

Artigo

Síntese, Estudo e Caracterização Estrutural da Redução Térmica e com Hidrazina do Óxido de Grafeno por Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Infravermelho

Oliveira, A. E. F.; Pereira, A. C.; Bettio, G. B.; Tarley, C. R. T.

Rev. Virtual Quim., 2019, 11 (3), 866-877. Data de publicação na Web: 9 de maio de 2019

<http://rvq.sbq.org.br>

Synthesis, Studies and Structural characterization of Thermal and Hydrazine Reduction of Graphene Oxide by Raman Spectroscopy and Infrared Spectroscopy

Abstract: The intention of this manuscript is discusses in detail and didactic about the thermal and hydrazine reduction of graphene oxide (GO). The obtain materials were called thermally reduced graphene oxide (rGO-T) and reduced graphene oxide by hydrazine (rGO-HZ). The mechanism involved in both reduction methods were studied. The materials were synthesized and characterized by Raman and Infrared Spectroscopy. The Raman and Infrared spectra were discussed in detail. The bands on rGO spectra using both methods exhibit low intensities compared to GO because of the increased crystallinity related to the deoxygenation of the structure and the decrease of sp^3 carbons. The FTIR also exhibits a lower band intensity compared to GO, because the reduction partially removes the oxygenated groups, so the bands referring to the functional groups decrease in intensity. Therefore, the structural characterization showed that the reduction of GO to rGO were successfully performed.

Keywords: Graphene oxide; reduced graphene oxide; hydrazine reduction; thermal reduction.

Resumo

A intenção deste manuscrito é discutir de forma detalhada e didática sobre a redução térmica e por hidrazina do óxido de grafeno (GO). Os materiais obtidos foram chamados de óxido de grafeno reduzido termicamente (rGO-T) e óxido de grafeno reduzido pela hidrazina (rGO-HZ). O mecanismo envolvido em ambos os métodos de redução foi estudado. Os materiais foram sintetizados e caracterizados por Espectroscopia Raman e Infravermelho. Os espectros no Raman e Infravermelho foram discutidos em detalhes. As bandas nos espectros de rGO usando ambos os métodos exibem baixas intensidades em comparação com GO, devido à maior cristalinidade relacionada à remoção de grupos oxigenados da estrutura e à diminuição dos carbonos sp^3 . O FTIR também apresentou uma menor intensidade de banda em relação ao GO, pois a redução remove parcialmente os grupos oxigenados, de modo que as bandas referentes aos grupos funcionais diminuem de intensidade. Portanto, a caracterização estrutural mostrou que a redução de GO para rGO foi realizada com sucesso.

Palavras-chave: Óxido de Grafeno; óxido de grafeno reduzido; redução por hidrazina; redução térmica.

* Universidade Federal de São João del-Rei, Departamento de Ciências Naturais, CEP 36307-352, São João del-Rei-MG, Brasil.

✉ arnaldocsp@yahoo.com.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20190060](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20190060)

Síntese, Estudo e Caracterização Estrutural da Redução Térmica e com Hidrazina do Óxido de Grafeno por Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Infravermelho

Ana Elisa Ferreira Oliveira,^a Arnaldo César Pereira,^a Guilherme Braga Bettio,^a César Ricardo Teixeira Tarley^b

^a Universidade Federal de São João del-Rei, Departamento de Ciências Naturais, CEP 36307-352, São João del-Rei-MG, Brasil

^b Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Química, CEP 86057-970, Londrina-PR, Brasil.

* arnaldocsp@yahoo.com.br

Recebido em 29 de outubro de 2018. Aceito para publicação em 25 de fevereiro de 2019

1. Introdução

2. Experimental

2.1. Reagentes

2.2. Síntese do óxido de grafeno

2.3. Redução do óxido de grafeno

2.4. Técnicas de caracterização

3. Resultados e Discussões

3.1. Síntese do óxido de grafeno reduzido termicamente e por hidrazina

3.2. Caracterização por Raman

3.3. Caracterização por Infravermelho

4. Conclusões

1. Introdução

O óxido de grafeno (GO) é uma lâmina atômica de grafite com átomos de carbono sp^3 ligados à vários grupos oxigenados. Apesar do GO ser sintetizado há mais de um século, a estrutura ainda não é precisamente conhecida. Logo, a estrutura do GO tem sido objeto de pesquisas e debates por anos, onde diversos modelos estruturais foram

propostos. Existem muitas razões para essa dificuldade na determinação da estrutura, mas o principal motivo é a complexidade do material. O GO é um material amorfo e a variação das rotas de síntese resulta em amostras com diferentes estruturas.¹⁻⁴ O modelo proposto mais conhecido e aceito atualmente é o de Lerf-Klinowski, mostrado na Figura 1.^{5,6} Este é um modelo não estequiométrico onde a folha de GO possui os grupos funcionais hidroxila e epóxidos

perpendiculares ao plano de carbono; e grupos carbonilas, em sua maioria, na forma de ácidos carboxílicos.

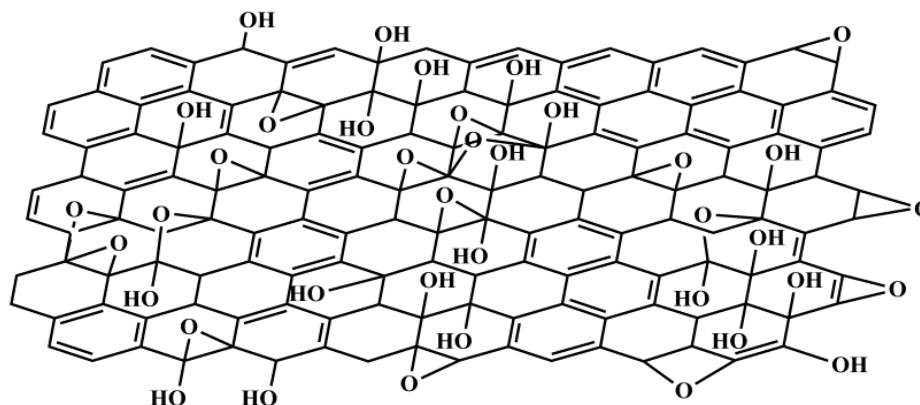


Figura 1. Modelo proposto por Lerf-Klinowski para estrutura de GO, omitindo os grupos funcionais menores como carboxilas, carbonilas e ésteres⁶

A presença dos grupos funcionais na estrutura do GO interrompe as ligações sp^2 entre os átomos ocasionando uma ruptura na estrutura eletrônica conjugada do grafeno, fazendo com que o GO se torne um isolante elétrico.^{1,7} Assim, uma das propriedades mais atrativas do GO é que os grupos oxigenados podem ser (parcialmente) removidos por

meio da redução, recuperando assim a estrutura conjugada presente no seu precursor: grafeno.⁸ A estrutura do GO possui vários grupos funcionais oxigenados ligados ao plano dos átomos de carbono⁹ e esses grupos funcionais são parcialmente removidos pela redução.¹⁰ Este processo é representado na Figura 2.

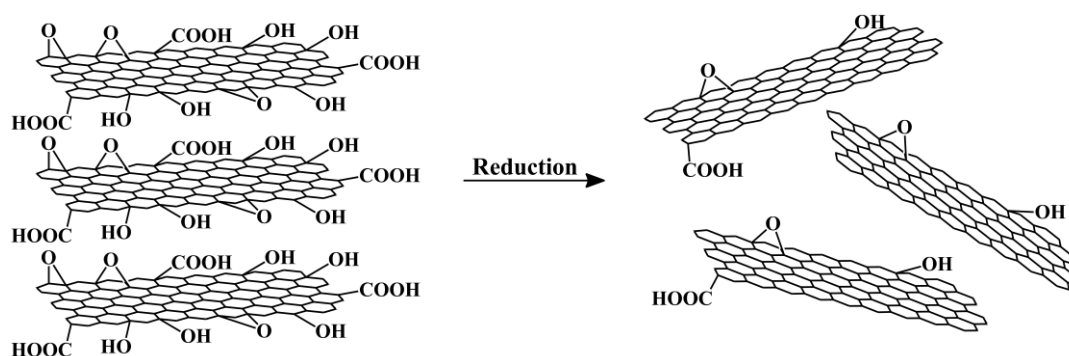


Figura 2. Esquema ilustrativo da síntese do rGO

A redução do GO é uma reação importante devido às similaridades entre o produto obtido, rGO, e o grafeno puro. O grafeno possui diversas propriedades que o tornam um material com potencial para revolucionar a tecnologia dos nossos dias, como já discutido previamente.¹¹ Assim, para

pesquisadores que buscam aplicar o grafeno em larga escala, a redução do GO é um processo de grande interesse.¹ Contudo, apesar da redução do GO remover a maioria dos grupos funcionais oxigenados, os grupos remanescentes limitam a transferência dos elétrons. Logo, as propriedades eletrônicas do

rGO são inferiores às do grafeno puro, mas sua alta taxa de transferência o torna útil em diversas áreas onde as características eletrônicas extraordinárias não são exigência.⁷ Diversos métodos de redução têm sido estudados e desenvolvidos, sendo que os mais conhecidos são redução térmica e química. Ou seja, é possível a redução do GO pela ação de tratamentos térmicos ou agentes redutores, como a hidrazina (HZ).

O mecanismo de redução dos dois métodos foi estudado. A análise estrutural do óxido de grafeno reduzido por hidrazina (rGO-HZ) e termicamente (rGO-T) foi avaliada por Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Infravermelho. O objetivo da caracterização foi confirmar se a redução foi bem-sucedida e estudar a resposta de diferentes métodos de redução.

2. Experimental

2.1. Reagentes

Peróxido de hidrogênio (30 % H_2O_2) obtido pela Asher (Brazil); nitrato de sódio ($NaNO_3$) adquirido da Vetec (Brazil); permanganato de potássio ($KMnO_4$), ácido clorídrico (HCl), ferrocianeto de potássio ($K_4[Fe(CN)_6]$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) da Dynamics (Brazil); sulfato de hidrazina ($N_2H_6SO_4$) obtido pela Neon; hidróxido de amônio (NH_4OH), Fosfato de Sódio Bifásico Heptahidratado ($Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$) e fosfato de sódio monobásico monohidratado ($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$) foram obtidos da Synth (Brazil). O pó de grafite (pureza de 98 %) utilizado como material de partida foi fornecido por Synth. Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica e todas as soluções foram preparadas com água purificada pelo sistema Millipore Milli-Q ($18 M\Omega cm^{-1}$).

2.2. Síntese do óxido de grafeno

O Óxido de Grafeno (GO) foi preparado usando o método de Hummers¹² modificado partindo do pó de grafite como reportado previamente.¹³ Em um recipiente misturou-se 0,5 g de pó de grafite, 0,5 g de $NaNO_3$ e 23 mL de H_2SO_4 . Essa mistura foi mantida sob agitação em banho de gelo por 4 horas, sempre mantendo a temperatura abaixo de 20 °C. Após esta etapa, adicionou-se lentamente 3,0 g de $KMnO_4$ à mistura e esta foi mantida sob agitação em banho de gelo por 1 hora. Em seguida, a mistura foi aquecida até 35 °C e mantida sob agitação por 2 horas. Adicionou-se 46 mL de água deionizada e a mistura foi aquecida até 95 °C (em banho-maria) e mantida sob agitação por 2 horas. Observou-se a formação de uma suspensão de coloração alaranjada. O aquecedor foi desligado e a suspensão foi esfriada até temperatura ambiente. No passo seguinte, adicionou-se 100 mL de água deionizada e a suspensão foi mantida sob agitação por 1 hora. Após, adicionou-se 50 mL de uma solução H_2O_2 30 % e manteve a suspensão sob agitação por 1 hora, observando a mudança de coloração para castanho. Por fim, a suspensão foi colocada em estufa 40 °C por 48 horas para secagem, formando um filme de GO.

A fim de purificar o GO, inicialmente foi medido o pH da suspensão, após a decantação do GO, e verificou-se um meio altamente ácido. Então, o GO foi lavado com HCl 5 % por 5 vezes e com água deionizada por 15 vezes. Para isso foi feita a centrifugação (3000 rpm) e o sobrenadante foi retirado à cada lavagem. Em seguida, o pH do sobrenadante foi medido e o valor encontrado foi igual a 5,0. Por fim, o produto foi colocado em estufa (40 °C) por 48 horas para secagem do material.

2.3. Redução do óxido de grafeno

A redução do GO à rGO foi feita usando dois diferentes métodos: redução térmica e redução química com hidrazina. Os resultados foram avaliados e comparados. Esquema ilustrativo mostrando as etapas envolvidas da

redução térmica e com hidrazina é mostrado na Figura 3.

Redução Térmica: O primeiro método foi a redução térmica do GO. A amostra foi colocada por 30 segundos em uma cápsula de quartzo dentro da mufla, previamente aquecida em 350 °C. O produto final apresentou um aspecto na forma de pó preto e leve. Além disso, a cápsula foi retirada da mufla devagar para evitar perda de material, visto que diferença de pressão pode fazer com que o material disperse no ar. O material obtido nessa redução foi chamado de rGO-T.

Redução com HZ: O segundo método foi a redução química com hidrazina. Preparou-se

uma dispersão de 0,1000 g de óxido de grafeno em 100 mL de água deionizada. Foram adicionados 0,1436 g de hidrazina à dispersão, seguido de banho de ultrassom por 30 minutos. Em seguida, 0,7000 mL de hidróxido de amônio foi adicionado e a dispersão foi colocada sob agitação por 1 hora à 95 °C. A formação de rGO é caracterizada pela formação de um precipitado preto. O rGO foi lavado com água deionizada por 5 vezes em centrifugação (3000 rpm) com o sobrenadante sendo retirado à cada lavagem. O produto final da redução foi chamado de rGO-HZ.

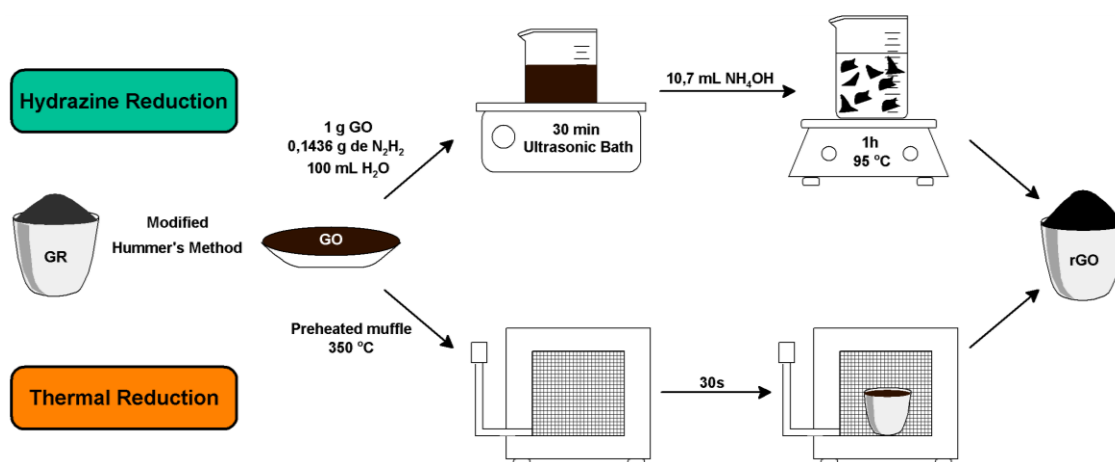


Figura 3. Ilustração dos processos de síntese de rGO por redução térmica e com hidrazina

2.4. Técnicas de caracterização

Os espectros de FTIR foram registrados no modelo Perkin-Elmer Spectrum GX série FTIR-8300 de Shimadzu em paletes KBr na região do número de onda de 4000-400 cm^{-1} . A estrutura da amostra também foi caracterizada através da análise de modos vibracionais por meio de espectroscopia Raman que foi realizada com espectrômetro LabRam HR800UV utilizando um laser de 633 nm para excitar as amostras.

3. Resultados e Discussões

3.1. Síntese do óxido de grafeno reduzido termicamente e por hidrazina

O GO foi preparado por esfoliação das camadas de grafeno usando o método de Hummer modificado. O produto resultante tinha uma suspensão de cor castanha escura, conforme observado na Figura 4.a. Após a síntese, o produto foi seco em estufa para formar um filme GO fino, liso e puro, como mostrado na Figura 4.b A superfície do filme é preta fosca de um lado e brilhante no outro. Como discutido anteriormente, a presença de grupos funcionais na estrutura GO interrompe a rede sp^2 π -eletrônica, tornando o GO um isolante.^{1,7} Portanto, a redução do GO é necessária para tornar o óxido de grafeno

condutor.⁸ O filme GO foi reduzido, removendo seu oxigênio contido. Após esse

processo, o fino filme GO se transforma em um fino pó preto: rGO (Figura 4.c).

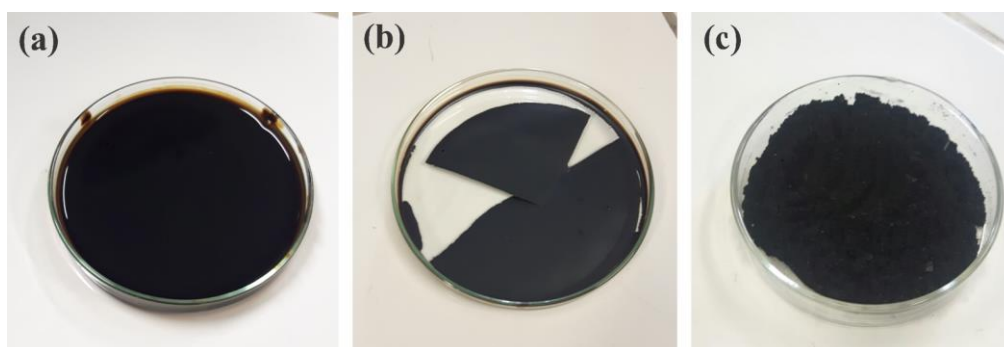


Figura 4. (a) Filme de GO; (b) Suspensão de GO; (c) pó fino de rGO

Com respeito a redução química do OG, alguns mecanismos são propostos, mas pouco estudados.¹³ Hidrazina (N_2H_4) é o mais utilizado e o mais eficiente. O mecanismo mais aceito para redução envolvendo a hidrazina (HZ) começa com um ataque nucleofílico, por via direta, no grupo epóxi, presente na estrutura do OG. Esse ataque resulta na abertura do anel epóxido e posterior formação de grupos hidroxila no sítio de origem e derivados como diazeno (NH_2NH_2). Após, é realizado um tratamento térmico

moderado, onde ocorre a desidroxilação da molécula.¹⁴ O aumento na temperatura elimina o diazeno para formação posterior de uma ligação sp^2 .

Apesar do método de redução com a HZ ser satisfatório, este composto é altamente tóxico e pode permitir com que heteroátomos de nitrogênio funcionalizem a estrutura de OG. Devido a esses problemas, alternativas ao seu uso têm sido estudadas.¹⁵

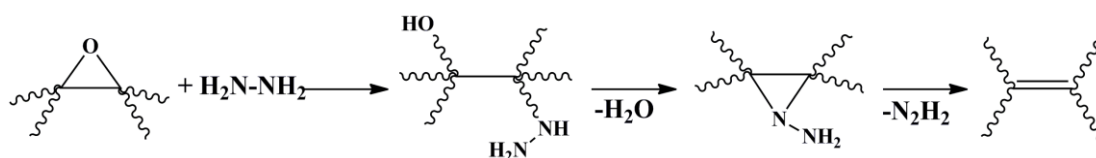


Figura 5. Mecanismo de reação proposto para a redução do epóxido pela hidrazina

Na redução térmica, o GO sofre um aquecimento rápido até altas temperaturas.¹⁴ O aquecimento promove a expansão dos gases provenientes dos grupos oxigenados que estão nos espaços entre as camadas de grafeno, criando uma alta pressão entre elas.¹⁶ A alta pressão gerada afeta a distribuição espacial dos átomos de carbono devido ao rápido descolamento dessas moléculas na forma de vapor. Isso resulta na formação de vagas entre as camadas de grafeno. Esse método é ilustrado na Figura 6.

Avaliando numericamente a constante de Hamaker, estima-se que a pressão de apenas 2,5 MPa seja necessária para separar duas folhas de grafeno. Segundo Mcallister et al., em 200 °C é gerada uma pressão de 40 MPa. Portanto, a pressão gerada acima de 200 °C é satisfatória para separar as camadas de grafeno.¹⁷ Além disso, espera-se que, após a redução térmica, o rGO tenha um número menor de monocamadas atômicas empilhadas quando comparado ao material inicial GO, porque a pressão entre as camadas

de grafeno reduz o empilhamento.¹⁸ No entanto, vale ressaltar que nem todos os grupos funcionais são eliminados no aquecimento rápido, fazendo com que a

redução não seja completa. A redução térmica não emprega agentes redutores, mas requer altas temperaturas.¹⁴

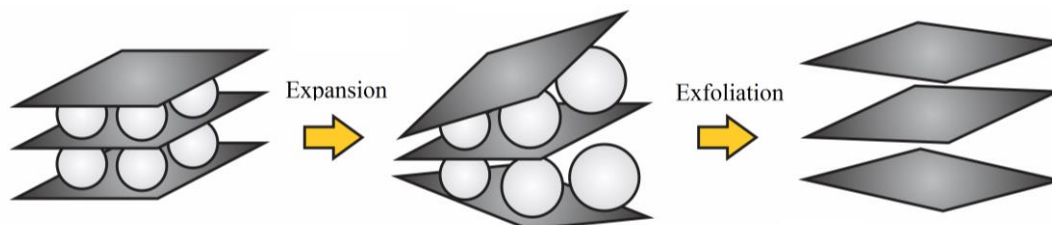


Figura 6. Etapas para obtenção de RGO por tratamento térmico do OG, que com o rápido aquecimento promove a expansão dos grupos oxigenados causando sua esfoliação

A caracterização foi realizada para avaliar o sucesso da redução e estudar a resposta de diferentes métodos de redução. Os materiais analisados foram GO, rGO-HZ e rGO-T.

3.2. Caracterização por Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica amplamente utilizada na caracterização de materiais carbonáceos, identificando os tipos de ligações e fornecendo informações sobre o grau de desordem da rede cristalina. No espectro Raman do grafeno e derivados existem, tipicamente, três bandas principais: a banda D, a banda G e a banda 2D.¹⁹ A banda D é resultante de imperfeições estruturais, ou defeitos, criadas pela inserção de grupos oxigenados no plano de carbono. Também pode ser evidência da formação de carbonos com hibridização sp^3 .^{20,21} A intensidade da banda D diminui com o aumento da cristalinidade do grafite, e consequentemente, a diminuição da quantidade de defeitos.²⁰

A banda G está associada à vibração no plano de átomos de carbono sp^2 devido aos modos vibracionais presentes nas ligações C=C e é característica de todos os materiais carbonáceos com essa hibridização.²² Essa banda reflete a qualidade da rede gráfitica do material, visto que avalia a hibridização sp^2 da estrutura. A banda 2D (ou G') corresponde ao

espalhamento de segunda ordem da banda D e pode trazer informações sobre o número de camadas de grafeno.²² Uma vez que a estrutura eletrônica do material muda com o empilhamento de camadas, tais mudanças na banda 2D podem ser explicadas através da dupla ressonância, que é mais sensível para essa banda. Logo, a banda 2D é um importante aspecto para comprovar a eficácia do processo de redução. Mesmo sendo menor e mais larga que as outras, ainda demonstra a redução no número de lâminas empilhadas em relação ao grafite.

Uma informação que pode ser retirada dos espectros Raman é a razão entre as bandas D e G. A intensidade dessas bandas na relação I_D/I_G é uma ferramenta qualitativa para avaliar os defeitos estruturais no material. O valor obtido por meio desse cálculo é uma estimativa do nível de desordem do material.²³ Quando $I_D/I_G > 1$ indica a interrupção na hibridização sp^2 devido à grande quantidade de defeitos. Enquanto a $I_D/I_G < 1$ é característica de um material com menos defeitos estruturais e uma melhor rede gráfitica.

Os espectros Raman do GO, rGO-HZ e rGO-T são mostrados na Figura 7. As bandas dos espectros rGO-HZ e rGO-T são semelhantes ao espectro GO, mas possuem baixa intensidade nas bandas G e D. Isso acontece devido à maior cristalinidade relacionada à desoxigenação da estrutura e à diminuição de carbonos sp^3 . Observa-se no espectro rGO-T

(Figura 7.b) que a banda G (1594 cm^{-1}) foi deslocada para um número de onda menor em comparação ao espectro GO (Figura 7a), provavelmente devido ao aumento do número ligações sp^2 . A intensidade da banda D a 1337 cm^{-1} é reduzida devido ao aumento

da cristalinidade, causada pela redução de grupos funcionais na estrutura GO.^{23,24} O mesmo comportamento é observado no espectro rGO-HZ (Figura 7.c), onde a banda G e D exibe baixa intensidade em comparação com o espectro GO.

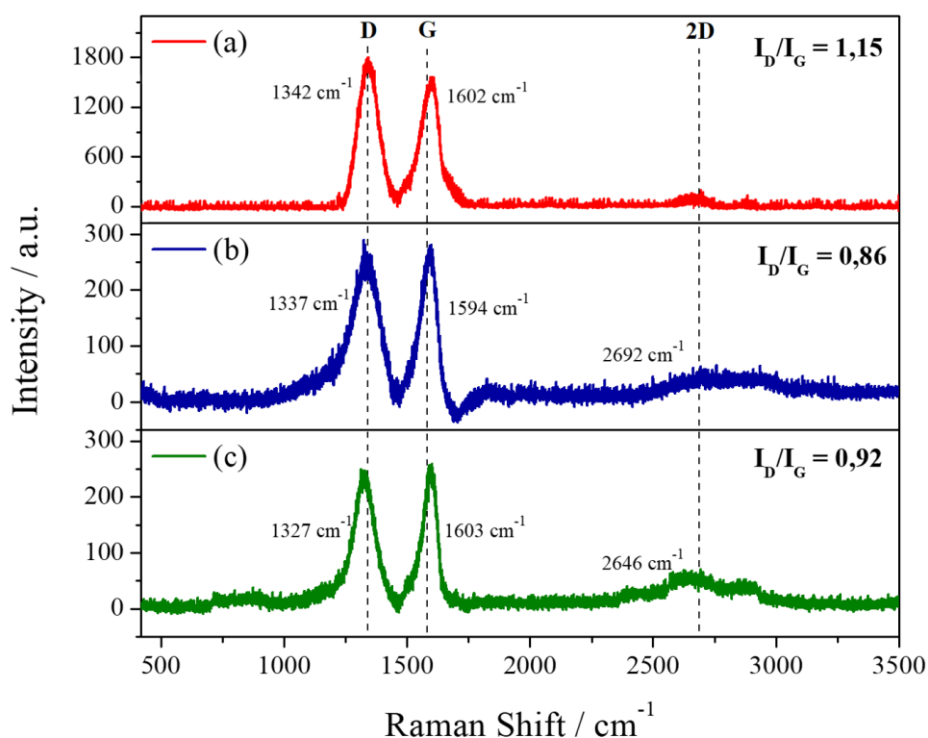


Figura 7. Espectros Raman para (a) GO, (b) rGO-T e (c) rGO-HZ

Como é observado na Figura 8, para rGO de uma única camada a banda 2D exibe um pico único e intenso. As adições sucessivas de camadas de grafeno fazem a banda 2D assumir modos de sobreposição. Observa-se a diminuição da intensidade e simetria da banda 2D do espectro de uma única camada para o de múltiplas camadas. Essa diferença permite distinguir os materiais de acordo com o

número de camadas. Assim, no espectro do rGO-T, a presença da banda 2D indica a formação de lâminas de rGO, porém com pouca organização estrutural e múltiplas camadas. Além disso, demonstra que processo de redução conseguiu remover a maioria dos grupos funcionais e que modificam a hibridização dos carbonos de sp^3 para sp^2 .²⁵

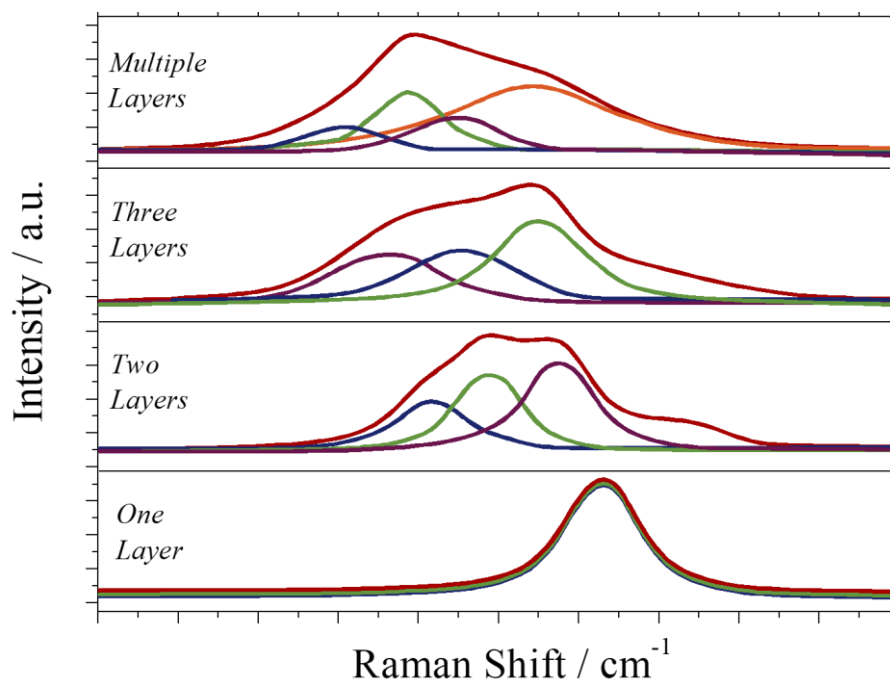


Figura 8. Espectros Raman teóricos referente às bandas 2D de acordo com o aumento do número de camadas de grafeno²⁶

A cristalinidade da estrutura gráfitica é inversamente proporcional a relação I_D/I_G . Desta forma, quanto maior a I_D/I_G , maior a quantidade de defeitos estruturais.²³ Após a redução térmica, o I_D/I_G diminuiu de 1,15 (GO) para 0,86 (rGO-T). Isto pode indicar a adição de defeitos levando a uma estrutura mais amorfa e a mudança na hibridação de sp^3 para sp^2 .²³ Ao comparar a relação I_D/I_G observada nos espectros rGO-HZ (0,92) e rGO-T (0,86), observa-se uma pequena diferença, sugerindo que o rGO-T apresentou uma redução mais efetiva.

3.3. Caracterização por Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (*do inglês*: FTIR) investiga as frequências relacionadas às vibrações dos átomos e moléculas. Os espectros são utilizados para identificação e caracterização de moléculas por meio da análise das regiões de frequência de grupos funcionais.^{27,28} Os materiais GO, rGO-HZ e rGO-T apresentaram picos semelhantes, como mostrado na Figura 9, mas com intensidade de transmitância diferente.

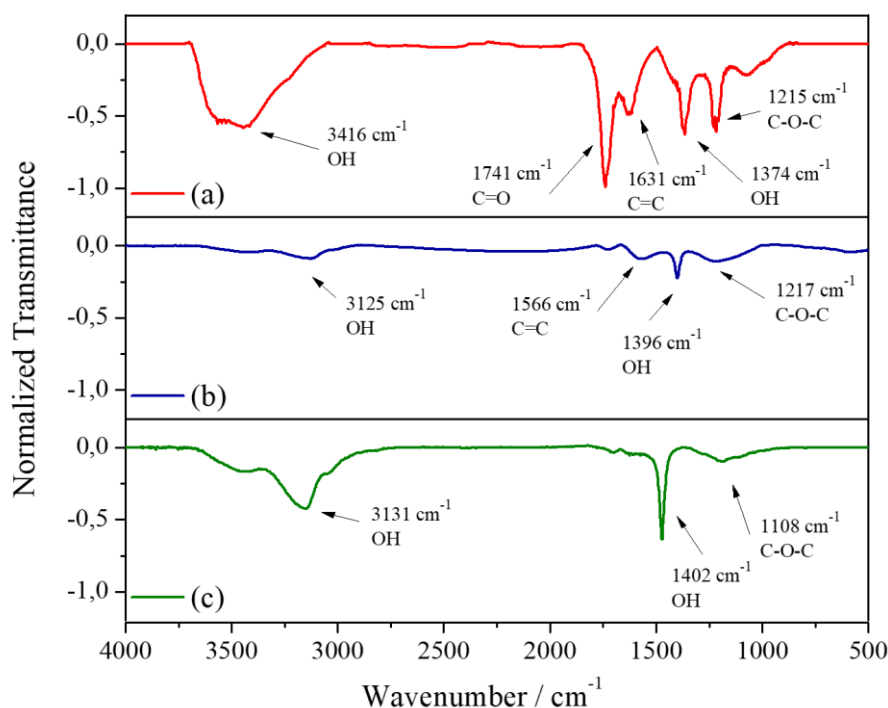


Figura 9. Espectros de Infravermelho de (a) GO, (b) rGO-T e (c) rGO-HZ

O espectro de GO (Figura 9.a) apresentou três bandas de baixa intensidade referentes ao estiramento do grupo C=C (1631 cm^{-1}), a deformação angular da molécula de H_2O (1374 cm^{-1}) e o estiramento do grupo C-O-C (1215 cm^{-1}). Além disso, o espectro apresenta uma banda intensa estiramento do grupo C=O (1741 cm^{-1}). O espectro ainda tem uma faixa de 3416 cm^{-1} atribuída ao alongamento assimétrico de OH devido à presença de água entre as camadas de grafeno.^{29,30} Assim, é evidente que o óxido de grafeno sintetizado possui uma estrutura com vários grupos funcionais, tais como álcoois, ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, éteres e epóxidos.³¹ conforme a proposta de Lerf-Klinowski^{5,6} mostrada na Figura 1.

O espectro obtido com o rGO-T (Figure 9.C) mostra uma diminuição considerável na intensidade das bandas em relação ao GO. Isso acontece porque a redução remove parcialmente os grupos oxigenados.^{14,32} Comparando esses espectros pode-se perceber que o estiramento assimétrico do grupo OH (3125 cm^{-1}), a deformação angular da molécula de H_2O (1396 cm^{-1}) e o

estiramento do grupo C-O-C (1217 cm^{-1}) do RGO apresentaram uma transmitância consideravelmente menor. A banda do estiramento do grupo C=O desapareceu do espectro. Assim, os resultados sugerem que a redução parcial do GO foi bem-sucedida.

Observou-se no espectro obtido com rGO-HZ (Figure 9.c) que o estiramento assimétrico OH, a deformação angular da molécula de H_2O e o estiramento do grupo C-O-C apresentam menor transmitância em comparação com o espectro do GO (Figure 9.a). Este resultado indica que a redução parcial do GO foi efetiva.³² No entanto, o estiramento assimétrico do grupo OH e a deformação angular de H_2O no rGO-HZ exibiu uma transmitância maior do que no rGO-T. Assim, estas bandas demonstram que o material rGO-T provavelmente mostrou uma maior eficiência de redução que o rGO-HZ.

4. Conclusões

Nos espectros Raman de rGO-T e rGO-HZ,

a relação I_D/I_G diminuiu em comparação com o espectro GO, indicando que a hibridização mudou para carbono sp^2 , causando a ausência de um padrão cristalino. O FTIR também exibe diminuição considerável na intensidade das bandas devido à remoção de grupos oxigenados. Portanto, a caracterização estrutural mostrou que a redução de GO para rGO foi realizada com sucesso. O estudo de caracterização confirmou que a estrutura GO possui vários grupos funcionais oxigenados e a rGO-T e rGO-HZ tiveram uma grande parte desses grupos funcionais removidos. Ambas as estruturas são compatíveis com as descritas na literatura. Apesar do fato de rGO-T e rGO-HZ terem uma resposta muito semelhante, a rota térmica é um processo sustentável de baixo custo, sem fragmentos de agentes redutores.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPEMIG, CAPES, CNPQ e Rede Mineira de Química pelo apoio contínuo de nossas pesquisas que levaram a essa síntese. Agradecemos também ao Prof. Dr. Emerson S. Ribeiro pela parceria.

Referências Bibliográficas

- ¹ Dreyer, D.R.; Park, S.; Bielawski, C.W.; Ruoff, R.S. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 228. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)].
- ² Sharon, M.; Sharon, M.; *Graphene: An Introduction to the Fundamentals and Industrial Applications*, Scrivener Publishing: Massachusetts, 2015.
- ³ Wang, Y.; Li, Y.; Tang, L.; Lu, J.; Li, J. Application of graphene-modified electrode for selective detection of dopamine. *Electrochemistry Communications* **2009**, *11*, 889. [[CrossRef](#)]
- ⁴ Sun, J. Y.; Huang, K. J.; Wei, S. Y.; Wu, Z. W.; Ren, F. A graphene-based electrochemical sensor for sensitive determination of caffeine. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2011**, *84*, 421. [[CrossRef](#)]
- ⁵ Lerf, A.; He, H.; Forster, M.; Klinowski, J. Structure of graphite oxide revisited. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 4477. [[CrossRef](#)]
- ⁶ Klinowski, J.; He, H.; Forster, M.; Lerf, A. A new structural model for graphite oxide. *Chemical Physics Letters* **1998**, *287*, 53. [[CrossRef](#)]
- ⁷ Singh, V.; Joung, D.; Zhai, L.; Das, S.; Khondaker, S. I.; Seal, S. Graphene based materials: Past, present and future. *Press in Materials Science* **2011**, *56*, 1178. [[CrossRef](#)]
- ⁸ Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* **2007**, *45*, 1558. [[CrossRef](#)]
- ⁹ Gao, W.; *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy and Applications*, Springer: Basel, 2015.
- ¹⁰ Pei, S.; Cheng, H. M. The reduction of graphene oxide. *Carbon* **2012**, *50*, 3210. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Soldano, C.; Mahmood, A.; Dujardin, E. Production, properties and potential of graphene. *Carbon* **2010**, *48*, 2127. [[CrossRef](#)]
- ¹² Hummers, J.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 1339. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Oliveira, A. E. F.; Braga, G. B.; Tarley, C. R.; Pereira, A. C. Thermally reduced graphene oxide: synthesis, studies and characterization. *Journal of Materials Science* **2018**, *53*, 12005. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Pei, S.; Cheng, H. M. The reduction of graphene oxide. *Carbon* **2012**, *50*, 3210. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Shin, H.,; Kim, K. K.; Benayad, A.; Yoon, S. M.; Park, H. K.; Jung, I. S.; Jin, M. H.; Jeong, H. K.; Kim, J. M.; Choi, J. M.; Lee, Y. H. Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 1987. [[CrossRef](#)]

- ¹⁶ Wu, Z. S.; Ren, W.; Gao, L.; Liu, B.; Jiang, C.; Cheng, H. M. Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers. *Carbon* **2008**, *47*, 493. [CrossRef]
- ¹⁷ Mcallister M. J.; Li J. L.; Adamson D. H.; Schniepp H. C.; Abdala A. A.; Liu J. Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 4396. [CrossRef]
- ¹⁸ Bagri, A. et al. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 581. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁹ Lobo, A. O.; Martin, A. A.; Antunes, Trava-Airoldi, V. J.; Corat, E. J. Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo* **2005**, *24*, 98. [CrossRef]
- ²⁰ Shahriary, L.; Athawale, A. A. Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach. *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering* **2014**, *2*, 58. [Link]
- ²¹ Naebe, M.; Wang, J.; Amini, A.; Khayyam, H.; Hameed, N.; Li, L. H.; Bronwyn, Y. C.; Fox, B. Mechanical Property and Structure of Covalent Functionalised Graphene/Epoxy Nanocomposites. *Scientific Reports* **2014**, *4*, 4375. [CrossRef]
- ²² Olinger, J. M.; Griffiths, P. R. Quantitative Effects of an Absorbing Matrix on Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectra. *Analytical Chemistry* **1988**, *60*, 2427. [CrossRef]
- ²³ Khan, M.; Al-Marri, A. H.; Khan, M.; Mohri, N. Adil, S. F.; Al-Warthan, A.; Siddiqui, R. M. H.; Alkathlan, H. Z.; Berger, R.; Tremelb, W.; Tahir, M. N. Pulicaria glutinosa plant extract: a green and ecofriendly reducing agent for the preparation of highly reduced graphene oxide. *RSC Advances* **2014**, *4*, 24119. [CrossRef]
- ²⁴ Feng, H.; Wang, X.; Wu, D. Fabrication of Spirocyclic Phosphazene Epoxy-Based Nanocomposites with Graphene via Exfoliation of Graphite Platelets and Thermal Curing for Enhancement of Mechanical and Conductive Properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2013**, *52*, 10160. [CrossRef]
- ²⁵ Bai, Y. L. et al. Effects of graphene reduction degree on thermal oxidative stability of reduced graphene oxide/silicone rubber nanocomposites. *High Performance Polymers* **2015**, *27*, 997. [CrossRef]
- ²⁶ Wall, M. The Raman Spectroscopy of Graphene and the Determination of Layer Thickness. *Thermo Fisher Scientific* **2012**, *1*, AN51948. [Link]
- ²⁷ Ball, D. W.; *Físico-Química*, vol. 2, Thomson: São Paulo, 2006.
- ²⁸ Ewing, G. W.; *Métodos Instrumentais de Análise Química*, vol. 2, Blücher: São Paulo, 2009.
- ²⁹ Nekahi, P. H., Haghshenas, M. D. Transparent conductive thin film of ultra large reduced graphene oxide monolayers. *Applied Surface Science* **2014**, *295*, 59. [CrossRef]
- ³⁰ Krishnamurthy, G., Namitha, R. B. Synthesis of structurally novel carbon micro/nanospheres by low temperature-hydrothermal process. *Journal of the Chilean Chemical Society* **2013**, *58*, 1930. [CrossRef].
- ³¹ Stuart, B.; *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons: Nova Iorque, 2004.
- ³² Dimiev, A. M.; Tour, J. Mechanism of Graphene Oxide Formation. *ACS Nano* **2014**, *8*, 3060. [CrossRef] [PubMed]