Relatório Final

Título do projeto de pesquisa:	Obtenção e Caracterização de Óxido de Grafeno Reduzido para Aplicação em Absorvedores de Microondas e Eletrodos
Bolsista:	Camila Brito de Souza
Orientador(a):	Emerson Sarmento Gonçalves
Período a que se refere o relatório:	Agosto de 2016 a Julho de 2017

Resumo

O óxido de grafeno reduzido (rGO) é um material derivado do grafeno e possui interessantes propriedades, as quais permitem diversas aplicações, como supercapacitores, sensores, filtros, entre outros. Assim, o presente projeto PIBIC tem como objetivo a obtenção e o estudo morfológico, estrutural e elétrico de óxido de grafeno reduzido obtido por tratamento térmico e químico. Para tal estudo, realizou-se a síntese de óxido de grafite (GO) pelo método de Hummers, para aplicar posteriormente aredução. Os materiais estudados foram submetidos a caracterizações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raio-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) usando técnica de transmissão através de pastilhas de KBr e Analise de Rede Vetorial (VNA) pela técnica de guia de onda retangular WR90. Com os resultados obtidos do rGO termicamente reduzido, verificou-se que o tratamento térmico de 1000 gerou um material mais esfoliado, e também com maior redução, porém o de 400 foi o material que apresentou maior caráter capacitivo, simultâneo a um alto poder dissipativo. Já para os materiais obtidos por redução química, desta última etapa do projeto, foi possível verificar que se conseguiu obter um material reduzido e também esfoliado, porém com permanência de impurezas dos agentes redutores em sua estrutura.

1. Introdução

O grafeno foi o último alótropo de carbono a ser descoberto. Os carbonos desse material possuem hibridização sp^2 e estão dispostos em uma rede de anéis hexagonais formando uma monocamada, sendo essa configuração atômica responsável pelas robustas propriedades do grafeno [1, 2]. O principal desafio no sentido de obtenção do grafeno está em produzir um método para se obter um material com propriedades mecânicas, ópticas, elétricas e térmicas, em grande escala, que venha de encontro aos incrementos tecnológicos atuais necessários. Assim, como uma alternativa à dificuldade na obtenção direta do grafeno, têm sido utilizados os seus derivados, o óxido de grafeno (GO) e o óxido de grafeno reduzido (rGO), os quais apesar de não serem precisamente o grafeno

em si, possuem propriedades intermediárias ao desse material e têm atraído atenção do meio cientifico, de modo a serem chamados simplesmente de grafeno [3]. O óxido de grafeno reduzido (rGO), pode ser obtido ao se retirar os grupos oxigenados presentes no óxido de grafite (GrO) ou no óxido de grafeno (GO), por meio de alguns métodos, sendo os processos térmicos e químicos mais atrativos, devido a simplicidade, confiabilidade e baixo custo [4]. A redução térmica consiste em aplicar um tratamento térmico ao GrO em uma atmosfera inerte, visando com isso a retirada de grupos oxigenados, tecnicamente o termo redução não é o mais adequado, pois não se utiliza nenhum agente redutor durante o processo, assim o que ocorre é uma desproporção química, em que os átomos de carbono se subdividem em formas sólidas reduzidas e subprodutos gasosos oxidados (CO, CO_2)[5]. Já a redução química começou a ser desenvolvida na década de 1960, quando Brauer notou que o tratamento do óxido de grafite com alguns reagentes químicos gerou redução do material. Desde então, devido ao baixo custo e a possibilidade de se obter óxido de grafeno reduzido em larga escala, tem sido realizada muitas pesquisas envolvendo redutores químicos, sendo que atualmente há uma grande preocupação com o desenvolvimento de métodos que utilizem redutores químicos de baixa toxicidade, conhecidos como “redutores verdes”, dos quais podem se destacar a hidroquinona, o ácido ascórbico, o dióxido de tio ureia, alumínio, entre outros. As propriedades dos materiais obtidos por via química são muitos variadas, uma vez que cada tipo de redutor gera materiais com características singulares. Os rGO’s químicos podem ser aplicados como sensores, capacitores, nanoeletrônicos, revestimentos, entre outros [6]. Cada método citado apresenta vantagens e desvantagens: no caso da aplicação da sonificação para posterior aplicação de redução química, ocorre a inserção de espécies heteroatômicas – caracterizando certo grau de dopagem - se realizado com algum redutor diferente da hidrazina; enquanto isso, a redução térmica gera defeitos no plano basal do material, devido ao surgimento de vacâncias de carbono na estrutura, os quais são liberados na forma de espécies gasosas, contudo em ambos os métodos se obtém resultados muito similares quanto a razão entre C/O, área superficial e condutividade [7,8].Dessa forma, o estudo realizado pretende caracterizar a redução térmica (objeto de estudo detalhado no último relatório parcial) e química do óxido de grafeno, visando determinar as propriedades de cada material produzido, além de avaliar qual dos materiais obtidos possui melhor desempenho para aplicações elétricas e magnéticas.

2. Materiais e métodos

2.1 Síntese de óxido de grafeno

O método utilizado para obtenção do óxido de grafite (GrO) foi o de Hummers, sendo que suas etapas podem ser verificadas no relatório parcial.

2.2 Redução Térmica

Para a obtenção do rGO, pirolisou-se o GrO a temperatura de 400 ºC e 1000 ºC a velocidade de 10 ºC/min, com patamar de 15 min, obtendo-se após esse processo um pó escuro. Detalhes desse objeto de estudo também se encontram no relatório parcial.

2.3 Redução Química

Na redução química utilizaram-se diferentes agentes redutores, sendo os processos descritos a seguir:

2.3.1 Redução química com alumínio (Al)

Preparou-se uma suspensão de óxido de grafeno (GO) 1 mg/ml, por meio sonificação com ponteira de ultrassom Hielscher UP400St por um período de 2 horas. Posteriormente adicionou-se 0,25 g de alumínio (granulometria 30 µm, ALCOA) em 50 ml da solução de GO, a qual foi misturada manualmente por seca de 5 minutos, a seguir adicionou-se 2,5 ml de ácido clorídrico (HCl) a suspensão. Verificou-se após adição de HCl um intenso borbulhamento no meio reacional, com mudança de coloração do mesmo. Após 24 horas, verificou-se uma separação no meio racional, com flotação de parte do material, e decantação de outra parte. A parte flotada foi retirada com o auxílio de uma pipeta, sendo o material lavado com uma solução de água/álcool (1:1) por 3 vezes, e secado em estufa á 60 ºC por 10 horas.

2.3.2 Redução química com ácido ascórbico (A.A)

Preparou-se uma suspensão de óxido de grafeno (GO) 0,5 mg/ml, por meio de sonificação por 2 horas.Posteriormente, adicionou-se lentamente 205 mg de ácido ascórbico L (+) (Sigma Aldrich) em 41 ml da solução de GO, deixando a mistura em intensa agitação por 24 horas. Após esse período verificou-se que houve decantação de um sólido preto, o qual foi filtrado e posteriormente secado em estufa a 80 ºC por 10 horas.

2.3.3 Redução química com dióxido de tiouréia(DTU)

Preparou-se uma suspensão de óxido de grafeno (GO) 0.5 mg/ml, por meio de sonificação por 2 horas. A seguir, preparou-se uma suspensão de dióxido de tiouréia (CH_4N_2S) com hidróxido de sódio (NaOH) na proporção de 1:3 (em volume). Adicionou-se 0.6 ml de CH_4N_2S-NaOH em 120 ml da suspensão de GO na temperatura de 85 ºC, permanecendo nessa temperatura e sob intensa agitação por 110 minutos. Após esse período, realizou-se cerca de 15 centrifugações no material, com o intuito de retirar resíduos do produto formado, a seguir levou-se o material para secagem a 40 ºC por 10 horas.

2.3 Caracterizações do óxido de grafeno reduzido

Além de acompanhar a evolução de morfologia e estrutura por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Zeiss LEO 440) e Difração de Raios-X (DRX) (Panalytical XPert PRO, sob feixe emitido por cobre a 0,154nm e $0 \leq 2\theta \leq 90^{o}$), analisou-se a composição

funiconal por espectroscopia de infravermelho por Transformadas de Fourier (FT-IR) (Perkin Elmer SpectrumOne, por modo de transmissão através de pastilhas de KBr).

3. Resultados

3.1 Redução Química

Encontraram-se dificuldades na reprodução dos artigos [9][10][11] que foram adotados como métodos de partida para redução do alumínio, ácido ascórbico e dióxido de tiouréia, respectivamente.Assim, cada tipo de redução precisou ser executada um certo número de vezes até se conseguir obter o material planejado. Porém, a demora em se conseguir reproduzir os artigos impossibilitou a purificação adequada do material obtido, assim como um controle mais preciso de seu rendimento. Em todas as reduções química verificou-se a modificação do GO em rGO por meio da coloração, uma vez que a cor característica do marrom GO transformou-se para a cor preta – típica do rGO – durante o processo, como pode ser verificado nas imagens da Figura 3.1.1. No fim do processo houve decantação ou flotação de um sólido preto, outra característica organoléptica que aponta para a obtenção de rGO, uma vez que esse material é hidrofóbico e, portanto, tende a se separar desse meio.

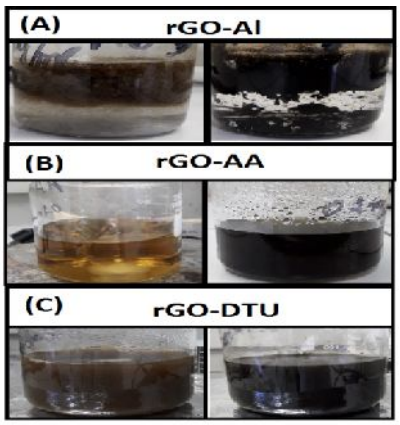

Figura 3.1.1 Imagem das reações (A) rGO-Al (B) rGO-DTU (C) rGO-AA

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Como discutido no relatório parcial, por meio das micrografias de tratamento térmico,verifica-se a possibilidade de separação das camadas. Além disso, nota-se que os materiais reduzidos a 400 ºC e a 1000 ºC, apresentam aspecto muito semelhante, indicando que para efeito visual a temperatura utilizada não gera diferenças nos materiais obtidos.As micrografias das reduções químicas estão representadas na Figura 3.2.1, sendo que a figura (A) representa o material reduzido com alumínio (rGO-Al), o (B) representa o material reduzido com ácido ascórbico (rGO-AA) e o (C) o material reduzido com dióxido de tio ureia (rGO-DTU). Tanto parao rGO-Al, quanto para o rGO-AA percebe-se certa continuidade no material, sendo que o material formado por rGO-Al apresenta rugosidade e ranhuras que lembram trincas, enquanto o material do

rGO-AA mostra um material aparentemente coberto com pequenas partículas. Já o rGO-DTU mostra um material aparentemente formado por camadas, na qual encontram-se aglomerados.

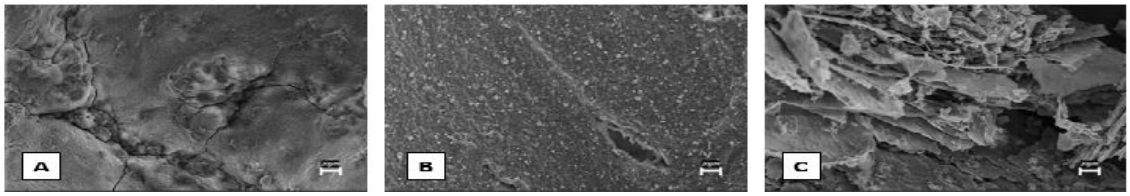

Figura 3.2.1 - (A) rGO-Al (B) rGO-AA (C)rGO-DTU

3.3 Difração de Raio X (DRX)

No relatório parcial, verificou-se através do DRX que o óxido de grafeno reduzido (rGOs) obtidos por meio de tratamento térmico e o óxido de grafite(GrO) produzido possuíam picos condizentes com o da Literatura [13, 14], mostrando assim que houve uma diminuição da distância das camadas do óxido de grafeno reduzido de 400 e de 1000 ºC (d=3,44 Å), valores que se encontram intermediários com relação ao óxido de grafite (d=6,55 Å) e ao valor do grafite encontrado na Literatura (3,348-3,360 Å) [14], que para a temperatura de 400 obteve-se um material com 6 camadas, enquanto o de 1000 apresentou 4 camadas.

A Figura 3.3.1 mostra uma comparação entre o óxido de grafeno comercial (GO) e o obtido neste trabalho que sofreram redução química pelos três agentes citados. Na Literatura [15]tem-se que o pico do grafite se dá em 26˚.Assim, observando-se o difratograma do óxido de grafeno comercial, verifica-se um pico característico em 10 (001), sendo que esse deslocamento se deve a inserção de água e grupos oxigenados na estrutura do material, fazendo com que haja um aumento da distância entre as camadas do mesmo. Além disso, como se pode observar em (A), ainda que esse pico possa ser percebido no rGO-Al (B) e no rGO-DTU (C), indicando que ambos os materiais foram reduzidos parcialmente, enquanto no difratograma do rGO-AA (D), não se nota mais a presença do mesmo, indicando que não há mais presença de GO no material, e que provavelmente a redução foi mais eficaz nesse material. Somem-se a ele assaliências (bandas) verificadas entre 20 -30 para cada material reduzido, sendo ideal que o centrodas mesmasse aproximem o máximo possível da posição do pico do grafite em 26˚, indicando se a estrutura lamelar pura foi restaurada com a retirada da maioria dos grupos oxigenados, com mínima intensidade possível, sinalizandoalto grau de esfoliação do material, com poucas lamelas de carbono, e portanto com uma estrutura bem diferente do grafite puro [16].

Deve-se acrescentar ainda que em todos os materiais observaram-se picos que não são característicos do grafeno e seus derivados, mostrando a presença de outros materiais nas amostras analisadas. Comparando-se o difratograma dos agentes redutores presentes na Literatura [17][18][19] e dos materiais obtidos, percebe que esses picos - são característicos dos agentes redutores, mostrando que no material produzido houve certo

grau de impregnação dos redutores. Para o rGO-Al percebe-se picos do alumínio em 40˚ e 80˚, já para o RGO-DTU é notável uma série de picos característicos do dióxido de grafeno entre 20˚ e 30˚, que acabam de certa forma mascarando a banda desse óxido de grafeno reduzido, enquanto para o rGO-AA verifica-se picos entre 35˚ e 40, e também em 65˚, 70˚ e 80˚.

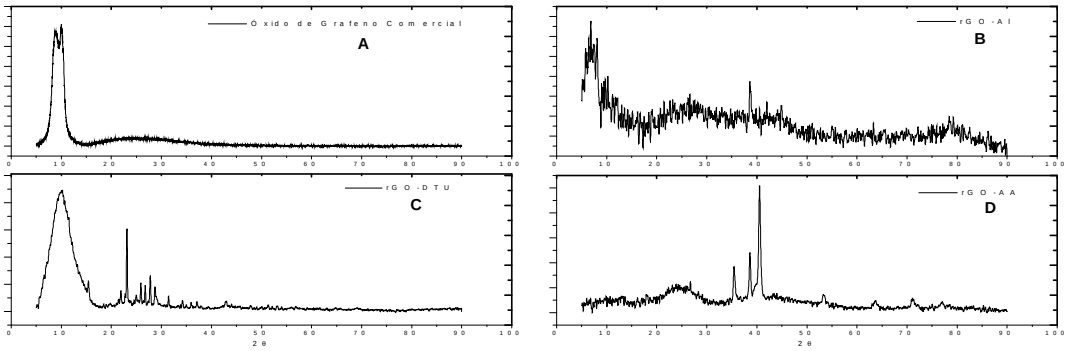

Figura 3.3.1 Difratogramas de (A) Óxido de Grafeno (B) rGO-Al (C) rGO-DTU (D) rGO-AA

3.4 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Como mostrado no relatório parcial, realizou-se uma comparação entre os rGO obtidos termicamentecom rGO comercial, no qual verificou-se que os ambos apresentaram bandas em posição e intensidade muito semelhantes, sugerindo que de fato se conseguiu obter o óxido de grafeno reduzido. Notou-se a redução da banda 2925 cm^{-1} e 2853 cm^{-1}, indicando que houve uma diminuição na quantidade de átomos de carbono hibridizados sp^3, fato que já era esperado, uma vez que tal hibridização ocorre devido aos grupos oxigenados na estrutura. [20,21].Deve-se acrescentar que a banda em aproximadamente 1632 cm^{-1} e 1580 cm^{-1}, indicando preservação da camada de carbono [20].

Verificou-se que após tratamento térmico houve redução da banda de 1450 cm^{-1},como já havia sido verificado anteriormente em torno das bandas de 2900 cm^{-1}, contudo ao analisar essa banda, percebe-se que houve uma redução maior desse grupo no tratamento de 400 , logo com as informações anteriores é possível inferir que para o tratamento de 1000 houve uma redução maior para o grupo de $–CH_2$.

A Figura 3.4.1 apresenta graus de semelhança entre os espectros do material oxidado e os materiais reduzidos, notando-se apenas mudanças nas intensidades das bandas, e surgimento de algumas outras, referentes a impurezas ou a graus de oxidação diferentes.

Ao analisar a banda em 3430 cm^{-1} (Figura 3.4.2- (I)), referente a hidroxilas (–OH) [20],verifica-se que houve uma pequena queda da mesma nos espectros do rGO quando comparado com o GO, o que indica que houve perda desses grupos oxigenados, porém não em sua totalidade. Além disso, nota-se para o espectro (C) um aumento na largura da banda, o que se deve à presença de nitrogênios provindos do redutor [11]. Na Figura 3.4.2 (II), nota-se que houve aumentodas bandas 2925 cm^{-1} e 2853 cm^{-1},referente às vibrações assimétricas e simétricas do –C-H, nos grupos CH_2, respectivamente,

indicando um aumento desses grupos, devido a retirada de oxigênios da estrutura. Esses grupos estão relacionados diretamente a defeitos na estrutura, o que mostra que a retirada de oxigênio acaba gerando um aumento da quantidade de defeitos no material.

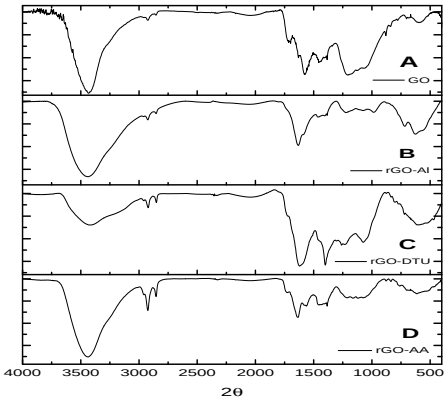

Figura 3.4.1 Espectro de FT-IR do (A) GO (B) rGO-Al (C) rGO-DTU e (D) rGO-AA.

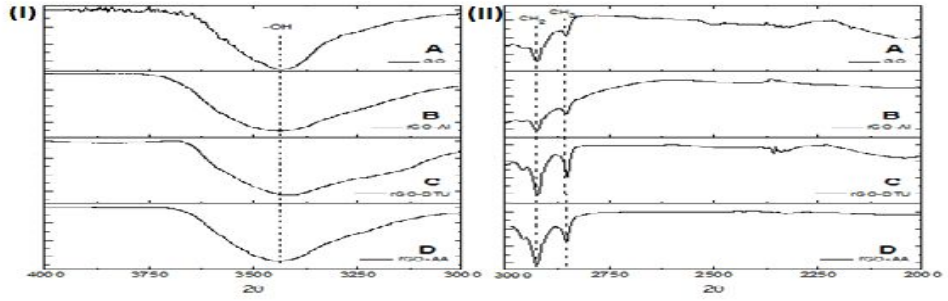

Figura 3.4.2 (I) Espectro parcialde FT-IR do (A)GO (B) rGO-Al (C) rGO-DTU e (D) RGO-AA no intervalo de 3800-3000 cm^{-1}. (II) Espectro parcia de FT-IR do (A) GO (B) rGO-Al (C) rGO-DTU e (D) RGO-AA no intervalo de 3000-2000 cm^{-1}

Nos espectros de rGO daFigura 3.4.3- (I), foram notadas bandas pouco intensas em 1740 cm^{-1}, características do grupo carbonila (–C=O), o que mostra que houve uma perda intensa desse grupo. Porém, dentre as amostras derGO analisados, a redução com ácido ascórbico é aque apresenta essa banda mais evidente, uma vez que pode ter sido proporcionada a formação do ácido dehidroascórbico, ou ainda uma conversão desse para ácido oxálico ou glucônico [10,22], queprovavelmente impregnaramo material e que apresentam em sua constituição esse tipo de grupo. Além disso, verificam-se bandas em aproximadamente 1632 cm^{-1} e 1580 cm^{-1}, referentes à ligação –C=C- típica de anel aromático, indicando preservação da camada de carbono [20].Percebe-se uma diminuição da banda de 1580 cm^{-1} e um aumento nade 1632 cm^{-1}, uma vez que a retirada de oxigênios ligados a esses carbonos aumentaa estabilidade da camada de carbono, fazendo com que os átomos de carbono da estrutura passem a vibrar com uma frequência maior. Deve-se acrescentar que para o composto de rGO-DTU a vibração em torno de 1630 cm^{-1} deve-se não somente ao grupo –C=C-, mas também a ligação –C=N. Ainda para o rGO-DTU tem-se uma evidente banda em 1400 cm^{-1}, referente ao

estiramento de S=O, que mostra resquícios do agente redutor no material [11,19]. As bandas de 1450 cm^{-1} e de 1385 cm^{-1}, referentes a vibração de C-OH, sofreram uma diminuição, sendo que a primeira banda trata somente de hidroxilas ligadas a cadeias alquílicas, enquanto a segunda banda está associada tanto a hidroxilas ligadas a cadeias aromáticas, ou seja, hidroxilas ligadas ao plano grafênico. Analisando as bandas entre 1000-500 cm^{-1}, verifica-se para o rGO-Al bandas em 785 cm^{-1}e 625 cm^{-1}, a qual é referente a Alumina [24].

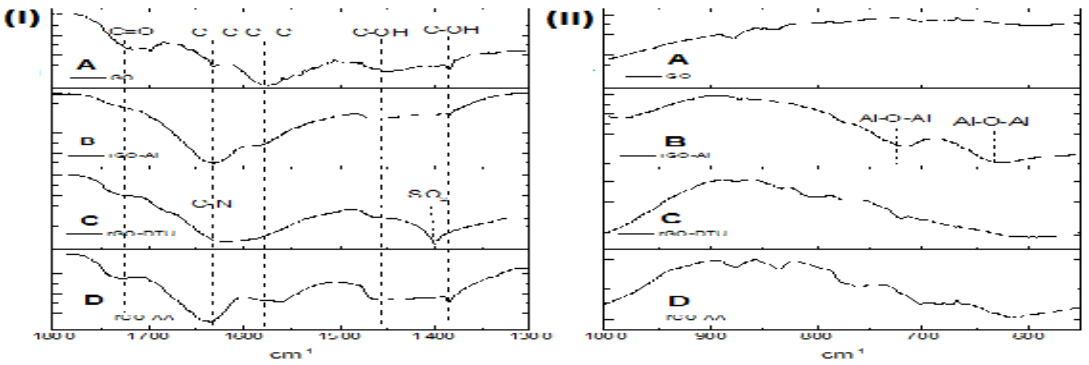

Figura 3.4.3 (I) Espectro parcia de FT-IR do (A) GO (B) rGO-Al (C) rGO-DTU e (D) RGO-AA no intervalo de 1800-1300 cm^{-1}. (II) Espectro parcia de FT-IR do (A) GO (B) rGO-Al (C) rGO-DTU e (D) RGO-AA no intervalo de 1000-600 cm^{-1}.

As análises gráficas, tanto da redução térmica, quanto da redução química encontram-se sintetizadas na Tabela 2, na qual também é possível encontrar qual a característica de cada banda.

Tabela 2- Analise das Bandas

Bandas (cm^{-1})	**Atribuições**	**Materiais**				
		400 C	1000 C	rGO-AL	rGO-DTU	rGO-AA
3430	Estiramento O-H do C-OH e da água	Diminui	Diminui	Diminuiu	Diminuiu	Diminuiu
3410/3120	Estiramento N-H	----------	----------	----------	Presença	----------
2925	Estiramento assimétrico dos grupos CH_2	Diminui	Diminui	Aumento	Aumento	Aumento
2853	Estiramento simétrico de –C-H, no grupo CH_2	Diminui	Diminui	Aumento	Aumento	Aumento
1724	Estiramento C=O, dos grupos carbonila e carboxila	Diminui	Diminui	Diminui	Diminui	Diminui
1630	Estiramento C=C	Diminui	Diminui	Aumento	Aumento	Aumento
1530	Estiramento C=C	Diminui	Diminui	Diminui	Diminui	Diminui
1450	Flexão C-OH dos grupos hidroxilas	Diminui	Diminui	Diminui	Diminui	Diminui
1400	Estiramento S=O	---------	----------	----------	Presença	----------

1385	Flexão C-OH dos grupos hidroxilas fenólicas	Diminui	Diminui	Diminui	Diminui	Diminui
785	Al-O-Al	----------	----------	Presença	----------	----------
625	Al-O-Al	----------	----------	Presença	----------	----------

3.5 Analise de Comportamento Eletromagnético

No que tange ao rGO obtido termicamente, conforme relatório parcial, verificou-se que ambos apresentam interação de natureza semelhante com o campo elétrico, contudo uma maior atividadedielétrica ocorre para material pirolisado a400 C, o que provavelmente se deve ao fato da intensa presença dos grupos oxigenados atuarcomo ambientes armazenadores, proporcionando caráter capacitivo, enquanto a união entre as camadas e uma menor quantidade de defeitos em sua estrutura permitir a movimentação de elétrons, ou seja, a dissipação de energia, logo como esses elementos estão presentes em maior quantidade no material de 400 C, eles garantem um maior armazenamento e também dissipação.Para os materiais obtidos por meio de redução química, não foi possível realizar o ensaio eletromagnético, visto que houve dificuldades na execução das reduções, que só foram superadas recentemente, impossibilitando, portanto, a obtenção desses resultados em tempo hábil.

4. Conclusões

Para os materiais obtidos por meio de redução térmica, foi possível identificar que a permanência de grupos oxigenados, assim como um número maior de camadas e um menor grau de defeitos, como o apresentado para o material de 400 , gera um material de maior atividade dielétrica e dissipativa, útil em sistemas alta ciclabilidade de carga.

Para os materiais obtidos por meio de redução química, foi possível verificar por meio de imagens deMEV a morfologiaformada para cada tipo de redutoradotado, nas quais se conseguеperceber a formação de um material de geometrialamelar em todos os casos. DRX possibilitou verificar indícios da redução do material, uma vez que surgiu regiões com a banda característica do óxido de grafeno reduzido, confirmando essa observação por FT-IR. As análises das bandas permitiu observar a diminuição de grupos funcionais oxigenados carbonilicos e hidroxílicos, mesmo com possível interferência de resíduos dos agentes redutores impregnando o rGO. Não foi possível identificar o comportamento elétrico dos materiais obtidos pela redução química, visto que não houve tempo suficiente para se implementar os métodos utilizados em processos que quantidades de material suficientes para preparar amostras para guia de onda WR90.

Ao comparar o método térmico com o químico, percebe-se queambas as técnicasse mostraram eficientes na retirada de oxigênio do material, porém cada via acaba gerando materiais com estrutura química diferente, visto que cada grupo oxigenado foi retirado com um grau de intensidade diferente, gerando efeitos distintos em cada cadeia carbônica, fazendo por exemplo com que o rGO térmico apresentasse menos grupos –

CH_2que o rGO químico. Além disso, a execução dos processos e a qualidade dos materiais formados também se mostraram singulares, apresentando a redução térmica resultados eficazes em ambos os quesitos, gerandorGO com elevado grau de pureza. Deve-se acrescentar ainda que ambos os processos trazem impactos indiretos a natureza, visto que apesar da preocupação em se utilizar agentes redutores de menor impacto, o método químico ainda possui a desvantagem de necessitar de uma elevada quantidade de água para a purificação do material, enquanto a redução térmica acaba liberando monóxido de carbono ao ambiente, além de necessitar de um alto grau de energia para o funcionamento dos fornos. Tais fatores devem ser considerados no aumento de escala.

Referências

[1] MEHL, H.; Matos, C. F.; Nelva, E. G. C. EFEITO DA VARIAÇÃO DE PARÂMETROS REACIONAIS NA PREPARAÇÃO DE GRAFENO VIA OXIDAÇÃO E REDUÇÃO DO GRAFITE Quim. Nova, 37(10) :1639-1645, 2014

[2]KUMAR, R.;Singh R. K.;Singh D. P. Natural and waste hydrocarbon precursors for the synthesis of carbono based nanomaterials: Graphene and CNTs. Renewable and Sustainable Energy Reviews 58: 976-1006. 2016.

[3] YU, J.; Ng Y. H.; Wong R. J. et al Reduced Graphene Oxide: Control of Water Miscibility, Conductivity, and Defects by Photocatalysis. Chem. Cat. Chem. (5): 3060–3067, 2013.

[4] GANGULY, A.; Sharma, S.; Papakonstantinou, P. et al Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies

[5] QIU, Y.; Guo, F.; Hurt, R. et al Explosive thermal reduction of graphene oxide-based materials: Mechanism and safety implications Carbon (72):215-223, 2014.

[6] CHUA C. K., Pumera, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. Chem. Soc. Rev. (43) 291-312. 2014.

[7] DREYER, D. R/ Ruoff, R. S. / Bielawski, C. W. From Conception to Realization: An Historial Account of graphene and some perspectives for its future. Angew. Chem. Int. 49:9336 – 9345, 2010.

[8] RAY, S. C. Application e uses of graphene oxide and reduced oxide graphene

[9]FAN, Z.; Wang, K.; Wei, T. et al. An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder. Carbon (48) :1670–1692. 2010.

[10] ZHANG, J.; Yang, H.; Shen, G. et al Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. Chem. Commun. (46): 1112–1114. 2010.

[11] DONG, L-l; Chen, W-g.; Deng, N. et al A novel fabrication of graphene by chemical reaction with a green reductant. Chemical Engineering Journal (306):754–762. 2016.

[12] DOLBIN A. V.; Khlistyuck M. V.; Esel'son V. B; et al The effect of the thermal reduction temperature on the structure and sorption capacity of reduced graphene oxide materials. Applied Surface Science (361) 213-220, 2016.

[13] HUY, S. H. Thermal Reduction of Graphene Oxide

[14] JU, H. M.; Choi, S. H.; Huh, S. H. "X-ray Diffraction Patterns of Thermally-reduced Graphenes" Journal of Korean Physical Society, 57:1649-1652, 2010

[15] DOLBIN A. V.; Khlistyuck M. V.; Esel'son V. B; et al The effect of the termal reduction temperature on the structure and sorption capacity of reduced graphene oxide materials. Applied Surface Science (361) 213-220, 2016.

[16] WANG,Y.; Sun, L.; Fugetsu, B. Thiourea Dioxide as a Green Reductant for the Mass Production of Solution-Based Graphene
Bull. Chem. Soc. Jpn. 85(12): 1339-1344 2012.

[17]SOUZA, C. A. G.; Siqueira, S. M. C; Amorim,A. F. V. .Encapsulação do ácido L-ascórbico no biopolímero natural galactomanana por *spray-drying*: preparação, caracterização e atividade antioxidante. Quim. Nova. 38 (7): 877-883, 2015.

[18]BOURBIA, A.; Draissia, M.; Bedboudi, H.; et al X-ray and optical crystallographic parameters investigations of high frequency induction melted Al-(alpha-Al2 O3) alloys, Journal of X-ray Science and Technology (18): 201-219, 2010.

[19]SONG, J.S.; Kim, E.H.; Kang, S.K.; et al The structure and ab initio studies of thiourea dioxide. Bulletin of the Korean Chemical Society 17,201-205, 1996.

[20] Drewniak, S.; Muzyka, R.; Stolarczyk, A. et al Studies of Reduced Graphene Oxide and Graphite Oxide in the Aspect of Their Possible Application in Gas Sensors. Sensors 16 (103). 2016

[21]COSTA, C.B.; SILVA, D.P; SENNA, L.F. Síntese e caracterização do óxido de grafite como precursor de folhas de grafeno. Congresso Brasileiro de Química.2014

[22]BUNACIU A. A.; Bacalum, E.; Aboul-Enein, H. et al. FT-IR Spectrophotometric Analysis of Ascorbic Acid and Biotin and their Pharmaceutical Formulations. Analytical Letters, 42: 1321–1327, 2009.

[23]Disponível em: https://chem.libretexts.org/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Parameters/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table Acessado em: 01/07/2017.

[24] FOUNDER, F.; Koenig, J. L.FT-IR Characterization of the Surface of Aluminum as a Result of Chemical Treatment. The Journal of Adhesion, 40 (2-4):189-205, 1993.