi-OH-H_3PO_4		
C-O	88	-
C-O	99	-
C-OH	78	-
C=C	110-135	-
H_3PO_4	-	3,7

Quanto aos núcleos ^{13}C presentes na estrutura da folha de grafeno, os deslocamentos químicos calculados se encontram na faixa esperada para sinais devido a átomos de carbono em regiões aromáticas (126-128 ppm), e são condizentes com os valores experimentais apresentados pelos espectros dispostos na Figura 46a) (obtidos em trabalhos anteriores).^{162,163,185,212} Esses valores mostram que a simples adsorção de uma molécula de H_3PO_4 não causa mudanças significativas nos deslocamentos químicos dos núcleos ^{13}C na folha de grafeno, concordando com a baixa interação entre a estrutura do grafeno sem defeitos e H_3PO_4 , também evidenciada pela baixa energia de adsorção discutida anteriormente.²³³

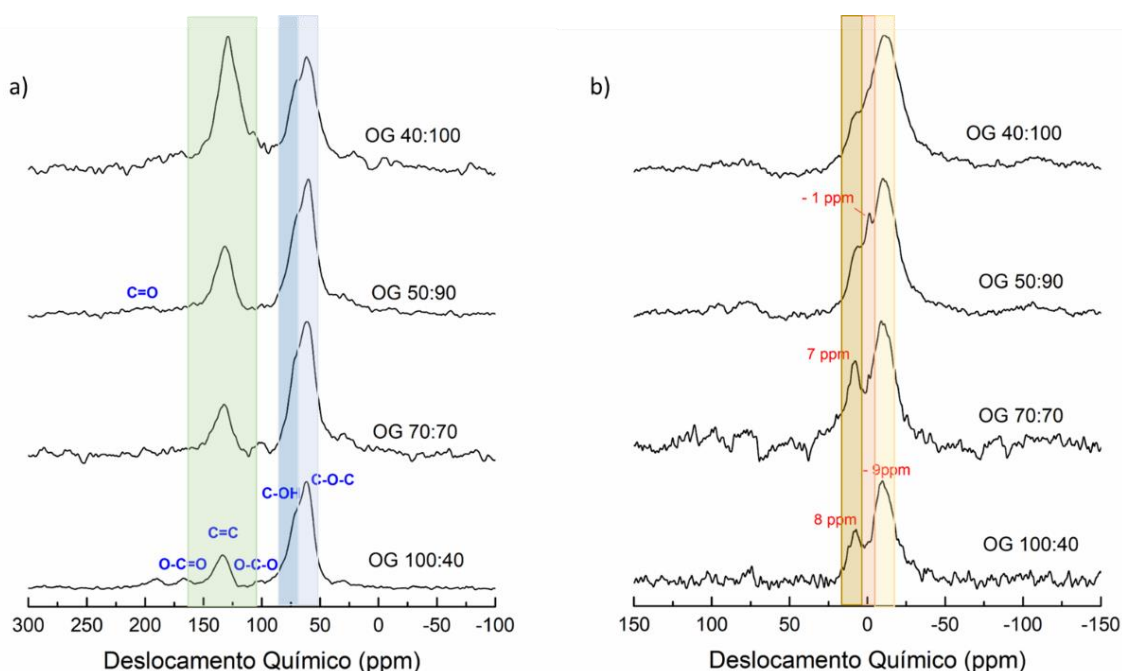


Figura 46: Espectros experimentais de RMN no estado sólido de a) ^{13}C e b) ^{31}P para amostras de OGP obtidas em trabalhos anteriores.^{212,213} As faixas coloridas indicam os resultados obtidos para os cálculos de deslocamentos químicos realizados. Em verde regiões de $\text{C}=\text{C}$, em azul-escuro $\text{C}-\text{OH}$ e azul-claro $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Em amarelo regiões com deslocamentos químicos de ^{31}P negativas (cadeias de polifosfatos), laranjas regiões de fosfato e H_3PO_4 e mostarda regiões de ligações do tipo $\text{P}-\text{C}$.

O modelo OG-Epoxi- H_3PO_4 (Figura 41b) trata da interação entre uma molécula de H_3PO_4 e um grupo epóxi no OG. Neste caso, o deslocamento químico ^{31}P é significativamente reduzido (em mais de 5 ppm) em comparação com a molécula livre; esta diminuição pode ser atribuída a uma combinação dos efeitos acima mencionados devido a correntes de anel na camada de grafeno e também à

modificação da densidade eletrônica em torno do núcleo ^{31}P na molécula de H_3PO_4 adsorvida, associada à formação da ligação de hidrogênio indicada na Figura 45b). Um cenário semelhante ocorre no caso do modelo $\text{GO-OH-H}_3\text{PO}_4$, onde o deslocamento químico ^{31}P calculado é de 0,92 ppm e uma ligação de hidrogênio também é identificada (Figura 45c). Os valores calculados nestes casos são novamente próximos de 0 ppm, o que concorda bem com os resultados experimentais relatados em trabalhos anteriores (Figura 46b) e para materiais contendo grupos fosfato e derivados de fosfato.^{132,212,213,226,227,239}

Os deslocamentos químicos ^{13}C calculados nos dois modelos $\text{OG-Epoxi-H}_3\text{PO}_4$ e $\text{OG-OH-H}_3\text{PO}_4$ mostram os sinais esperados nas faixas de 60-80 ppm (para grupos contendo oxigênio - epóxidos e hidroxilas) e 110-160 ppm (para carbonos sp^2), apresentando boa concordância com os espectros experimentais de ^{13}C NMR de amostras de OGP já apresentadas aqui (Figura 46a) e também discutida em muitos trabalhos.^{59,158,163,212,213} A ampla faixa de deslocamento químico observada para carbonos do tipo sp^2 é consistente com o elevado número de sinais identificados nos espectros experimentais de ^{13}C RMN em estado sólido (Figura 46a). Essa distribuição de sinais de deslocamento químico, já anteriormente discutida para materiais sólidos, pode ser melhor entendida observando-se a Figura 47a), que apresenta um espectro experimental de ^{13}C NMR deconvoluído para a amostra OG 50:90. O sinal associado aos carbonos sp^2 é bastante amplo e pode conter contribuições de diferentes ambientes químicos no material, como os obtidos nos cálculos aqui apresentados e indicados na Tabela 4. Esses resultados também estão em boa concordância com cálculos recentes realizados em modelos de carbono desordenados, que mostraram a existência de sinais abrangendo uma faixa de deslocamento químico ainda mais ampla (85-185 ppm), além de demais resultados experimentais para materiais como o OG.^{163,184,185,210,212,213}

Para avaliar a existência de mais sítios oxigenados e sítios oxigenados diferentes no OG os modelos $\text{OG-Epoxi-Epoxi-H}_3\text{PO}_4$ (Figura 41d), $\text{OG-OH-OH-H}_3\text{PO}_4$ (Fig. 41e) e $\text{OG-Epoxi-OH-H}_3\text{PO}_4$ (Figura 41f) foram propostos. Os resultados apresentados na Tabela 4 mostram os sinais de deslocamentos químicos do ^{13}C próximos às faixas de 60-80 ppm (para grupos contendo oxigênio) e 110-130

ppm (para carbonos sp^2) em todos os casos. Esses resultados apresentam uma combinação dos modelos GO-OH- H_3PO_4 e GO-Epóxi- H_3PO_4 e seus efeitos de interações previamente discutidos aqui.¹⁶³ Para o deslocamento químico ^{31}P , podemos observar um valor positivo próximo ao modelo G- H_3PO_4 e a molécula livre de H_3PO_4 (4,2 ppm). É importante observar que a presença de dois sítios de grupos funcionais de oxigênio no modelo GO-Epóxi-OH- H_3PO_4 , especialmente o grupo epóxi, pode influenciar o aumento do deslocamento químico total do ^{31}P . Além da presença de duas ligações de hidrogênio, o efeito final causado pelas correntes de anel na camada de grafeno e a eletronegatividade dos grupos hidroxila e epóxi parecem ser os principais na blindagem química final. ^{132,212,213,226,227,239}

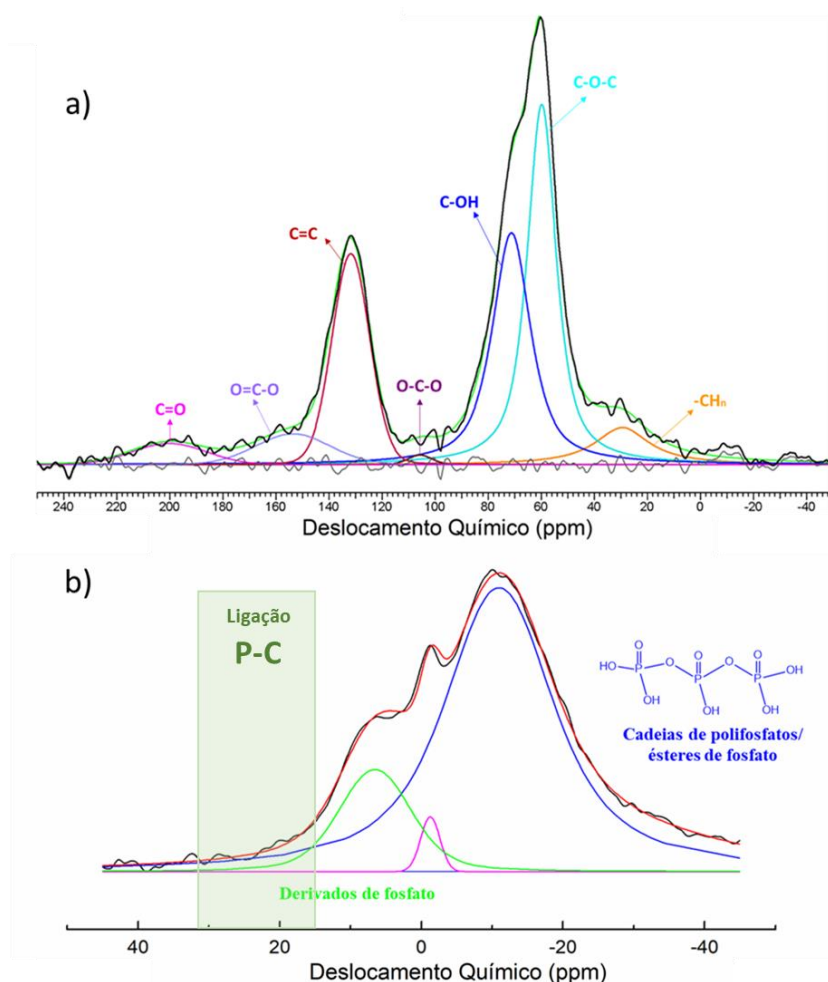


Figura 47: Espectros de RMN no estado sólido deconvoluídos para a) ^{13}C e b) ^{31}P para uma amostra de OGP sintetizada em trabalhos anteriores apresentando os sinais referentes as funções oxigenadas (indicadas na figura) e fosforiladas existentes em cada espectro. Em verde a faixa de região de ocorrência de ligações do tipo P-C (fosfonatos) (Amostra OG 50:90). ^{212,213}

4.1.2.2 Modelos de ligação do tipo P-O-C e P-C

Para o estudo dos sistemas envolvendo a ligação de grupos fosfatos com OG, modelos GO-P-O-C e GO-P-C, assumiu-se a presença de defeitos na estrutura, conforme ilustrado nas Figuras 42a) e 42b). Esses defeitos estruturais podem ser produzidos pela oxidação da estrutura do grafeno (ocorrendo durante a reação em meio ácido) e pela funcionalização com outros compostos.^{46,164,240} Os deslocamentos químicos obtidos para esses modelos estão apresentados na Tabela 5. No modelo GO-P-O-C, o deslocamento químico ^{31}P NMR calculado (4,6 ppm) é próximo ao intervalo encontrado para os grupos fosfato adsorvidos descritos acima; por outro lado, um deslocamento químico significativamente diferente é apresentado para o modelo GO-P-C (17,3 ppm) (Tabela 5).

Tabela 5: Deslocamentos químicos calculados para núcleos de ^{13}C e ^{31}P utilizando-se o método GIPAW para os sistemas em que se considerou as ligações do tipo P-O-C e P-C. C* é o carbono associado ao deslocamento químico disposto na tabela.

Sistema	$\delta^{13}\text{C}$ ppm	$\delta^{31}\text{P}$ ppm
OG-P-O-C		
C=C	120-156	-
C*-O-P	149	-
C*-C-O-P	132	-
C*-C-O-P	120	-
C*=C-H	156	-
Fosfato (P-O-C)	-	4,6
OG-P-C		
C=C	124-167	-
C-P	152	-
C*-C-P	135	-
C*-C-P	124	-
C*-C-C-P	167	-
Fosfonato (P-C)	-	17,3

Esses valores podem ser comparados com resultados experimentais obtidos em materiais carbonosos onde a ligação a fosfato e outros tipos de grupos contendo P foi relatada (como carvão ativado, biochars, amostras de solo e outros), além de se assemelhar bastante aos sinais observados para espectros experimentais de ^{31}P para amostras de OGP anteriormente estudadas (Figura 46b).^{109,212,213,226,241–243} Por exemplo, deslocamentos químicos entre 5 a 10 ppm são usualmente associados a monoésteres e diésteres de fosfato, enquanto sinais devidos a grupos fosfonatos são identificados preferencialmente em deslocamentos químicos mais positivos (10-25 ppm). Essas faixas de deslocamento químico estão de acordo com os cálculos de deslocamento químico de ^{31}P realizados neste trabalho para os modelos GO-P-O-C e GO-P-C. A comparação desses valores calculados com os resultados experimentais pode ser observada na Figura 46b) e na Figura 47b). Especialmente para a Figura 47b), onde é possível observar a deconvolução de um espectro de ^{31}P , destacam-se a predominância de picos largos, associados a deslocamentos químicos característicos de derivados de fosfato, além da presença constante de um pico centrado em 0 ppm, associada ao próprio H_3PO_4 . A junção dessas informações leva a proposição de que a presença de grupos contendo P na estrutura do OG ocorre predominantemente na forma de derivados de fosfato (ligação do tipo P-O-C), com sinais em deslocamentos químicos positivos (~ 7-8 ppm).^{109,212,213,226,241–243}

No entanto, considerando a ampla faixa de deslocamentos químicos observadas experimentalmente (que se estendem além de 20 ppm em muitos casos; ver Figura 47b)), a presença de ligações P-C nos híbridos OGP aqui estudados não pode ser completamente descartada. De fato, a existência desse tipo de ligação é energeticamente viável, conforme detalhado na discussão dos dados da Tabela 2. Considerando-se ainda as condições de síntese utilizadas neste trabalho (com soluções concentradas de H_3PO_4 e H_2SO_4 , 50°C), experimentalmente esse tipo de reação pode levar à formação de derivados de fosfonatos contendo ligações P-C.^{159,226,244} Portanto, a possibilidade da ocorrência de ligações P-O-C (principalmente) e P-C nos híbridos OGP aqui descritos é bem suportada tanto pelos resultados experimentais quanto computacionais apresentados neste trabalho.

Quanto aos deslocamentos químicos de ^{13}C RMN, os valores correspondentes aos carbonos sp^2 aparecem em sua maioria na mesma faixa já encontrada para os sistemas contendo grupos fosfato adsorvidos; apenas os núcleos ^{13}C em átomos próximos à região onde ocorre o defeito e a ligação aos grupos fosfato exibem maiores deslocamentos químicos (ou seja, menos blindagem).^{59,67,88} No entanto, como discutido anteriormente, a ampla faixa de deslocamentos químicos experimentalmente observada nos espectros de ^{13}C NMR (como mostrado nas Figuras 46a) e 47a) e a pequena concentração esperada para os sinais associados aos locais próximos aos grupos contendo P impedem uma identificação direta e inequívoca dos sinais correspondentes nos espectros obtidos para os híbridos OGP.²¹⁰

Com base nos diversos resultados computacionais e experimentais apresentados neste trabalho e com a soma de resultados oferecidos trabalhos anteriores e presentes na literatura, um modelo esquemático para a incorporação de fósforo na estrutura OG foi proposto e é apresentado na Figura 48.^{78,102,109,163,210,216,239} O modelo proposto inclui vários grupos contendo P compatíveis particularmente com os espectros de RMN de ^{31}P discutidos acima, além dos resultados fornecidos pelos cálculos DFT, incluindo energias de interação e RMN. O modelo compreende grupos com fósforo adsorvidos interagindo via ligações de hidrogênio com os grupos funcionais do OG e com moléculas de água, abundantes na estrutura de OG.^{46,163} As ligações do tipo P-O-C e P-C também foram incluídas, localizadas preferencialmente nas bordas das camadas de OG ou perto de defeitos estruturais, que ocorrem dentro das folhas. Como mencionado anteriormente, a compreensão das características presentes neste tipo de modelo é de elevado interessando visando a melhoria das características químicas dos híbridos de OGP (especialmente no que diz respeito à sua química de superfície) que são fundamentais para o seu uso em dispositivos eletroquímicos²⁴⁵, sensores de gás²⁴⁶ e outros.

Desta forma, espera-se que os resultados apresentados neste trabalho abram caminho para futuras investigações envolvendo métodos computacionais mais avançados (como cálculos de dinâmica molecular acoplados a DFT, como recentemente feito em materiais de carbono desordenados), a fim de aprofundar o conhecimento sobre a interação de grupos contendo P com a estrutura de materiais derivados de OG.

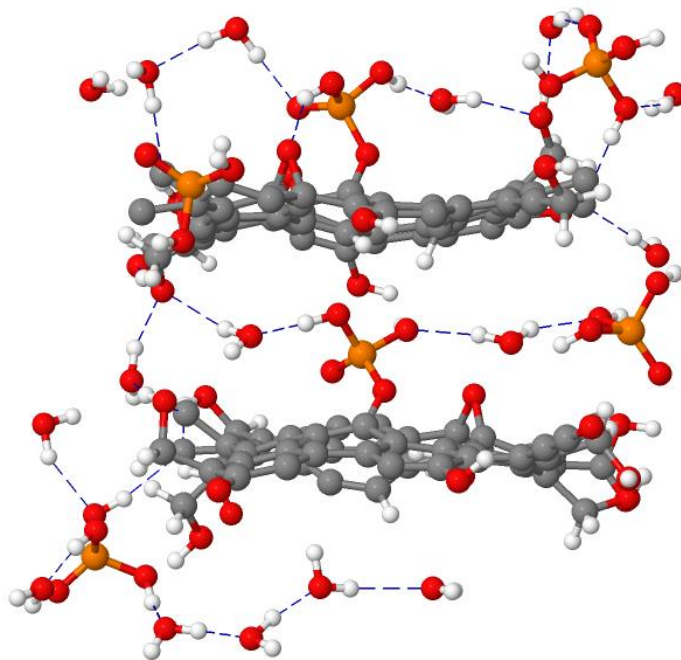


Figura 48: Modelo esquemático para a incorporação de fósforo na estrutura GO de diferentes formas e a presença de diversas ligações de hidrogênio.

4.2 Resultados experimentais para híbridos de OG funcionalizados com N, N/S e N/S/P

4.2.1 TG

As curvas de TG para as amostras de óxidos analisadas são apresentadas nas Figuras 49 e 50. Em todas as curvas apresentadas, nota-se uma perda de massa relativa à perda de água adsorvida (próximas a 110 °C), sendo mais evidente no OGH puro.^{52,54} Em seguida, destacam-se perdas de massa em 180 e 300°C, referentes à decomposição de funções oxigenadas menos estáveis termicamente, como epóxidos e hidroxilas, e mais estáveis, como carbonilas, respectivamente.^{52,54} A última decomposição observada ocorre em aproximadamente 500°C, e está associada à decomposição da estrutura grafítica remanescente.^{54,160} É importante ressaltar que, comparando-se as decomposições térmicas relativas a cada função típica presente no OG, observa-se claramente uma relativa maior estabilidade térmica para os óxidos funcionalizados com N e N/S, o que pode estar associado à presença de funções aminadas e sulfuradas incorporadas à estrutura do OG, uma vez que estas funções podem fornecer uma proteção das funções oxigenadas. Este mesmo efeito é descrito na literatura para diferentes tipos de funcionalização com nitrogênio, ou outras funções, como as fosforiladas.^{78,119,122}

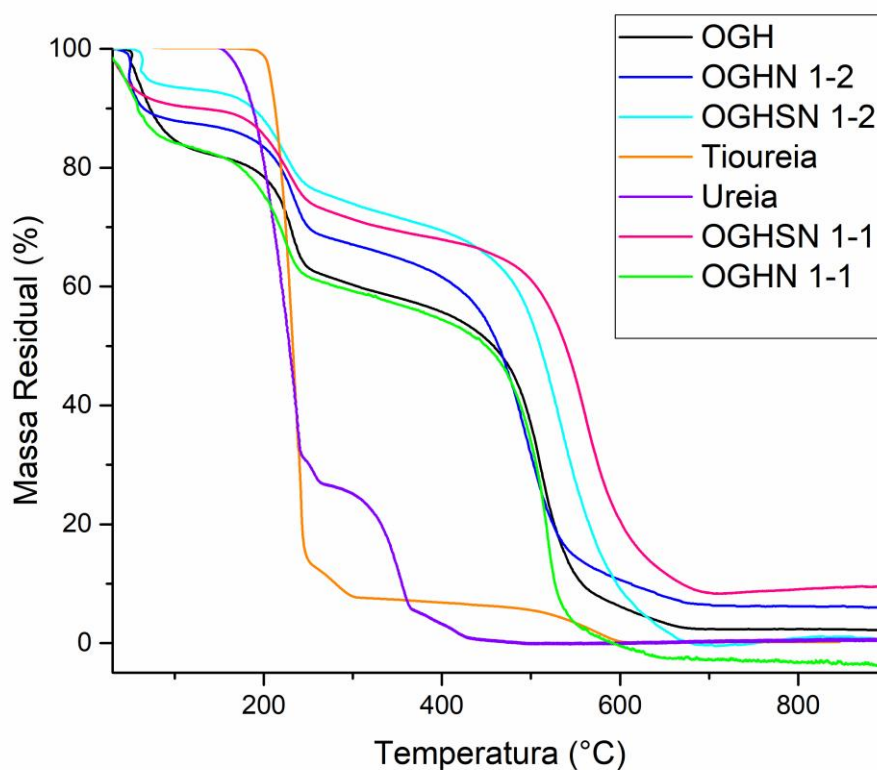


Figura 49: Curvas de TG em atmosfera oxidante para os óxidos obtidos na metodologia de Hummers ²⁵. (OG- óxido de grafeno, H: metodologia de Hummers; S: enxofre e N: nitrogênio).

A curva de TG em violeta apresenta os resultados de perda de massa da ureia, enquanto a laranja se refere a tioureia. A curva de TG para a uréia apresenta perdas de massa características em 180-250 °C, que são relativos à perda de amônia e monóxido de carbono; em seguida, inicia-se a perda de massa referente à sublimação e decomposição de grupos como ácido úrico, em aproximadamente 250-360 °C. A última perda de massa, que ocorre próxima a 360 °C, se associa à decomposição de grupos como a melamina ²⁴⁷. As perdas de massa da tioureia são relativas à perda de sulfeto de hidrogênio e nitrogênio gasoso em aproximadamente 200 °C e por último é observada a combustão do resíduo de carbono, em 500°C. ^{248,249}

Esses resultados permitem observar que, para os OGs funcionalizados, nenhuma perda de massa típica da ureia ou tioureia é observada, prevalecendo as perdas de massa características do OG. ^{60,160,249}

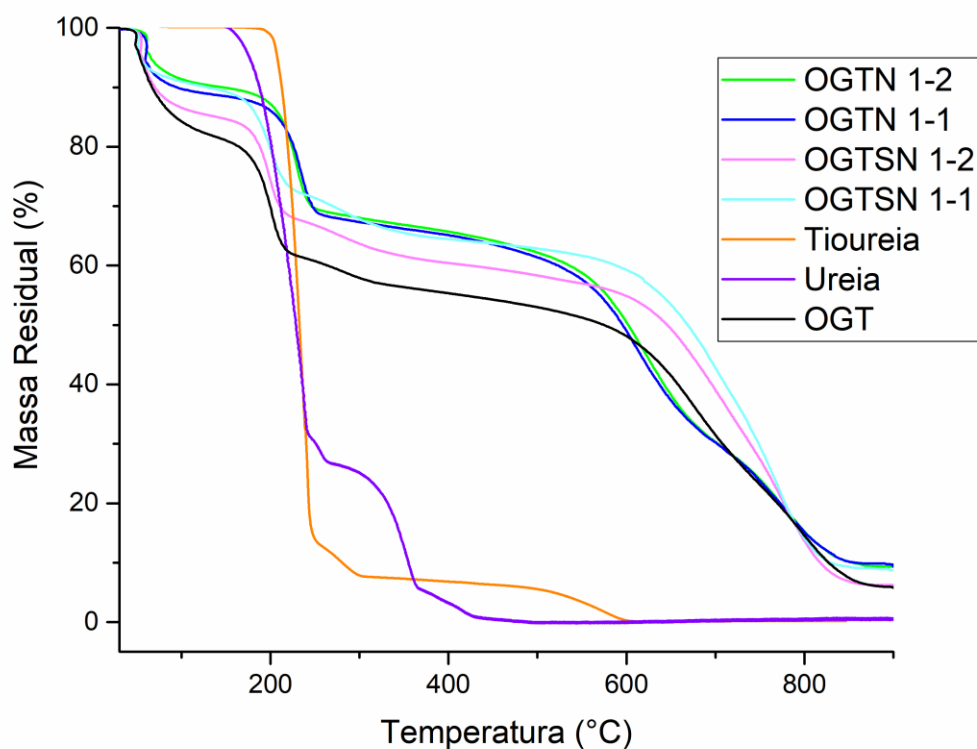


Figura 50: Curvas de TG em atmosfera oxidante para os óxidos obtidos pelo método de Tour et al.⁵². (OG- óxido de grafeno, T: metodologia de Tour; S: enxofre e N: nitrogênio).

4.2.2 DRX

Para os resultados obtidos através da análise de DRX, apresentados nas Figuras 51 e 52, os difratogramas apresentaram um pico em aproximadamente 10° , característico do OG, confirmando que a reação de oxidação inicialmente aplicada foi efetiva.^{54,60} Observa-se ainda um pequeno alargamento e deslocamento para maiores valores de 2θ para algumas amostras funcionalizadas. O alargamento do pico principal pode estar associado a uma aumento da desordem estrutural do material, devida à presença de estruturas aminadas e/ou sulfuradas intercaladas entre os planos de OG.^{54,250} Para amostras com maiores quantidades de tioureia, como OGBHSN 1-2 e OGBTSN 1-2, observa-se um pico bastante alargado em aproximadamente 13° , associado a regiões do óxido de grafite que foram reduzidas, uma vez que a inserção de nitrogênio e enxofre pode promover desidratações entre os grupos oxigenados presentes, promovendo uma diminuição das distâncias interplanares.^{115,124} Uma

vez reduzido, o OG apresenta novamente picos alargados em ângulos maiores, pelos mesmos motivos anteriormente citados.^{89,160} A análise de DRX também foi realizada para a ureia e tioureia puras, a fim de se realizar uma comparação entre a ureia e tioureia cristalinas e os óxidos submetidos às reações de funcionalização, com finalidade de avaliar uma possível presença de ureia/tioureia cristalina presente nos OGs. Como apresentado nas Figuras 51 e 52, os difratogramas obtidos para a ureia e tioureia apresentam picos bem definidos em 21 e 22°, que não se apresentam nos difratogramas das demais amostras. Esse resultado demonstra que a incorporação de nitrogênio e/ou enxofre nas amostras obtidas foi homogênea, uma vez que nenhum pico característico da ureia ou tioureia cristalinas pode ser observado nos difratogramas de raios X, corroborando os resultados obtidos por TG.²⁵¹

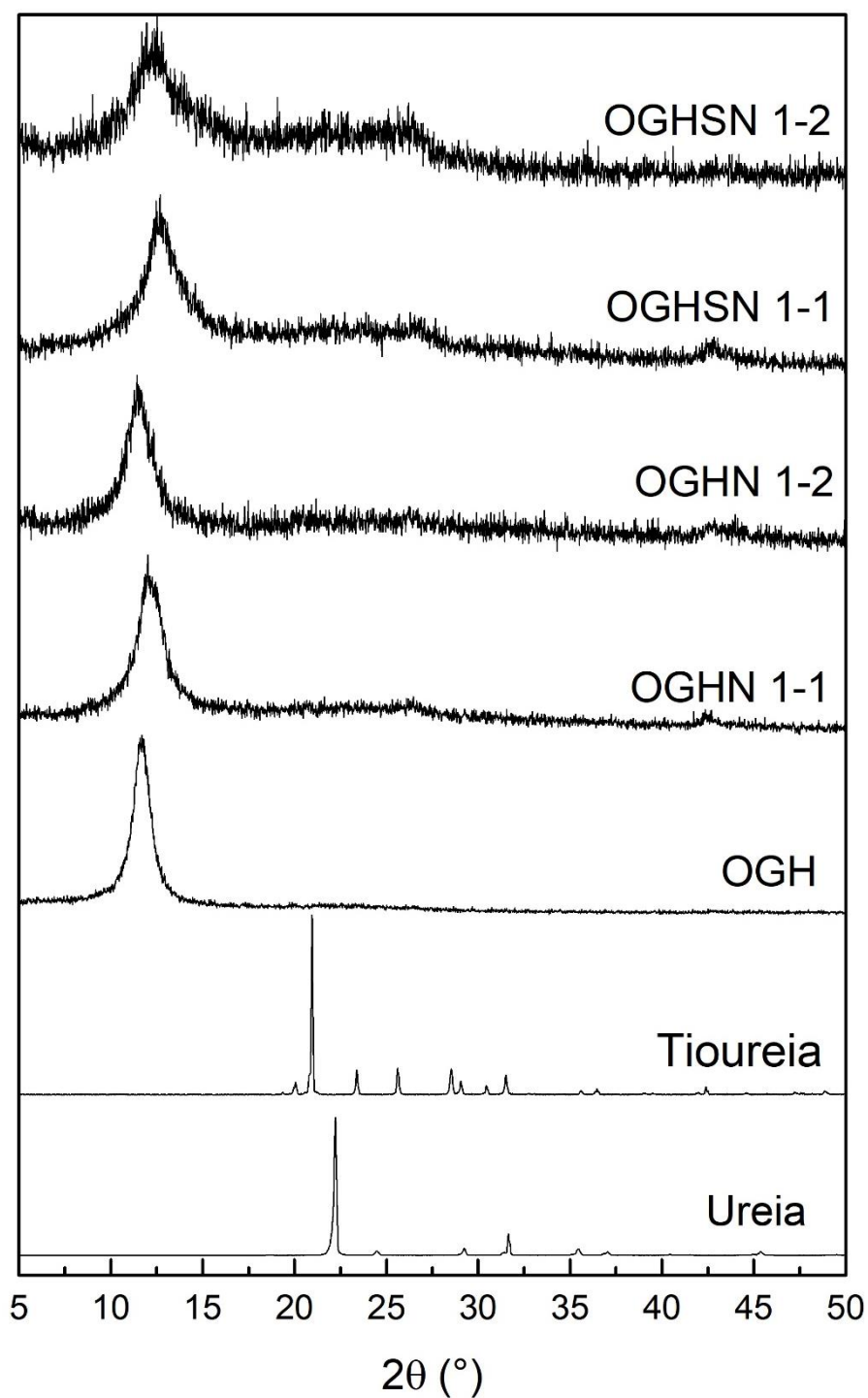


Figura 51: Difrátogramas de raios-X obtidos para os óxidos funcionalizados utilizando a metodologia de Hummers ²⁵. (OG- óxido de grafeno, H: metodologia de Hummers; S: enxofre e N: nitrogênio).

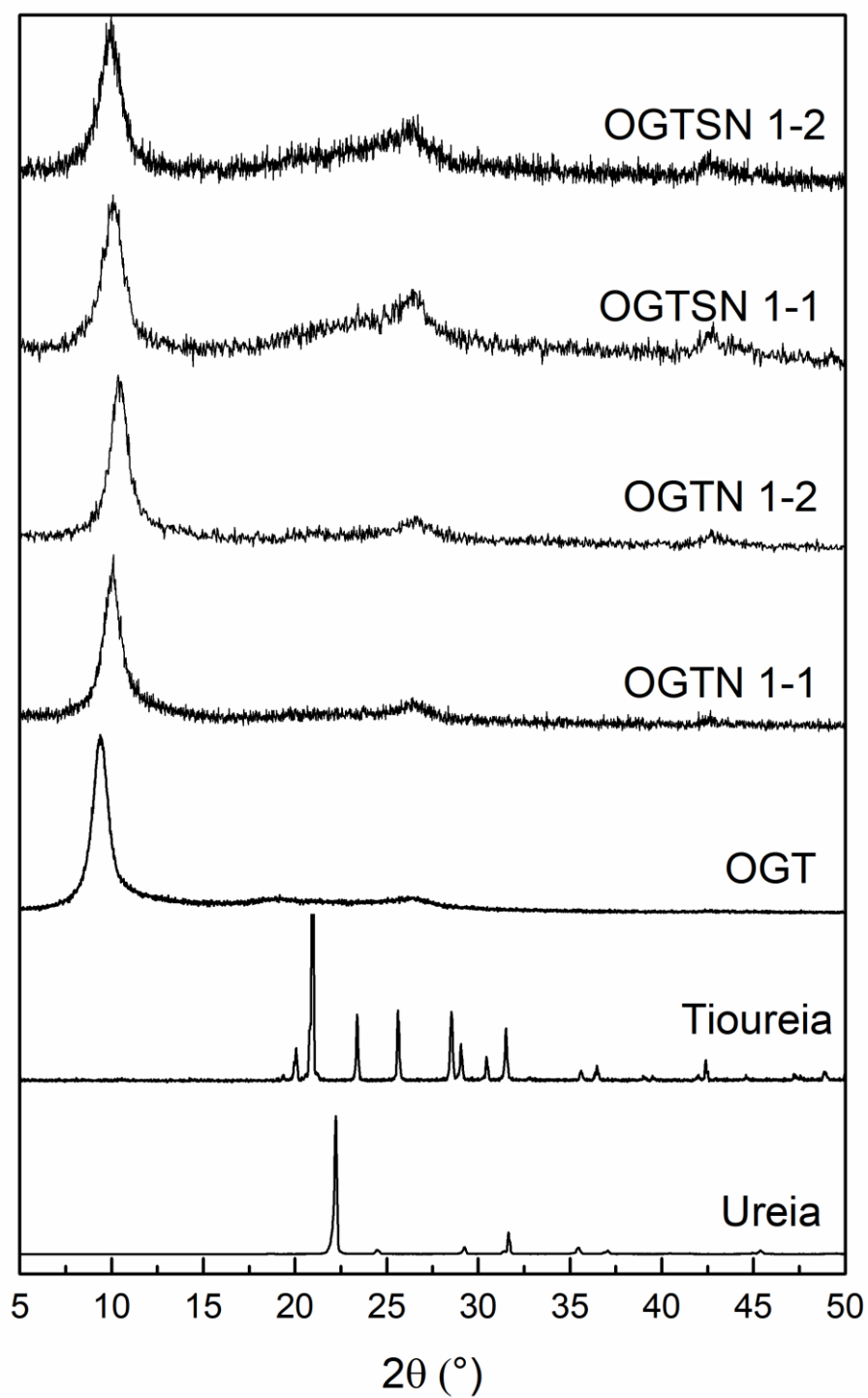


Figura 52: Difrátogramas de raios-X obtidos para os óxidos funcionalizados utilizando a metodologia de Tour et al.⁵². (OG- óxido de grafeno, T: metodologia de Tour; S: enxofre e N: nitrogênio).

4.2.3 RMN

Os espectros de RMN de ^{13}C , mostrados nas Figura 53 e 54, apresentam os resultados obtidos para as amostras dos OGs funcionalizados. Para as amostras analisadas, os sinais de ^{13}C mais característicos presentes são: em 70 ppm relacionados a átomos de carbono ligados a hidroxilas, e 60 ppm, relacionados a epóxidos. Além destes, o sinal próximo a 130 ppm, referente a átomos de carbono com hibridização sp^2 aromáticos, também é observado. Outros sinais de menor intensidade ainda podem ser observados, tais como os sinais associados a grupos lactóis (100 ppm), carbonilas (190 ppm) e ácidos carboxílicos (167 ppm).^{54,124,160,164} Sinais relativos a funções nitrogenadas ou sulfuradas, em aproximadamente 160 ppm, não foram observados nitidamente em nenhuma das amostras analisadas. No entanto, pode-se observar uma redução das funções oxigenadas conforme a proporção de N e S/N aumentou²⁵², resultado esperado, uma vez que esses reagentes são comumente utilizados como redutores químicos afim de se obter OGR .^{116,135,145,253}

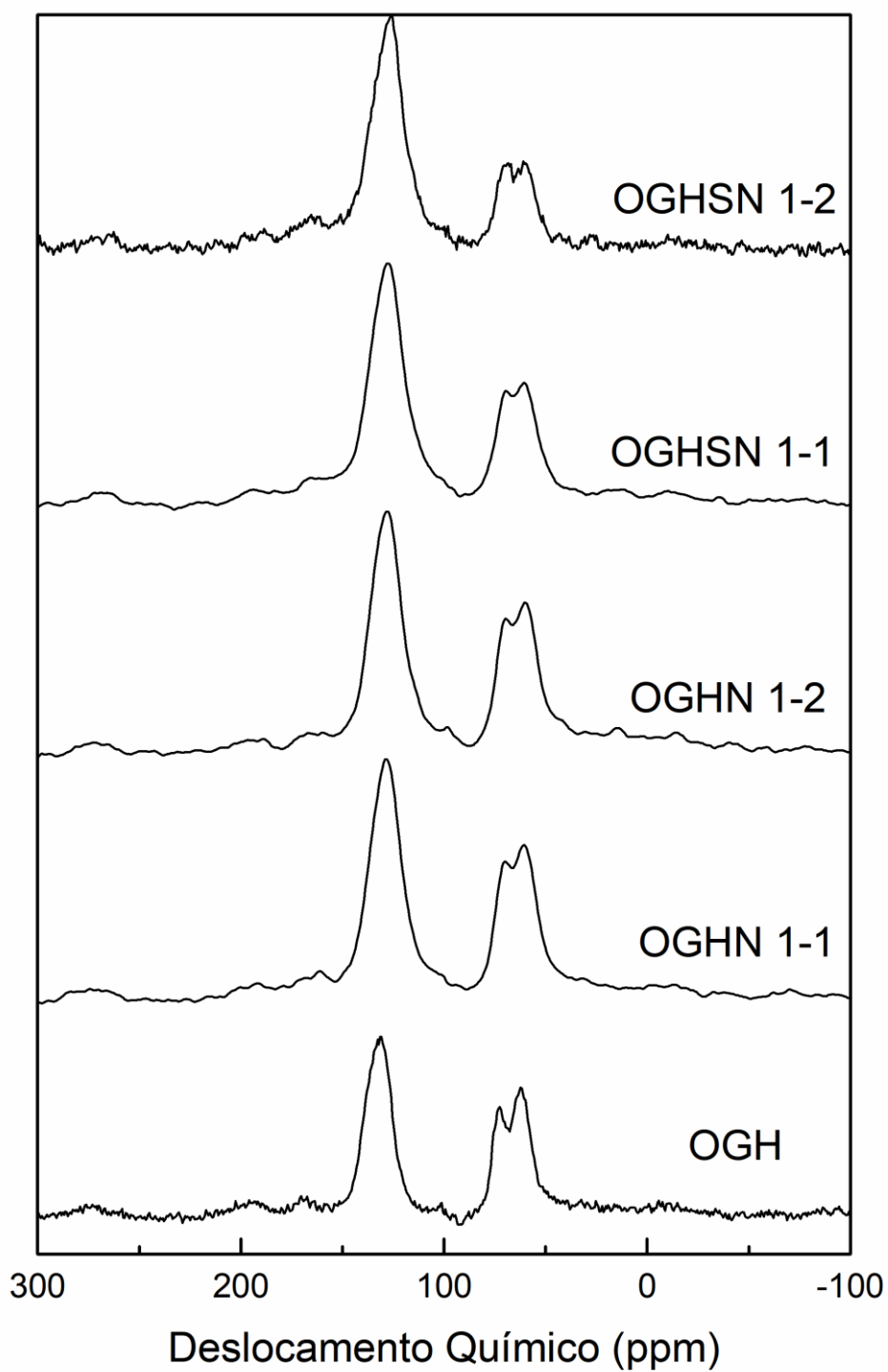


Figura 53: Espectros de RMN de ^{13}C no estado sólido para os óxidos de grafeno funcionalizados com N e S/N obtidos pela metodologia de Hummers ²⁵. (OG- óxido de grafeno, H: metodologia de Hummers; S: enxofre e N: nitrogênio).

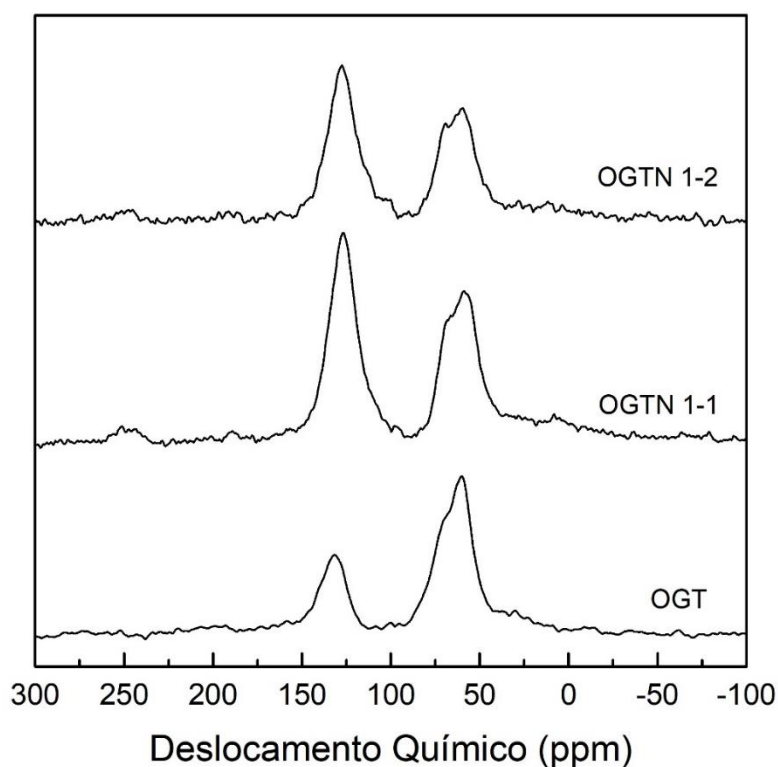


Figura 54: Espectros de RMN de ^{13}C no estado sólido para os óxidos de grafeno funcionalizados com N e S/N obtidos pela metodologia de Tour et al.⁵². (OG- óxido de grafeno, T: metodologia de Tour; S: enxofre e N: nitrogênio).

4.2.4 Análise elementar CHNSO

A quantificação dos teores de S e N para os OGs funcionalizados é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6: Composição elementar com teores de S e N para as amostras sintetizadas obtida pela análise de CHNSO com os desvios padrões obtidos para cada medida. (OG- óxido de grafeno, H: metodologia de Hummers; T: metodologia de Tour, S: enxofre e N: nitrogênio).

Amostra	Enxofre (%m/m)	Nitrogênio (%m/m)
OGH	$0,46 \pm 0,04$	-
OGHN 1-1	$0,084 \pm 0,06$	$1,2 \pm 0,4$
OGN 1-2	$0,132 \pm 0,006$	$0,280 \pm 0,005$
OGSN 1-1	$1,12 \pm 0,03$	$0,92 \pm 0,02$
OGSN 1-2	$1,20 \pm 0,04$	$0,98 \pm 0,03$
OGT	$1,2 \pm 0,3$	-
OGTN 1-1	$0,180 \pm 0,004$	$0,269 \pm 0,003$
OGTN 1-2	$0,154 \pm 0,003$	$0,48 \pm 0,01$
OGTSN 1-1	$2,65 \pm 0,08$	$1,70 \pm 0,03$
OGTSN 1-2	$2,62 \pm 0,03$	$1,70 \pm 0,01$

Para as amostras do tipo OGH inicialmente nenhuma quantidade de N foi quantificada antes da reação com ureia. Após as reações com ureia, a quantidade máxima obtida de N observada foi de 1,2 % (% m/m), sendo obtida seguindo a proporção 1:1. Os híbridos OGHN 1-1 e OGHN 1-2 não apresentaram quantidades expressivas de N, bem como os híbridos OGTH 1-1 e OGTH 1-2. Para as concentrações de N, alguns valores apresentados pela literatura ficam entre 2-6 % de N (% m/m).^{118,142,254,255} As quantidades de S variaram bastante. O enxofre já é comumente encontrado em OGs que usam ácido sulfúrico em sua metodologia de síntese, tais como observados no OGH e OGT puros, possuindo 0,46 e 1,2 % (% m/m) respectivamente.^{54,60,137} Após as reações com tiourea, a porcentagem de S quantificada aumentou tanto para os híbridos do tipo OGH quanto OGT. No entanto, esse aumento foi mais significativo nos híbridos do tipo OGT, chegando a 2,65 % de S (% m/m) para o híbrido OGTHN 1-1. Esses valores estão dentro da faixa de concentrações disponíveis na literatura, onde a concentração de S fica entre 2 e 8 % (% m/m).^{77,139,142,255,256}

Em geral, a análise elementar mostra que a presença de S e N nos híbridos obtidos é observada, não sendo superior, no entanto, a 3 % (% m/m).^{77,257,258} A quantificação de P para os OGs do tipo OGTHs não foi realizada. Apesar disso, para o tipo de síntese utilizada observou-se em trabalhos anteriores concentrações de P de aproximadamente 5 % (m/m) com boa reprodutibilidade.²¹²

4.3 Resultados computacionais para híbridos de OG funcionalizados com nitrogênio

4.3.1 Cálculos de energia para híbridos OGN

Os valores de energias de adsorção e ligação para os modelos estudados são apresentados na Tabela 7. Em todos os casos aqui estudados as energias calculadas mostraram uma favorável interação entre G/OG e ureia, e em especial para o modelo OG-OH-Ureia, observou-se a maior energia de interação, de 0,74 eV, enquanto a energia de ligação para o modelo OG-C-N calculada foi -1,86 eV. Bem como discutido nos modelos de fósforo, o modelo OG-OH-Ureia apresenta uma ligação de hidrogênio de menor comprimento quando comparado aos demais, o que certamente favorece a energia de interação. Quanto as distâncias entre G/OG e a molécula de ureia (usando-se o átomo de carbono como referência), a menor distância medida, 2,19 Å, se refere ao modelo G-Ureia. Essas e demais distâncias podem ser vistas com mais detalhes na Figura 55.

Tabela 7: Valores de energias de adsorção e ligação para os modelos discutidos e ainda alguns comprimentos de ligações medidos. Para todos os casos d é a menor distância medida entre a molécula de Ureia e a superfície do grafeno/OG e $H\ bond$ se refere a distância da ligação de hidrogênio

Sistema para Adsorção	Energia (eV)	Distâncias (Å)
G-Ureia	-0,35	$d = 2,19\text{ Å}$
OG-Epoxi-Ureia	-0,53	$d: 3,17\text{ Å}$
OG-OH-Ureia	-0,74	$d: 3,26\text{ Å}$ $H\ bond = 1,76\text{ Å}$
OG-C-N	-1,86	$C_{\text{graf-N}} 1,49\text{ Å}$ $C(=O)\text{-N } 1,4\text{ Å}/1,39\text{ Å}$

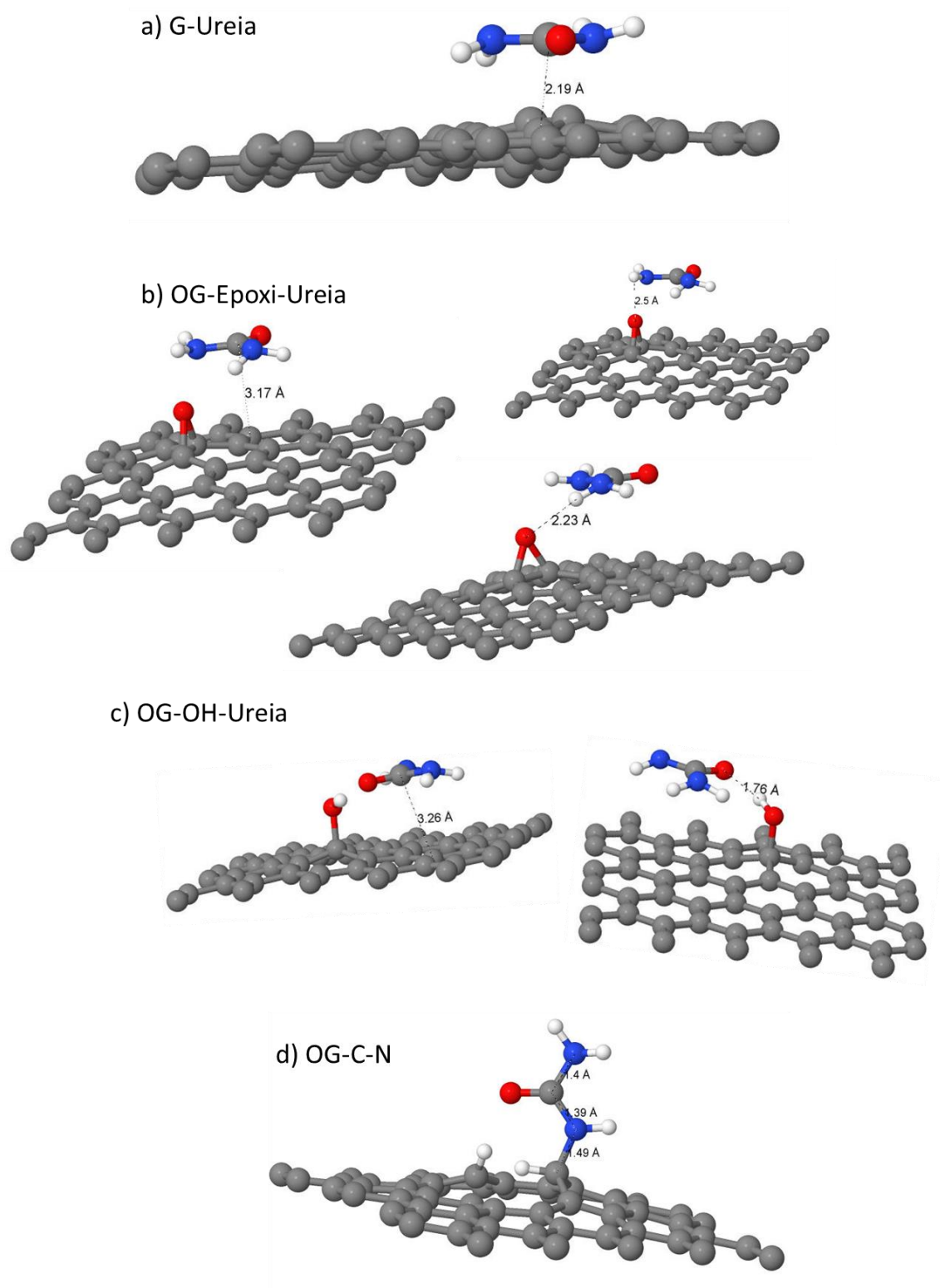


Figura 55: Algumas distâncias medidas para os modelos adotados nos cálculos de adsorção e ligação entre G/OG e ureia.

4.3.2 Cálculos de RMN de ^{15}N e ^{13}C

Para a adsorção consideraram-se os modelos apresentados na Figura 43 a), b) e c), as quais serão aqui repetidas para facilitar a associação com os resultados, além da melhor identificação dos deslocamentos químicos referentes aos núcleos de ^{15}N .

O primeiro modelo a ser discutido é o modelo que propõe a interação entre a molécula de ureia com regiões não oxidadas do OG. Para isso, foi investigada a adsorção entre uma molécula de ureia e uma folha de grafeno (G) perfeita, sem defeitos ou outros elementos químicos diferentes de carbono; tal sistema é ilustrado na Figura 56.

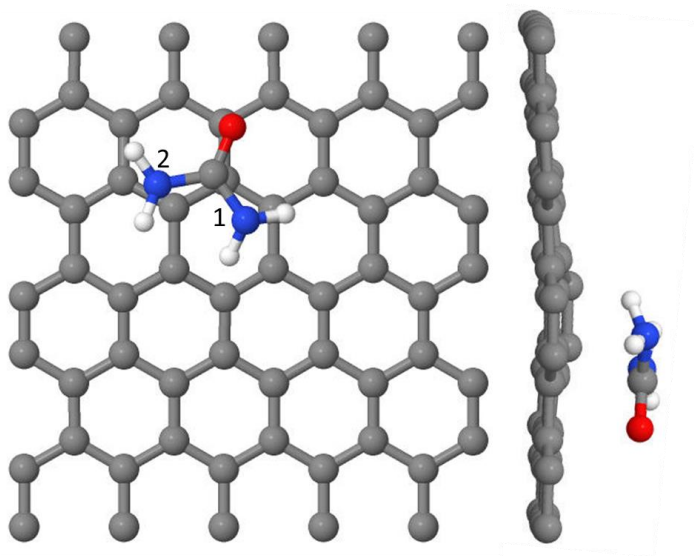


Figura 56: Interação de adsorção entre a folha de grafeno (G) e ureia (G-Ureia). Vistas superior e lateral.

Para este modelo os valores de deslocamento químico são apresentados na Tabela 8. Para os núcleos de ^{15}N , observou-se um deslocamento químico de 79,95 e 81,61 ppm para os núcleos de ^{15}N presentes na molécula de ureia. Levando-se em conta os cálculos realizados e suas aproximações, este valor encontra-se próximo aos valores relatados na literatura (em aproximadamente 77 ppm) para a molécula de ureia em estado sólido (utilizando-se como referência a amônia líquida).^{118,222} Esses valores também se aproximam do valor calculado para a molécula de ureia isolada (aproximadamente 72 ppm).

Tabela 8: Deslocamentos químicos obtidos para o estudo sobre a adsorção para os núcleos de ^{13}C e ^{15}N no sistema entre a folha de grafeno e ureia.

Propriedade	Resultado obtido (ppm)
$\delta_{\text{Calc}}^{15}\text{N}_1$	81,9
$\delta_{\text{Calc}}^{15}\text{N}_2$	79,9
$\delta_{\text{Calc}}^{13}\text{C}$ (Aromáticos)	126,0-128,0 ppm

Para os núcleos de ^{13}C , os valores calculados apresentaram boa concordância com os valores relatados na literatura para sinais devidos a átomos de carbono associados à ligações aromáticas, os quais possuem deslocamentos químicos tipicamente na faixa 126-128 ppm.^{160,164} Isso mostra que a simples adsorção de uma molécula de ureia não provoca alterações detectáveis nos deslocamentos químicos dos núcleos ^{13}C nos sítios da folha de grafeno, portanto somente a adsorção de ureia ao grafeno é incapaz de causar alterações nos espectros de RMN de ^{13}C .

O modelo a seguir trata da função epóxido (G-Epoxi-Ureia), que foi escolhida dentre as demais, inicialmente, por apresentar a maior intensidade de sinal no espectro experimental de RMN de ^{13}C (Figuras 53 e 54), além de ser uma função típica encontrada em amostras de OG.^{52,54,160} O modelo proposto de interação entre a ureia e a estrutura do OG com o grupo epóxido está representado na Figura 57. Para o sistema analisado, os resultados obtidos para os núcleos de ^{13}C e ^{15}N encontram-se listados na Tabela 9. Conforme observado, para os núcleos de ^{15}N observou-se um aumento nos valores de deslocamento químico calculados em relação ao modelo anterior e portanto, uma desblindagem desses núcleos.^{118,259} Esse aumento no valor de deslocamento químico pode ser proporcionado pela função oxigenada presente no modelo (função epóxido), um grupo mais eletronegativo que pode influenciar na desblindagem química dos núcleos proximais. Esse mesmo efeito pode ser avaliado para os núcleos ^{15}N , onde o núcleo de $^{15}\text{N}_1$ apresentou maior valor de deslocamento químico e que pode estar associado a maior proximidade com a função epóxido.²⁵⁹

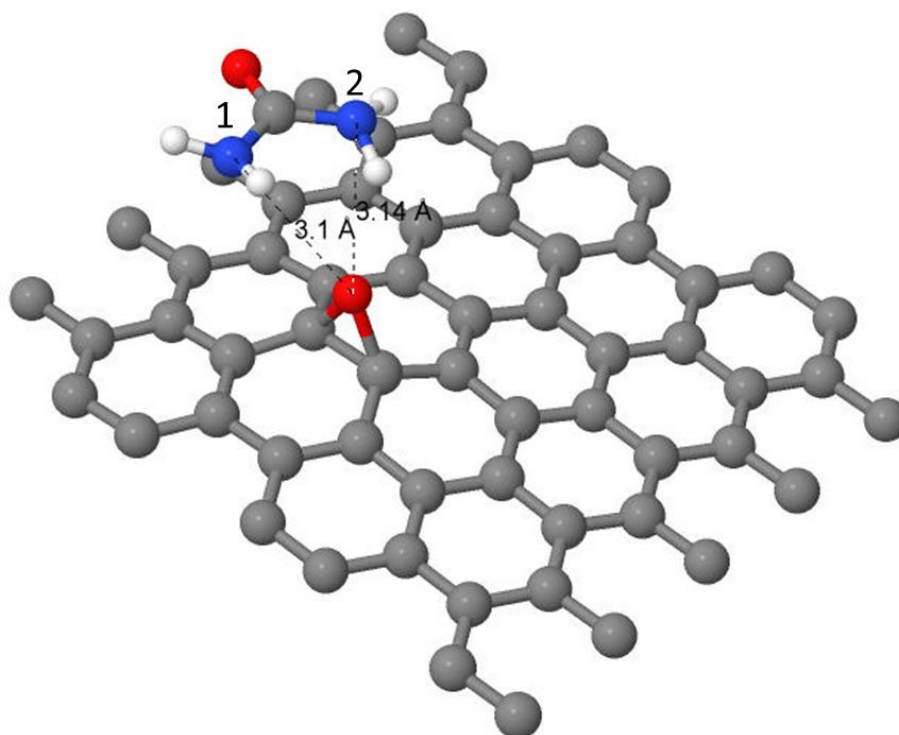


Figura 57: Modelo proposto para a Interação de adsorção entre a função epóxido (OG-Epoxi-ureia) e distâncias entre os núcleos de ^{15}N e a função epóxido.

Não se observou nenhuma formação de ligação de hidrogênio, conforme mostrado na Figura 56b).^{260–262} A distância observada entre os átomos de oxigênio e hidrogênio é superior ao valor mínimo esperado para ligações de hidrogênio associadas à ligação O---H (2,72 Å), considerando-se o raio de corte de cada átomo envolvido.²⁶²

Tabela 9: Deslocamentos químicos de ^{13}C e ^{15}N obtidos para o modelo OG-Epoxi-ureia.

Propriedade	Resultado obtido (ppm)
$\delta_{\text{Calc}}^{15}\text{N}_1$	87,7
$\delta_{\text{Calc}}^{15}\text{N}_2$	81,0
$\delta_{\text{Calc}}^{13}\text{C}$ (C=O Ureia)	165,0
$\delta_{\text{Calc}}^{13}\text{C}$ (Epóxido)	78,0
$\delta_{\text{Calc}}^{13}\text{C}$ (Epóxido)	79,8
$\delta_{\text{Calc}}^{13}\text{C}$ (Aromáticos)	123,0-127,0*

*Os intervalos obtidos para $\delta_{\text{Calc}}^{13}\text{C}$ (Aromáticos) foram assim determinados segundo os valores encontrados para diversos átomos de carbono selecionados na estrutura adotada.

Para os núcleos de ^{13}C , os resultados concordam razoavelmente com os resultados experimentais reportados na literatura dentro do esperado para a função epóxido, com valores de deslocamento químico próximos a 78-80 ppm para o OG.^{54,60,164,208,219} Para os demais átomos de carbono associados a ligações duplas aromáticas, o deslocamento químico também se encontra próximo a valores discutidos na literatura (130 ppm), estando entre 123-127 ppm.^{54,60,164,208,219} Para os núcleos de ^{13}C presente na ureia, o deslocamento químico calculado está bem próximo aos valores disponíveis na literatura para funções do tipo carbonila, próximas a 160-170 ppm e carbonilas associadas a funções nitrogenadas (amidas, 160 ppm).^{263,264}

O próximo modelo a ser discutido encontra-se na Figura 58 e representa a interação entre a ureia e a estrutura do OG com a função hidroxila. Os resultados obtidos para esse modelo são listados na Tabela 10.

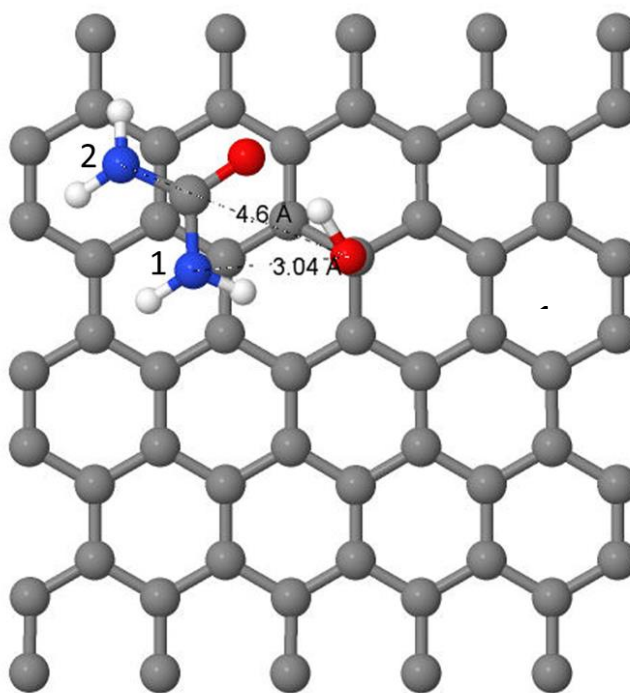


Figura 58: Interação de adsorção entre a função hidroxila presente no óxido de grafeno e a ureia (OG-OH-Ureia) e distâncias entre os núcleos de ^{15}N e a função -OH.

Tabela 10: Deslocamentos químicos para os núcleos de ^{13}C e ^{14}N obtidos para o modelo OG-OH-ureia.

Propriedade	Resultado obtido (ppm)
$\delta_{\text{Calc}}^{15}\text{N}_1$	78,0
$\delta_{\text{Calc}}^{15}\text{N}_2$	77,4
$\delta_{\text{Calc}}^{13}\text{C}$ (Hidroxila)	75,0
$\delta_{\text{Calc}}^{13}\text{C}$ (C=O Ureia)	166,8
$\delta_{\text{Calc}}^{13}\text{C}$ (Aromáticos)	120,0-130,0*

*Os intervalos obtidos para δ_{calc} (Aromáticos) foram assim determinados segundo os valores encontrados para diversos átomos de carbono selecionados na estrutura adotada.

Para este modelo o valor calculado para os deslocamentos químicos dos núcleos de ^{15}N foram de 77,4 e 78,0 ppm. Como já discutido em tópicos anteriores, esse valor encontra-se em concordância com os resultados discutidos, sendo esses próximos a 77 ppm (para a molécula de ureia em estado sólido, utilizando-se como referência a amônia líquida).^{118,222}

Para o átomo de carbono diretamente ligado a função hidroxila o valor de 75,09 ppm foi encontrado, próximo a valores experimentais (70 ppm).^{160,164} Para os demais átomos de carbono associados a ligações do tipo C=C, uma ampla faixa de deslocamentos químicos foi observada (~120-135 ppm), também encontrada em resultados experimentais de RMN de ^{13}C em estado sólido em vários trabalhos presentes na literatura.^{3,160,265}

4.3.2.1 Estudo sobre a presença de ligação C-N

Para o estudo sobre a presença da ligação do tipo C-N, o sistema apresentado na Figura 43d) foi proposto, mas será aqui repetido (Figura 59) para facilitar a associação com os resultados. Para esse sistema considerou-se a presença de um defeito próximo a ligação N-C. Este defeito foi inserido considerando a presença de regiões aromáticas e não aromáticas (tais como as regiões onde se encontram carbonos sp^3 e sp^2 alifáticos), formado tanto pela própria reação de oxidação da estrutura gráfica para formação do OG quanto pelas funcionalizações com demais compostos, responsáveis por interromperem a aromaticidade.^{60,92}

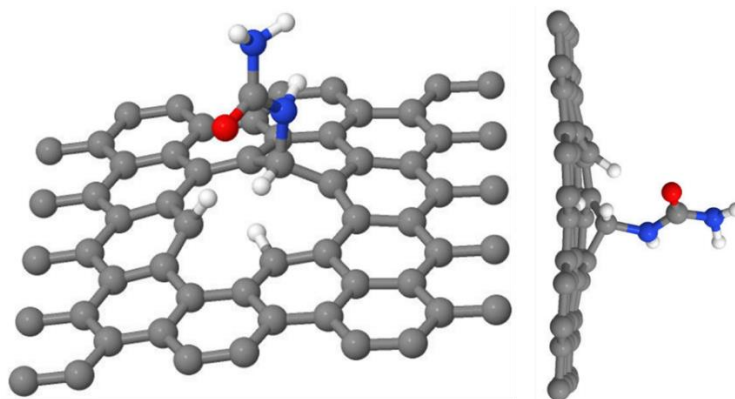


Figura 59: Modelo do tipo G-C-N resultante da funcionalização com ureia. Vistas superior e lateral.

Para o sistema analisado, os resultados obtidos para os núcleos de ^{13}C e ^{15}N são listados na Tabela 11.

Tabela 11: Deslocamentos químicos obtidos para os núcleos de ^{13}C e ^{15}N para o estudo sobre a presença de ligação do tipo N-C.

Propriedade	Resultado obtido (ppm)
$\delta_{\text{Calc}}^{15}\text{N}$	76,8
$\delta_{\text{Calc}}^{15}\text{N-C}$	133,5
$\delta_{\text{Calc}}^{13}\text{C} (\text{C}^{\text{*-N}})$	64,5
$\delta_{\text{Calc}}^{13}\text{C} (\text{C=O Ureia})$	165,5
$\delta_{\text{Calc}}^{13}\text{C} (\text{Aromáticos})$	123-157*

*Os intervalos obtidos para o δ_{calc} (Defeitos) e δ_{calc} (Aromáticos) foram assim determinados segundo os valores encontrados para diversos átomos de carbono selecionados na estrutura adotada.

Para os resultados calculados, novamente boa proximidade com os resultados experimentais para os núcleos analisados foram obtidos. Para os núcleos de ^{15}N , observou-se um deslocamento químico de 76,83 ppm para o núcleo de ^{15}N não ligado à estrutura do OG e um valor de 133,57 ppm para o núcleo de ^{15}N associado a ligação do tipo N-C. Para o núcleo de ^{15}N ligado ao OG, o valor de 133,57 ppm é bem próximo ao deslocamento químico encontrado em funções do tipo amidas, com deslocamentos químicos entre 124-130 ppm (valores experimentais para compostos orgânicos), mostrando concordância com a literatura.^{118,222,266,267} Para os átomos de carbono em regiões aromáticas, mais uma vez, boa concordância com os resultados experimentais foi observada. Para os átomos de carbono

localizados em regiões próximas a defeitos um maior deslocamento químico é apresentado. Além disso, para dar suporte a esses resultados, a Figura 60 apresenta os espectros experimentais de RMN de ^{13}C de uma amostra de OGH e OGHSN 1-2, e ainda a deconvolução dos picos para as principais funções químicas observadas, mostrando as faixas de deslocamentos químicos experimentais associadas a cada função e em especial à função do tipo C=C e a região de sinais relativos a C-N.

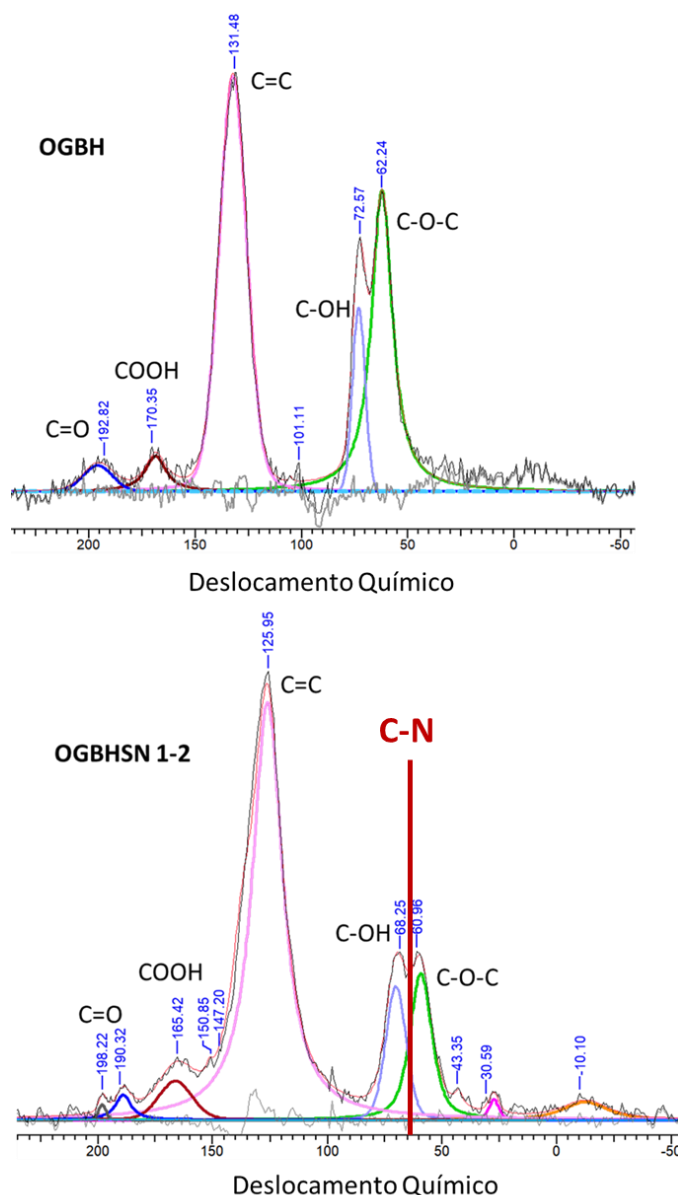


Figura 60: RMN de ^{13}C para amostras de OGH e OGHSB 1-2, e ainda a deconvolução dos espectros apresentando os picos de sítios aromáticos (rosa), epóxidos (verde), hidroxilas (lilás), C=O associadas a função ácido carboxílico (vermelho escuro), cetonas (azul escuro) e a regiões de ligações do tipo C-N (linha em vermelho). Em preto o espectro original e em vermelho o ajuste obtido por deconvolução.

Observa-se para essas amostras e a partir da deconvolução dos espectros apresentados pela Figura 60, a contribuição de carbonos relacionados a ligações do tipo C=C em deslocamentos químicos de 110 a 150 ppm, tanto para OGs não funcionalizados quanto para os funcionalizados. Portanto, os valores calculados possuem grande concordância com os relatados experimentalmente, uma vez que são esperadas distintas contribuições em uma ampla faixa de deslocamentos químicos para núcleos de ^{13}C para esse tipo de material.^{66,160}

Estes valores sugerem a contribuição de diferentes átomos de carbono associados a ligações aromáticas, que se encontram em uma ampla faixa de deslocamento, conforme apresentado na Figura 60.^{210,259} Para o núcleo de ^{13}C do átomo associado a ligação do tipo C=O, o deslocamento químico calculado está bem próximo ao apresentado pela literatura para funções do tipo carbonila, próximas a 160-170 ppm, e carbonilas associadas a funções nitrogenadas (amidas, 160 ppm).^{263,264} Já para o núcleo de ^{13}C presente na ligação do tipo C-N, este apresentou o valor de 64,53 ppm, estando próximo a valores discutidos na literatura para amidas próximas a grupos do tipo CH e CH₂, o que sugere também boa concordância com valores experimentais.^{118,222,266,267}

É possível analisar, não só nesse modelo, mas em outros modelos discutidos anteriormente, que especialmente para os espectros de RMN de ^{13}C , é possível ocorrer uma sobreposição de picos, uma vez que para átomos de carbono diretamente ligados a nitrogênio os deslocamentos químicos associados aparecem nas mesmas regiões das funções do tipo epóxidos e hidroxilas. Além disso, as funções carbonilas tanto de ureias quanto do próprio OG aparecem também em faixas de deslocamento químico próximas, portanto a correlação direta desses picos a essas funções não pode ser diretamente realizada somente por meio dos cálculos realizados até aqui.^{263,264} Essas sobreposições serão alvo de estudos futuros, por meio da deconvolução detalhada dos espectros de RMN de ^{13}C das amostras sintetizadas e sua comparação com os novos modelos a serem propostos e estudados. A funcionalização com nitrogênio também poderá ser melhor investigada através da realização de experimentos de RMN de ^{15}N e ainda ^{13}C de amostras funcionalizadas com ureia/tiourea enriquecidas.

5. CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou um estudo computacional sobre a presença de fósforo e nitrogênio no OG, além de uma investigação experimental, por meio da proposição de rotas simples e rápidas para a funcionalização de OG com fósforo, nitrogênio e enxofre. O estudo permitiu a análise detalhada sobre as funcionalizações do OG por meio da síntese e caracterização desses materiais, além do estudo de detalhes estruturais e químicos por meio de simulações computacionais. A principal propriedade avaliada nos cálculos computacionais foi a blindagem dos núcleos de ^{13}C , ^{31}P e ^{15}N e seus respectivos deslocamentos químicos em espectros de RMN, além das energias de interação e distâncias interplanares.

Os modelos computacionais estudados neste trabalho, juntamente com as sínteses e caracterizações realizadas, permitiram a proposição de que para híbridos de OGP a presença de P se dá principalmente por ligações do tipo P-O-C e adsorção com H_3PO_4 , evidenciadas pelas análises de resultados computacionais e experimentais de RMN ^{13}C e ^{31}P no estado sólido. Os estudos de RMN no estado sólido para núcleos de ^{31}P permitiram ainda a análise da presença de ligações do tipo P-C, tendo em vista tanto os deslocamentos químicos experimentais, evidenciados pelos picos largos próximos a região entre 10-25 ppm. Os cálculos computacionais indicaram ainda a viabilidade energética para a formação desse tipo de ligação, além do deslocamento químico condizente com esse tipo de ligação (17 ppm). Portanto, a possibilidade da ocorrência tanto de ligações P-O-C (principalmente) quanto ligações P-C nos híbridos OGP é bem suportada tanto pelos resultados experimentais quanto computacionais apresentados neste trabalho. Para híbridos funcionalizados com N e S, foi possível ainda observar que ocorreu uma redução química em todos os OGs funcionalizados com N e S.

Para híbridos funcionalizados com N, os estudos computacionais realizados indicaram a presença de possível adsorção da molécula de ureia, além de ligações do tipo C-N, as quais apresentaram valores de deslocamento químico de ^{15}N teóricos (76-88 ppm) compatíveis com os apresentados na literatura. Os cálculos computacionais de ^{13}C mostraram ainda, que para os modelos estudados, é possível observar as sobreposições de picos em regiões próximas a 65 ppm (ligações C-N, epóxidos e hidroxilas) e ainda 160 ppm (carbonilas de ácidos carboxílicos e amidas). Essa sobreposição pode dificultar a identificação em espectros experimentais de ^{13}C de funções químicas contendo N e deverá ser melhor investigada com o aprofundamento dos estudos relativos a esse problema por meio da elaboração de novos modelos computacionais. Além disso, tanto estudos experimentais e computacionais de OGN e OGP deverão ser aprofundados pelo uso de outros métodos experimentais, como XPS e FTIR, com resultados que possam também ser simulados computacionalmente.

Espera-se também a realização de novos cálculos, envolvendo dinâmica molecular, apropriados para estudos de sistemas maiores, contendo diferentes tipos de grupos funcionais e envolvendo interações com moléculas de água e outras moléculas adsorvidas.

Para os materiais obtidos e caracterizados experimentalmente, novos trabalhos deverão investigar a aplicação destes em eletroquímica (como sensores), produção de GQDs, biorretardantes de chamas (registro de patente solicitado), em catálise e ainda membranas biotecnológicas e de purificação.

Os trabalhos realizados até aqui, em síntese, indicaram que as interações entre OGP e OGN são energeticamente viáveis e forneceram informações inéditas a respeito dos deslocamentos químicos de ^{31}P , ^{15}N e ^{13}C para esses tipos de materiais. Acredita-se que os modelos estudados e discutidos possam colaborar com trabalhos futuros envolvendo óxidos de grafeno funcionalizados, bem como auxiliar na interpretação de espectros de RMN de ^{31}P , ^{15}N e ^{13}C obtidos em materiais com estruturas químicas similares.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 H. O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications*. 1^a Ed., Albuquerque, 2012.
- 2 S. Ergun, Structure of carbon, *Carbon N. Y.*, **6**, 141–159, 1968.
- 3 J. C. C. de Freitas, Estudo de materiais carbonosos obtidos por decomposição térmica de precursores orgânicos através da espectroscopia de alta resolução por ressonância magnética nuclear em conjunção com outras técnicas experimentais. Tese de Doutorado. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2000.
- 4 J. S. Lukesh, On the Symmetry of Graphite. *Phys. Rev.*, **80**, 226–237, 1950.
- 5 A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nat. Mater.*, **6**, 183–91, 2007.
- 6 K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, **306**, 666–669, 2004.
- 7 K. Li, W. Liu, Y. Ni, D. Li, D. Lin, Z. Su and G. Wei, Technical synthesis and biomedical applications of graphene quantum dots. *J. Mater. Chem. B*, **5**, 4811–4826, 2017.
- 8 C. Soldano, A. Mahmood and E. Dujardin. Production, properties and potential of graphene. *Carbon N. Y.*, **48**, 2127–2150, 2010.
- 9 A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, **81**, 109–162, 2009.
- 10 X. Jiat, B. Yan, Z. Hiew, K. Chiew, L. Yee, S. Gan, S. Thangalazhygopakumar and S. Rigby. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **98**, 163–180, 2019.
- 11 A. W. Allaf, R. Studies, V. Stability and G. C. Nucleation, C60: Buckminsterfullerene, *Chem. Rev.*, **91**, 1213–1235, 1991.
- 12 Bianco, Alberto et al., All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon N. Y.*, **5**, 1–6, 2013.
- 13 Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts and R. S. Ruoff. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater.*, **22**, 3906–3924, 2010.
- 14 F. Farjadian, S. Abbaspour, A. Abdolahi, S. Mirkiani, A. Ghasemi, M. Hoseni-Ghahfarokhi, N. Mozaffari, M. Karimi and M. R. Hamblin. Recent Developments in Graphene and Graphene Oxide : Properties , Synthesis , and Modifications : A Review. *Chem. Sel.*, **5**, 10200–10219, 2020.
- 15 C. Soldano, A. Mahmood and E. Dujardin. Production, properties and potential of graphene. *Carbon N. Y.*, **48**, 2127–2150, 2010.
- 16 G. Zhao, X. Li, M. Huang, Z. Zhen, Y. Zhong, Q. Chen, X. Zhao, Y. He, R. Hu, T. Yang, R. Zhang, C. Li, J. Kong, J.-B. Xu, R. S. Ruoff and H. Zhu. The physics and chemistry of graphene-on-surfaces. *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 4417–4449, 2017.
- 17 J. Björk, F. Hanke, C. A. Palma, P. Samori, M. Cecchini and M. Persson, Adsorption of aromatic and anti-aromatic systems on graphene through π - π Stacking. *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 3407–3412, 2010.
- 18 S. Niyogi, E. Bekyarova, M. E. Itkis, J. L. McWilliams, M. A. Hamon and R.

- C. Haddon. Solution properties of graphite and graphene. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7720–7721, 2006.
- 19 Y. Si and E. Samulski. Synthesis of water soluble graphene. *Nano Lett.*, **8**, 1679–1682, 2008.
 - 20 N. A. Poklonski, E. F. Kislyakov, O. N. Bubel, S. V Ratkevich, O. N. Bubel and S. V Ratkevich. Electronic band structure and magnetic states of zigzag graphene nanoribbons: quantum chemical calculations. *J. Nanophotonics*, **6**, 061712-061712, 2012.
 - 21 M. A. Vieira, C. M. R. Frasson, T. L. G. Costa, D. F. Cipriano, M. A. S. Jr, A. G. Cunha and J. C. C. de Freitas. Estudo através de RMN de ^{13}C no estado sólido sobre a síntese de óxido de grafite. *Quim. Nova*, **40**, 1164–1171, 2017.
 - 22 M. J. Allen, V. C. Tung and R. B. Kaner. Honeycomb carbon: A review of graphene. *Chem. Rev.*, **110**, 132–145, 2010,.
 - 23 P. Solís-Fernández, M. Bissett and H. Ago. Synthesis, structure and applications of graphene-based 2D heterostructures. *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 4572–4613, 2017.
 - 24 Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. Gunko, J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurti, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari and J. N. Coleman. High yield production of graphene by liquid phase exfoliation of graphite. *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 563–568, 2008.
 - 25 W. S. Hummers and R. E. Offeman. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339–1339, 1958.
 - 26 Y. Zhu, D. K. James and J. M. Tour. New routes to graphene, graphene oxide and their related applications. *Adv. Mater.*, **24**, 4924–4955, 2012.
 - 27 M. D. Stoller, S. Park, Z. Yanwu, J. An and R. S. Ruoff. Graphene-Based ultracapacitors. *Nano Lett.*, **8**, 3498–3502, 2008.
 - 28 X. Wang, L. Zhi and K. Müllen. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Lett.*, **8**, 323–327, 2008.
 - 29 V. H. N. Martins, M. S. Siqueira, J. E. S. Fonsaca, S. H. Domingues and V. H. R. Souza. Ternary Nanocomposites of Reduced Graphene Oxide , Polyaniline , and Iron Oxide Applied for Energy Storage. *ACS Appl. Nano Mater.*, **4**, 5553–5563, 2021.
 - 30 Y. Tian, Z. Yu, L. Cao, X. Li, C. Sun and D. Wang. Graphene oxide : An emerging electromaterial for energy storage and conversion. *J. Energy Chem.*, **55**, 323–344, 2021.
 - 31 Keun Soo Kim, Yue Zhao, Houk Jang, Sang Yoon Lee, Jong Min Kim, Kwang S. Kim, Jong-Hyun Ahn, Philip Kim, Jae-Young Choi, Byung Hee Hong. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Appl. Phys. Lett.*, **10**, 495–500, 2009.
 - 32 M. Terrones, A. R. Botello-méndez, J. Campos-delgado, F. López-urías, Y. I. Vega-cantú, F. J. Rodríguez-macías, A. Laura, E. Mu, A. G. Cano-márquez, J. Charlier and H. Terrones. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology , properties , synthesis , defects and applications. *Nanotoday*, **5**, 351–372, 2010.
 - 33 V. Eswaraiah, V. Sankaranarayanan and S. Ramaprabhu. Functionalized graphene-PVDF foam composites for EMI shielding. *Macromol. Mater. Eng.*, **296**, 894–898, 2011.
 - 34 B. Guo, X. Ji, W. Wang, X. Chen, P. Wang, L. Wang and J. Bai. Highly

- flexible , thermally stable , and static dissipative nanocomposite with reduced functionalized graphene oxide processed through 3D printing. *Compos. Part B*, **208**, 108598, 2021.
- 35 L. Minati and A. Del Piano. Facile Synthesis of Water-Soluble, Highly-Fluorescent Graphene Quantum Dots from Graphene Oxide Reduction for Efficient Cell Labelling. *C- J. Carbon Res.*, **5**, 77, 2019.
- 36 L. Tong, F. Qiu, T. Zeng, J. Long and J. Yang. Recent progress in the preparation and application of quantum dots/graphene composite materials. *RSC Adv.*, **7**, 47999–48018, 2017.
- 37 N. Hu, Y. Wang, J. Chai, R. Gao, Z. Yang, E. S. W. Kong and Y. Zhang. Gas sensor based on p-phenylenediamine reduced graphene oxide. *Sensors Actuators, B Chem.*, **163**, 107–114, 2012.
- 38 Y. Wang, Z. Li, J. Wang, J. Li and Y. Lin. Graphene and graphene oxide: biofunctionalization and applications in biotechnology. *Trends Biotechnol.*, **29**, 205–212, 2011.
- 39 K. T. Chan, J. B. Neaton and M. L. Cohen. First-principles study of metal adatom adsorption on graphene. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **77**, 1–12, 2008.
- 40 J. Ma, A. Michaelides, D. Alfè, L. Schimka, G. Kresse and E. Wang. Adsorption and diffusion of water on graphene from first principles. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **84**, 1–4, 2011.
- 41 T. O. Wehling, M. I. Katsnelson and A. I. Lichtenstein. First-principles studies of water adsorption on graphene: The role of the substrate. *App. Phys. Lett.*, **93**, 20, 202110, 2008.
- 42 Y. Xu, H. Bai, G. Lu, C. Li and G. Shi. Flexible Graphene Films via the Filtration of Water-Soluble. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5856–5857, 2008.
- 43 C. Luo, L. Zhou, K. Chiou and J. Huang. Multifunctional Graphene Hair Dye. *Adv. Mater.*, **4**, 784–794, 2018.
- 44 *Informe de Recursos Minerais*. Disponível em: <https://rigeo.cprm.gov.br/handle/doc/21910>. Acessado em 20 de março de 2023.
- 45 Potencial da grafita no Brasil abre caminho para produção expressiva de grafeno. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/potencial-da-grafita-no-brasil-abre-caminho-para-producao-expressiva-de-grafeno>. Acessado em 20 de março de 2023.
- 46 C. W. B. and R. S. R. Daniel R. Dreyer, Sungjin Park. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 228–240, 2010.
- 47 B. C. Brodie. On the Atomic Weight of Graphite. *Philos. Trans. R. Soc. London*, **149**, 249–259, 1859.
- 48 L. Staudenmaier, Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Chem. Ber.*, **31**, 1481–1487, 1898.
- 49 U. Hofmann and A. Frenzel. Die Reduktion von graphitoxyd mit schwefelwasserstoff. *Kolloid-Zeitschrift*, **2**, 149–151, 1934.
- 50 H. L. Poh, F. Šaněk, A. Ambrosi, G. Zhao, Z. Sofer and M. Pumera. Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. *Nanoscale*, **4**, 3515–3522, 2012.
- 51 S. Eigler and A. Hirsch. Chemistry with graphene and graphene oxide - Challenges for synthetic chemists. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **53**, 7720–7738, 2014.

- 52 D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu and J. M. Tour. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, **4**, 4806–4814, 2010.
- 53 C. K. Chua, Z. Sofer and M. Pumera. Graphite oxides: Effects of permanganate and chlorate oxidants on the oxygen composition. *Chem. - A Eur. J.*, **18**, 13453–13459, 2012.
- 54 C. W. B. and Daniel R. Dreyer, Sungjin Park and R. S. Ruoff. The Chemistry of graphene Oxide. *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 228–240, 2009.
- 55 A. M. Dimiev and J. M. Tour. Mechanism of graphene oxide formation. *ACS Nano*, **8**, 3060–3068, 2014.
- 56 D. Roy Chowdhury, C. Singh and A. Paul. Role of graphite precursor and sodium nitrate in graphite oxide synthesis. *RSC Adv.*, **4**, 15138–15145, 2014.
- 57 Y. L. Zhong, Z. Tian, G. P. Simon and D. Li. Scalable production of graphene via wet chemistry: Progress and challenges. *Mater. Today*, **18**, 73–78, 2015.
- 58 J. H. Kang, T. Kim, J. Choi, J. Park, Y. S. Kim, M. S. Chang, H. Jung, K. T. Park, S. J. Yang and C. R. Park. Hidden Second Oxidation Step of Hummers Method. *Chem. Mater.*, **28**, 756–764, 2016.
- 59 A. Lerf, H. He, M. Forster and J. Klinowski. Structure of Graphite Oxide Revisited. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4477–4482, 1998.
- 60 D. R. Dreyer, A. D. Todd and C. W. Bielawski. Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 5288–5301, 2014.
- 61 Z. Yang, Y. Sun and F. Ma. Interlayer spacing of multilayer graphene oxide: Influences of oxygen- containing group density , thickness, temperature and strain. *Appl. Surf. Sci.*, **529**, 147075, 2020.
- 62 J. P. Rourke, P. A. Pandey, J. J. Moore, M. Bates, I. A. Kinloch, R. J. Young and N. R. Wilson. The real graphene oxide revealed: Stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **50**, 3173–3177, 2011.
- 63 A. M. Dimiev, L. B. Alemany and J. M. Tour. Graphene oxide. Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model. *ACS Nano*, **7**, 576–588, 2013.
- 64 Z. Wang, M. D. Shirley, S. T. Meikle, R. L. D. Whitby and S. V. Mikhlovsky. The surface acidity of acid oxidised multi-walled carbon nanotubes and the influence of in-situ generated fulvic acids on their stability in aqueous dispersions. *Carbon N. Y.*, **47**, 73–79, 2009.
- 65 I. Rodriguez-Pastor, G. Ramos-Fernandez, H. Varela-Rizo, M. Terrones and I. Martin-Gullon. Towards the understanding of the graphene oxide structure: How to control the formation of humic-and fulvic-like oxidized debris. *Carbon N. Y.*, **84**, 299–309, 2015.
- 66 Vieira, M. A. Investigação da influência do grau de cristalinidade do grafite sobre a produção de óxido de grafite visando a síntese de materiais híbridos com sílica. Dissertação (Mestrado em Mestrado em Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015.
- 67 B. K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett and A. Zettl. Determination of the Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide. *Adv. Mater.*, **22**, 4467–4472, 2010.
- 68 P. P. Brisebois and M. Siaj. Harvesting graphene oxide – years 1859 to 2019: a review of its structure, synthesis, properties and exfoliation. *J.*

- Mater. Chem. C*, **8**, 1517–1547, 2020.
- 69 A. Dimiev, D. V. Kosynkin, L. B. Alemany, P. Chaguine and J. M. Tour. Pristine Graphite Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 2815–2822, 2012.
 - 70 V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril and K. S. Kim. Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. *Chem. Rev.*, **112**, 6156–6214, 2012.
 - 71 F. Mouhat, F. Coudert and M. Bocquet. Structure and chemistry of graphene oxide in liquid water from first principles. *Nat. Commun.*, **11**, 1–9, 2020.
 - 72 G. S. Gund, D. P. Dubal, B. H. Patil, S. S. Shinde and C. D. Lokhande. Enhanced activity of chemically synthesized hybrid graphene oxide/Mn₃O₄ composite for high performance supercapacitors. *Electrochim. Acta*, **92**, 205–215, 2013.
 - 73 K. Y. Li, C. F. Kuan, H. C. Kuan, C. H. Chen, M. Y. Shen, J. M. Yang and C. L. Chiang. Preparation and properties of novel epoxy/graphene oxide nanosheets (GON) composites functionalized with flame retardant containing phosphorus and silicon. *Mater. Chem. Phys.*, **146**, 354–362, 2014.
 - 74 V. K. Singh, M. K. Patra, M. Manoth, G. S. Gowd, S. R. Vadera and N. Kumar. In situ synthesis of graphene oxide and its composites with iron oxide. *New Carbon Mater.*, **24**, 147–152, 2009.
 - 75 B. Ramezanzadeh, S. Niroumandrad, A. Ahmadi, M. Mahdavian and M. H. Mohamadzadeh Moghadam. Enhancement of barrier and corrosion protection performance of an epoxy coating through wet transfer of amino functionalized graphene oxide. *Corros. Sci.*, **103**, 283–304, 2016.
 - 76 Y. Heo, H. Im and J. Kim. The effect of sulfonated graphene oxide on Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) membrane for direct methanol fuel cells. *J. Memb. Sci.*, **425**, 11–22, 2013.
 - 77 H. R. Thomas, A. J. Marsden, M. Walker, N. R. Wilson and J. P. Rourke. Sulfur-functionalized graphene oxide by epoxide ring-opening. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **53**, 7613–7618, 2014.
 - 78 H. Ghafari and M. Talebi. Water-Soluble Phosphated Graphene: Preparation , Characterization , Catalytic Reactivity , and Adsorption Property. *Ind. Eng. Res.*, **55**, 2970–2982, 2016.
 - 79 A. J. Clancy, H. Au, N. Rubio, G. O. Coulter and M. S. P. Shaffer. Understanding and controlling the covalent functionalization of graphene. *Dalt. Trans.*, **49**, 10308–10318, 2020.
 - 80 X. Gong, G. Liu, Y. Li, D. Y. W. Yu and W. Y. Teoh, Functionalized-graphene composites: Fabrication and applications in sustainable energy and environment. *Chem. Mater.*, **28**, 8082–8118, 2016.
 - 81 D. Singh, M. A. Quraishi, K. R. Ansari and A. Saleh. Progress in Organic Coatings Graphene and graphene oxide as new class of materials for corrosion control and protection: Present status and future scenario. *Prog. Org. Coatings*, **147**, 105741, 2020.
 - 82 V. Georgakilas, J. N. Tiwari, K. C. Kemp, J. A. Perman, A. B. Bourlinos, K. S. Kim and R. Zboril. Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications, *Chem. Rev.*, **116**, 5464–5519, 2016.
 - 83 W. Yu, L. Sisi, Y. Haiyan and L. Jie. Progress in the functional modification

- of graphene / graphene oxide: a review. *RSC Adv.*, **10**, 15328–15345, 2020.
- 84 C. A. Hunter and J. K. M. Sanders. The Nature of π - π Interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5525–5534, 1990.
 - 85 C. R. Martinez and B. L. Iverson. Rethinking the term “pi-stacking”. *Chem. Sci.*, **3**, 2191–2201, 2012.
 - 86 S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). *J. Mater. Chem.*, **16**, 155–158, 2006.
 - 87 S. Pei and H. M. Cheng. The reduction of graphene oxide. *Carbon N. Y.*, **50**, 3210–3228, 2012.
 - 88 J. M. Chem, R. Tarcan, O. Todor-boer, I. Petrovai and C. Leordean. Reduced graphene oxide today. *J. Mater. Chem. C*, **8**, 1198–1224, 2020.
 - 89 Agarwal, Vipul; Zetterlund, Per B. Strategies for reduction of graphene oxide—A comprehensive review. *Chem. Eng. J.*, **405**, 127018, 2021.
 - 90 C. K. Chua and M. Pumera. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 291–312, 2014.
 - 91 K. K. H. De Silva, H. Huang, R. Joshi and M. Yoshimura. Restoration of the graphitic structure by defect repair during the thermal reduction of graphene oxide. *Carbon N. Y.*, **166**, 74–90, 2020.
 - 92 X. Gao, J. Jang and S. Nagase. Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide : Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design. *J. Phys. Chem. B*, **114**, 832–842, 2010.
 - 93 Q. Zhou, Z. Zhao, Y. Chen, H. Hu and J. Qiu. Low temperature plasma-mediated synthesis of graphene nanosheets for supercapacitor electrodes. *J. Mater. Chem.*, **22**, 6061–6066, 2012.
 - 94 E. E. Ghadim, N. Rashidi, S. Kimiagar, O. Akhavan, F. Manouchehri and E. Ghaderi. Pulsed laser irradiation for environment friendly reduction of graphene oxide suspensions. *Appl. Surf. Sci.*, **301**, 183–188, 2014.
 - 95 L. F. Dumée, C. Feng, L. He, F. M. Allieux, Z. Yi, W. Gao, C. Banos, J. B. Davies and L. Kong. Tuning the grade of graphene: Gamma ray irradiation of free-standing graphene oxide films in gaseous phase. *Appl. Surf. Sci.*, **322**, 126–135, 2014.
 - 96 S. H. Huh. Thermal Reduction of Graphene Oxide. *Eng. Technol.*, **19**, 73–90, 2010.
 - 97 H. Huang, Y. Tian, Y. Xie, R. Mo, J. Hu, M. Li and X. Sheng. Modification of graphene oxide with acrylate phosphorus monomer via thiol-Michael addition click reaction to enhance the anti-corrosive performance of waterborne epoxy coatings. *Prog. Org. Coatings*, **146**, 105724, 2020.
 - 98 N. R. Tanguy and K. Lian. Facile one pot synthesis of water-despersible phosphate functionalized reduced graphene oxide toward high-performance energy storage devices. *Chem. Commun.*, **56**, 1373–1376, 2020.
 - 99 M. Gunes and İ. Karteri. Synthesis of reduced graphene oxide-phosphorus nanocomposites with a new approach for dye sensitized solar cells applications. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **27**, 11502–11508, 2016.
 - 100 L. S. K. Achary, A. Kumar, L. Rout, S. V. S. Kunapuli, R. S. Dhaka and P. Dash. Phosphate functionalized graphene oxide with enhanced catalytic activity for Biginelli type reaction under microwave condition. *Chem. Eng.*

- J.*, **331**, 300–310, 2018.
- 101 C. Zhang, N. Mahmood, H. Yin, F. Liu and Y. Hou. Synthesis of phosphorus-doped graphene and its multifunctional applications for oxygen reduction reaction and lithium ion batteries. *Adv. Mater.*, **25**, 4932–4937, 2013.
 - 102 G. Moreno-fernández, J. L. Gómez-urbano, M. Enterría, R. Cid, J. M. López, R. Mysyk and D. Carriazo. Understanding enhanced charge storage of phosphorus-functionalized graphene in aqueous acidic electrolytes. *Electrochim. Acta*, **361**, 1–10, 2020.
 - 103 J. Song, Z. Yu, M. L. Gordin, S. Hu, R. Yi, D. Tang, T. Walter, M. Regula, D. Choi, X. Li, A. Manivannan and D. Wang. Chemically bonded phosphorus/graphene hybrid as a high performance anode for sodium-ion batteries. *Nano Lett.*, **14**, 6329–6335, 2014.
 - 104 T. Ramireddy, T. Xing, M. M. Rahman, Y. Chen, Q. Dutercq, D. Gunzelmann and A. M. Glushenkov. Phosphorus–carbon nanocomposite anodes for lithium-ion and sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, **3**, 5572–5584, 2015.
 - 105 F. Sun, T. Yu, C. Hu and Y. Li. Influence of functionalized graphene by grafted phosphorus containing flame retardant on the flammability of carbon fiber/epoxy resin (CF/ER) composite. *Compos. Sci. Technol.*, **136**, 76–84, 2016.
 - 106 H. Liu, Y. Du, G. Yang, G. Zhu, Y. Gao and W. Ding. Flame retardance of modified graphene to pure cotton fabric. *J. Fire Sci.*, **36**, 111–128, 2018.
 - 107 S. Some, I. Shackery, S. J. Kim and S. C. Jun. Phosphorus-Doped Graphene Oxide Layer as a Highly Efficient Flame Retardant. *Chem. - A Eur. J.*, **21**, 15480–15485, 2015.
 - 108 N. R. Tanguy, B. Wiltshire, M. Arjmand, M. H. Zari and N. Yan. Highly Sensitive and Contactless Ammonia Detection Based on Nanocomposites of Phosphate-Functionalized Reduced Graphene Oxide/Polyaniline Immobilized on Microstrip Resonators. *Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 9746–9754, 2020.
 - 109 Y. Wang, S. Zuo, J. Yang and S. Yoon. Evolution of Phosphorus-Containing Groups on Activated Carbons during Heat Treatment. *Langmuir*, **33**, 3112–3122, 2017.
 - 110 X. Sun, P. Cheng, H. Wang, H. Xu, L. Dang, Z. Liu and Z. Lei. Activation of graphene aerogel with phosphoric acid for enhanced electrocapacitive performance. *Carbon N. Y.*, **92**, 1–10, 2015.
 - 111 N. R. Tanguy and K. Lian. Facile one-pot synthesis of water-dispersible phosphate functionalized reduced graphene oxide toward high-performance energy storage devices. *Chem. Commun.*, **56**, 1373–1376, 2020.
 - 112 Li, X., Wang, H., Robinson, J. T., Sanchez, H., Diankov, G., & Dai, H. Simultaneous nitrogen doping and reduction of graphene oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 15939–15944, 2009.
 - 113 S. Wang, X. Li, Y. Liu, C. Zhang and X. Tan. Nitrogen-containing amino compounds functionalized graphene oxide: Synthesis, characterization and application for the removal of pollutants from wastewater: A review, *J. Hazard. Mater.*, **342**, 177–191, 2018.
 - 114 D. Li, X. Duan, H. Sun, J. Kang, H. Zhang and M. O. Tade, Facile synthesis of nitrogen-doped graphene via low-temperature pyrolysis: The effects of precursors and annealing ambience on metal-free catalytic oxidation.

- Carbon*, **115**, 649-658, 2017.
- 115 X. Li, H. Wang, J. T. Robinson, H. Sanchez and G. Diankov. Simultaneous Nitrogen Doping and Reduction of Graphene Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 15939–15944, 2009.
 - 116 W. Wang, J. Dang, X. Zhao and S. Nagase. Formation Mechanisms of Graphitic-N: Oxygen Reduction and Nitrogen Doping of Graphene Oxides. *J. Phys. Chem. C*, **120**, 5673-5681, 2016.
 - 117 V. A. Online, S. Eigler, Y. Hu, Y. Ishii and A. Hirsch. Controlled functionalization of graphene oxide with sodium azide. *Nanoscale*, **5**, 12136–12139, 2013.
 - 118 G. Kim, J. Lee, T. Liu and C. P. Grey. Characterizing Nitrogen Sites in Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxide: A Combined Solid-State ¹⁵N NMR, XPS, and DFT Approach. *J. Phys. Chem. A*, **125**, 10558–10564, 2021.
 - 119 J. Yan, G. Chen, J. Cao, W. Yang, B. Xie and M. Yang. Functionalized graphene oxide with ethylenediamine and 1,6-hexanediamine. *New Carbon Mater.* **27**, 370–376, 2012.
 - 120 H. Tao, C. Yan, A. W. Robertson, Y. Gao, J. Ding, Y. Zhang, T. Ma and Z. Sun. N-Doping of graphene oxide at low temperature for the oxygen reduction reaction. *Chem. Commun.*, **53**, 873–876, 2017.
 - 121 R. S. Zambare, K. B. Dhopte, A. V. Patwardhan and P. R. Nemade. Polyamine functionalized graphene oxide polysulfone mixed matrix membranes with improved hydrophilicity and anti-fouling properties. *Desalination*, **403**, 24–35, 2017.
 - 122 S. Eigler, Y. Hu, Y. Ishii and A. Hirsch. Controlled functionalization of graphene oxide with sodium azide. *Nanoscale*, 2013, **5**, 12136–12139.
 - 123 V. A. Online, G. S. Kumar, R. Roy, D. Sen, U. K. Ghorai, R. Thapa, N. Mazumder, S. Saha and K. K. Chattopadhyay. Nanoscale Amino-functionalized graphene quantum dots: origin of tunable heterogeneous photoluminescence. *Nanoscale*, **6**, 3384–3391, 2014.
 - 124 C. C. Caliman, A. F. Mesquita, D. F. Cipriano, J. C. C. Freitas, A. A. C. Cotta, W. A. A. Macedo and A. O. Porto. One-pot synthesis of amine-functionalized graphene oxide by microwave-assisted reactions: An outstanding alternative for supporting materials in supercapacitors, *RSC Adv.*, **8**, 6136–6145, 2018.
 - 125 Z. Mou, X. Chen, Y. Du, X. Wang, P. Yang and S. Wang. Forming mechanism of nitrogen doped graphene prepared by thermal solid-state reaction of graphite oxide and urea. *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 1704–1710, 2011.
 - 126 K. J. Lu, J. Zuo and T. S. Chung. Novel PVDF membranes comprising n-butylamine functionalized graphene oxide for direct contact membrane distillation. *J. Memb. Sci.*, **539**, 34–42, 2017.
 - 127 X. Gu, C. Tong, C. Lai, J. Qiu, X. Huang, W. Yang, B. Wen, L. Liu, Y. Hou and S. Zhang. A porous nitrogen and phosphorous dual doped graphene blocking layer for high performance Li–S batteries. *J. Mater. Chem. A*, **3**, 16670–16678, 2015.
 - 128 M. Hu, Q. Lv and R. Lv. Controllable Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene Oxide by Tablet-Sintering for Efficient Lithium/Sodium-Ion Storage. *ES Energy Environ.*, **3**, 45–54, 2019.
 - 129 O. Vieira, R. S. Ribeiro, M. Pedrosa, A. R. L. Ribeiro and A. M. T. Silva. Nitrogen-doped reduced graphene oxide – PVDF nanocomposite

- membrane for persulfate activation and degradation of water organic micropollutants. *Chem. Eng. J.*, **402**, 126117, 2020.
- 130 N. S. Ganesan and P. Suresh. Nitrogen-Doped Graphene Oxide as a Sustainable Carbonaceous Catalyst for Greener Synthesis: Benign and Solvent-free Synthesis of Pyranopyrazoles. *Chem. Sel.*, **5**, 4988–4993, 2020.
- 131 N. M. Mahmoodi, M. Ghezelbash, M. Shabanian, F. Aryanasab and M. R. Saeb. Efficient removal of cationic dyes from colored wastewaters by dithiocarbamate-functionalized graphene oxide nanosheets: From synthesis to detailed kinetics studies. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **81**, 239–246, 2017.
- 132 F. Fang, P. Song, S. Ran, Z. Guo, H. Wang and Z. Fang. A facile way to prepare phosphorus-nitrogen-functionalized graphene oxide for enhancing the flame retardancy of epoxy resin. *Compos. Commun.*, **10**, 97–102, 2018.
- 133 Y. Feng, C. He, Y. Wen, Y. Ye, X. Zhou, X. Xie and Y. W. Mai. Superior flame retardancy and smoke suppression of epoxy-based composites with phosphorus/nitrogen co-doped graphene. *J. Hazard. Mater.*, **346**, 140–151, 2018.
- 134 H. Hashemi and H. Namazi. Sonochemically synthesized blue fluorescent functionalized graphene oxide as a drug delivery system. *Ultrason. Sonochem.*, **42**, 124–133, 2018.
- 135 P. H. Wadekar, A. Ghosh, R. V Khose, D. A. Pethsangave, S. Mitra and S. Some. A novel chemical reduction/co-precipitation method to prepare sulfur functionalized reduced graphene oxide for lithium-sulfur batteries. *Electrochim. Acta*, **344**, 136147, 2020.
- 136 L. Zheng, S. Jerrams, Z. Xu, L. Zhang, L. Liu and S. Wen. Enhanced gas barrier properties of graphene oxide/rubber composites with strong interfaces constructed by graphene oxide and sulfur. *Chem. Eng. J.*, **383**, 123100. 2020.
- 137 S. Eigler, C. Dotzer, F. Hof, W. Bauer and A. Hirsch. Sulfur Species in Graphene Oxide, *Chem. - A Eur. J.*, **19**, 9490–9496, 2013.
- 138 E. Humeres, A. E. Aliev, A. Smaniotto, R. Brognoli, N. A. Debacher, R. D. F. P. M. Moreira and J. A. Santaballa. Intramolecular Amino-thiolysis Cyclization of Graphene Oxide Modified with Sulfur Dioxide: XPS and Solid-State NMR Studies. *J. Phys. Chem. C*, **126**, 1729–1741, 2022.
- 139 E. Humeres, K. M. De Castro, A. Smaniotto, C. N. Lopes, N. A. Debacher, R. D. F. P. M. Moreira, W. H. Schreiner and A. E. Aliev. Reactivity of the intermediates of the reduction of SO₂. Functionalization of graphite, graphite oxide and graphene oxide. *J. Phys. Org. Chem.*, **27**, 344–351, 2014.
- 140 S. Ayyaru and Y. H. Ahn. Application of sulfonic acid group functionalized graphene oxide to improve hydrophilicity, permeability, and antifouling of PVDF nanocomposite ultrafiltration membranes. *J. Memb. Sci.*, **525**, 210–219, 2017.
- 141 A. S. Krishna Kumar, S. J. Jiang and W. L. Tseng. Facile synthesis and characterization of thiol-functionalized graphene oxide as effective adsorbent for Hg(II). *J. Environ. Chem. Eng.*, **4**, 2052–2065, 2016.
- 142 S. Witomska, Z. Liu, A. Aliprandi, D. Pakulski, P. Pawluc and A. Ciesielski. Graphene Oxide Hybrid with Sulfur – Nitrogen Polymer for High-Performance Pseudocapacitors. *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 482–487, 2019.

- 143 K. Wang and Z. Li. Synthesis of Nitrogen and Phosphorus Dual-Doped Graphene Oxide as High-Performance Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *J. Nanosci. Nanotechnonol.*, **20**, 7673–7679, 2020.
- 144 X. Qiao, S. Liao, C. You and R. Chen. Phosphorus and Nitrogen Dual Doped and Simultaneously Reduced Graphene Oxide with High Surface Area as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction. *Catalysts*, **5**, 981–991, 2015.
- 145 W. Ai, Z. Luo, J. Jiang, J. Zhu, Z. Du, Z. Fan, L. Xie, H. Zhang, W. Huang and T. Yu. Nitrogen and sulfur codoped graphene: Multifunctional electrode materials for high-performance Li-ion batteries and oxygen reduction reaction. *Adv. Mater.*, **26**, 6186–6192, 2014.
- 146 Y. Zhou, R. Ma, S. L. Candelaria, J. Wang, Q. Liu, E. Uchaker, P. Li, Y. Chen and G. Cao. Phosphorus/sulfur Co-doped porous carbon with enhanced specific capacitance for supercapacitor and improved catalytic activity for oxygen reduction reaction. *J. Power Sources*, **314**, 39–48, 2016.
- 147 S. Dou, A. Shen, Z. Ma, J. Wu, L. Tao and S. Wang. N-, P- and S-tridoped graphene as metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *J. Electroanal. Chem.*, **753**, 21–27, 2015.
- 148 Z. Moosapour Siahkalroudi, B. Aghabarari, M. Vaezi, E. Rodríguez-Castellón and M. V. Martínez-Huerta. Effect of secondary heteroatom (S, P) in N-doped reduced graphene oxide catalysts to oxygen reduction reaction. *Mol. Catal.*, **502**, 1–9, 2021.
- 149 Y. Qi, Y. Cao, X. Meng, J. Cao, X. Li, Q. Hao, W. Lei, Q. Li, J. Li and W. Si. Facile synthesis of 3D sulfur/nitrogen co-doped graphene derived from graphene oxide hydrogel and the simultaneous determination of hydroquinone and catechol. *Sensors Actuators, B Chem.*, **279**, 170–176, 2019.
- 150 Y. Li, Z. Wang, L. Li, S. Peng, L. Zhang, M. Srinivasan and S. Ramakrishna. Preparation of nitrogen-and phosphorous co-doped carbon microspheres and their superior performance as anode in sodium-ion batteries. *Carbon N. Y.*, **99**, 556–563, 2016.
- 151 J. Liu, Y. Zhu, X. Chen and W. Yi. Nitrogen, sulfur and phosphorus tri-doped holey graphene oxide as a novel electrode material for application in supercapacitor. *J. Alloys Compd.*, **815**, 152328, 2020.
- 152 P. J. Grandinetti., Nuclear Magnetic Resonance for the People, Disponível em:
<https://hallaweb.jlab.org/equipment/targets/polhe3/lab/pnmr/NMRftp.pdf>.
- 153 M. . Levitt, Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance, *John Wiley Sons Ltd*, 679, 2000.
- 154 M. J. Duer, *Solid-State NMR Spectroscopy: Principles and Applications*, John Wiley. 2^a Ed., 2008.
- 155 J. Keeler, *Understanding NMR Spectroscopy*, 2^a Ed., 2010.
- 156 I. J. Lowe. Free Induction Decays of Rotating Solids. *Phys. Rev. Lett.*, **2**, 285–287, 1959.
- 157 Andrew, E. R. Magic angle spinning in solid state n.m.r. spectroscopy, Philosophical Transactions of the Royal Society of London. *Ser. A, Math. Phys. Sci.*, **299**, 505–520, 1981.
- 158 H. He, T. Riedl, A. Lerf and J. Klinowski. Solid-State NMR Studies of the Structure of Graphite Oxide. *J. Phys. Chem.*, **3654**, 19954–19958, 1996.
- 159 L. B. Casabianca, M. A. Shaibat, W. W. Cai, S. Park, R. Piner, R. S. Ruoff

- and Y. Ishii. NMR-Based Structural Modeling of Graphite Oxide Using Multidimensional ^{13}C Solid-State NMR and ab Initio Chemical Shift Calculations. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 5672–5676, 2010.
- 160 M. A. Vieira, G. R. Gonçalves, D. F. Cipriano, M. A. Schettino, E. A. Silva, A. G. Cunha, F. G. Emmerich and J. C. C. Freitas. Synthesis of graphite oxide from milled graphite studied by solid-state ^{13}C nuclear magnetic resonance. *Carbon*, **98**, 496–503, 2016.
- 161 E. Aliyev, V. Filiz, M. M. Khan, Y. J. Lee, C. Abetz and V. Abetz. Structural Characterization of Graphene Oxide: Surface Functional Groups and Fractionated Oxidative Debris. *Nanomaterials*, **9**, 1–15, 2019.
- 162 R. S. R. Weiwei Cai, Richard D. Piner, Frank J. Stadermann, Sungjin Park, Medhat A. Shaibat, Yoshitaka Ishii, Dongxing Yang, Aruna Velamakanni, Sung Jin An, Meryl Stoller, Jinho An, Dongmin Chen. Synthesis and Solid-State NMR Structural Characterization of ^{13}C -Labeled Graphite Oxide. *Science*, **321**, 1815–1817, 2008.
- 163 A. Rawal, S. H. C. Man, V. Agarwal, Y. Yao, S. C. Thickett and P. B. Zetterlund. Structural Complexity of Graphene Oxide: The Kirigami Model. *Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 18255–18263, 2021.
- 164 W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci and P. M. Ajayan. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nat. Chem.*, **1**, 403–408, 2009.
- 165 A. R. Macintosh, K. J. Harris and G. R. Goward. Structure and Dynamics in Functionalized Graphene Oxides through Solid-State NMR. *Chem. Mater.*, **28**, 360–367, 2016.
- 166 C. J. Cramer. Essentials of Computational Chemistry Theories and Models. vol. 42. 2^a Ed. 2004,
- 167 F. Jensen. Introduction to Computational Chemistry. 2^a Ed., John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- 168 M. Planck. On the Theory of the Energy Distribution Law of the Normal Spectrum. *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, **237**, 1–8, 1967.
- 169 A. Einstein, Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Ann. Phys.*, **322**, 132–148, 1905.
- 170 N. Bohr. On the Constitution of Atoms and Molecules Part II. – Systems containing only a Single Nucleus. *Philos. Mag. J. Sci.*, **32**, 604–648, 1913.
- 171 L. de Broglie, XXXV. A tentative theory of light quanta. *Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, **47**, 446–458, 1924.
- 172 W. Heisenberg. Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik. Springer Berlin Heidelberg., **43**, 172–198, 1927.
- 173 E. Schrödinger. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Phys. Rev.*, **28**, 1049–1070, 1926.
- 174 M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.*, **389**, 457–484, 1927.
- 175 C. Bonhomme, C. Gervais, F. Babonneau, C. Coelho, F. Pourpoint, T. Azaïs, S. E. Ashbrook, J. M. Griffin, J. R. Yates, F. Mauri and C. J. Pickard. First-principles calculation of NMR parameters using the gauge including projector augmented wave method: A chemists point of view. *Chem. Rev.*, **112**, 5733–5779, 2012.
- 176 A. K. Rajagopal and J. Callaway. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B*, **7**, 1912–1919, 1973.
- 177 W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and

- correlation effects. *Phys. Rev.*, **140**, 1133–1138, 1965.
- 178 E. Lewars, Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics, Peterborough, Ontario, 1^a Ed., 2003.
- 179 Ira N. Levine. Physical Chemistry. Brooklyn, New York, 6thEd., 2009.
- 180 P. Ziesche, S. Kurth and J. P. Perdew. Density functionals from LDA to GGA. *Comput. Mater. Sci.*, **11**, 122–127, 1998.
- 181 A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, **38**, 3098–3100, 1988.
- 182 J. P. Perdew and W. Yue. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized Gradient Approximation. *Phys. Rev. B*, **33**, 8800, 1986.
- 183 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865–3868, 1996.
- 184 A. R. Ambrozio, J. Leyssale, R. J. M. Pellenq, F. A. L. de Souza, G. L. Vignoles, W. L. Scopel and J. C. C. Freitas. ¹³C NMR Parameters of Disordered Carbons: Atomistic Simulations, DFT Calculations, and Experimental Results, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 12784–12973, 2020.
- 185 de Souza Fábio A. L., Ambrozio Alan R., Souza Everson S., Cipriano Daniel F., Scopel Wanderlã L., Freitas Jair C. C., NMR Spectral Parameters in Graphene, Graphite, and Related Materials: Ab Initio Calculations and Experimental Results, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 27707–27716, 2016.
- 186 J. G. LEE, Computational materials science: an introduction. CRC press, 2^a Ed., 2016.
- 187 Ambrozio, A. R., Leyssale, J. M., Pellenq, R. J. M., de Souza, F. A., Vignoles, G. L., Scopel, W. L. and J. C. C. Freitas, ¹³C NMR Parameters of Disordered Carbons: Atomistic Simulations, DFT Calculations, and Experimental Results. *J. Phys. Chem. C*, **124**, 12784-12793, 2020
- 188 P. Kittel, C., McEuen, P. & McEuen. Introduction to solid state physics. John Wiley & Sons, 8^a Ed., San Francisco, 2004.
- 189 E. Kaxiras. Atomic and electronic structure of solids. 2003.
- 190 J. D. Weeks and S. A. Rice. Use of Pseudopotentials in Atomic-Structure Calculations. *J. Chem. Phys.*, **49**, 2741–2755, 1968.
- 191 D. Kresse, G. and Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, **59(3)**, 1758, 1999.
- 192 P. E. Blochl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, **50**, 17953, 1994.
- 193 C. J. Pickard and F. Mauri. All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts. *Phys. Rev. B*, **63**, 245101, 2001.
- 194 G. Schreckenbach and T. Ziegler. Calculation of NMR Shielding Tensors Using Gauge-Including Atomic Orbitals and Modern Density Functional Theory. *J. Phys. Chem.*, **99**, 606–611, 1995.
- 195 A. J. Sadlej. A new solution for the gauge origin problem. *Chem. Phys. Lett.*, **36**, 129–133, 1975.
- 196 J. Gauss. Accurate Calculation of NMR Chemical Shifts, *Berichte der Bunsengesellschaft für. Phys. Chemie*, **99**, 1001–1008, 1995.
- 197 T. Charpentier. The PAW / GIPAW approach for computing NMR parameters: A new dimension added to NMR study of solids, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **40**, 1–20, 2011.

- 198 F. Banhart, J. Kotakoski and A. V. Krasheninnikov, Structural Defects in Graphene, *ACS Nano*, **5**, 26–41, 2011.
- 199 Z. Xu and K. Xue, Engineering graphene by oxidation: a first-principles study, *Nanotechnology*, **21**, 1–7, 2010.
- 200 C. Majumder, Adsorption and decomposition of dimethyl methylphosphonate on pristine and mono-vacancy defected graphene: A first principles study. *Appl. Surf. Sci.*, 1–10, 2017.
- 201 P. Elvati, E. Baumeister and A. Violi, Graphene quantum dots: effect of size, composition and curvature on their assembly, *RSC Adv.*, **7**, 17704–17710, 2017.
- 202 S. Song, H. Zhao, X. Zheng, Y. Liu, Y. Wang and B. Han, A density functional theory study of the role of functionalized graphene particles as effective additives in power cable insulation Subject Category: Subject Areas, *R. Soc. Open Sci.*, **5**, 1–11, 2018.
- 203 A. M. Sabziparvar, E. Hosseini, V. Chiniforush and A. H. Korayem, Barriers to achieving highly dispersed graphene oxide in cementitious composites: An experimental and computational study, *Constr. Build. Mater.*, **199**, 269–278, 2019.
- 204 J. Lee, S. Kwon, S. Kwon, M. Cho, K. Kim, T. Han and S. Lee, Tunable Electronic Properties of Nitrogen and Sulfur Doped Graphene: Density Functional Theory Approach, *Nanomaterials*, **9**, 268, 2019.
- 205 Z. Lu, S. Li, C. Liu, C. He, X. Yang, D. Ma, G. Xu and Z. Yang, Sulfur doped graphene as a promising metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction: a DFT-D study, *RSC Adv.*, **7**, 20398–20405, 2017.
- 206 E. Zurek, C. J. Pickard and J. Autschbach, Density Functional Study of the ¹³C NMR Chemical Shifts in Single-Walled Carbon Nanotubes with Stone - Wales Defects, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 11744–11750, 2008.
- 207 E. Zurek, C. J. Pickard, B. Walczak and J. Autschbach, Density Functional Study of the ¹³C NMR Chemical Shifts in Small-to-Medium-Diameter Infinite Single-Walled Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 11995–12004, 2006.
- 208 N. Lu, Y. Huang, H. Li and Z. Li, First principles nuclear magnetic resonance signatures of graphene oxide, *J. Chem. Phys.*, **133**, 1–7, 2010.
- 209 D. Yin, N. Lu, Z. Li, J. Yang and D. Yin, A computational infrared spectroscopic study of graphene oxide, *J. Chem. Phys.*, **139**, 084704, 2013.
- 210 W. Qiu, Z. Chen and S. Zheng, A computational study on nuclear magnetic resonance parameters of defects of graphene, *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, **115**, 1–8, 2020.
- 211 X. Wang, Z. Hou, T. Ikeda and K. Terakura, NMR Chemical Shifts of ¹⁵N-Bearing Graphene, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 13929–13935, 2014.
- 212 T. L. G. Costa, Estudo teórico-experimental da interação de óxido de grafeno e grupos contendo fósforo, Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas, Vitória, 2018.
- 213 T. L. G. Costa, M. A. Vieira, G. R. Gonçalves, D. F. Cipriano, V. Lacerda, A. S. Gonçalves, W. L. Scopel, A. de Siervo and J. C. C. Freitas, Combined computational and experimental study about the incorporation of phosphorus into the structure of graphene oxide, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **25**, 6927–6943, 2023.

- 214 P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. De Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto and C. Sbraccia, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, 1–19, 2009.
- 215 S. Grimme, S. Ehrlich and L. Goerigk, Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory, *J. Comput. Chem. Comput. Chem.*, **32**, 1456–1465, 2011.
- 216 Z. Bi, L. Huo, Q. Kong, F. Li, J. Chen, A. Ahmad, X. Wei, L. Xie and C. Chen, Structural Evolution of Phosphorus Species on Graphene with a Stabilized Electrochemical Interface, *Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 11421–11430, 2019.
- 217 Jmol: An Open-Source Java Viewer for Chemical Structures in 3D. Jmol development team. Jmol [Internet]. 2016. Available from: <http://jmol.sourceforge.net/>
- 218 I. Union, O. F. Pure, R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. C. M. Menezes, P. Granger, R. E. Hoffman and K. W. Zilm, Further conventions for NMR shielding and chemical shifts (IUPAC Recommendations 2008), *Pure Appl. Chem.*, **80**, 59–84, 2008.
- 219 AMBROZIO, Alan Johnny Romanel. Simulações atomísticas e previsão de espectros de RMN em materiais carbonosos. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas, Vitória, 2018..
- 220 T. M. Alam, Ab initio calculations of ^{31}P NMR chemical shielding anisotropy tensors in phosphates: variations due to ring formation, *Int. J. Mol. Sci.*, **3**, 888–906, 2002.
- 221 P. Bertani, J. Raya and B. Bechinger, ^{15}N chemical shift referencing in solid state NMR, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **61–62**, 15–18, 2014.
- 222 D. S. Wishart, C. G. Bigama, J. Yao, F. Abildgaard, H. J. Dyson, E. Oldfield, J. L. Markley and B. D. Sykes, ^{13}C and ^{15}N chemical shift referencing in biomolecular NMR, *J. Biomol. NMR*, **6**, 135–140, 1995.
- 223 K. Jackowski, A. Barszczewicz and K. Wozniak, Ab initio calculations of the constants in solid ammonia, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **2**, 265–268, 1993.
- 224 P. R. Srinivasan and R. L. Lichter, Nitrogen- ^{15}N Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Evaluation of Chemical Shift References, *J. Magn. Reson.*, **1**, 227–234, 1977.
- 225 S. K. Latypov, F. M. Polyancev, D. G. Yakhvarov and O. G. Sinyashin, Quantum chemical calculations of ^{31}P NMR chemical shifts: scopes and limitations, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 6976–6987, 2015.
- 226 C. Godinot, M. Gaysinski, O. P. Thomas, C. Ferrier-pagès and R. Grover, On the use of ^{31}P NMR for the quantification of hydrosoluble phosphorus-containing compounds in coral host tissues and cultured zooxanthellae, *Nat. Publ. Gr.*, **6**, 1–11, 2016.
- 227 D. B. Chesnut, A theoretical study of ^{31}P NMR chemical shielding models for concentrated phosphoric acid solution, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 11962–11966, 2005.
- 228 H. Tavassoli Larijani, M. Darvish Ganji and M. Jahanshahi, Trends of amino acid adsorption onto graphene and graphene oxide surfaces, *RSC Adv.*, **5**,

- 92843–92857, 2015.
- 229 W. Qin, X. Li, W. W. Bian, X. J. Fan and J. Y. Qi, Density functional theory calculations and molecular dynamics simulations of the adsorption of biomolecules on graphene surfaces, *Biomaterials*, **31**, 1007–1016, 2010.
 - 230 C. Hofer, P. Lazar, K. Mustonen, J. C. Meyer, R. Langer, B. Piotr, T. Susi and M. Otyepka, Tailoring Electronic and Magnetic Properties of Graphene by Phosphorus Doping, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 34074–34085, 2020.
 - 231 Y. Peng and J. Li, Ammonia adsorption on graphene and graphene oxide: a first-principles study, *Front. Environ. Sci. Eng.*, **7**, 403–411, 2013.
 - 232 A. Molla, Y. Li, B. Mandal, S. G. Kang, S. H. Hur and J. S. Chung, Selective adsorption of organic dyes on graphene oxide: Theoretical and experimental analysis, *Appl. Surf. Sci.*, **464**, 170–177, 2019.
 - 233 Z. Komeily-Nia, L.-T. Qu and J.-L. Li, Progress in the Understanding and Applications of the Intrinsic Reactivity of Graphene-Based Materials, *Small Sci.*, **1**, 2000026, 2021.
 - 234 T. Steiner, The Hydrogen Bond in the Solid State, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **41**, 48–76, 2002.
 - 235 Z. Novotny, M. T. Nguyen, F. P. Netzer, V. A. Glezakou, R. Rousseau and Z. Dohnálek, Formation of Supported Graphene Oxide: Evidence for Enolate Species, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 5102–5109, 2018.
 - 236 T. Taniguchi, S. Kurihara, H. Tateishi, K. Hatakeyama, M. Koinuma, H. Yokoi, M. Hara, H. Ishikawa and Y. Matsumoto, pH-driven, reversible epoxy ring opening/closing in graphene oxide, *Carbon N. Y.*, **84**, 560–566, 2015.
 - 237 R. Yi, X. Xia, R. Yang, R. Yu, F. Dai, J. Chen, W. Liu, M. Wu, J. Xu and L. Chen, Selective reduction of epoxy groups in graphene oxide membrane for ultrahigh water permeation, *Carbon N. Y.*, **172**, 228–235, 2021.
 - 238 C. M. Sevrain, M. Berchel, H. Couthon and P. Jaffrès, Phosphonic acid : preparation and applications, *Beilstein J. Org. Chem.*, **13**, 2186–2213, 2017.
 - 239 A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, R. P. Socha, J. Gurgul and M. Wisniewski, XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons, *Carbon N. Y.*, **46**, 2113–2123, 2008.
 - 240 L. Shen, L. Zhang, K. Wang, L. Miao, Q. Lan, K. Jiang, H. Lu, M. Li, Y. Li, B. Shen and W. Zheng, Analysis of oxidation degree of graphite oxide and graphite oxide by selecting different-sized original graphite, *RSC Adv.*, **8**, 17209–17217, 2018.
 - 241 K. A. Salmeia and S. Gaan, An overview of some recent advances in DOPO-derivatives: Chemistry and flame retardant applications, *Polym. Degrad. Stab.*, **113**, 119–134, 2015.
 - 242 B. J. Cade-Menun, Characterizing phosphorus in environmental and agricultural samples by ³¹P nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Talanta*, **66**, 359–371, 2005.
 - 243 S. Hunger, H. Cho, J. T. Sims and D. L. Sparks, Direct Speciation of Phosphorus in Alum-Amended Poultry Litter: Solid-State ³¹P NMR Investigation, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 674–681, 2004.
 - 244 B. R. Lino, E. P. Rocha and T. C. Ramalho, Value of NMR Parameters and DFT Calculations for Quantum Information Processing Utilizing Phosphorus Heterocycles Je s, *J. Phys. Chem. A*, **121**, 4485–4495, 2017.
 - 245 X. Fan, H. Xu, S. Zuo, Z. Liang, S. Yang and Y. Chen, Preparation and

- supercapacitive properties of phosphorus-doped reduced graphene oxide hydrogel, *Electrochim. Acta*, **330**, 135207, 2020.
- 246 R. Deji, B. C. Choudhary and R. K. Sharma, Novel hydrogen cyanide gas sensor : A simulation study of graphene nanoribbon doped with boron and phosphorus, *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, **134**, 114844, 2021.
- 247 S. Tischer, M. Bo, J. Amsler, G. Schoch and O. Deutschmann, Thermodynamics and reaction mechanism of urea decomposition, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 16785–16797, 2019.
- 248 A. M. Wynne, The Thermal Decomposition of Urea An Undergraduate Thermal Analysis Experiment, *J. Chem. Educ.*, **64**, 180–182, 1987.
- 249 G. Madhurambal, M. Mariappan and S. C. Mojumdar, TG – DTA , UV and FTIR spectroscopic studies of urea – thiourea mixed crystal, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **100**, 853–856, 2010.
- 250 Y. Chen, B. Xie, Y. Ren, M. Yu, Y. Qu, T. Xie, Y. Zhang and Y. Wu, Designed nitrogen doping of few-layer graphene functionalized by selective oxygenic groups, 1–8, 2014.
- 251 M. Mariappan, G. Madhurambal, B. Ravindran and S. C. Mojumdar, Thermal , FTIR and microhardness studies of bithiourea-urea single crystal, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **104**, 915–921, 2011.
- 252 Y. Hu, Y. Shim, J. Oh, S. Park, S. Park and Y. Ishii, Synthesis of ^{13}C - , ^{15}N - Labeled Graphitic Carbon Nitrides and NMR- Based Evidence of Hydrogen-Bonding Assisted Two-Dimensional Assembly, *Chem. Mater.*, **29**, 5080–5089, 2017.
- 253 X. Ren, J. Feng, P. Si, L. Zhang, J. Lou and L. Ci, Enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by S, N co-doped graphene via controlling S, N functionalization for the catalytic decolorization of dyes in water, *Chemosphere*, **210**, 120–128, 2018.
- 254 N. Mohamad, C. C. Mayorga-martinez, L. Wang, A. C. Fisher and M. Pumera, Microwave irradiated N- and B, Cl-doped graphene : Oxidation method has strong influence on capacitive behavior, *Appl. Mater. Today*, **9**, 204–211, 2017.
- 255 J. Xu, D. Su, W. Zhang, W. Bao and G. Wang, A nitrogen–sulfur co-doped porous graphene matrix as a sulfur immobilizer for high performance lithium–sulfur batteries, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 17381–17393, 2016.
- 256 J. Kaushik, K. Malika, R. Singh and S. Kumar, Chemosphere Thiourea-functionalized graphene aerogel for the aqueous phase sensing of toxic Pb (II) metal ions and H₂O₂, *Chemosphere*, **287**, 132105, 2022.
- 257 Y. Su, X. Gao and J. Zhao, Reaction mechanisms of graphene oxide chemical reduction by sulfur-containing compounds, *Carbon N. Y.*, **67**, 146–155, 2014.
- 258 S. Park, J. An, J. R. Potts, A. Velamakanni, S. Murali and R. S. Ruoff, Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide, *Carbon N. Y.*, **49**, 3019–3023, 2011.
- 259 G. S. K. Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, Introdução a Espectroscopia. 4^a Ed., 2010.
- 260 S. C. C. Van Der Lubbe and C. O. Fonseca, The Nature of Hydrogen Bonds : A Delineation of the Role of Different Energy Components on Hydrogen Bond Strengths and Lengths, *Chem. An Asian J.*, **14**, 2760–2769, 2019.

- 261 A. M. Juanes, R. T. Saragi, W. Caminati and A. Lesarri, The Hydrogen Bond and Beyond: Perspectives for Rotational Investigations of Non-Covalent Interactions., *Chem. - A Eur. J.*, **25**, 11402-11411, 2019.
- 262 Boaz G. Oliveira, O ESTADO DA ARTE DA LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO, *Quim. Nova*, **38**, 1313–1322, 2015.
- 263 G. He and N. Yan, ^{13}C NMR study on structure , composition and curing behavior of phenol – urea – formaldehyde resole resins, *Polymer*, **45**, 6813–6822, 2004.
- 264 S. Yamada, Effects of C(O) - N Bond Rotation on the ^{13}C , ^{15}N , and ^{17}O NMR Chemical Shifts , and Infrared Carbonyl Absorption in a Series of Twisted Amides, *J. Org. Chem.*, 941–946, 1996.
- 265 J. C. C. Freitas, F. G. Emmerich, G. R. C. Cernicchiaro, L. C. Sampaio and T. J. Bonagamba, Magnetic susceptibility effects on ^{13}C MAS NMR spectra of carbon materials and graphite, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **20**, 61–73, 2001.
- 266 H. Le and E. Oldfield, Ab Initio Studies of Amide- ^{15}N Chemical Shifts in Dipeptides: Applications to Protein NMR, **94**, 16423–16428, 1996.
- 267 L. Ielo, V. Pace, W. Holzer and M. Rahman, Electrophilicity Scale of Activated Amides : ^{17}O NMR and ^{15}N NMR Chemical Shifts of Acyclic Twisted Amides in N-C(O), *Chem. - A Eur. JournalEuropean J.*, **26**, 16246–16250, 2020.

ANEXO I

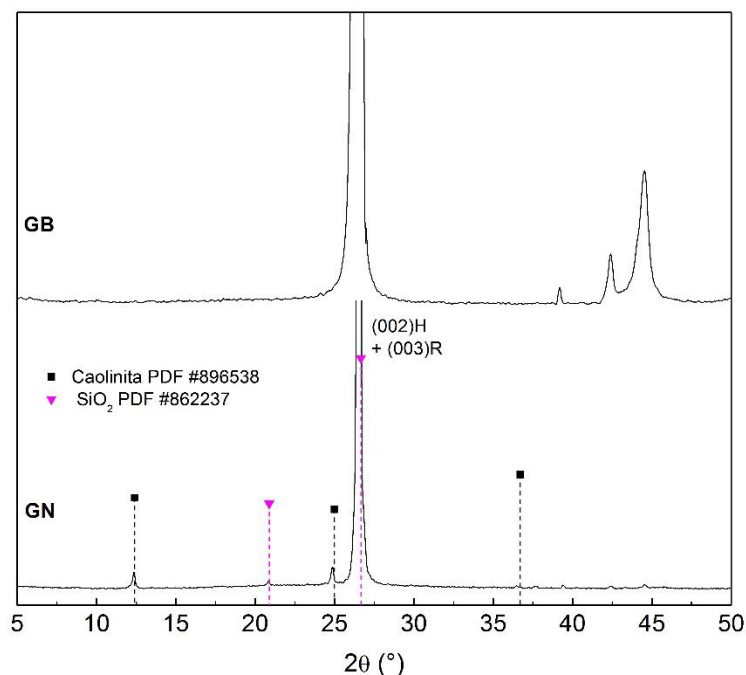


Figura I-1: Difratogramas de raios X obtidos para o grafite reciclado de baterias íon-Li (GB) e ainda a comparação com o grafite natural (GN). Em linhas pontilhadas alguns picos referentes a caolinita e sílica presentes no grafite natural (associadas a impurezas).

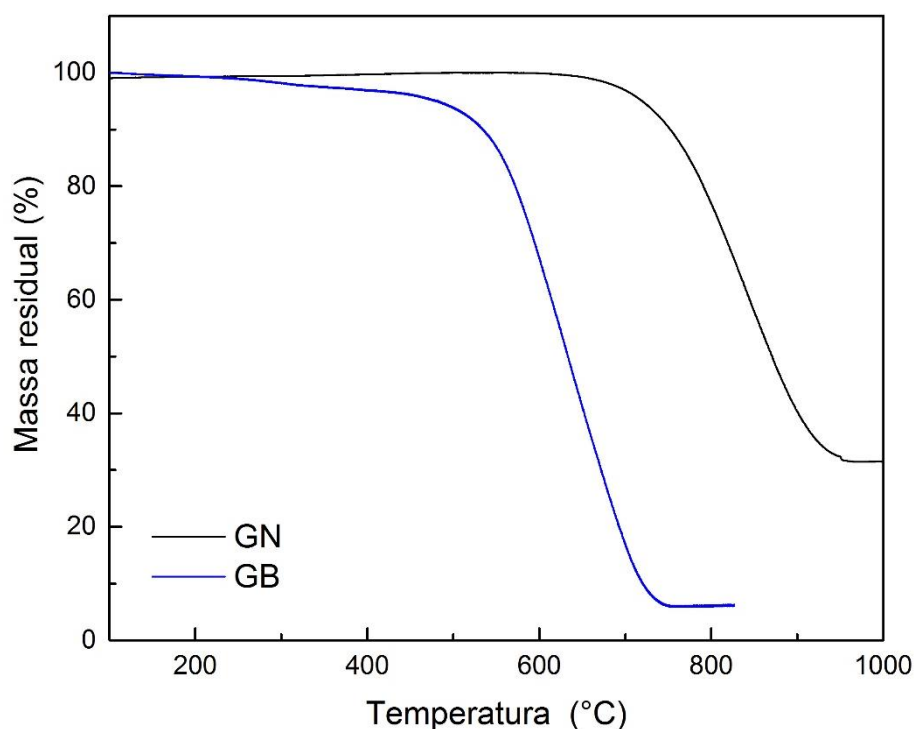


Figura I-2: Curvas de TG em atmosfera oxidante (O₂) para o grafite reciclado de baterias íon-Li (GB) e ainda a comparação com o grafite natural (GN).