

# Híbridos de grafeno/montmorillonita e óxido de grafeno/montmorillonita como nanomateriais funcionais: uma visão da literatura atual

## *(Graphene/montmorillonite and graphene oxide/montmorillonite hybrids as functional nanomaterials: a view in the current literature)*

F. G. Nunes Filho<sup>1</sup>, A. P. M. Alves<sup>1</sup>, T. R. L. Nascimento<sup>2</sup>, L. R. C. Castellano<sup>2</sup>, M. G. Fonseca<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal da Paraíba, Núcleo de Pesquisa e Extensão Laboratório de Combustíveis e Materiais, 58051-900, João Pessoa, PB, Brasil

<sup>2</sup>Universidade Federal da Paraíba, Grupo de Estudos e Pesquisas em Imunologia Humana, Escola Técnica de Saúde, João Pessoa, PB, Brasil

### Resumo

Os híbridos derivados de grafeno ou óxido de grafeno e o argilomineral montmorillonita são materiais cuja matriz do filossilicato oferece estabilização das camadas nanométricas das estruturas carbonáceas, além de melhoramento das propriedades físico-químicas e da biocompatibilidade. Por sua vez, o grafeno e seus derivados agregam novas funcionalidades à montmorillonita e ao aumento da reatividade. Os materiais funcionais resultantes do sinergismo entre os constituintes têm sido explorados em diferentes aplicações, como em processos de remediação ambiental por meio de adsorção e catálise, ciência de materiais, áreas biológicas e biomédicas. No âmbito dessa revisão, as principais rotas para obtenção dos híbridos de grafeno e derivados com montmorillonita são apresentadas, relacionando os fatores estruturais e interações entre os constituintes para formação dos compósitos. Ainda os principais métodos de caracterização são discutidos e as aplicações mais recentes são relacionadas às características estruturais, morfológicas, térmicas e texturais.

**Palavras-chave:** montmorillonita, grafeno, óxido de grafeno, híbridos.

### Abstract

*In hybrids derived from graphene or graphene oxide and montmorillonite (MMT) clay, the phyllosilicate matrix of MMT provides stability to the carbonaceous layer structure of graphene. The formation of hybrids improves the physicochemical properties and biocompatibility of the individual components. In addition to enhancing the chemical reactivity of MMT, the synthesis of hybrids with graphene or its derivatives may offer enhanced properties. The synergistic properties of the organic and inorganic components of the hybrids result in functional materials, as demonstrated in various fields, such as environmental remediation, adsorption, catalysis, materials science, biology, and biomedical sciences. In this review, we present the main routes for synthesizing the hybrids of graphene and its derivatives with MMT. We discuss the effects of the structure and interactions between the constituents on the formation of composites. Furthermore, major characterization techniques and material properties, such as structural, morphological, textural, and thermal properties, are discussed.*


**Keywords:** montmorillonite, graphene, graphene oxide, hybrids.

## INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de nanomateriais híbridos tornou-se o foco de muitas pesquisas científicas nos últimos anos, uma vez que os materiais híbridos geralmente integram as características dos diferentes constituintes como estratégia para obtenção de materiais aplicáveis e/ou de características otimizadas [1], incluindo as propriedades eletrônicas, químicas, ópticas, térmicas e mecânicas. Entre esses materiais, atualmente, concebe-se forte impulso científico para investigação das propriedades

de nanomateriais de carbono, incluindo o grafeno e seus derivados. O grafeno possui propriedades únicas, como alta condutividade térmica e mobilidade de carga, que varia de 2000 a 5000 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, elevada resistência mecânica (~118 GPa) e módulo de elasticidade (~1 TPa), e alta área superficial (~2600 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) [2-4]. Trata-se de uma forma alotrópica do carbono com estrutura em camadas totalmente bidimensional, estruturada por uma malha de hexágonos regulares de carbono com orbitais do tipo sp<sup>2</sup>, que vem impulsionando uma diversidade de aplicações em dispositivos microeletrônicos, sensores, catálise, armazenamento de energia, biologia e ciências biomédicas [5-8]. Dentre as matrizes com aplicabilidade para formação de materiais híbridos do grafeno, destacam-se os argilominerais. Apesar de suas propriedades diferenciadas

\*mgardennia@quimica.ufpb.br

 <https://orcid.org/0000-0002-7818-4917>

separadamente, a combinação entre argilominerais e compostos de carbono resulta em uma miríade de materiais funcionais com aplicações que vão desde núcleos de lápis a compostos híbridos avançados [6, 9-12]. Os argilominerais são os principais constituintes das argilas, e estruturalmente constituídos de filossilicatos [13]. Eles têm sido empregados em diversos processos com vistas ao alcance de materiais híbridos. Em meio aos argilominerais naturais, destaca-se a montmorillonita (MMT), conhecida por sua capacidade de adsorção, intercalação, estabilidade térmica e mecânica, propriedades de intumescimento e apresenta como o grafeno uma estrutura em camadas [14]. As propriedades desses materiais possibilitam rotas interessantes para a síntese de híbridos, tais como tratamento térmico de MMT modificada com materiais carbonáceos, intercalação e processos de automontagem ou coempilhamento [15].

É interessante atestar, ainda, que abordagens atuais para a obtenção de materiais híbridos de grafeno utilizam o óxido de grafeno (GO), derivado do grafeno, que conta com grupos funcionais como hidroxila, fenila, epóxi e carboxila. Tais grupos promovem caráter hidrofílico e maior reatividade ao GO, em comparação ao grafeno, facilitando a dispersão em água e os processos de interação com o argilomineral, o que amplia a viabilidade das rotas de síntese [16-20]. À vista disso, esta revisão tem como objetivo apresentar a literatura recente no que tange aos estudos para obtenção de materiais híbridos de MMT, grafeno e GO, relacionando características estruturais que permitem a formação destes materiais e promovem propriedades promissoras destacadas em uma variedade de aplicações.

## ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO ARGILOMINERAL MMT

A MMT é um argilomineral pertencente ao grupo das esmectitas, principal constituinte das argilas de rocha vulcânica denominadas bentonita [13], muito abundante na natureza, com importantes jazidas em operação no Brasil, como no município de Boa Vista-PB [21]. Os argilominerais são filossilicatos, conferem plasticidade à argila e endurecem após processos de secagem e queima [13]. Os filossilicatos são uma classe de silicatos hidratados de alumínio, magnésio e ferro, com estrutura organizada em camadas nanométricas formadas pela união de folhas de unidades tetraédricas  $[TO_4]$  e folhas de unidades octaédricas  $[MX_6]$ , onde X= O ou OH [22]. No caso da MMT, cátions  $Si^{4+}$  estão nos sítios

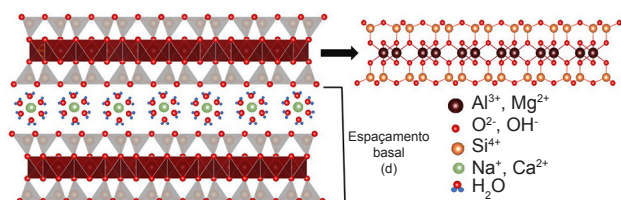


Figura 1: Representação da estrutura da MMT.

[Figure 1: Schematic representation of the MMT structure.]

tetraédricos, T, e íons  $Al^{3+}$  e  $Mg^{2+}$  nas unidades octaédricas, em um arranjo do tipo 2:1, correspondendo a duas folhas tetraédricas ligadas a uma folha octaédrica central (Fig. 1) [14]. A MMT, de fórmula química  $(M^+_{y_1}nH_2O)(Al^{3+}_{2-y_2}Mg^{2+}_{y_2})Si^{4+}_4O_{10}(OH)_2$ , onde M é um cátion monovalente genérico, apresenta carga negativa permanentemente entre 0,2 e 0,6 por meia célula unitária, devido às substituições isomórficas ao longo da estrutura [23]. O equilíbrio eletrostático é alcançado pela presença de cátions trocáveis e hidratados no espaço entre as camadas estruturais, comumente  $Na^+$  e  $Ca^{2+}$  [22]. A presença de cátions interlamelares tem implicações marcantes no caráter hidrofílico da MMT, visto que carregam moléculas de água de hidratação para a região interlamelar e interferem nas características superficiais do argilomineral, podendo polarizar átomos de oxigênio superficiais da camada, o que confere mais hidrofilicidade à estrutura [23]. Tais características, associadas à carga de lamela do argilomineral, levam à fácil hidratação desses cátions e ao carregamento de moléculas de água para o interior das camadas, ocasionando a expansão do espaço interlamelar, em meio aquoso ou na presença de umidade [24]. A presença de íons  $Na^+$  como cátion interlamelar na MMT resulta em um espaçamento interlamelar de 1,20 nm e intumescimento em solução aquosa, associados à expansão das camadas ao longo do eixo de empilhamento [22].

Do ponto de vista prático, a propriedade expansível é uma das características mais notáveis da MMT, sendo extensivamente explorada nos processos de modificação química e na aquisição de materiais derivados por processos de intercalação de entidades químicas, sejam neutras ou carregadas [25]. Segundo a IUPAC [26], a intercalação é uma reação, geralmente reversível, que envolve a inserção de um material hóspede em espaços pré-existent de dimensões moleculares de espécies hospedeiras, com preservação da estrutura. Dessa forma, a reatividade da MMT é fundamentada sob duas perspectivas: reações de intercalação; e reações na superfície e hidroxilas terminais (região de borda). A intercalação envolve processos de interação com os cátions interlamelares ou substituição destes por espécies inorgânicas ou orgânicas, alterando o espaço interlamelar. Por seu turno, a região de borda é associada aos defeitos cristalinos, devido à quebra de ligações em grupos terminais, que são compensados pela formação de grupos hidroxilas, sítios ácidos, tais como grupos silanóis e aluminóis. Da mesma forma, as espécies  $Al^{3+}$  e  $Mg^{2+}$  podem ser formadas atuando como sítios ácidos de Lewis [22, 23, 27]. Em solução, a carga da superfície da MMT está condicionada ao pH, que determina processos de protonação/desprotonação dos grupos silanóis terminais e de metais expostos [13]. Diante das características singulares, a MMT tem sido extensamente utilizada como material precursor na obtenção de estruturas híbridas obtidas pela introdução de entidades inorgânicas ou orgânicas em sua matriz, por meio de processos de intercalação e interações covalentes, as quais facultam a otimização das propriedades e novas funcionalidades do material [6, 22, 28-31]. Ademais, a MMT pode servir como suporte adequado para

reações específicas, estabilizando estruturas imobilizadas em sua superfície, o que pode conferir mais resistência mecânica e estabilidade térmica [28, 29], e melhoramento da biocompatibilidade das mesmas [30].

## ESTRUTURA E OBTENÇÃO DE CAMADAS DE GRAFENO

O grafeno é uma forma alotrópica do carbono, com estrutura composta de anéis hexagonais, constituídos por átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  [1, 30]. Os orbitais hibridizados são utilizados para a formação de ligações covalentes do tipo sigma ( $\sigma$ ) no mesmo plano, resultando na formação de estruturas hexagonais [27]. Em contrapartida, os orbitais  $2p$  remanescentes, não hibridizados e perpendiculares ao plano de átomos de carbono, sobrepõem-se, formando ligações covalentes do tipo  $\pi$  [6, 32]. Dessa maneira, a superfície plana do grafeno apresenta um conjunto de orbitais  $\pi$  interagindo entre si, com alta densidade eletrônica, formada pelos elétrons  $\pi$  deslocalizados. Esse confinamento de elétrons em duas dimensões, devido ao sistema conjugado de elétrons  $\pi$ , promove características singulares para o grafeno, como rigidez, elevada condutividade térmica, impermeabilidade a gases e alta mobilidade de carga [6, 20, 33]. O grafeno forma uma folha de espessura de um átomo em uma estrutura bidimensional (2D). Vale ressaltar que atualmente a utilização do termo grafeno é mais abrangente, considerando não só o material gerado por uma única folha de espessura monoatômica, mas também o fato de abranger materiais com duas, três e quatro folhas de grafeno, sendo, por isso, denominados grafeno bicamada, grafeno tricamada etc., os quais possuem propriedades diferenciadas, relacionadas às interações entre as folhas que compõem o grafeno [33].

O isolamento e a caracterização do grafeno foram realizados pela primeira vez em 2004 por Andre Geim e Konstantin Novolosev da Universidade de Manchester, Inglaterra, os quais foram condecorados com o Prêmio Nobel de Física em 2010 [2, 34, 35]. É oportuno salientar que o grafeno não identificado já era obtido e utilizado em trabalhos científicos, como, por exemplo, em um estudo em que o material tratado como ‘filme de carbono bidimensional’, certamente se referia a camadas de grafeno [36]. O método pioneiro de síntese do grafeno é a clivagem micromecânica, que consiste resumidamente na remoção de flocos de grafite de uma placa de grafite pirolítica altamente ordenada, por intermédio do uso de fitas adesivas, sendo subsequentemente depositados sobre lâminas de sílica comercial até a formação de uma camada de grafite com espessura atômica [2, 11, 31]. O grafeno foi o primeiro material cristalino bidimensional isolado de forma estável. Seu isolamento e sua identificação resultaram no conhecimento de propriedades únicas desse material, como a elevada mobilidade de carga [2]. Devido a outras propriedades do grafeno, como transparência óptica, flexibilidade inerente, condutividade térmica, alta área superficial e possibilidade de aplicações em processos energéticos [8], esse material impulsionou pesquisas

científicas e tecnológicas em ciências de materiais, catálise, meio ambiente, dispositivos microeletrônicos, sensores, biologia e processos energéticos [7, 15, 20, 37-42]. No método pioneiro, desenvolvido por Geim e Novolosev, o material obtido continha defeitos estruturais que, ainda, o afastavam da estrutura da rede hexagonal bidimensional ideal [7], produzindo uma mistura contraproducente de flocos de grafeno [15]. Para ampliar a produção, rotas sintéticas têm sido desenvolvidas, fundamentadas na clivagem e esfoliação, que consideram a grafite como fonte primária de grafeno, pois é formada por camadas empilhadas de muitas folhas de grafeno unidas por forças de van der Waals [15, 20]. Assim, em princípio, é possível produzir grafeno a partir de grafite de alta pureza, rompendo as interações entre as camadas do material, como realizado no método pioneiro. Os processos de esfoliação e clivagem empregam energia mecânica ou química para romper as ligações entre as camadas da grafite e separar as suas folhas, resultando no grafeno [1]. A esfoliação em fase líquida (LPE) da grafite é particularmente prospectiva devido à sua simplicidade, baixo custo, alto rendimento e potencialidade para obtenção em escala industrial [43].

Ainda as sínteses por ultrassom (US) têm sido amplamente adotadas [17, 18, 44-46]. A propósito, as ondas de ultrassom consistem em ciclos de compressão e rarefação. Durante os ciclos de rarefação, a pressão acústica negativa pode ser suficientemente alta para romper as interações do líquido, criando microbolhas estáveis ou transitórias que crescem em um curto espaço de tempo e colapsam violentamente (cavitação). O colapso das bolhas de cavitação pode fornecer energia suficiente para separar as camadas do grafite e são, por isso, exploradas nesse e em outros processos de obtenção de grafeno [47]. Além dos processos de ultrassonicação, outros protocolos emergentes de LPE para obtenção do grafeno consistem na utilização de força de cisalhamento e fluido supercrítico, dentre outros métodos como a dispersão do grafeno em água e solventes orgânicos utilizando diferentes surfactantes, polímeros e outros estabilizantes, previamente ou não ao processo de sonicação [48]. O cisalhamento é uma fonte alternativa de energia para esfoliação. O processo ocorre em uma película fina de um dispositivo de vórtice fluídico (DVF) que tem um tubo de vidro inclinado de rotação a alta velocidade, e o cisalhamento no filme grafítico surge da interação entre as forças centrífugas e gravitacionais [49]. Em um experimento típico, folhas de grafeno foram preparadas, confirmadas por imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET), a partir da suspensão de grafite pura em N-metil-pirrolidona (NMP, 1 mL, tamanho de partícula 7-10  $\mu\text{m}$  na dimensão linear dos flocos planares) com um tubo de 10 mm inclinado a 45 °C girando a 7000 rpm por 30 min [49]. Os fluidos supercríticos também ganham emprego nos processos de esfoliação. Estas substâncias possuem alto índice de difusão, baixa tensão superficial, baixa viscosidade e elevado potencial de solvatação e podem interpenetrar entre as folhas da grafite [50]. Desse modo, o processo de despressurização de fluidos supercríticos, que geram expansões abruptas,

pode fornecer energia suficiente para promover a esfoliação do material grafítico. No entanto, o emprego dessa técnica exige condições críticas de temperatura e pressão, gerando entraves para a produção em larga escala [50, 51].

A solvatação é outra vertente para esfoliação da grafite e obtenção de camadas de grafeno. Devido às suas características hidrofóbicas, as camadas de grafeno não podem ser separadas em água, e comumente são utilizados agentes intermediários ou solventes orgânicos [48]. Neste sentido, a esfoliação tende a ocorrer quando o gasto energético líquido é minimizado, de modo que um custo mínimo de energia de esfoliação é esperado para solventes cuja energia de superfície é próxima a do grafeno ( $\sim 70 \text{ mJ.m}^{-2}$ ) [52]. Assim, uma diversidade de solventes é empregada para esfoliação da grafite; apesar das dificuldades de comparação direta entre os mesmos, o solvente NMP é considerado como excelente na dispersão do grafeno [47]. Outra classe interessante envolve as moléculas perfluoradas, como hexafluorobenzeno ( $\text{C}_6\text{F}_6$ ), octafluorotolueno ( $\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_3$ ), pentafluorobenzonitrila ( $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$ ) e pentafluoropiridina ( $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$ ), em que a dispersão é atribuída às interações de empilhamento  $\pi$ - $\pi$  entre as camadas grafíticas, ricas em elétrons, e as moléculas aromáticas perfluoradas, deficientes em elétrons [53]. Desta forma, solventes à base de aminas como 3,3'-iminobis(N,N-dimetilpropilamina), N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, 2-(tert-butilamino)etilmetacrilato e 2-(dimetilamino)etilmetacrilato [54] são estratégias que se mostraram eficazes. Outras abordagens de síntese utilizam cossolventes, como soluções diluídas de etanol em água [55] e mistura equimolar de benzeno e hexafluorobenzeno ( $\text{C}_6\text{F}_6$ ) [56]. Os líquidos iônicos (LIs) são uma classe especial de sais orgânicos. Estas substâncias apresentam baixas pressões de vapor, são ecologicamente seguras, possuem alta estabilidade térmica e são promissoras para esfoliação da grafite e estabilização do grafeno em água e em solventes orgânicos [57-60]. No entanto, o alto custo limita o uso de LIs para obtenção do grafeno [61]. A intercalação da grafite com superácidos, destacando-se o ácido clorossulfônico (CSA), também tem sido relatada em processos no qual a dispersão do grafeno no CSA foi atribuída à protonação ácida do grafeno que induziu a repulsão entre as camadas [62]. A associação deste superácido, previamente intercalado na grafite com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , promoveu a rápida esfoliação do material com elevado efeito térmico exotérmico resultante da reação entre as espécies [63]. Apesar destes avanços, a toxicidade do CSA emerge como uma considerável problemática para implementação do processo [62].

Outra vertente de grande importância é o emprego de surfactantes para esfoliação do grafite, principalmente devido à possibilidade de utilização da água como solvente, o que pode facilitar aplicações biológicas e industriais. Comumente, os surfactantes promovem um maior grau de esfoliação em relação a outros compostos orgânicos. A exemplo, dispersões de surfactante-água em concentração de  $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$  levaram a uma dispersão com até 60% de grafeno em monocamada [64], em contraste com uma

solução de NMP na mesma concentração, que levou a uma dispersão com  $\sim 28\%$  de grafeno em monocamada [65]. Uma série de surfactantes aniônicos, catiônicos e não iônicos foi utilizada, em que os mecanismos de estabilização ocorrem por interações hidrofóbicas e hidrofílicas, e as moléculas de surfactantes são adsorvidas na superfície do grafeno tanto em proporções acima quanto abaixo das concentrações micelares críticas [66-77]; no entanto, o processo de esfoliação de longa duração pode trazer limitações desfavoráveis para aplicações práticas. Os usos de moléculas aromáticas policíclicas como os derivados de porfirinas e pirenos, bem como polímeros e biopolímeros solúveis em água, como certas proteínas e derivados de celulose, também mostraram estabilizar com sucesso camadas de grafeno em processos comumente assistidos por ultrassonicação. Os principais mecanismos de interação reportados são interações  $\pi$ - $\pi$ , hidrofóbicas, van der Waals, eletrostáticas e transferência de carga [73-80]. Apesar da importância dos métodos de LPE que empregam solventes e estabilizantes para esfoliação do grafeno, a utilização de espécies químicas prejudiciais ao meio ambiente e caras, como apontadas, além da necessidade de etapas adicionais para remover tais produtos químicos ou descontaminação do material resultante, tornam os procedimentos complexos, dispendiosos e não ecologicamente compatíveis, o que pode inviabilizar aplicações práticas [43].

Outros métodos sintéticos mais tradicionais, que apresentam avanços contínuos, são a deposição química de vapor (CVD) e segregação em substratos de metal, sublimação de átomos de Si por recozimento de substratos de carbeto de silício (SiC) e esfoliação química e mecânica de óxido de grafite [1, 81-83]. Apesar de não fazer parte do escopo dessa revisão, um breve detalhamento desses processos é relevante. Em muitos processos sintéticos, principalmente técnicas baseadas em esfoliação da grafite, os tamanhos dos filmes de grafeno são limitados (geralmente  $< 1000 \mu\text{m}^2$ ); dessa forma, pelo método CVD o grafeno pode ser sintetizado por precipitação superficial de carbono em alguns metais de transição [84-88]. O método fundamenta-se na decomposição de hidrocarbonetos (mistura de metano, etano e/ou benzeno) sobre substratos contendo nanopartículas metálicas, gerando grafeno de alta área superficial, uniformidade e qualidade. Um processo CVD foi desenvolvido em folhas de cobre ( $25 \mu\text{m}$  de espessura) em temperaturas de até  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  usando uma mistura de metano e hidrogênio [83, 89]. Os filmes podem crescer diretamente na superfície metálica que, por sua vez, pode desempenhar atividade catalítica. O material obtido foi predominantemente grafeno em monocamada, com menos de 5% da área tendo flocos de grafeno de duas e três camadas que não aumentaram sua concentração com a extensão do tempo de processo. A preparação de monocamadas de grafeno por decomposição térmica de SiC tem sido outra rota viável para síntese de camadas uniformes de grafeno [90]. No entanto, a qualidade estrutural em grande escala é limitada devido às ocorrências de descontinuidade dos filmes. A exemplo, o recozimento a vácuo de SiC leva pequenos



domínios de grafeno de 30-100 nm e domínios maiores de ~200 nm de grafeno em camadas múltiplas [91]. Desse modo, a decomposição de SiC pode levar a coexistência de regiões de diferentes espessuras de filme, como mostrado por microscopia eletrônica de baixa energia (LEEM) [92, 93]. Apesar da não homogeneidade dos filmes obtidos, este procedimento vem sofrendo avanços, como recozimento em ultra-alto vácuo (UHV) e utilização de atmosfera inerte de argônio, processos em múltiplas etapas, controle de pressão atmosférica e grafitação controlada, acarretando filmes mais uniformes e materiais de alta qualidade, capazes de competir com grafeno de CVD [81, 90, 94].

As folhas de grafeno podem ser obtidas, ainda, de derivados do grafeno estabelecidos por processos de modificação ou por funcionalização de camadas de grafite, que apresentam geralmente melhor solubilidade em água e viabilidade em alguns processos de separação [3, 95, 96]. Outrossim, atualmente é crescente o interesse na funcionalização do grafeno, visando à aquisição de materiais para aplicações específicas [97]. Dentre esses derivados, o GO revela-se como material promissor. Cabe ressaltar que a classificação do GO como derivado ou precursor do grafeno é delicada, uma vez que ele pode se apresentar como produto de interesse ou, comumente, é o intermediário nos métodos de obtenção de grafeno.

## ÓXIDO DE GRAFENO: PROPRIEDADES E REDUÇÃO

O GO apresenta-se como um dos materiais carbonáceos mais relevantes da atualidade [98]. Foi preparado pela primeira vez no século XIX e, desde então, é produzido principalmente pelos métodos propostos por Brodie e Staudenmaier e pelo método Hummers, idealizado no final da década de 1950, por Williams Hummers [37, 99]. Atualmente, as variações do método Hummers estão entre as principais formas de preparo do GO [17, 18, 100-103]. Essas abordagens envolvem oxidação de grafite na presença de ácidos e oxidantes fortes, resultando no óxido de grafite. O nível de oxidação pode variar com base nos agentes oxidantes, nas condições de reação e/ou na grafite precursora utilizada [1, 99]. A Fig. 2 resume as diferentes etapas do processo. O GO consiste em uma estrutura em camadas de folhas de GO, formada por uma espécie de grafite que possui planos atômicos interpenetrantes, dotados de grupos funcionais oxigenados, como carbonila, hidroxila, epóxido e fenila [8]. Os grupos funcionais conferem forte hidrofilicidade ao material, cuja distância entre as folhas de GO aumenta reversivelmente de 0,6 a 1,2 nm com o aumento da umidade relativa [1]. Notavelmente, o óxido de grafite pode ser esfoliado para produzir suspensões coloidais aquosas de GO por uso de ultrassom e agitação [20]. Em sequência ao processo de oxidação e esfoliação, a segunda abordagem é a redução [1]. Esse processo pode fazer-se necessário, visto que o GO formado é intrinsecamente defeituoso e eletricamente isolante. À vista disso, a redução pode recuperar parcialmente a condutividade elétrica e muitos defeitos na rede de carbonos  $sp^2$  podem ser parcialmente eliminados [47]. Esses defeitos

são gerados nos processos de oxidação agressiva que formam carbonos  $sp^3$ , responsáveis por irregularidades na malha hexagonal, assim como cavidades de 1 a 2 nm, em média [47].

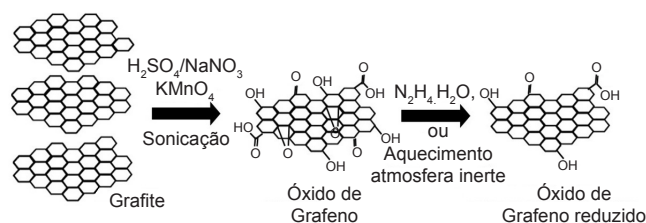


Figura 2: Esquema de obtenção de GO pelo método de Hummers e processo de redução.

[Figure 2: Schematic of GO obtention by using the Hummers method and reduction process.]

Dentre os processos para reduzir o GO, a redução química é mais comumente aplicada, envolvendo a redução do material oxidado para a produção de monocamadas semelhantes ao grafeno. Esse processo é fortemente afetado pela escolha do solvente, do agente redutor e do agente surfactante ou dispersante, que são combinados para manter a suspensão estável [20]. Dentre os produtos químicos utilizados na redução, os agentes redutores como a hidrazina ( $N_2H_4$ ) e o boro-hidreto de sódio ( $NaBH_4$ ) podem comprometer o processo, do ponto de vista ambiental e de aplicações biológicas. Assim, processos alternativos à redução química podem ser empregados, como a redução térmica do GO que é reputada como uma alternativa simples e interessante, que pode ser realizada a partir de uma taxa de aquecimento rápida, na presença de um gás inerte e altas temperaturas (até 1000 °C) [20]. A qualidade do material obtido pelos processos de redução pode não ser considerada alta, porquanto defeitos intrínsecos, como superfícies de bordas e deformações, e extrínsecos, como grupos oxigenados, têm sido observados. Portanto, é discutível se o material resultante pode ser classificado como grafeno, sendo, de modo geral, denominado de óxido de grafeno reduzido (rGO). Neste sentido, apesar da carência de definições mais bem estabelecidas, o rGO pode ser entendido como um material resultante de um processo de redução do GO, que apresenta propriedades semelhantes ao grafeno como caráter aromático e condutividade elétrica, no entanto, defeitos intrínsecos e extrínsecos remanescentes ainda se fazem presentes [104, 105]. O elevado rendimento e o baixo custo tornam a obtenção do grafeno pela esfoliação da grafite, via formação e redução do GO, um método bastante vantajoso. Apesar de certos entraves, como a dificuldade de reprodutibilidade e defeitos de rede [33], a exploração do GO ainda denota uma opção cada vez mais cômoda e viável para a consecução de compósitos carbonáceos e materiais híbridos de interesse prático.

## MATERIAIS HÍBRIDOS BASEADOS EM GRAFENO E MMT: OBTENÇÃO E PROPRIEDADES

O argilomineral MMT compartilha com o grafeno uma

estrutura em camadas, cuja combinação forma compósitos híbridos. Além disso, as propriedades singulares de intercalação e troca iônica da MMT fornecem possibilidades para a inserção de precursores de carbono entre as camadas do silicato, e a configuram como um suporte efetivamente promissor para a obtenção de compósitos com grafeno [106, 107]. Como citado, antes mesmo da exposição e redescoberta do grafeno em 2004, já existiam relatos de estruturas de grafite com folhas bidimensionais, sendo conveniente destacar que o alcance delas ocorreu entre as camadas da MMT [108], ratificando a importância histórica dos argilominerais, nomeadamente a MMT, em trabalhos com compostos grafíticos e de grafeno. As rotas mais comuns para aquisição de híbridos derivados de MMT e grafeno consistem em processos de separação das folhas deste a partir da grafite, seguido pela interação com o argilomineral via intercalação ou por processos de automontagem, e no tratamento de decomposição térmica de híbridos derivados de compostos de carbono com o argilomineral [42], conforme resumo apresentado na Fig. 3.

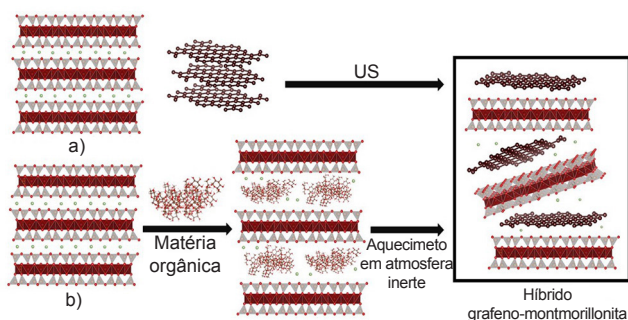


Figura 3: Esquemas de rotas de obtenção dos compósitos grafeno/MMT: a) esfoliação da grafite seguida em ultrassom (US) de intercalação ou automontagem; e b) tratamento térmico.

[Figure 3: Schematics of routes for obtaining graphene/MMT composites: a) exfoliation of graphite followed by intercalation or self-assembly; and b) heat treatment.]

Apesar das vantagens evidenciadas em processos de intercalação de entidades químicas na MMT visando ao alcance de estruturas híbridas, uma das limitações é a intercalação de nanoestruturas de grandes dimensões como o grafeno. Assim, as transformações de compostos pré-intercalados, ricos em carbono, *in situ*, visando a obtenção de grafeno entre camadas do argilomineral, representam uma alternativa eficaz e atraente em termos de viabilidade e praticidade [42, 109-115]. Destaca-se, ainda, que as características da MMT, tais como capacidade de expansão e superfície recoberta por siloxanos, quimicamente inertes nesses processos, oferecem o suporte ideal para os processos de grafitação entre suas camadas [115, 116]. Nos processos de grafitação, os derivados orgânicos são transformados em grafeno e produtos similares por tratamento térmico entre as camadas do silicato. Apesar de sua relevância, os mecanismos ainda não são totalmente esclarecidos, carecendo de estudos adicionais, visto a diversidade de precursores e tratamentos utilizados. De modo geral, a grafitação envolve processos

complexos de polimerização e condensação de compostos orgânicos para formação das camadas grafíticas [28, 117]. Os métodos de tratamento térmico para a síntese de híbridos de grafeno fundamentam-se basicamente na utilização da MMT previamente modificada contendo compostos orgânicos que servem como fonte para a formação de grafeno entre as camadas do argilomineral [117]. Apesar de seguirem a mesma perspectiva, os procedimentos de tratamento térmico para obtenção dos híbridos grafeno/MMT apresentam relativa variabilidade de parâmetros experimentais como: faixa de temperatura utilizada, taxa de aquecimento, tempo de reação, escolha do material orgânico utilizado para modificação da MMT, tratamentos prévios e processos de modificação no argilomineral para obtenção do híbrido precursor.

Os relatos mais tradicionais para preparação de materiais semelhantes ao grafeno suportados em argilas utilizam precursores híbridos do silicato com materiais naturais, em especial a sacarose, resultando nos materiais comumente denominados de compósitos caramelo-argila [29, 110, 117]. Verificou-se que estes protocolos, assim como aqueles com híbridos derivados de biopolímeros, a exemplo da carboximetilcelulose (CMC) [107], compreendem tratamentos térmicos curtos, de 1,5 a 3 h, em faixas de temperaturas que variam de 600 a 900 °C e taxas de aquecimento de 15 °C.min<sup>-1</sup> [28, 117, 118]. Os híbridos obtidos com precursores derivados da modificação da MMT com polímeros sintéticos, como polipropileno (PP) e poliácridonitrila, foram submetidos a tratamentos análogos a 700 °C durante 3 h [36, 96, 119]. No caso de materiais provenientes de aplicações adsorptivas em que os compósitos de partida são formados por corantes ou fármacos intercalados no argilomineral, as faixas de temperatura são mais elevadas, até 1000 °C, com taxas de aquecimento de 5 a 10 °C.min<sup>-1</sup>. Neste caso, materiais dopados podem ser obtidos [95]. A dopagem está relacionada às características estruturais e constituição química dessas moléculas orgânicas, como menor tamanho e presença de heteroátomos de N e S, e às propriedades do argilomineral [120]. A MMT foi usada como agente modificador de dois tipos de piche de alcatrão de carvão, em que atuou como suporte catalítico no processo de grafitação, obtendo-se materiais com camadas empilhadas de grafeno e nanotubos de carbono, confirmados por análise de micrografias de MET [106]. Neste caso, os processos térmicos envolveram temperaturas ao redor de 1000 °C, possivelmente devido à natureza complexa de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos que compõem os materiais carbonáceos iniciais. Os tratamentos térmicos são conduzidos em atmosfera livre de oxigênio, geralmente em N<sub>2</sub> ou Ar, de modo a evitar defeitos estruturais nos produtos formados e carbonização descontrolada da matéria orgânica durante o procedimento [36, 107, 119]. Foi relatado que o uso de atmosfera oxidante levou à formação de carvão mineral, além do grafeno [118], porém essa é uma abordagem ainda pouco explorada.

Os processos térmicos apresentam vantagens em termos de praticidade e baixo custo, devido à possibilidade de

utilização de materiais de fácil acesso como silicatos naturais e açúcar comum, a exemplo, e ausência de agentes redutores, requeridos em alguns protocolos que utilizam GO, sendo assim, procedimentos mais ambientalmente seguros [42, 113]. Exemplos de trabalhos utilizando MMTs modificadas organicamente têm sido investigados, conforme apresentado na Tabela I. Em um dos estudos pioneiros [117] para a obtenção de compósitos grafeno/MMT, o tratamento térmico foi utilizado em um processo norteado pela intercalação de sacarose  $C_{12}H_{22}O_{11}$  no argilomineral, seguido de tratamento térmico até a carbonização do material em atmosfera inerte, com ou sem ativação ácida prévia, com  $H_2SO_4$ . As análises de difratometria de raios X (DRX) e MET sugeriram que a sequência de tratamentos aplicados levou à formação de grafeno distribuído pela superfície da argila, formando um

filme carbonáceo nanométrico. A progressiva decomposição térmica da sacarose adsorvida até a completa queima, em 600 °C, levou ao escurecimento do material e à diminuição do espaçamento basal ( $d_{001}$ ) da MMT até o valor de 0,95 nm [117]. Apesar da possibilidade da MMT ser transformada em outras fases com tratamento térmico (como espinélio e quartzo) nessa faixa de temperatura, verificaram-se os picos característicos do argilomineral nos materiais calcinados. Desse modo, foi sugerido que, durante a calcinação dos compósitos iniciais e nos híbridos finais, as estruturas carbonáceas ajudam a preservar a estrutura em camada do silicato [117].

Foi observado ainda que o tratamento ácido promove a desidratação da sacarose, facilita a reticulação durante a grafitação, dificulta o empilhamento das folhas de grafeno

Tabela I - Exemplos de obtenção de híbridos de grafeno/MMT e seus derivados pelo tratamento térmico de MMT modificada com diferentes precursores orgânicos.

[Table I - Examples of obtention of graphene/MMT hybrids and their derivatives by heat treatment of modified MMT with different organic precursors.]

Agente modificador	Híbrido precursor	Tratamento térmico	Características do híbrido resultante	Ref.
Carboidrato e biopolímero	MMT modificada com sacarose	600-900 °C com ou sem ativação ácida prévia com $H_2SO_4$ ; ar ou atmosfera inerte (Ar)	MMT com monocamadas de grafeno	[117]
	MMT modificada com sacarose	≤600 °C com ou sem ativação ácida prévia com $H_2SO_4$ ; ar ou atmosfera inerte (Ar)	MMT com monocamadas de grafeno	[28]
	MMT modificada com sacarose	700 °C, 1 h, 15 °C.min <sup>-1</sup> , N <sub>2</sub>	MMT com multicamadas de grafeno	[28]
	MMT modificada com sacarose	800 °C, 3 h, atmosfera oxidante	MMT com multicamadas de grafeno e carvão mineral	[118]
	MMT modificada com CMC	300-600 °C, 2 h, N <sub>2</sub>	MMT com monocamadas de grafeno	[107]
Polímero	MMT e OMMT <sup>1</sup> modificadas com polipropileno (PP)	700 °C, N <sub>2</sub>	MMT com multicamadas de grafeno	[96]
	MMT modificada com poliácridonitrila	700 °C, 3 h, N <sub>2</sub>	MMT com folhas grafíticas	[36]
	PFA-PVAC/MMT <sup>2</sup>	700 °C, 3 h, N <sub>2</sub>	MMT com folhas grafíticas	[119]
Corante e fármaco	MMT modificada com cristal de violeta <sup>4</sup>	600-800 °C, 3 h, N <sub>2</sub>	MMT com monocamadas de grafeno dopado com N	[116]
	MMT modificada com azul de metileno	600-1000 °C, 3 h, 10 °C.min <sup>-1</sup> , N <sub>2</sub>	MMT com grafeno codopado com N e S	[120]
	MMT modificada com tetraciclina (TC)	600-900 °C, 3 h, a 5 °C.min <sup>-1</sup> , N <sub>2</sub>	MMT com monocamadas de grafeno dopado com N	[95]
	MMT modificada com FeOOH e TC	700 °C, 3h, 5 °C.min <sup>-1</sup> , N <sub>2</sub>	MMT com pilares de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3-x</sub> e com camadas de grafeno	[121]

<sup>1</sup>Argila comercial, Cloisite 15A, modificador orgânico, sais de amônio quaternário dimetildi-hidrogenado, 125 mequiv por 100 g de argila, teor de umidade <2%; <sup>2</sup>MMT modificada com álcool polifurftílico (PFA) e acetato de polivinil (PVAC).

e reduz a temperatura para sua obtenção [58]. Ademais, açúcares simples, tais como dissacarídeos, na presença de  $H_2SO_4$  desidratam para derivados furfurólicos, estruturas aromáticas baseadas no heterocíclico furfural ( $C_5H_4O_2$ ). A formação das mesmas facilita os processos de polimerização e condensação necessários para formação do grafeno, mediante o tratamento térmico [28, 117]. Os resultados sugeriram que a carbonização ocorreu dentro do espaço interlamelar da MMT, o que produz camadas de grafeno separadas por uma distância que depende da matriz de argila, com valor de 0,9 a 1,0 nm, ou fora das camadas da MMT, gerando valores de espaçamento basal desordenados para o grafeno. Assim, os materiais obtidos contêm mesoporosidade e macroporosidade, propriedades desejáveis para aplicações catalíticas e processos de adsorção que podem ser adotados na retenção de poluentes [117]. O potencial adsorvente desses produtos foi confirmado em estudo posterior [28], em que foi investigada a capacidade de adsorção do corante catiônico azul de metileno (MB) e o 2,4,6-triclorofenol (TCP), poluentes orgânicos tóxicos. O melhor desempenho dentre os híbridos de grafeno/MMT avaliados foi 137 e 56  $mg.g^{-1}$  para MB e TCP, respectivamente. As estruturas carbonáceas ativadas (presença de grupos oxigenados) foram igualmente formadas, tendo a MMT como suporte catalítico. Como relatado, o uso de  $H_2SO_4$  favoreceu a formação de grupos oxigenados nas espécies carbonáceas, sendo apontado que a MMT impede parcialmente a eliminação dos heteroátomos durante o tratamento térmico. Assim, grupos carboxílicos formados pela reação do ácido com a sacarose podem ser transformados em cetoderivados, resultando em grafeno com grupos carbonílicos e carboxílicos (possivelmente GO). Estes mostraram melhor capacidade de adsorção: 270 e 263  $mg.g^{-1}$  para MB e TCP, respectivamente [23].

Ademais, as espécies carbonáceas ativadas demonstraram potencial para remoção de  $CO_2$  em misturas gasosas com  $N_2$  e  $CH_4$ , avaliadas por medidas gravimétricas a  $-20\text{ }^\circ C$ , processo importante na purificação de combustíveis gasosos e na redução de emissão de gases poluentes que causam o efeito estufa [23]. Desde então, várias averiguações são desenvolvidas com vistas ao atingimento de compósitos de grafeno/MMT por tratamentos térmicos dos híbridos orgânicos da MMT e compostos de carbono precursores. Em um recente estudo [107], compósitos grafeno/MMT foram sintetizados pelo tratamento térmico de híbridos de MMT e carboximetilcelulose, MMT/CMC. A partir de imagens de MET, deduz-se que o processo promoveu a formação e distribuição de folhas de grafeno planas nas superfícies externas da MMT [107], análogas ao trabalho pioneiro [117]. Corroborando esses resultados, os dados de difratometria de raios X indicaram que nos híbridos MMT/CMC, o  $d_{001}$  reduziu com o tratamento térmico (0,97 para 0,84 nm para MMT:CMC a 1:1 em massa), como resultado da decomposição do CMC e formação de camadas de grafeno no espaço interlamelar do argilomineral, comportamento similarmente verificado em outro trabalho [117]. Os materiais híbridos obtidos foram aplicados com sucesso como adsorvente para remoção de  $\beta$ -estradiol ( $\beta$ - $E_2$ ), uma

forma de estrogênio, facultando um tratamento de águas residuais. O estudo sinalizou que o híbrido, proveniente da decomposição térmica a  $600\text{ }^\circ C$  do CMC/MMT na proporção de 1:1, foi o melhor material para adsorção do poluente avaliado. Outra vantagem do adsorvente foi a regeneração, em até 5 ciclos de lavagem com acetona sem perdas consideráveis da capacidade adsorvente, adequando-se a operações em longo prazo [48]. Em outro estudo [113], materiais precursores análogos (CMC/MMT) foram utilizados em tratamentos hidrotérmicos e aplicados na adsorção do corante MB, cuja remoção máxima foi de 138,1  $mg.g^{-1}$ , sugerindo que o processo de adsorção de poluentes orgânicos pelos híbridos de materiais carbonáceos e MMT pode ser amplamente utilizado em diferentes contextos [28, 107, 113].

Uma perspectiva interessante, verificada em alguns trabalhos recentes, consiste no reuso de materiais provenientes de outros processos como matéria-prima para a produção de compósitos de grafeno/MMT por tratamento térmico, dando uma destinação ao material resultante da adsorção de poluentes ambientais. Nesse sentido, a partir do tratamento térmico em atmosfera de  $N_2$ , uma amostra de MMT modificada contendo 450  $mg.g^{-1}$  do corante cristal de violeta (CV) originou um híbrido de MMT com folhas de grafeno dopadas com nitrogênio [116]. Os resultados de difratometria de raios X mostraram que o tratamento levou à diminuição do  $d_{001}$  da MMT de 2,06 para 1,34 nm. Desse modo, o espaço entre as camadas da MMT calcinada foi de 0,38 nm, próximo à espessura de uma camada de grafeno (0,34 nm). Foi sugerido que devido ao diâmetro dos átomos de carbono (0,34 nm) ser maior que o diâmetro das cavidades ditragonais da superfície de siloxanos do argilomineral, estes átomos não podem migrar para estas regiões, favorecendo a ligação entre os mesmos e formação de uma camada de carbono 2D [116]. Dessa forma, sugeriu-se a formação de um material com monocamadas de grafeno entre as lamelas do silicato. As medidas termogravimétricas demonstraram que a perda de massa foi progressiva até  $600\text{ }^\circ C$ . No entanto, na faixa de 600 a  $800\text{ }^\circ C$ , em que é apontada a formação das camadas de grafeno, as perdas de massa foram mínimas ( $\sim 5\%$ ). Relacionando os resultados com os difratogramas de raios X, observa-se que nessa faixa de temperatura o pico característico da MMT sofreu perda de intensidade. Enquanto que, em temperaturas superiores em que a estrutura carbonácea é degradada, o pico característico da MMT não foi mais observado, indicando colapso da estrutura do silicato. Desse modo, aponta-se que o material grafitico ajuda a preservar a estrutura em camadas do silicato [117]. Outro indicativo da formação do híbrido foi o desaparecimento das bandas características do corante nos espectros de infravermelho ( $1171$ ,  $1363$  e  $1586\text{ }cm^{-1}$ ) após o tratamento térmico. Em contrapartida, os espectros Raman mostraram a presença da banda D e banda G no material calcinado, que são as absorções em espectros de infravermelho usadas para identificação e caracterização de compostos grafiticos [116]. A análise elementar indicou a presença de 22% e 12% de nitrogênio nos materiais tratados



a 600 e 800 °C, respectivamente. A razão atômica de N/C foi de 8 para CV/MMT, sofreu aumento para 14 para o material híbrido obtido a 600 °C, e a mesma razão elevou-se para 24 para o material obtido a 800 °C. Portanto, foi apontado que o produto obtido entre as camadas do argilomineral é uma monocamada de carbono dopado com N, sendo possível regular a razão em mol C/N pelo controle da temperatura [116]. Estes resultados indicaram a efetividade do processo para obtenção dos referidos híbridos e de materiais dopados semelhantes ao grafeno.

Em outro estudo [95], os híbridos de grafeno/MMT dopados com N foram obtidos pelo tratamento térmico de MMT modificada com tetraciclina (TC), fármacos considerados poluentes emergentes. Por termogravimetria observou-se que a TC fundiu em 273 °C e processos contínuos de perda de massa ocorreram até 600 °C. A partir dessa faixa de temperatura, a massa total permaneceu praticamente constante. Esses resultados corroboram com o estudo anterior, e sugere que o processo de grafitação geralmente se inicia em 600 °C, embora a temperatura de grafitação foi otimizada em 700 °C [116]. Foi sugerido que o processo ocorre em 3 etapas: eliminação de moléculas de água, decomposição do material orgânico, no caso TC, e desidroxilação lenta do silicato concomitante à carbonização do composto orgânico [95]. Após o tratamento térmico, o  $d_{001}$  do material sofreu uma diminuição de 1,44 para 0,96 nm, indicando formação de grafeno em monocamada, como também foi verificado nos trabalhos descritos anteriormente. Além disso, o material carbonáceo obtido do híbrido formado com tratamento a 700 °C mostrou picos de reflexão do plano (002) característicos de materiais grafíticos, que incluiu duas reflexões em  $2\theta$  de 26,5° ( $d=0,335$  nm) e 25,5° ( $d=0,353$  nm). Esses picos sugerem um processo de grafitação multifásica ou heterogênea. As análises morfológicas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com emissão de campo (FE-MEV) e MET revelaram que o material carbonáceo formado se assemelha à morfologia do grafeno, com pequenos domínios cristalinos com espaçamento de cerca de 0,35 nm, concordantes com trabalhos análogos [116, 117]. A dopagem foi confirmada pelo mapeamento elementar por meio da análise de espectroscopia de fotoelétrons excitado por raios X (XPS), em que se verificou uma distribuição uniforme de C, N e O no material pirrolisado.

A fim de investigar o efeito do MMT no processo de grafitação por pirólise, o espectro de alta resolução N1s foi minuciosamente analisado e a TC pura foi colocada em uma barquinha de quartzo e em seguida pirrolisada sob as mesmas condições do processo que utilizou a MMT. Observou-se que a quantidade de N foi superior no material híbrido, o que reafirma as discussões apresentadas de que as camadas da MMT dificultam a eliminação dos heteroátomos. O espectro de alta resolução N1s foi deconvoluído em ambos os casos; na TC livre foi constatada a presença de componentes correspondentes ao N piridínico (N1) em 392,2 eV e N pirrólico (N2) em 399,5 eV. No caso do híbrido com a MMT, quatro componentes foram verificados N piridínico

(N1) em 398,3 eV, N pirrólico (N2) em 399,5 eV, N grafítico (N3) em 401,5 eV e óxido piridínico (N<sup>+</sup>-O) em 402 eV. Como no material com o silicato, o N grafítico apresentou predominância e o N pirrólico diminuiu significativamente, ratificando a importância do argilomineral para formação do material grafítico dopado [95]. Os híbridos obtidos foram aplicados na reação de redução de oxigênio (ORR) em meio alcalino, atribuídos aos grupos N piridínicos e N grafíticos [95]. Neste âmbito, alguns percussores intercalados na MMT podem, ainda, apresentar mais de um heteroátomo, acarretando a possibilidade de obtenção de estruturas de grafeno codopadas, que apresentam amplo espectro aplicacional. Assim, a MMT após a adsorção do corante MB foi submetida à pirólise em atmosfera de N<sub>2</sub>, em temperaturas que variaram de 600 a 1000 °C, para obtenção de grafeno codopado com N e S [120]. O espaçamento  $d_{001}$  do silicato sofreu uma diminuição após tratamento térmico do híbrido precursor. No entanto, no presente caso é interessante observar que a distância entre as camadas diminuiu ligeiramente nos materiais finais em função da temperatura, de 0,54 a 0,44 nm, para os tratamentos a 600 e 1000 °C. Assim, a temperatura de decomposição completa das estruturas grafíticas formadas depende do material orgânico precursor intercalado. Ainda se observou que os espaços entre camadas do silicato são maiores que a espessura de uma única camada de grafeno, e mais distantes do que observado anteriormente em outros materiais híbridos, que pode ser explicado pela presença do átomo de S. O enxofre apresenta elevado raio atômico para se acomodar na rede de carbonos sp<sup>2</sup> e projeta-se para fora da folha, exigindo espaçamentos entre camadas maiores [122]. Estes resultados somados às análises de MET, espectroscopia Raman, microscopia de força atômica (AFM) e estudos de adsorção-desorção de N<sub>2</sub> confirmaram a presença de materiais semelhantes ao grafeno entre as camadas do MMT, indicando sucesso na formação dos híbridos com características de coempilhamento dos materiais, superfícies lisas e bordas irregulares.

Os materiais de grafeno codopados com N e S foram obtidos dos híbridos por remoção do silicato em soluções de ácidos minerais (mistura de HCl/HF). O ambiente químico destas estruturas foi investigado por análises de XPS. Após o tratamento ácido não se verificou a presença de Si e de metais, indicando a ausência da MMT. A quantidade de N diminuiu com o aumento da temperatura e o de S aumentou até 900 °C. Porém, quando a temperatura aumentou para 1000 °C, os teores de ambos dopantes diminuíram, indicando que o aumento excessivo da temperatura desfavorece a dopagem simultânea com S e N. A ligação destes heteroátomos como dopantes foi investigada usando espectros de alta resolução de N1s e S2p do XPS. Os espectros N1s XPS mostraram três componentes em 398,4, 400,1 e 401,0 eV, que correspondem a N1, N2 e N3, respectivamente. O teor de grupos N3 aumentou gradativamente com o aumento da temperatura, enquanto as quantidades de N1 e N2 diminuíram, indicando que o aumento da temperatura favorece a grafitação [120]. Os espectros S2p XPS revelaram dois picos principais centrados em aproximadamente 163,9 e 165,1 eV, que foram

atribuídos ao S em ligações C-S (S1) e -C=S- conjugadas (S2), respectivamente, sugerindo que os átomos de S se dispõem em anéis aromáticos nos híbridos. Um terceiro pico (S3) em aproximadamente 168,0 eV foi verificado e atribuído aos grupos de enxofre oxidado (-SO<sub>n</sub>-). Com o aumento da temperatura de pirólise, a intensidade do pico S3 aumentou, provavelmente devido à maior extensão de reações entre os oxigênios superficiais da MMT e os átomos de enxofre ligados ao carbono, que se tornaram mais ativas em temperaturas mais altas [120]. Os materiais obtidos exibiram atividade eletrocatalítica para reação de redução de oxigênio [120].

Tais estudos oferecem novas rotas de destinação e reuso de materiais, concedendo margem para novos estudos de elucidação de mecanismos de transformação de compostos de carbono em nanomateriais de carbono 2D por tratamento térmico [95]. É meritório enfatizar que camadas de grafeno podem ser liberadas da matriz inorgânica por intermédio de tratamentos com ácidos inorgânicos, comumente misturas de HF e HCl [120]. Dessa forma, a MMT configura-se como um suporte para obtenção de híbridos carbono-argilomineral e pode conceber-se como suporte catalítico para o alcance de folhas de grafeno e derivados dopados e codopados [96, 120]. O desenvolvimento de tecnologias para a produção de fontes de energia limpa é outra vertente propulsora de investigações científicas de impacto ambiental. Por esse ângulo, materiais híbridos de grafeno/MMT, provenientes do tratamento térmico de MMT organicamente modificada, mostraram eficiência na conversão de luz solar em energia termoelétrica, em que um pigmento preto formado pelo material obtido foi facilmente depositado em receptores solares, assegurando eficiência na absorção e conversão da luz solar [118]. Outras abordagens para a produção de energia limpa a partir de compósitos argila/grafeno, provenientes de tratamentos térmicos, consistem no armazenamento e/ou na produção de hidrogênio e de supercapacitores [6]. O armazenamento/produção de hidrogênio está relacionado às propriedades texturais (elevada área superficial, micro e mesoporosidade) presentes nos compósitos e processos eletrocatalíticos [29, 123], o que oferece as concepções de novas investigações manipulando compósitos com a MMT. A propósito, a produção de supercapacitores a partir de compósitos de MMT com estruturas de nanopartículas de carbono porosas (PCNS) foi alcançada em outro estudo [124]. Essa tecnologia está sendo cada vez mais apropriada para complementar ou substituir parcialmente as baterias em aplicações de armazenamento de energia. Com tal característica, o produto formado a partir do tratamento térmico em atmosfera inerte de MMT modificada com gelatina e ativada com KOH apresentou elevada taxa de capacitância específica, 246 F.g<sup>-1</sup>, desempenho melhor do que de carvão ativado e eletrólitos aquosos e orgânicos [124]. Esse estudo patenteia o potencial de materiais formados de estruturas de carbono 2D (PCNS, grafite e grafeno) e MMT em aplicações futuras, no tocante aos processos de armazenamento de energia.

Apesar da dimensão dos tratamentos térmicos, as

abordagens atuais para obtenção de materiais híbridos formados por argilominerais e grafeno concentram-se na exploração das propriedades do GO. Os grupos funcionais oxigenados presentes na estrutura do GO promovem caráter hidrofílico e maior reatividade a esse material. Essa interação pode ocorrer de forma direta, em que os grupos funcionais presentes no GO interagem com os grupos contendo oxigênio nas extremidades de bordas da MMT principalmente por meio de ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas (íon-dipolo, dipolo-dipolo), como também por ligações covalentes, dependendo das condições [125]. E, de forma indireta, por meio de agentes reticulantes que atuam como ‘ponte de ligação’ entre os dois materiais, ampliam as possibilidades de processos de interação com argilominerais em relação ao grafeno, facilitando a formação de compósitos híbridos, especialmente via processos de intercalação e imobilização covalente [17, 19, 45]. Outra vantagem do GO atrelada à sua estrutura especial, dotada de funções hidrofílicas, diz respeito à facilidade de esfoliação das camadas de GO em água que, quando somadas às propriedades do argilomineral expansível MMT, gera outra via de rota de síntese para híbridos muito explorada [123]. O processo consiste na preparação dos compósitos por meio da esfoliação das camadas dos materiais, seguida de intercalação ou coempilhamento [123, 126]. Como visto anteriormente, processos de redução conseguem recuperar parte das propriedades do grafeno. Isso posto, trata-se de uma etapa interessante para rotas de síntese que utilizam o GO, embora os grupos funcionais não possam ser removidos completamente. No entanto, sublinha-se que compósitos com folhas de grafeno nem sempre são o objetivo das investigações e, à medida que surgem novos horizontes e interesses específicos, a funcionalização do grafeno torna-se mais frequente, além da vasta utilização do GO. A facilidade síntese de GO também implica relativo barateamento dos processos obtenção dos híbridos GO/MMT. Dentre as rotas produção do GO, com frequência, verifica-se a utilização do método de Hummers ou suas adaptações [17, 44, 45, 100, 107].

Com efeito, uma variedade de procedimentos para desenvolvimento dos híbridos com a MMT é contemplada, fundamentando-se comumente na dispersão ou esfoliação mecânica, em que tratamentos com ultrassom são bastante empregados, seguidos de contato dos materiais para promoção da interação, visto que as características de ambos os materiais fornecem grande praticidade a esse processo. Os híbridos GO/MMT foram preparados pelo contato direto de dispersões de GO (0,005%, 0,01%, 0,02%, 0,04% e 0,08% em massa) e do argilomineral em água, através de processos de esfoliação e agitação [125]. Os espectros de infravermelho dos materiais híbridos apresentaram deslocamentos nas bandas referentes aos grupos O-H, em relação a MMT, em que bandas na faixa de 1641 e 3624 cm<sup>-1</sup> foram deslocadas para 1636 e 1624 cm<sup>-1</sup>, indicando que a folha de GO foi adsorvida na MMT através de ligações de hidrogênio. As análises de difratometria de raios X mostraram que o espaçamento entre as camadas da MMT

aumentou de 0,109 nm para 0,125, 0,120, 0,130, 0,225 e 1,30 nm para as concentrações de GO utilizadas, respectivamente, apontando para processos de intercalação. As análises de XPS mostraram um aumento da porcentagem em massa de C (de 15,38% para 26,56%), indicando a presença de GO no híbrido. A interação entre o GO e MMT foi ainda verificada pela redução dos conteúdos de Si (de 17,63% para 11,69%) e Al (de 8,05% para 4,48%) no GO/MMT. Medidas de XPS por varreduras no sinal O1s da MMT e GO/MMT foram realizadas e se observou um deslocamento e a diminuição da intensidade do pico referente ao híbrido, indicando que interações entre os materiais foram formadas. As imagens de MEV revelaram que o híbrido apresentou uma superfície recoberta com folhas finas e flexíveis de GO e não foram observados nanoporos. As imagens de MET mostram folhas de GO lado a lado com folhas de MMT, indicando um processo de montagem estável das componentes no híbrido. Em posse dessas e outras análises, como medidas de potencial zeta, foi proposto o seguinte mecanismo para o processo de montagem e interação entre o GO e a MMT: inicialmente as folhas de GO e as camadas de MMT foram repelidas por repulsão eletrostática, devido às cargas negativas nas bordas das folhas de GO e na superfície da MMT. Os grupos hidroxila do GO foram atraídos pelos átomos de oxigênio nas superfícies do argilomineral por meio de ligações de hidrogênio. Ocorre assim um equilíbrio entre as forças repulsivas e atrativas. Com o aumento da atração, o equilíbrio foi quebrado e então as folhas de GO foram adsorvidas na superfície da MMT e algumas folhas GO inseridas no espaço interlamelar do argilomineral. Assim, a adsorção e intercalação de folhas de GO foram os principais mecanismos para formar uma estrutura de montagem estável baseada em nanofolhas de GO e MMT [125]. Os materiais híbridos GO/MMT foram obtidos pela mistura e tratamento ultrassônico de suspensões de GO e MMT [45]. Novamente verificou-se, a partir das análises morfológicas de MEV e MET, que o material manteve a morfologia da MMT com algumas ondulações superficiais intrínsecas provenientes do GO. Os difratogramas de raios X mostraram que o  $d_{001}$  aumenta de 1,25 para 1,50 nm, como observado no estudo anterior [125], e com diferentes extensões esse mesmo comportamento foi verificado [97]. Os resultados de DRX, apoiados pela análise de MET, ilustraram que o GO pode sofrer interações e ser depositado na superfície e/ou ser intercalado entre as camadas do argilomineral.

Em outro estudo [97], nanocompósitos híbridos de grafeno/MMT foram preparados avaliando três procedimentos: no primeiro método, o GO, obtido por rota sintética adaptada do método Hummers, foi esfoliado por ultrassom e misturado à suspensão de MMT; no segundo, a mistura de GO e a MMT foi submetida ao tratamento ácido, seguida de banho de ultrassom; por fim, as espécies foram tratadas com ácido e sonicação, separadamente, e depois, submetidas ao contato. As caracterizações apontaram a formação efetiva dos 3 híbridos, denominados GO-CL 1, 2 e 3. Observou-se, a partir da análise de espectroscopia do UV-visível, que GO-CL1 e GO-CL2 apresentaram picos

em 258 e 260 nm, atribuídos a uma evidente interação entre o GO e o argilomineral. Enquanto por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), observaram-se bandas características de ambos os materiais, com alguns alargamentos e deslocamentos, sugerindo a presença de interações. Os híbridos obtidos mostraram capacidade catalítica na fotodegradação do corante MB em 30 min, com 87,35% de degradação do corante por GO-CL2, enquanto os valores atingiram 45% e 54,6% para a MMT e o GO, respectivamente. O mecanismo proposto fundamenta-se na capacidade de adsorção do corante catiônico pelas estruturas híbridas negativamente carregadas, confirmadas por medidas de potencial zeta, em que as espécies de  $MB^+$  adsorvem na superfície do catalisador e são suscetíveis à redução por elétrons da banda de condução deste, sensibilizada por luz na região do UV-visível [40]. Essas interações promovem a formação do radical aniônico superóxido ( $\bullet O^2$ ) e hidroxilo ( $\bullet OH$ ), designados como prospectivos à degradação de outros poluentes orgânicos catiônicos, sendo ineficaz frente às espécies aniônicas, como os corantes laranja de metila e amarelo de eosina [40]. Apesar do notável entendimento em processos de remediação ambiental e tratamento de efluentes do estudo, nada foi exposto sobre os produtos gerados pela fotodegradação e a sua toxicidade.

Muitos compósitos de GO e MMT relatados apresentam outros componentes responsáveis pelo melhoramento das interações entre os materiais como a reticulação, disposição do material na forma de filmes, hidrogéis ou esponjas, otimização das propriedades dos compósitos e/ou propriedades de interesse específico para aplicações, dentre os quais destacam-se polímeros e biopolímeros [17, 19, 127-139], surfactantes [130], agentes sililantes [131], íons e partículas metálicas [132, 133], dentre outros. A exemplo, um material híbrido foi obtido pelo tratamento das dispersões de GO e MMT com ultrassom e processos de agitação, no entanto, durante o processo final da síntese o reticulante cloreto de esteariltrimetilamônio (STAC) foi utilizado [18]. O reticulante desempenhou diversas alterações, como aumento do espaçamento basal do MMT de 1,22 para 2,11 nm, o que facilitou a intercalação. Além disso, os espectros de infravermelho mostraram bandas características de estiramentos assimétrico e antissimétrico de grupo C-H em 2850 e 2918  $cm^{-1}$ , respectivamente, com adição do reticulante. A presença deste agente químico alterou o microambiente químico interno do material de hidrofílico para hidrofóbico, que favoreceu novas interações entre os materiais e melhoramento das propriedades adsorptivas do compósito, e gerou impactos positivos na aplicação.

A síntese de hidrogéis de quitosana/GO/MMT foi realizada por dispersão por sonicação e agitação de diferentes quantidades de MMT (0,1 a 0,8 g) em soluções a 1% em massa de GO [128]. Posteriormente 0,6 g de quitosana foram adicionados na dispersão com ácido acético glacial e ascorbato de sódio para redução do GO e, então, o sistema foi selado para o processo de automontagem a 50 °C por 12 h, congelado e liofilizado para obtenção dos hidrogéis. De acordo com as microestruturas reveladas por imagens de

MEV e MET, um mecanismo de formação da estrutura do híbrido foi sugerido: primeiramente as partículas de MMT se dispersaram uniformemente na solução de GO durante o tratamento ultrassônico. Quando a quitosana (CS) foi adicionada à solução, os grupos hidroxila e grupos amino nas cadeias deste biopolímero reagiram com os grupos carboxila nas folhas de GO e também houve forte ligação de hidrogênio entre os grupos referidos. Como resultado, as cadeias moleculares de quitosana anexadas às folhas de GO atuaram como a ponte das folhas de GO adjacentes. Ao mesmo tempo, as partículas de MMT foram intercaladas por cadeias moleculares de quitosana ou extremidades de cadeia aderidas à superfície das folhas de GO devido à forte interação de ligação de hidrogênio na quitosana. Quando o ascorbato de sódio foi adicionado, as folhas de GO foram reduzidas. As interações  $\pi$ - $\pi$  entre as folhas de rGO foram formadas e as folhas de rGO anexadas com CS e MMT foram empilhadas juntas. Assim, devido à conexão das folhas de GO pelas cadeias da quitosana, uma estrutura porosa foi formada [128].

Noutra estratégia de síntese, a MMT foi modificada com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) e o GO foi previamente intercalado com octilamina [131]. Posteriormente, os materiais híbridos foram obtidos pela dispersão e tratamento com ultrassom dos precursores em 1-butanol. A reação com o APTES permitiu a mudança do ambiente químico no espaço entre as camadas do silicato, devido à presença das moléculas orgânicas contendo grupos amina, e promoveu o aumento do espaçamento  $d_{001}$  da MMT de 1,53 para 2,05 nm. O espaçamento basal do GO também aumentou em 0,48 nm com a intercalação da octilamina. As análises de difratometria de raios X, apoiadas pela espectroscopia de infravermelho, ilustraram que o material manteve uma estrutura em camadas após o processo de esfoliação e coempilhamento, indicando a formação de ligações covalentes e interações eletrostáticas entre os componentes, respectivamente. O híbrido formado apresentou melhor capacidade adsorptiva para Cr (IV) do que os materiais precursores (APTES/MMT e octilamina/GO). Por este ângulo, a escolha de componentes complementares na formação de compósitos baseados em GO e MMT comumente está relacionada à destinação do material e é norteada na aplicação final. Deste modo, os mecanismos e processos de formação destes híbridos dependem dos agentes químicos utilizados com o GO e MMT e dos protocolos de síntese adotados.

Dependendo do interesse específico, a redução é uma etapa necessária à obtenção dos híbridos grafeno/MMT, partindo do GO. Os procedimentos mais comuns são respaldados em tratamento térmico e agentes redutores químicos, como descrito anteriormente [134]. A exemplo, o compósito GO/APTES-MMT foi reduzido com solução de hidrazina (80%, durante 90 min a 90 °C) e as micrografias de MET e os difratogramas de raios X não revelaram mudanças significativas, porém, foi possível observar nos espectros de infravermelho diminuição na intensidade e deslocamentos de bandas referentes aos grupos oxigenados, eliminados parcialmente durante a redução, como o desaparecimento

da banda em 1750  $\text{cm}^{-1}$  referente ao grupo carbonila [17]. A efetividade do processo de redução também foi apontada pelas análises de XPS, em que os picos O1S em 530,5 eV, característico de grupos oxigenados grafíticos, sofreram diminuição. Em outro relato [132], o compósito baseado em partículas de ferro nanométricas, GO e bentonita foi reduzido com boro-hidreto de sódio e novamente a banda na região de 1730  $\text{cm}^{-1}$  não foi observada após este processo. As imagens de MET sugeriram que o rGO estava disperso, evitando a aglomeração das partículas metálicas, o que melhorou os aspectos morfológicos do compósito de interesse. Dentre outros agentes químicos utilizados para redução de GO nos híbridos com MMT cabe citar o ácido ascórbico [134], todavia, tratamentos térmicos e hidrotérmicos também são relatados [135]. Todavia, outro aspecto relevante que pode afetar as características dos compostos consiste na possibilidade de redução *in situ* na matriz do compósito ou durante a sua formação, ou redução previamente à formação do compósito. De fato, quando o grafeno foi reduzido *in situ*, houve aumento da cristalinidade e do ponto de fusão nos materiais formados, em relação à rota que utilizou a redução prévia do GO. A partir da espectroscopia Raman, notou-se que os compósitos provenientes da rota com redução prévia do GO apresentaram maior extensão do processo de redução, o que prejudicou as interações com o polímero durante a formação do compósito [39].

Dois sinais característicos dos compostos grafíticos podem ser verificados em torno de 1560 e 1335  $\text{cm}^{-1}$ , que correspondem à banda G, que indica a estrutura característica da grafite com redes de carbono  $\text{sp}^2$ , e à banda D, indicativo de locais de defeitos e redes  $\text{sp}^3$ , respectivamente. A banda D resulta da severa condição de oxidação que modifica a estrutura da grafite, pela formação de grupos funcionais de oxigênio gerando defeitos, como extensão de ligações, mudanças na ordem de bordas, cavidades e desordem de ligação, e é utilizada para caracterização do GO [19]. Em Yu et al. [128], a espectroscopia Raman foi utilizada para confirmar a presença do rGO em hidrogéis de quitosana (CS)/rGO/MMT, e investigar o processo de redução *in situ* do GO durante a formação do híbrido pela relação entre as bandas D e G. Para mais, a espectroscopia de infravermelho e difratometria de raios X foram exploradas, como se designa na Fig. 4. Em conjunto com análises de microscopia eletrônica de transmissão e varredura, as aludidas técnicas apresentam-se como o principal conjunto de análises para caracterização de híbridos de derivados de grafeno e MMT [121, 136].

## APLICAÇÕES DOS HÍBRIDOS DE GO/MMT

O sinergismo obtido por meio da combinação de derivados de GO e MMT resulta em grande relevância prática quanto aos materiais compósitos resultantes, a exemplo de: adsorção de poluentes (ex.: corantes, fármacos e metais pesados) [17, 45, 101, 128, 137-141]; melhoramento das propriedades mecânicas, termomecânicas e reológicas de materiais poliméricos e revestimentos resistentes à corrosão [103, 142-144]; retardantes melhorados de chama



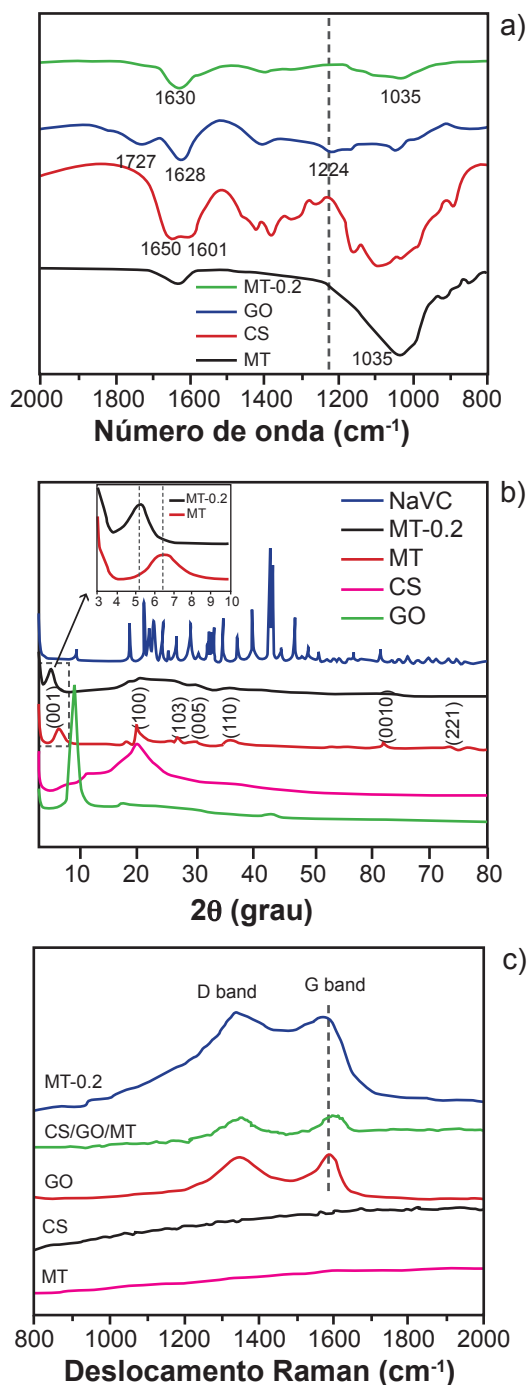


Figura 4: Espectros na região do infravermelho (a), difratogramas de raios X (b) e espectros Raman (c) de MMT (MT), quitosana (CS), GO e híbridos formados por esses materiais (CS/GO/MT e MT-02) (reimpresso com permissão de [69]; direito autoral 2003 American Chemical Society).

[Figure 4: Infrared spectra (a), X-ray diffractograms (b), and Raman spectra (c) of MMT (MT), CS, GO and their hybrids (CS/GO/MT and MT-02) (reprinted with permission from [69]; copyright 2003 American Chemical Society).]

[31, 145, 146]; catálise e fotocatálise [102, 147, 148]; materiais de separação; materiais sensíveis a estímulos, armazenamento de energia, barreiras de gás [149]; materiais com propriedades elétricas especiais [150]; e aplicações

em sistemas biológicos [46]. Um híbrido de GO/MMT apresentou propriedades adsorptivas para dois contaminantes de difícil tratamento, além de risco ambiental e aos seres humanos, em sistemas individuais e binários [16]: o corante rodamina B (RhB) e o cátion de Ni<sup>2+</sup>. A máxima de adsorção do sistema binário foi 625 e 178 mg.g<sup>-1</sup> para RhB e Ni<sup>2+</sup>, respectivamente, em pH 7 a 30 °C. A adsorção no híbrido foi maior que nos materiais precursores GO e MMT, de modo que as propriedades adsorptivas dos dois materiais foram combinadas nos híbridos. Logo, constatou-se retenção do RhB e Ni<sup>2+</sup> pela interação com as superfícies de grupos hidroxilas, bem como por troca catiônica. Aliás, assimilou-se que o Ni<sup>2+</sup> foi favorecido na adsorção competitiva entre os contaminantes, fato atribuído ao seu tamanho e à sua carga (2+) em relação ao corante monovalente, proporcionando interação mais forte com a superfície de hidroxilas. O material foi regenerado e reutilizado em até cinco ciclos, sem perdas significativas de eficiência (até 14%) [12]. As investigações envolvendo adsorção em sistemas binários têm ganhado ênfase em estudos recentes, diante da necessidade de otimização do tratamento de efluentes reais, em que comumente se encontram mais de um tipo de poluente, tais como metais pesados e poluentes orgânicos [18, 100, 138]. Nesse contexto, um híbrido de GO/MMT foi produzido pela reticulação dos materiais, mostrando grande potencial adsorvente para íons de Pb<sup>2+</sup> e p-nitrofenol, PNP, em sistemas individuais e binários [18]. No sistema binário, a remoção do metal pesado atingiu 98,23%, praticamente o mesmo que o sistema individual (96,94%), e manteve nível adsorvente da MMT igual, enquanto o PNP caiu para 51,06% em relação ao ensaio no sistema individual (96,82%) devido à adsorção competitiva [14].

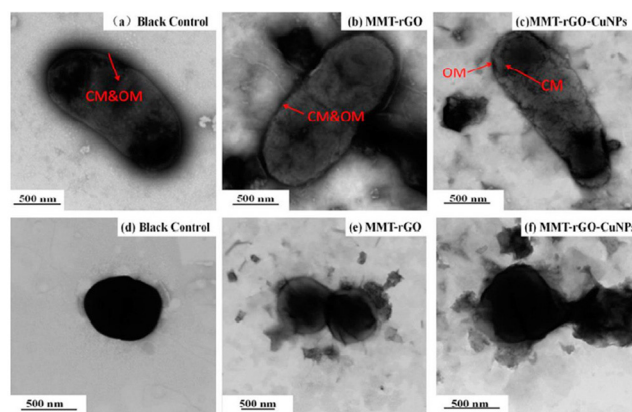


Figura 5: Imagens de MET para células de *E. coli* ATCC 8739 após tratamento com solução salina fisiológica (a), rGO/MMT (b) e CuNPs/rGO/MMT (c), e para células de *S. aureus* ATCC 6538 após tratamento com solução salina (d), rGO/MMT (e) e CuNPs/rGO/MMT (f) (reimpresso com permissão de [91]; direito autoral 2003 American Chemical Society).

[Figure 5: TEM images for *E. coli* ATCC 8739 cells after treatment with saline solution (a), rGO/MMT (b), and CuNPs/rGO/MMT (c), and for *S. aureus* ATCC 6538 cells after treatment with saline solution (d), rGO/MMT (e), and CuNPs/rGO/MMT (f) (reprinted with permission from [91]; copyright 2003 American Chemical Society).]

Tabela II - Exemplos de síntese de híbridos baseados em MMT e GO e suas aplicações.

[Table II - Examples of synthesis of hybrids based on MMT and GO and their applications.]

Material híbrido	Síntese GO	Síntese do compósito	Aplicação	Ref.
GO/MMT	Método Hummers	Adição gota a gota de suspensão de MMT sob agitação em dispersão de GO sonicada; sonicação por 2 h; redução com ácido ascórbico	Adsorção de Cr (VI)	[134]
CS/GO/MMT	Método Hummers	Dispersão de MMT e GO tratada com ultrassom, adição de CS em agitação magnética, liofilização	Adsorção de Cr (VI)	[128]
GO-AO/MMT-APTES <sup>1</sup>	Método Hummers e intercalação com OA	Dispersões de diferentes proporções de GO-AO e MMT-APTES em butanol tratadas com ultrassom por 1 h separadamente e em contato	Adsorção de Cr (VI)	[131]
GO/Na-MMT	Método Hummers	Dispersão de GO e Na-MMT em banho de ultrassom por 30 min	Adsorção de U (VI)	[45]
GO/bentonita e nanopartículas de Fe	Comercial	Suspensão aquosa de GO (diferentes proporções), ultrassom por 1 h; adição de 0,7 g de bentonita, agitação por 12 h, adição de FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O; ultrassom e agitação; etanol anidro adicionado à mistura, tratada com ultrassom; agitação e redução com NaBH <sub>2</sub> em pH 11; produto separado, liofilizado e mantido sob refrigeração (-85 °C)	Adsorção de Pb <sup>2+</sup>	[132]
GO/MMT	Método Hummers	Adição gota a gota de suspensão aquosa de MMT modificada com OTAB <sup>2</sup> em dispersão de GO tratada com ultrassom; mistura agitada por 24 h, separada e liofilizada	Adsorção de Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> e As <sup>4+</sup>	[130]
GO/bentonita	Método Hummers	Sonicação do GO por 2 h em água deionizada; mistura com bentonita e ativada com ácido, sonicação por 10 min; agitação	Adsorção do corante azul de toluidina	[44]
GO/APTES-MMT	Método Hummers	Dispersão de GO e A-MMT tratada com ultrassom por 30 min; tratamento com HCl e redução com hidrazina	Adsorção de azul de metileno (MB)	[17]
GO/MMT	Comercial	Dispersão de GO e MMT, agitação e ultrassom por 15 min individualmente; mistura e reticulação com éter butano-1,4-dioldiglicidil e liofilização a vácuo por 24 h	Adsorção de Pb <sup>2+</sup> e p-nitrofenol em sistema binário	[18]
GO/MMT	Método Hummers	Dispersão de MMT e GO em água tratada com ultrassom por 8 h a 60 °C	Coadsorção de íons Pb <sup>2+</sup> e MB em sistema binário	[138]
GO/MMT	Método Hummers	Dispersão do GO e MMT por ultrassom e impregnação simples por via úmida	Coadsorção do corante RhB e de Ni <sup>2+</sup> em sistema binário	[16]
GO/MMT	Método Hummers	Dispersão de GO e MMT e tratamento com ultrassom por 8 h em água destilada	Adsorção do corante cristal de violeta	[101]
GO-MMT/AS	-	Dispersões de MMT e GO (1:1 e 1:40); agitadas por 2 h e misturadas à solução de AS <sup>3</sup> a 2%; mistura tratada com CaCl <sub>2</sub> (3%); formação de esferas de hidrogel, lavadas e liofilizadas	Adsorção de MB, rodamina B e laranja de metila	[127]
rGO/MMT-PPA rGO/AMMT	Método Hummers	Dispersão de MMT modificada com ácido polifosfórico ou aminopropiltriectossilano e ocatetilamina (AMMT) em THF, tratada e sonicada; redução térmica em autoclave forrada com Teflon a 100 °C por 7 h	Adsorção de CO <sub>2</sub>	[135]

Material híbrido	Síntese GO	Síntese do compósito	Aplicação	Ref.
PVA/GO/ Na-MMT	Método Hummers	Dispersões de 0,25 g de Na-MMT e 0,50 g de GO em 50 mL de água ultrapura, esfoliadas individualmente por sonicação por 1 h, misturadas e submetidas a agitação; produto misturado com 10 mL de dispersão do polímero PVA (0,1 g em 50 mL) e sonicado; mistura seca a vácuo a 50 °C por 24 h	Adsorção do corante verde malaquita (MG)	[129]
Poliacrilamida- ágar/GO/ bentonita	Método Hummers	Dispersões de GO e Cloisite 30B (bentonita comercial organomodificada com sais quaternários de amônio) tratadas individualmente com ultrassom; suspensão de GO gotejada na de argila sob agitação; material híbrido seco, reduzido e polimerizado <i>in situ</i> ; formação de rede polimérica dupla com poliacrilamida e ágar	Adsorção de MB e RhB	[159]
GO-PEG/ nanobentonita	Método Hummers	Bentonita tratada com ultrassom por 4 h e submetida ao contato com GO em PEG; secagem e tratamento térmico para formação de peneiras	Dessalinização e adsorção de poluentes em águas residuais e corantes CV, MB e SA	[100]
GO/MMT-KSF	Método Hummers	Sonicação prévia de GO, adição gota a gota de suspensão de MMT-KSF expandida, agitação e tratamento térmico a 200 °C por 3 h	Catálise da reação de Biginelli	[102]
NC <sup>4</sup> /MGO	Método Hummers	Dispersão de MGO e NC em DMF; agitação por 24 h a 400 rpm e 40 °C; reticulação com aminossilano e 1,4-butanodiol-diglicidiléter sob mesmas condições, adição à resina epóxi	Revestimento de compósitos epóxi com resistência à corrosão	[143]
GO/bentonita/ galactomana (GM)	Comercial	Dispersão de bentonita e GM (2,4 g.L <sup>-1</sup> ) por repetidos processos de agitação e sonicação; mistura com dispersão de GO de 0 a 2% em massa e agitada por 24 h; material tratado com solução de tetraborato de sódio para formação de filmes	Materiais para embalagem e revestimento de proteção ao fogo	[142]
rGO/MMT	Método Hummers	Dispersão de MMT e GO em água tratada com ultrassom, redução prévia <i>in situ</i> com hidrazina, filtração com membranas e secagem a vácuo	Materiais flexíveis, condutores elétricos e retardantes de chama	[149]
CS/GO/MMT	Método Hummers	Dispersão de MMT, GO e CS tratada com ultrassom, agitação e secagem a vácuo	Formação de materiais com maior resistência à tração	[103]
rGO/PVDF/MMT	Método Hummers	Dispersão de GO e MMT, agitação e tratamento com ultrassom; redução de GO com hidrazina; preparação de filmes GO/MMT/PVDF por sonicação e agitação; secagem	Obtenção de PVDF em fase β	[150]
CS-gel/GO/MMT	Método Hummers	Dispersão de GO e mistura polimérica reticulada por ultrassom; dispersão em MMT e homogeneização por 24 h	Substrato na engenharia de tecido ósseo	[19]
MoS <sub>2</sub> /rGO/MMT <sup>5</sup>	Método de Hummers	Dispersão de MMT com GO (1 mg.mL <sup>-1</sup> ); agitação magnética por 24 h a 20 °C, reduzida com NaBH <sub>4</sub> ; obtenção de MMT/rGO; MoS <sub>2</sub> suportado sobre o MMT/rGO por síntese hidrotermal	Catalisador para reação de evolução química de hidrogênio (HER)	[133]
GO/MMT	Método Hummers	Dispersão de MMT com GO, sonicada por 8 h; mistura com solução alcoólica de brometo de cetilpiridínio e agitada por 4 h; sólido lavado e seco a vácuo	Atividade antimicrobiana para <i>E. coli</i> e <i>S. aureus</i>	[160]

<sup>1</sup>GO modificado com octilamina (AO)/MMT silanizada com 3-aminopropiltrióxissilano (APTES); <sup>2</sup>Brometo de octadeciltrimetilamônio; <sup>3</sup>Alginato de sódio; <sup>4</sup>GO silanizado com 3-(trióxissilil)propilamina (MGO)/MMT comercial, Cloisite, modificada com sal de amônio quaternário (NC); <sup>5</sup>GO reduzido/difluoreto de polivinilideno/MMT comercial, Cloisite, modificada com bis-2-hidroxietil e sal de amônio quaternário.

As aplicações biológicas de híbridos derivados de grafeno e materiais orgânicos e/ou inorgânicos (MMT, nanocelulose, hidroxiapatita, quitosana, etc.) certamente estão entre as de maior relevância e interesse atual, em que importantes resultados em engenharia de tecido ósseo e neural têm sido apresentados, fornecendo *scaffolds* e outros materiais promissores para a cura e o tratamento de doenças e enfermidades, como epilepsia, mal de Alzheimer e fraturas ósseas [151-156]. Por esse ângulo, em um relato recente [46], o efeito sinérgico de GO e MMT foi demonstrado no melhoramento das propriedades químicas, físicas, mecânicas e biológicas de *scaffolds* com quitosana (CS) e gelatina (Gel) reticulada com glutaraldeído. Frisa-se que a adesão e viabilidade de crescimento celular é altamente dependente da porosidade e interconectividade dos poros, que proporcionam um ambiente apropriado para o crescimento, a migração e o fluxo de nutrientes e resíduos. Nesse estudo [46], as estruturas altamente porosas que formam ambientes adequados para o crescimento celular foram verificadas. Adicionalmente, depreendeu-se que a estrutura CS-Gel/GO/MMT trouxe como vantagens maior retenção de água e, por conseguinte, de nutrientes, pela adição de MMT e GO, além de aumento da densidade, melhoria das propriedades mecânicas e maior capacidade de adsorção de proteínas, em comparação com CS-Gel e CS-Gel/GO, indicando o *scaffold* como um produto de alto potencial para ser utilizado como substrato na engenharia de tecido ósseo. Em Yan *et al.* [157], nanopartículas de cobre (CuNPs) foram estabilizadas usando rGO e MMT, pela formação de compósitos entre esses materiais (CuNPs/rGO/MMT), objetivando melhorar as propriedades antimicrobianas das nanopartículas metálicas e reduzir a sua citotoxicidade. Os híbridos formados mostraram propriedades antibacterianas melhoradas, avaliadas frente às espécies *Staphylococcus aureus* Gram-positiva e *Escherichia coli* Gram-negativa. A eficácia antimicrobiana foi atribuída ao sinergismo das propriedades de adesão eletrostática do GO e da MMT e à ação biocida das CuNPs e pôde ser observada por imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET), conforme ilustrado na Fig. 5, na qual se visualizam alterações morfológicas nos micro-organismos e maior resistência para a *E. coli*, atribuída à membrana externa presente nesse tipo de bactéria [91]. Outra abordagem relevante foi apresentada por Li *et al.* [158], em que esponjas de GO/MMT sintetizadas por processos hidrotérmicos mostraram eficiência em procedimentos de hemostasia segura e eficaz para trauma. O híbrido formado apresentou capacidade de parar sangramentos em 85 s para testes de lesão na artéria de coelhos. Dessa forma, o novo material hemostático formado desperta novas perspectivas para utilização de compostos de grafeno e argilominerais para terapia de trauma. Outras aplicações relevantes, bem como resumos simplificados das rotas de síntese de híbridos baseados em MMT e GO, estão dispostas na Tabela II.

Por fim, é válido salientar que todo o desenvolvimento científico e tecnológico, independentemente de sua importância, deve provir com as devidas preocupações

quanto aos impactos ambientais, uma vez que o uso indiscriminado tem apresentado o GO como contaminante de efluentes aquáticos [98]. Não obstante, diferentes argilominerais, dentre eles a MMT, podem interagir com o GO e serem explorados como estratégia de tratamento de efluentes [97]. Dessa forma, foi investigada a capacidade de adsorção do GO pelos argilominerais mediante experimentos em bateladas, sob diferentes condições químicas. O estudo promove uma discussão pertinente acerca das interações entre GO e MMT, que é essencial para um melhor entendimento mais acurado dos híbridos até então discutidos [98]. Verificou-se que as interações entre o GO e os argilominerais são fundamentalmente eletrostáticas e que foram mais efetivas nas regiões de defeitos cristalinos, como rugosidade da superfície, impurezas químicas, heterogeneidade de carga superficial dos minerais e superfícies de bordas, que levam à fixação do GO mesmo em condições desfavoráveis, corroborando as discussões sobre as interações necessárias para a formação de híbridos GO/MMT [125]. A MMT apresentou maior afinidade pelo GO em relação aos outros argilominerais em estudo, seguida da caulinita e diatomita, o que pode estar associado à carga superficial, verificada por potencial zeta, e maior superfície de bordas do material. A região de bordas é dotada de grupos hidroxilas, que conta com grupos anfóteros, como Al-OH, os quais em solução são dependentes do pH do meio. Então, pode-se inferir que com a diminuição do pH as regiões de borda dos argilominerais tornam-se carregadas positivamente em pH 5,0, levando à maior adsorção do GO. Outro resultado interessante é a influência do  $\text{Ca}^{2+}$  interlamelar na adsorção de GO pelos argilominerais. Atestou-se que o aumento da concentração do íon  $\text{Ca}^{2+}$  favoreceu o ancoramento de GO, porquanto o  $\text{Ca}^{2+}$  atua como ponte entre a matriz inorgânica e o material carbonáceo, promovendo complexação por meio dos grupos carboxila, carbonila, hidroxila e fenol da superfície do GO [98].

## COMENTÁRIOS FINAIS

Observou-se que os materiais híbridos baseados em montmorillonita (MMT), grafeno e derivados oferecem alternativas viáveis para melhor aproveitamento e ampliação das propriedades do grafeno e do argilomineral, visto que a combinação com a matriz inorgânica favorece a estabilização das camadas de grafeno e óxido de grafeno (GO). Isso evita processos de aglomeração e proporciona o melhoramento das propriedades físicas e físico-químicas. Por sua vez, a presença do grafeno ou GO oferece novas funcionalidades à MMT, ampliando a sua reatividade e otimização de características físico-químicas, cujo sinergismo promissor viabiliza uma gama de relevantes aplicações, como exposto nos trabalhos apresentados. A MMT apresenta relevância histórica na obtenção de materiais carbonáceos à base de grafeno, sendo que esse argilomineral faculto o uso de rotas de arranjo experimental mais simples e ambientalmente seguras para a obtenção de compósitos com grafeno.



Ademais, pode ser um suporte adequado para a produção de camadas de grafeno e grafeno dopado em processos de tratamento térmico. Há uma tendência de grande valor científico e ambiental que consiste em reutilizar materiais provenientes de outros processos, no caso a adsorção, como matéria-prima para o alcance de híbridos grafeno/MMT por meio de tratamento térmico, viabilizando novas aplicações. Essa rota oferece também a possibilidade de ganho de camadas de grafeno e de grafeno dopado com N, por exemplo, mediante a extração dessas estruturas da matriz inorgânica pelo tratamento ácido dos compósitos obtidos. Os compósitos abordados apresentaram aplicações significativas em processos adsorptivos para poluentes ambientais de difícil tratamento, tais como metais pesados, corantes e fármacos. Dessa forma, como mostrado nos diversos estudos, a produção de materiais híbridos expande o campo de aplicação dos mesmos materiais precursores, abrangendo as áreas ambiental, biológica, biomédica, energética e da catálise, entre outras.

## AGRADECIMENTOS

M.G. Fonseca agradece ao PPGQ/UFPB/CAPES e ao CNPq (Processo 310921/2017-1) pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- [1] M. Talat, O.N. Srivastava, in “Advanced carbon materials and technology”, A. Tiwari, S.K. Shukla (Eds.), Schivener Publ., Beverly (2013) 3.
- [2] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim, PNAS **30**, 102 (2005) 10451.
- [3] A.K. Geim, K.S. Novoselov, Nat. Mater. **6** (2007) 183.
- [4] Z. Qin, M. Taylor, M. Hwang, K. Bertoldi, M.J. Buehler, Nano Lett. **14**, 11 (2014) 6520.
- [5] A. Achari, K.K.R. Datta, M. De, V.P. Dravid, M. Eswaramoorthy, Nanoscale **5**, 12 (2013) 5316.
- [6] M. Darder, P. Aranda, C. Ruiz-García, F.M. Fernandes, E. Ruiz-Hitzky, Adv. Funct. Mater. **28**, 27 (2018) 1704323.
- [7] R. Ding, S. Chen, J. Lv, W. Zhang, X. Zhao, J. Liu, X. Wang, T. Gui, B. Li, Y. Tang, W. Li, J. Alloys Compd. **806** (2019) 611.
- [8] U.R. Farooqui, A.L. Ahmad, N.A. Hamid, Renew. Sustain. Energy Rev. **82** (2018) 714.
- [9] Z. Yang, Z. Yuan, Z. Shang, S.S. Ye, Appl. Clay Sci. **197** (2020) 105781.
- [10] E. Kazemi-Khasragh, F. Bahari-Sambran, C. Platzer, R. Eslami-Farsani, Tribol. Int. **151** (2020) 106472.
- [11] R. Foroutan, R. Mohammadi, F. MousaKhanloo, S. Sahebi, B. Ramavandi, P.S. Kumar, K.H. Vardhan, Adv. Powder Technol. **9** (2020) 3993.
- [12] I.R.S. Vieira, L.F.O. Costa, G.S. Miranda, A.A. Silva, S. Nardecchia, M.S.S.B. Monteiro, Z.M.F. Freitas, M.C. Delpech, E. Ricci-Júnior, J. Drug Deliv. Sci. Technol. **60** (2020) 101873.
- [13] M.F. Brigatti, E. Galán, B.K.G. Theng, in “Handbook of clay science”, F. Bergaya, G. Lagaly (Eds.), Elsevier, Amsterdam (2013) 21.
- [14] F. Bergaya, G. Lagaly, in “Handbook of clay science”, F. Bergaya, G. Lagaly (Eds.), Elsevier, Amsterdam (2013) 1.
- [15] R.J. Young, I.A. Kinloch, L. Gong, K.S. Novoselov, Compos. Sci. Technol. **72**, 12 (2012) 1459.
- [16] M. Neelaveni, P.S. Krishnan, R. Ramya, G.S. Theres, K. Shanthi, Adv. Powder Technol. **30**, 3 (2019) 596.
- [17] Y. Yang, W. Yu, S. He, S. Yu, Y. Chen, L. Lu, Z. Shu, H. Cui, Y. Zhang, H. Jin, Appl. Clay Sci. **168** (2019) 304.
- [18] C. Zhang, J. Luan, X. Yu, W. Chen, J. Hazard. Mater. **378** (2019) 120739.
- [19] A. Olad, H.B.K. Hagh, Compos. B Eng. **162** (2019) 692.
- [20] D.G. Papageorgiou, I.A. Kinloch, J. Young, Prog. Mater. Sci. **90** (2017) 75.
- [21] D.S. Moraes, R.S. Angélica, C.E.F. Costa, G.N. Rocha Filho, J.R. Zamian, Appl. Clay Sci. **48**, 3 (2010) 475.
- [22] G. Lagaly, I. Dékány, in “Handbook of clay science”, F. Bergaya, G. Lagaly (Eds.), Elsevier, Amsterdam (2013) 245.
- [23] R.A. Schoonheydt, C.T. Johnston, in “Handbook of clay science”, F. Bergaya, G. Lagaly (Eds.), Elsevier, Amsterdam (2013) 139.
- [24] B.F. Ngouana W., A.G. Kalinichev, J. Phys. Chem. C **118**, 24 (2014) 12758.
- [25] F. Bergaya, K. Beneke, R.W. Berry, G. Lagaly, K.B. Tankersley, in “Handbook of clay science”, F. Bergaya, G. Lagaly (Eds.), Elsevier, Amsterdam (2013) 819.
- [26] IUPAC, “Compendium of chemical terminology”, Int. Union Pure Appl. Chem. (2014).
- [27] P. Komadel, J. Madejová, in “Handbook of clay science”, F. Bergaya, G. Lagaly (Eds.), Elsevier, Amsterdam (2013) 385.
- [28] A. Bakandritsos, E. Kouvelos, T. Steriotis, D. Petridis, Langmuir **21**, 6 (2005) 2349.
- [29] C. Ruiz-García, J. Pérez-Carvajal, A. Berenguer-Murcia, M. Darder, P. Aranda, D. Cazorla-Amorós, E. Ruiz-Hitzky, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 42 (2013) 18635.
- [30] M. Kryuchkova, A. Danilushkina, Y. Lvov, R. Fakhrullin, Environ. Sci. Nano **3**, 2 (2016) 442.
- [31] L. Zuo, W. Fan, Y. Zhang, L. Zhang, W. Gao, Y. Huang, T. Liu, Compos. Sci. Technol. **139** (2017) 57.
- [32] F.A. Carey, R.J. Sundberg, *Advanced organic chemistry*, New York (2007) 1199.
- [33] H. Mehl, C.F. Matos, E.G.C. Neiva, S.H. Domingues, A.J.G. Zarbin, Quim. Nova **37**, 10 (2014) 1639.
- [34] K.S. Novoselov, Rev. Mod. Phys. **50** (2011) 6986.
- [35] Nobel Prize Org., “The Nobel Prize in Physics 2010”, <https://www.nobelprize.org>, acc. 12/09/2020.
- [36] N. Sonobe, T. Kyotani, A. Tomita, Carbon **26**, 4 (1988) 573.
- [37] E.P. Randviir, D.A.C. Brownson, C.E. Banks, Biochem. Pharmacol. **17**, 9 (2014) 426.
- [38] M. Taghioskouei, Mater. Today **12**, 10 (2009) 34.
- [39] C. Li, Y. Li, X. She, J. Vongsvivut, J. Li, F. She, W. Gao, L. Kong, Compos. Sci. Technol. **118** (2015) 1.
- [40] X. Zhao, E. Jiaqiang, G. Wu, Y. Deng, D. Han, B.

- Zhang, Z. Zhang, *Energy Convers. Manag.* **184** (2019) 581.
- [41] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff, *Adv. Mater.* **22**, 35 (2010) 3906.
- [42] E. Ruiz-Hitzky, M. Darder, F.M. Fernandes, E. Zatile, F.J. Palomares, P. Aranda, *Adv. Mater.* **23**, 44 (2011) 5250.
- [43] A.V. Tyurnina, I. Tzanakis, J. Morton, J. Mi, K. Porfyraakis, B.M. Maciejewska, N. Grobert, D.G. Eskin, *Carbon* **168** (2020) 737.
- [44] W. Xu, Y. Chen, W. Zhang, B. Li, *Adv. Powder Technol.* **30**, 3 (2019) 493.
- [45] W. Wang, H. Xu, X. Ren, L. Deng, *J. Mol. Liq.* **276** (2019) 919.
- [46] A. Olad, H.B.K. Hagh, A. Mirmohseni, F.F. Azhar, *Ceram. Int.* **45**, 12 (2019) 15609.
- [47] Y. Wei, Z. Sun, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **20**, 5-6 (2015) 311.
- [48] K.R. Paton, E. Varrla, C. Backes, R.J. Smith, U. Khan, A. O'Neill, C. Boland, M. Lotya, O.M. Istrate, P. King, T. Higgins, S. Barwich, P. May, P. Puczkarski, I. Ahmed, M. Moebius, H. Pettersson, E. Long, J. Coelho, S.E. O'Brien, E.K. McGuire, B.M. Sanchez, G.S. Duesberg, N. McEvoy, T.J. Pennycook, C. Downing, A. Crossley, V. Nicolosi, J.N. Coleman, *Nat. Mater.* **13**, 6 (2014) 624.
- [49] X. Chen, J.F. Dobson, C.L. Raston, *Chem. Commun.* **48**, 31 (2012) 3703.
- [50] D. Rangappa, K. Sone, M. Wang, U.K. Gautam, D. Golberg, H. Itoh, M. Ichihara, I. Honma, *Chemistry* **16**, 22 (2010) 6488.
- [51] N.W. Pu, C.A. Wang, Y. Sung, Y.M. Liu, M. Der Ger, *Mater. Lett.* **63**, 23 (2009) 1987.
- [52] J. Shen, Y. He, J. Wu, C. Gao, K. Keyshar, X. Zhang, Y. Yang, M. Ye, R. Vajtai, J. Lou, P.M. Ajayan, *Nano Lett.* **15**, 8 (2015) 5449.
- [53] A.B. Bourlinos, V. Georgakilas, R. Zboril, T.A. Steriotti, A.K. Stubos, *Small* **5**, 16 (2009) 1841.
- [54] Z. Sun, X. Huang, F. Liu, X. Yang, C. Rösler, R.A. Fischer, M. Muhler, W. Schuhmann, *Chem. Commun.* **50**, 72 (2014) 10382.
- [55] U. Halim, C.R. Zheng, Y. Chen, Z. Lin, S. Jiang, R. Cheng, Y. Huang, X. Duan, *Nat. Commun.* **4** (2013) 1.
- [56] A.J. Oyer, J.M.Y. Carrillo, C.C. Hire, H.C. Schniepp, A.D. Asandei, A.V. Dobrynin, D.H. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 11 (2012) 5018.
- [57] S. Ravula, S.N. Baker, G. Kamath, G.A. Baker, *Nanoscale* **7**, 10 (2015) 4338.
- [58] W. Xiao, Z. Sun, S. Chen, H. Zhang, Y. Zhao, C. Huang, Z. Liu, *RSC Adv.* **2**, 21 (2012) 8189.
- [59] N.G. Shang, P. Papakonstantinou, S. Sharma, G. Lubarsky, M. Li, D.W. McNeill, A.J. Quinn, W. Zhou, R. Blackley, *Chem. Commun.* **48**, 13 (2012) 1877.
- [60] J. Texter, D. Ager, V.A. Vasantha, R. Crombez, D. England, X. Ma, R. Maniglia, N. Tambe, *Chem. Lett.* **41**, 10 (2012) 1377.
- [61] R. Bari, G. Tamas, F. Irin, A.J.A. Aquino, M.J. Green, E.L. Quitevis, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **463** (2014) 63.
- [62] N. Behabtu, J.R. Lomeda, M.J. Green, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii, D.V. Kosynkin, D. Tsentelovich, A.N.G. Parra-Vasquez, J. Schmidt, E. Kesselman, Y. Cohen, Y. Talmon, J.M. Tour, M. Pasquali, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 6 (2010) 406.
- [63] W. Lu, S. Liu, X. Qin, L. Wang, J. Tian, Y. Luo, A.M. Asiri, A.O. Al-Youbi, X. Sun, *J. Mater. Chem.* **22**, 18 (2012) 8775.
- [64] A.A. Green, M.C. Hersam, *Nano Lett.* **9**, 12 (2009) 4031.
- [65] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Z. Sun, S. De, I.T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y.K. Gun'ko, J.J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamuthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A.C. Ferrari, J.N. Coleman, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 9 (2008) 563.
- [66] M. Lotya, Y. Hernandez, P.J. King, R.J. Smith, V. Nicolosi, L.S. Karlsson, F.M. Blighe, S. De, W. Zhiming, M. It, S.D. George, J.N. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 10 (2009) 3611.
- [67] Z. Sun, J. Masa, Z. Liu, W. Schuhmann, M. Muhler, *Chem. Eur. J.* **18**, 22 (2012) 6972.
- [68] L. Guardia, M.J. Fernández-Merino, J.I. Paredes, P. Solís-Fernández, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, *Carbon* **49**, 5 (2011) 1653.
- [69] V.M. Samoilov, E.A. Danilov, A.V. Nikolaeva, G.A. Yerpuleva, N.N. Trofimova, S.S. Abramchuk, K.V. Ponkratov, *Carbon* **84**, 1 (2015) 38.
- [70] E.E. Tkalya, M. Ghislandi, G. de With, C.E. Koning, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **17**, 4 (2012) 225.
- [71] R. Kabe, X. Feng, C. Adachi, K. Müllen, *Chem. Asian J.* **9**, 11 (2014) 3125.
- [72] M. Lotya, P.J. King, U. Khan, S. De, J.N. Coleman, *ACS Nano* **4**, 6 (2010) 3155.
- [73] S. Das, F. Irin, H.S. Tanvir Ahmed, A.B. Cortinas, A.S. Wajid, D. Parviz, A.F. Jankowski, M. Kato, M.J. Green, *Polymer* **53**, 12 (2012) 2485.
- [74] J. Malig, A.W.I. Stephenson, P. Wagner, G.G. Wallace, D.L. Officer, D.M. Guldi, *Chem. Commun.* **48**, 70 (2012) 8745.
- [75] A. Roth, M.E. Ragoussi, L. Wibmer, G. Katsukis, G. De La Torre, T. Torres, D.M. Guldi, *Chem. Sci.* **5**, 9 (2014) 3432.
- [76] X. An, T. Simmons, R. Shah, C. Wolfe, K.M. Lewis, M. Washington, S.K. Nayak, S. Talapatra, S. Kar, *Nano Lett.* **10**, 11 (2010) 4295.
- [77] M. Zhang, R.R. Parajuli, D. Mastrogiovanni, B. Dai, P. Lo, W. Cheung, R. Brukh, P.L. Chiu, T. Zhou, Z. Liu, E. Garfunkei, H. He, *Small* **6**, 10 (2010) 1100.
- [78] A.S. Wajid, S. Das, F. Irin, H.S.T. Ahmed, J.L. Shelburne, D. Parviz, R.J. Fullerton, A.F. Jankowski, R.C. Hedden, *Carbon* **50**, 2 (2012) 526.
- [79] Z. Sun, S. Pöller, X. Huang, D. Guschin, C. Taetz, P. Ebbinghaus, J. Masa, A. Erbe, A. Kilzer, W. Schuhmann, *Carbon* **64** (2013) 288.
- [80] Y.T. Liang, M.C. Hersam, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 50 (2010) 17661.
- [81] K.V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G.L. Kellogg, L. Ley, J.L. McChesney, T. Ohta, S.A. Reshanov,

- J. Rohrl, E. Rotenberg, A.K. Schmid, D. Waldmann, H.B. Weber, T. Seyller, *Nat. Mater.* **8**, 3 (2009) 203.
- [82] C. Berger, X. Wu, N. Brown, C. Naud, X. Li, Z. Song, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. Primeiro, W.A. de Heer, *Science* **312**, 5932 (2006) 1191.
- [83] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff, *Science* **324**, 5932 (2009) 1312.
- [84] P.W. Sutter, J.I. Flege, E.A. Sutter, *Nat. Mater.* **7**, 5 (2008) 406.
- [85] Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y.P. Chen, S.S. Pei, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 11 (2008) 1.
- [86] K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K.S. Kim, J.H. Ahn, P. Kim, J.Y. Choi, B.H. Hong, *Nature* **457** (2009) 706.
- [87] J. Coraux, A.T. N'Diaye, C. Busse, T. Michely, *Nano Lett.* **8**, 2 (2008) 565.
- [88] F. Göltl, E.A. Murray, B.W.J. Chen, R.M. Jacobberger, M.S. Arnold, M. Mavrikakis, *Appl. Surf. Sci.* **527** (2020) 146784.
- [89] T. Le Ba, O. Mahian, S. Wongwises, I.M. Szilágyi, J. Therm. Anal. Calorim. **142**, 3 (2020) 1145.
- [90] P. Ciochoń, M. Marzec, N. Olszowska, J. Kołodziej, *Appl. Surf. Sci.* **528** (2020) 146917.
- [91] J. Hass, R. Feng, T. Li, X. Li, Z. Zong, W.A. De Heer, P.N. First, E.H. Conrad, C.A. Jeffrey, C. Berger, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 14 (2006) 143106.
- [92] T. Ohta, F. El Gabaly, A. Bostwick, J.L. McChesney, K.V. Emtsev, A.K. Schmid, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, *New J. Phys.* **10** (2008) 1.
- [93] H. Hibino, H. Kageshima, F. Maeda, M. Nagase, Y. Kobayashi, H. Yamaguchi, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* **77**, 7 (2008) 1.
- [94] Z. Liu, Q. Xu, C. Zhang, Q. Sun, C. Wang, M. Dong, Z. Wang, H. Ohmori, M. Kosinova, T. Goto, R. Tu, *Appl. Surf. Sci.* **514** (2020) 145938.
- [95] S. Yang, P. Wu, L. Chen, L. Li, Z. Huang, S. Liu, L. Li, *Appl. Clay Sci.* **132-133** (2016) 731.
- [96] J. Gong, J. Liu, X. Wen, Z. Jiang, X. Chen, E. Mijowska, T. Tang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 11 (2014) 4173.
- [97] J. Gogoi, A.D. Choudhury, D. Chowdhury, *Mater. Chem. Phys.* **232** (2019) 438.
- [98] X. Lu, T. Lu, H. Zhang, Z. Shang, J. Chen, Y. Wang, D. Li, Y. Zhou, Z. Qi, *Environ. Sci. Process. Impacts* **21**, 3 (2019) 506.
- [99] W.S. Hummers, R.E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 6 (1958) 1339.
- [100] P. Banerjee, A. Mukhopadhyay, P. Das, *Desalination* **451** (2019) 231.
- [101] C. Puri, G. Sumana, *Appl. Clay Sci.* **166** (2018) 102.
- [102] D.P. Narayanan, A. Gopalakrishnan, Z. Yaakob, S. Sugunan, B.N. Narayanan, *Arab. J. Chem.* **13** (2020) 318.
- [103] M. Yadav, S. Ahmad, *Int. J. Biol. Macromol.* **79** (2015) 923.
- [104] D.S. Chauhan, M.A. Quraishi, K.R. Ansari, T.A. Saleh, *Prog. Org. Coatings* **147** (2020) 105741.
- [105] R. Ikram, B. Mohamed, W. Ahmad, *Integr. Med. Res.* **9**, 5 (2020) 11587.
- [106] M. Gubernat, A. Fraczek-Szczypta, J. Tomala, S. Blazewicz, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **130** (2018) 90.
- [107] S. Liu, Y. Liu, L. Jiang, G. Zeng, Y. Li, Z. Zeng, X. Wang, Q. Ning, *J. Environ. Manage.* **236** (2019) 25.
- [108] T. Kyotani, T. Sonobe, N. Tomita, *Nature* **331-333** (1988) 450.
- [109] P. Anadão, E.A. Hildebrando, I.L.R. Pajolli, K.R.O. Pereira, H. Wiebeck, F.R.V. Díaz, *Appl. Clay Sci.* **53**, 2 (2011) 288.
- [110] M. Darder, E. Ruiz-Hitzky, *J. Mater. Chem.* **15**, 35-36 (2005) 3913.
- [111] X. Liang, Y. Lu, Z. Li, C. Yang, C. Niu, X. Su, *Micropor. Mesopor. Mater.* **241** (2017) 107.
- [112] D. Nguyen-Thanh, T.J. Bandoz, *Micropor. Mesopor. Mater.* **92**, 1-3 (2006) 47.
- [113] D.S. Tong, C.W. Wu, M.O. Adebajo, G.C. Jin, W.H. Yu, S.F. Ji, C.H. Zhou, *Appl. Clay Sci.* **161** (2018) 256.
- [114] J. Wang, Y. Xu, B. Ding, Z. Chang, X. Zhang, Y. Yamauchi, K.C.W. Wu, *Angew. Chemie Int. Ed.* **57**, 11 (2018) 2894.
- [115] J. Wei, C. Tu, G. Yuan, D. Bi, L. Xiao, B.K.G. Theng, H. Wang, Y.S. Ok, *J. Hazard. Mater.* **368** (2019) 541.
- [116] Q. Chen, R. Zhu, W. Deng, Y. Xu, J. Zhu, Q. Tao, H. He, *Appl. Clay Sci.* **100** (2014) 112.
- [117] A. Bakandritsos, T. Steriotis, D. Petridis, *Chem. Mater.* **16**, 8 (2004) 1551.
- [118] B. Mico-Vicent, M. Lopez, A. Bello, N. Martinez, M.V. Francisco, *J. Sol. Energy Eng. Trans. ASME* **139**, 3 (2017) 310051.
- [119] N. Sonobe, T. Kyotani, A. Tomita, *Carbon* **28**, 4 (1990) 483.
- [120] Q. Chen, H. Liu, R. Zhu, X. Wang, S. Wang, J. Zhu, H. He, *Micropor. Mesopor. Mater.* **225** (2016) 137.
- [121] S. Yang, Z. Huang, P. Wu, Y. Li, X. Dong, C. Li, N. Zhu, X. Duan, D.D. Dionysiou, *Appl. Catal. B Environ.* **260** (2020) 118129.
- [122] K. Sun, Y. Shi, H. Chen, X. Wang, Z. Li, *J. Hazard. Mater.* **323** (2017) 567.
- [123] D.K. Singh, R.N. Jenjeti, S. Sampath, M. Eswaramoorthy, *J. Mater. Chem. A* **5**, 13 (2017) 6025.
- [124] X. Fan, C. Yu, J. Yang, Z. Ling, C. Hu, M. Zhang, J. Qiu, *Adv. Energy Mater.* **5**, 7 (2015) 1401761.
- [125] Y.X. An, W.J. Qu, P.Z. Yu, J.G. Lü, *Pet. Sci.* **15**, 2 (2018) 366.
- [126] C. Nethravathi, B. Viswanath, C. Shivakumara, N. Mahadevaiah, M. Rajamathi, *Carbon* **46**, 13 (2008) 1773.
- [127] Tao E., D. Ma, S. Yang, X. Hao, *J. Alloys Compd.* **832** (2020) 154833.
- [128] P. Yu, H.Q. Wang, R.Y. Bao, Z. Liu, W. Yang, B.H. Xie, M.B. Yang, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5**, 2 (2017) 1557.
- [129] P. Arabkhani, A. Asfaram, M. Ateia, *J. Water Process Eng.* **38** (2020) 101651.
- [130] J. Wei, M.F. Aly Aboud, I. Shakir, Z. Tong, Y. Xu, *ACS Appl. Nano Mater.* **3**, 1 (2020) 806.
- [131] W. Chen, X. Zhang, M. Mamadiev, C. Zhao, Z. Wang,

- H. Xu, *Adv. Powder Technol.* **28**, 2 (2017) 521.
- [132] C. Yu, J.C. Shao, W.J. Sun, X.N. Yu, *Arab. J. Chem.* **13**, 1 (2020) 3474.
- [133] K. Peng, H. Wang, H. Gao, P. Wan, M. Ma, X. Li, *Chem. Eng. J.* **393** (2020) 124704.
- [134] Z. Zhang, H. Luo, X. Jiang, Z. Jiang, C. Yang, *RSC Adv.* **5**, 59 (2015) 47408.
- [135] S. Stanly, E.J. Jelmy, C.P.R. Nair, H. John, *J. Environ. Chem. Eng.* **7**, 5 (2019) 103344.
- [136] A. Olad, H. Bakht, K. Hagh, A. Mirmohseni, F. Farshi, *Ceram. Int.* **45**, 12 (2019) 15609.
- [137] W. Cheng, C. Ding, X. Nie, T. Duan, R. Ding, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5**, 6 (2017) 5503.
- [138] L. Liu, Y. Zhang, Y. He, Y. Xie, L. Huang, S. Tan, X. Cai, *RSC Adv.* **5**, 6 (2015) 3965.
- [139] J. Ma, Y. He, H. Shi, Y. Fan, H. Yu, Y. Li, *J. Mater. Sci.* **54**, 3 (2019) 2241.
- [140] H.H. Shaarawy, H.S. Hussein, E.A. Kader, N.H. Hussien, S.I. Hawash, *Bull. Natl. Res. Cent.* **44**, 1 (2020) 44.
- [141] H. Liu, S. Xie, J. Liao, T. Yan, Y. Liu, X. Tang, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **317**, 3 (2018) 1349.
- [142] Y. Tao, C. Huang, C. Lai, C. Huang, Q. Yong, *Carbohydr. Polym.* **245** (2020) 116508.
- [143] M.G. Sari, M. Shamshiri, B. Ramezanzadeh, *Corros. Sci.* **129** (2017) 38.
- [144] F. Wang, M. Wang, Z. Shao, *Cellulose* **25**, 12 (2018) 7143.
- [145] B. Fang, L. Peng, Z. Xu, C. Gao, *ACS Nano* **9**, 5 (2015) 5214.
- [146] E. Alongi, J. Frache, A. Gioffredi, *FIRE Mater.* **35** (2011) 383.
- [147] S. Behrouz, M.N.S. Rad, *J. Chem. Res.* **39**, 12 (2015) 683.
- [148] F. Xiao, H. Ren, H. Zhou, H. Wang, N. Wang, D. Pan, *ACS Appl. Nano Mater.* **2**, 9 (2019) 5420.
- [149] C. Zhang, W.W. Tjiu, W. Fan, Z. Yang, S. Huang, T. Liu, *J. Mater. Chem.* **21**, 44 (2011) 18011.
- [150] G. Sahoo, N. Sarkar, S.K. Swain, *Appl. Clay Sci.* **162** (2018) 69.
- [151] S. Reddy, X. Xu, T. Guo, R. Zhu, L. He, S. Ramakrishana, *Curr. Opin. Biomed. Eng.* **6** (2018) 120.
- [152] M. Li, P. Xiong, F. Yan, S. Li, C. Ren, Z. Yin, A. Li, H. Li, X. Ji, Y. Zheng, *Bioact. Mater.* **3**, 1 (2018) 1.
- [153] R. Eivazzadeh-Keihan, A. Maleki, M. de La Guardia, M.S. Bani, K.K. Chenab, P. Pashazadeh-Panahi, B. Baradaran, A. Mokhtarzadeh, M.R. Hamblin, *J. Adv. Res.* **18** (2019) 185.
- [154] N. Askari, M.B. Askari, A. Shafieipour, *J. Mol. Struct.* **1186** (2019) 393.
- [155] H. Luo, R. Cha, J. Li, W. Hao, Y. Zhang, F. Zhou, *Carbohydr. Polym.* **224** (2019) 115144.
- [156] C. Nie, L. Ma, S. Li, X. Fan, Y. Yang, C. Cheng, W. Zhao, C. Zhao, *Nano Today* **26** (2019) 57.
- [157] Y. Yan, C. Li, H. Wu, J. Du, J. Feng, J. Zhang, L. Huang, S. Tan, Q. Shi, *ACS Appl. Bio Mater.* **2**, 5 (2019) 1842.
- [158] G. Li, K. Quan, Y. Liang, T. Li, Q. Yuan, L. Tao, Q. Xie, X. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 51 (2016) 1.
- [159] N. Sarkar, G. Sahoo, S.K. Swain, *Nano-Struct. Nano-Objects* **23** (2020) 100507.
- [160] H. Wu, Y. Yan, J. Feng, J. Zhang, S. Deng, X. Cai, L. Huang, X. Xie, Q. Shi, S. Tan, *Biomed. Mater.* **15**, 5 (2020) 55002.
- (*Rec.* 30/07/2020, *Rev.* 03/11/2020, 22/12/2020, *Ac.* 28/12/2020)