

Trabalho de Conclusão de Curso
Curso de Graduação em Física

Síntese de Óxido de Grafeno a partir da pirólise do Ácido Cítrico: Estudo da morfologia da partícula.

Marcelo José de Medeiros

Orientador: Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Rio Claro – SP
2022

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

Marcelo José de Medeiros

Síntese de Óxido de Grafeno a partir da pirólise do Ácido Cítrico: Estudo da morfologia da partícula.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel ou Licenciado em Física. **Orientador:** Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente.

Rio Claro – SP
2022

M488s

Medeiros, Marcelo Jose de

Síntese de Óxido de Grafeno a partir da pirólise do Ácido Cítrico:
Estudo da morfologia da partícula. / Marcelo Jose de Medeiros. -- Rio
Claro, 2022

23 p. : il., tabs., fotos

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Física) -
Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e
Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Fábio Simões de Vicente

1. Óxido de Grafeno. 2. fragmentação ultrassônica. 3. microscopia
óptica.. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de
Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

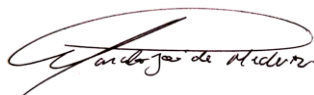
Marcelo José de Medeiros

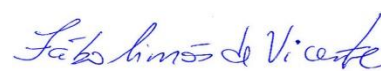
Síntese de Óxido de Grafeno a partir da pirólise do Ácido Cítrico: Estudo da morfologia da partícula.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel ou Licenciado em Física. **Orientador:** Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente.

Comissão Examinadora
Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente (orientador)
Prof. Dr. Makoto Yoshida
Dr. Adriano José Galvani Otuka

Rio Claro, 22 de Novembro de 2022.


Assinatura do aluno


assinatura do orientador

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a um amigo fiel que nunca me abandonou nos momentos de choro e tensão, Jesus, meu leal companheiro o qual esteve sempre comigo. Agradeço a todos os membros da minha família, especialmente meus pais e irmãos os quais viram de perto o quão árdua tem sido essa batalha para a realização desse sonho.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente que esteve sempre muito acessível e presente durante todo o trabalho. Deixo também meus agradecimentos, a todos os técnicos e funcionários do Departamento de Física/IGCE/Unesp e amigos que sempre estiveram dispostos a me ajudar quando necessário.

A todos aqueles que estiveram dispostos a me ouvir e me ajudar nos momentos difíceis: muito obrigado!

E por fim meus agradecimentos a Universidade Estadual Paulista “*Júlio de Mesquita Filho*” e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq/PIBIC, os quais investiram em minha carreira confiando a mim esse projeto e a oportunidade de promover conhecimento científico para a sociedade.

Sumário

Conteúdo

RESUMO	7
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 PONTOS QUÂNTICOS (QUANTUM DOTS)	1
1.2 ABSORÇÃO E EMISSÃO DE LUZ	2
1.3 OBTENÇÃO DO GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO	4
2 MATERIAIS E METODOLOGIA	7
2.1 FUNCIONAMENTO DO PROGRAMA IMAGEJ	8
3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS	11
3.1 PEQUENAS PARTÍCULAS DETECTADAS NA AMOSTRA	19
4 CONCLUSÕES	22
5 Referências	23

RESUMO

Durante os últimos anos tem se estabelecido uma busca por materiais que possam ser utilizados na nanotecnologia. Paralelamente surge na comunidade científica um grande interesse no grafeno por suas interessantes propriedades físico-químicas e por ser um material com potenciais aplicações em várias áreas. Basicamente o grafeno é composto por uma monocamada de átomos carbono com características excepcionais como alta condutividade elétrica, resistência mecânica, dentre outras. Partículas denominadas Pontos Quânticos de Carbono (*Carbon Quantum Dots*) e Pontos Quânticos de Grafeno (*Graphene Quantum Dots*) e seus derivados como partículas de óxido de grafeno, apresentam propriedades de emissão de luz como, por exemplo, fluorescência, tendo diversas aplicações atraindo olhares da comunidade científica. A obtenção de óxidos de grafeno é possível pela pirólise do ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), que é uma molécula orgânica de baixo custo. Neste trabalho, amostras de óxido de grafeno foram obtidas a partir da pirólise do ácido cítrico em atmosfera inerte de gás nitrogênio a temperaturas de 750 °C por 3, 4, 6 e 8 horas. As amostras obtidas na forma de grânulos foram dispersas em água deionizada (2mg/ml) e submetidas à fragmentação por ultrassom de alta potência (200W) para estudo do tamanho e morfologia de partícula em função do tempo de ultrassom. O estudo do tamanho e morfologia de partícula foi realizado via microscopia ótica, e as análises do tamanho de partícula em função do tempo de ultrassom foi realizado via análise de imagens com o programa *ImageJ*. Amostras preparadas a 750 °C/3 h apresentaram tamanho médio de partícula de 650 µm, e após 1 hora de ultrassom de alta potência apresentaram tamanho médio de 160 µm. As demais amostras preparadas a 750 °C por 4, 6, e 8 h, apresentaram tamanho médio de partícula em torno de 500 µm, e após 1 hora de ultrassom de alta potência apresentaram tamanho médio de 340 µm. Partículas menores que 100 µm foram observadas nas amostras 750 °C/4 h, 6 h, e 8 h e não apresentaram diminuição de tamanho mesmo após 3 horas de ultrassom. A amostra 750 °C/3 h apresentou partículas de 75 µm que diminuíram para 60 µm após 3 horas de fragmentação por ultrassom.

Palavras chave: *óxido de grafeno, fragmentação ultrassônica, morfologia de partícula, tamanho de partícula, microscopia ótica.*

ABSTRACT

During the last few years, a search for materials that can be used in nanotechnology has been established. At the same time, in the scientific community there is a huge interest in graphene due to its interesting physicochemical properties and because it is a material with potential applications in several areas. Basically, graphene is composed of a monolayer of carbon atoms with exceptional characteristics such as high electrical conductivity, mechanical resistance, among others. Particles called Carbon Quantum Dots (CQD) and Graphene Quantum Dots (GQD) and their derivatives such as graphene oxide particles, present light emission properties such as, for example, fluorescence, having several applications attracting looks from the scientific community. Obtaining graphene oxides is possible by pyrolysis of citric acid ($C_6H_8O_7$), which is a low-cost organic molecule. In this work, samples of graphene oxide were obtained from the pyrolysis of citric acid in an inert atmosphere of nitrogen gas at temperatures of 750 °C for 3, 4, 6 and 8 hours. The samples obtained in the form of granules were dispersed in deionized water (2mg/ml) and subjected to fragmentation by high power ultrasound (200W) to study particle size and morphology as a function of ultrasound time. The study of particle size and morphology was performed via optical microscopy, and the analysis of particle size as a function of ultrasound time was performed via image analysis with the *ImageJ* software. Samples prepared at 750 °C/3 h showed an average particle size of 650 μm , and after 1 hour of high power ultrasound fragmentation they showed an average particle size of 160 μm . The other samples prepared at 750 °C for 4, 6, and 8 h, showed an average particle size of around 500 μm , and after 1 hour of ultrasound fragmentation, they showed an average particle size of 340 μm . Particles smaller than 100 μm were observed in the samples 750 °C/4 h, 6 h, and 8 h and did not show a decrease in size even after 3 hours of ultrasound. The 750 °C/3 h sample showed 75 μm particles that decreased to 60 μm after 3 hours of ultrasound fragmentation.

Keywords: graphene oxide, ultrasonic fragmentation, particle morphology, particle size, optical microscopy.

1 INTRODUÇÃO

Os Pontos Quânticos de Carbono (PQC) ou *Carbon Quantum Dots* (CQD) são partículas detectadas no Óxido de Grafeno (OG) que tem sido vastamente explorada pela comunidade científica no último século devido sua vasta gama de aplicações, sobretudo como ponto específico suas características ópticas como, por exemplo: sua alta fluorescência no espectro visível (400~700 nm) com potencialidade de aplicação em telas e mostradores fluorescentes. Além disso, uma de suas aplicações é em filtragem de líquidos onde o tamanho da partícula possui destaque na capacidade de filtragem [1].

Resultados recentes mostram que o controle do processo de síntese dos complexos de grafeno a partir da queima do ácido cítrico em diferentes temperaturas e ou atmosferas produz diferentes complexos luminescentes permitindo otimizar e/ou potencializar as propriedades fluorescentes do material. Sabe-se que a de luminescência está intimamente ligada a capacidade de absorção e emissão de um material, os pontos quânticos de óxido de grafeno possuem uma característica especial onde suas dimensões podem alterar o gap de energia. O resultado físico que se obtém afirma que a medida que a partícula diminui seu tamanho, a energia necessária para que o elétron seja excitado, aumenta.

1.1 PONTOS QUÂNTICOS (QUANTUM DOTS)

O termo *Quantum Dots*(pontos quânticos) diz respeito a uma estrutura específica de semicondutores onde se confina o elétron em três dimensões em um poço com paredes de potencial infinitas, e em alguns materiais esse evento ocorre de forma espontânea. Uma das características dos pontos quânticos é que o tamanho da partícula é de suma importância para se confinar elétrons e observar efeitos de absorção e emissão de luz. No caso de um ponto quântico, a energia da partícula confinada é conhecida ao resolver a função de onda de um elétron em um poço de potencial infinito retangular, obtendo-se como resultado que a energia é quantizada e expressa como:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

, onde L é a largura do poço de potencial de confinamento do elétron e n sendo o nível de menor energia do elétron (estado fundamental).

Na Figura 1 observa-se o comportamento dos pontos quânticos indicando que o *gap* de energia, ou seja, ΔE aumenta à medida que a partícula tem seu diâmetro reduzido.

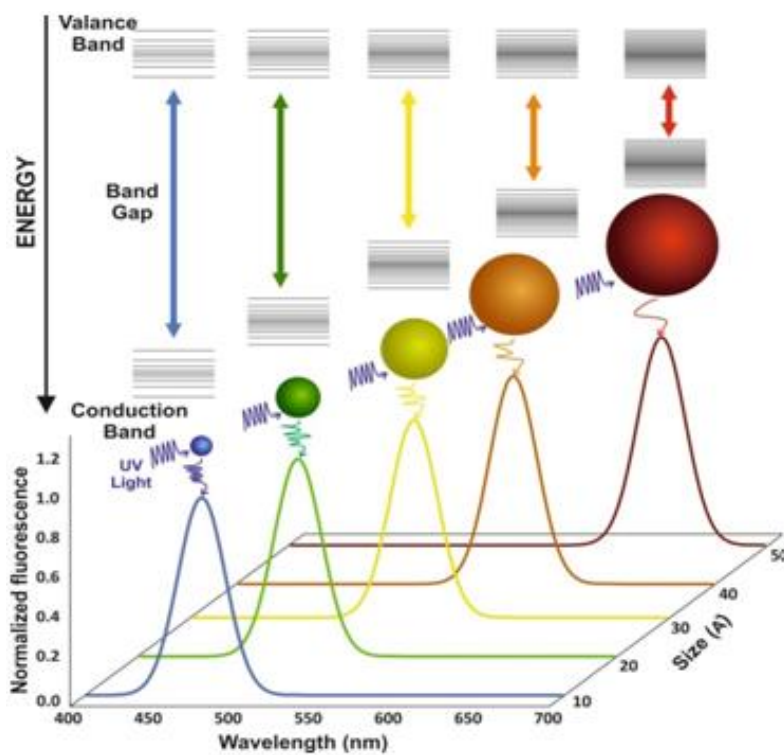


Figura 1 – Gráfico ilustrativo da energia de emissão, do *gap* e do tamanho de partícula para pontos quânticos de diferentes tamanhos.

1.2 ABSORÇÃO E EMISSÃO DE LUZ

O modelo de absorção e emissão já é conhecido na comunidade científica desde que os princípios da mecânica quântica foram estabelecidos nos estudos da atomística, sobretudo o postulado de Einstein que relata que a luz (fótons) transporta energia como pacotes na forma $E = hf$, ou seja, se um corpo recebe radiação luminosa este irá receber

energia. Seguindo este raciocínio basicamente o mecanismo que ocorre nos processos de absorção e emissão de luz diz que átomos emitem luz por emissão espontânea quando elétrons transicionam para níveis de maior energia (estados excitados), ou seja, aqueles que recebem energia de uma onda eletromagnética absorvem esta energia sofrendo uma transição eletrônica para um estado excitado (absorção), e em seguida decaem para um nível de energia mais baixa, emitindo luz (emissão). O decaimento de um elétron de um estado excitado para o estado fundamental com emissão de um fóton é representado na Figura 2.

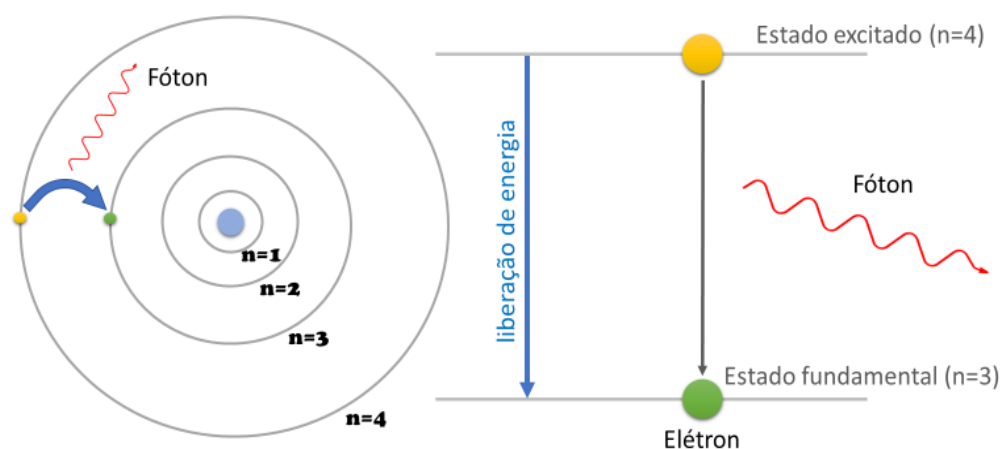


Figura 2 – Diagrama ilustrativo sobre a emissão eletrônica.

Na Figura 3, tem-se resultados obtidos de amostras de pontos quânticos de carbono preparadas em laboratório, onde observa-se por exemplo a emissão de luz (fig. 3-b) e também o espalhamento Rayleigh devido a estas partículas em suspensão a partir de um laser verde (fig. 3-b). O fenômeno de emissão de luz (luminescência) ocorre quando elétrons confinados em pontos quânticos ao serem excitados, saltam de nível, e ao retornar para os níveis de menor energia emitem energia em forma de luz.

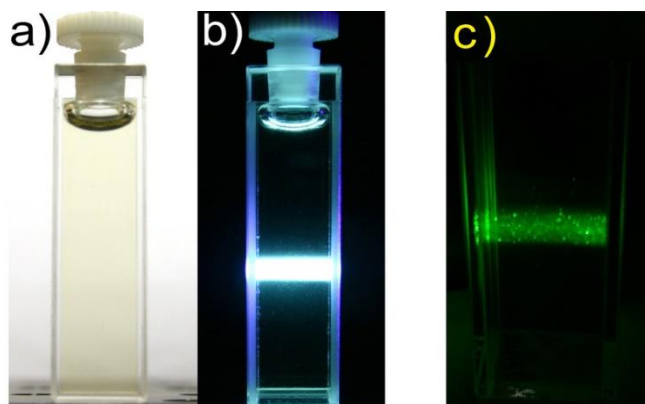


Figura 3– (a) Fotografia mostrando uma solução contendo óxido de grafeno em luz ambiente, e (b) Intensa luminescência quando excitado com um feixe laser violeta (405 nm). (c) Região iluminada com um feixe laser 532 nm, revelando nanopartículas por espalhamento Rayleigh [2].

1.3 OBTENÇÃO DO GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO

Para obter o óxido de grafeno e o grafeno utilizam-se métodos que podem ser classificados em dois grupos principais, químico e físico. Os métodos químicos abrangem as sínteses eletroquímicas, combustão, oxidação ácida, hidrotérmico, pirólise térmica, destruição de fulerenos e nanotubos de carbono, etc. O método a ser utilizado nesse trabalho será a pirólise térmica, o processo em que o material é degradado em um ambiente com temperatura elevada na ausência de oxigênio. Neste caso a amostra é impossibilitada de ser carbonizada uma vez que não há oxigênio (O_2) para a combustão total.

A utilização da pirólise controlada tem como benefício uma degradação lenta controlada em comparação com uma carbonização em atmosfera de ar que pode ocasionar queima e degradação descontrolada do material. Também é utilizado o método onde a amostra a ser pirolisada está sujeita à atmosfera inerte de nitrogênio (N_2) que apesar de estar presente no processo, não provoca, por exemplo, reação de combustão da amostra mesmo em altas temperaturas. Seguindo essa metodologia é possível preparar o óxido de grafeno a partir da pirólise do ácido cítrico a um rendimento de aproximadamente 2 % à 5 % em massa.

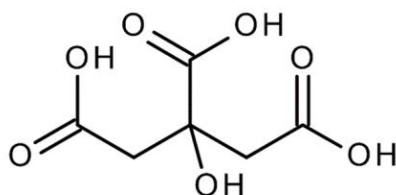


Figura 4 – Molécula de Ácido Cítrico [3].

No processo de pirólise do ácido cítrico (fig. 4) pode ser obtido como produto final o óxido de grafeno, como já extensivamente reportado na literatura científica. As Figuras 5 e 6 indicam que as estruturas formadas a partir do ácido cítrico são de suma importância para o estudo dos processos e reações envolvidas na degradação do ácido cítrico e formação dos óxidos de grafeno (OG).

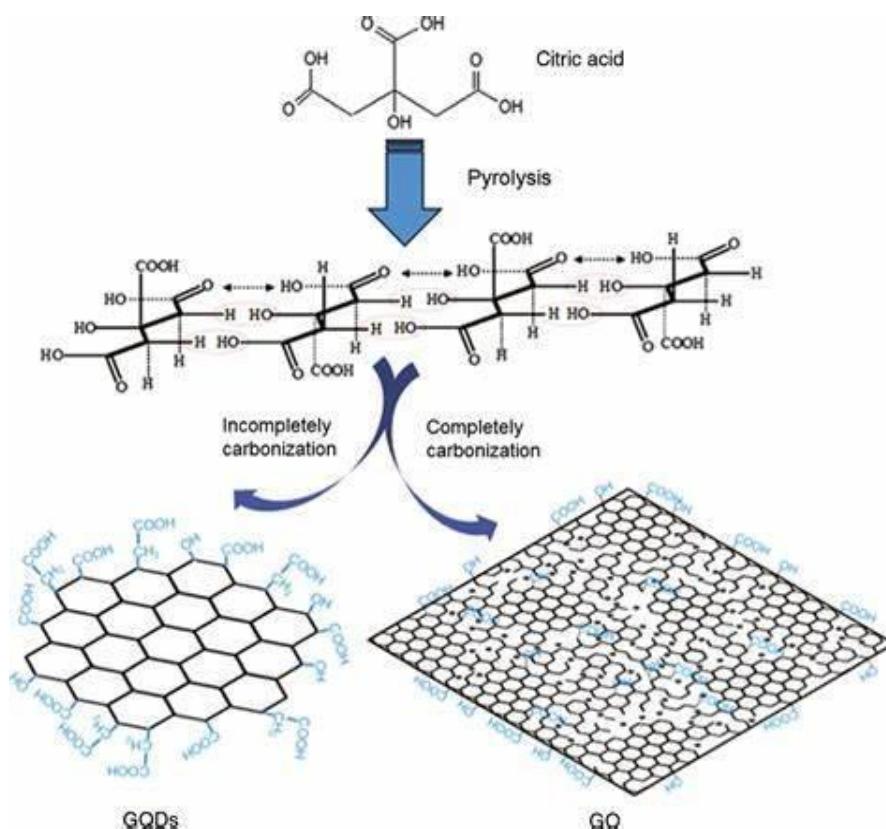


Figura 5 – Possibilidades de formação de óxido de grafeno (OG) de acordo com o tempo de carbonização [3].

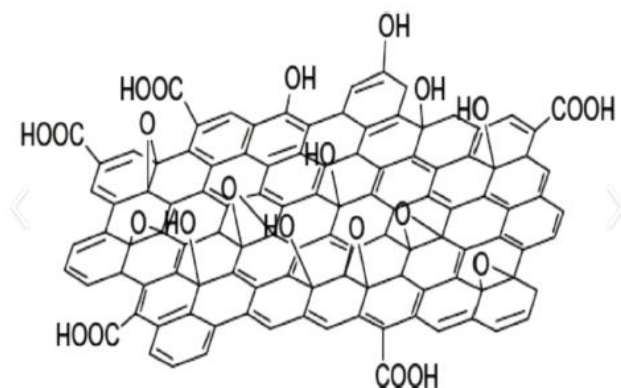


Figura 6– Estrutura molecular do óxido de grafeno.

A figura 7 apresenta uma fotografia de uma amostra em um cadinho de alumina, a qual foi preparada por pirólise do ácido cítrico a 750 °C/4 h em atmosfera de nitrogênio gasoso, apresentando um aspecto de cor cinza escuro brilhante.



Figura 7– Amostra de Ácido Cítrico após pirólise [4].

Levando em conta resultados da literatura e também obtidos por nosso grupo de pesquisa em laboratório, a discussão a seguir será pautada afirmando que se trata do óxido de grafeno obtido por pirólise do ácido cítrico. Tal resultado pode ser afirmado baseado em resultados de espectroscopia Raman, como mostra a figura 8.

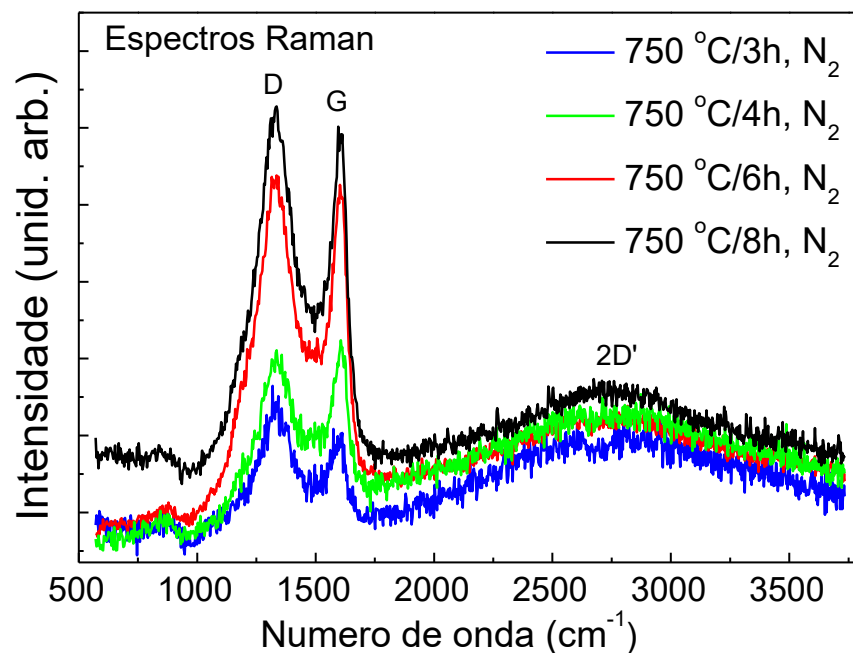


Figura 8 – Espectros Raman das amostras de óxido de grafeno obtidas em atmosfera de nitrogênio.

Na análise Raman apresentamos os espectros obtidos para as amostras obtidas a 750 °C em atmosfera de nitrogênio. Na Figura 8, a banda D indica defeitos na estrutura em comparação com o grafeno, [5]. A banda G, mais estreita, diz quanto à vibração no plano das camadas de carbono sp^2 enquanto a banda 2D se origina de um processo vibracional lateral de dois fônons aprimorado por ressonância dupla [6,7].

2 MATERIAIS E METODOLOGIA

Materiais

Ácido Cítrico 99 %

Balança de precisão

Água Deionizada

Becker

Plaqueta de vidro

Forno tubular

Microscópio ótico 250x

Ultrassom desruptor de células (Unique 500W)

Após as amostras passarem pela pirólise, tem-se como objetivo estudar a morfologia dessas partículas sobre diferentes tempos de fragmentação utilizando um ultrassom de alta potência. Para isso será necessário um disruptor de células (ultrassom) de alta potência a fim de compreender como é a evolução do tamanho dessas partículas em função da ruptura, que foi analisada via microscopia óptica onde as imagens obtidas foram analisadas pelo programa ImageJ. Através deste equipamento e o software citado pode-se determinar detalhes da forma e tamanho de partículas por fotos tiradas pelo microscópio. A evolução do tamanho de partícula por fragmentação com ultrassom e obtenção de partículas menores será estudada por microscopia em função do tempo e potência de aplicação do ultrassom em suspensões de partículas de óxido de grafeno em solução.

As amostras após serem obtidas por pirolise, foram dispersas em água deionizada em concentração de $2,0 \text{ mg/ml}$ em um béquer e colocadas no disruptor de células de alta potência sobre a potência fixa de 50 %, neste caso 250 J/s . Após ligar a máquina, a amostra estará sujeita ao efeito de cavitação que se baseia em princípios de ondas de choque que se propagam no líquido produzindo zonas de alta e baixa pressão (bolhas). Quando o disruptor operando em frequência ultrassônica em contato com a solução produz ondas mecânicas intensas formando bolhas na solução, essas bolhas tem uma pressão interna diferente da externa fazendo com que tais bolhas implodem devido as ondas mecânicas intensas. Em motores veiculares, por exemplo, esse efeito é um causador de problema, pois, normalmente tais bolhas implodem próximo a locais de ação direta do motor causando um desgaste precoce no material devido a cavitação. O efeito de cavitação neste trabalho experimental é positivo, pois a amostra está sendo submetida a um alto grau de fragmentação de suas partículas.

2.1 FUNCIONAMENTO DO PROGRAMA IMAGEJ

Após ligar o microscópio óptico no computador via USB, com o software *ImageJ* é possível registrar imagens apertando a tecla “enter” e assim analisar características dessa imagem. Após a captura de imagem é selecionado a opção *file e open* e então selecionar a imagem desejada (fig. 9), após isso na opção análise e *set scale*, pode-se então detectar e mensurar as dimensões de detalhes da imagem.

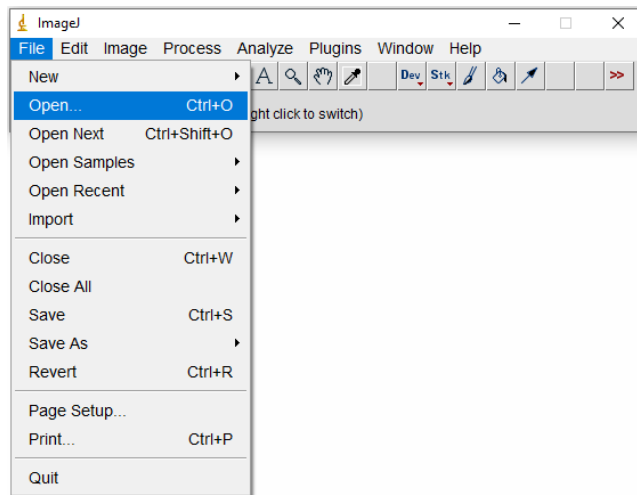


Figura 9 – Exemplo de como selecionar a imagem que está armazenada no computador.

É necessário haver uma calibração de escala para que o valor de medida encontrado seja convertido de *pixels* da tela para milímetros, por exemplo, (fig. 10).

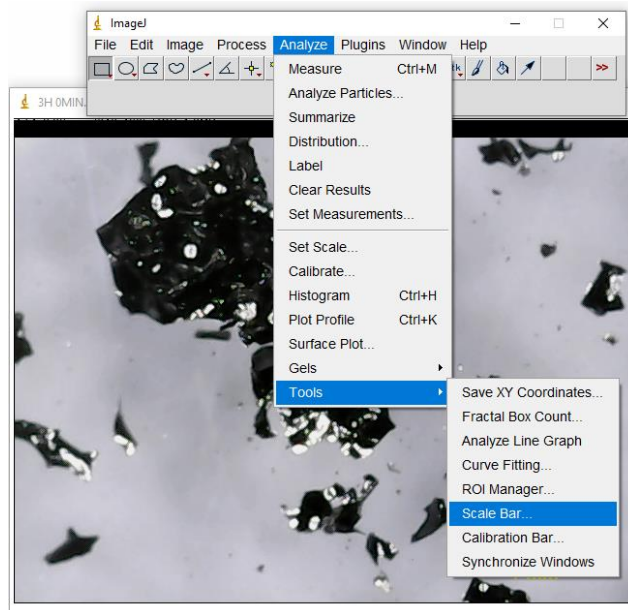


Figura 10 – Para a análise das dimensões é necessário realizar uma escala para que o computador interprete de forma correta as informações.

Ajustando a escala, temos como resultado final o exemplo da figura 11.

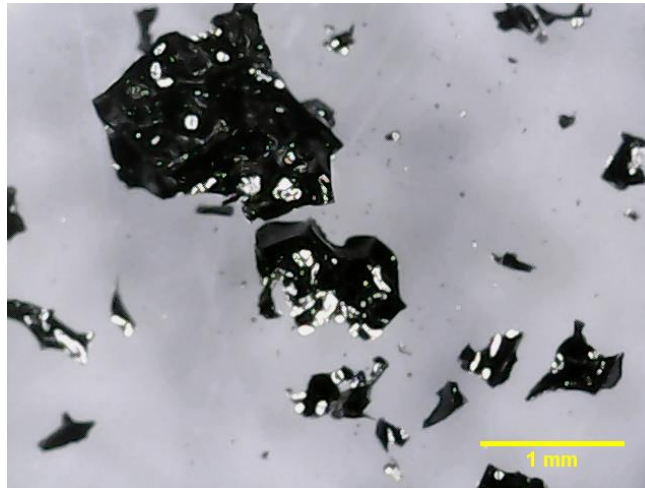


Figura 11 – Imagem com escala configurada

Agora é possível mensurar as dimensões das partículas da seguinte maneira. Na figura 12 pode-se observar um contorno feito em uma das figuras para obtenção do diâmetro da partícula analisada.

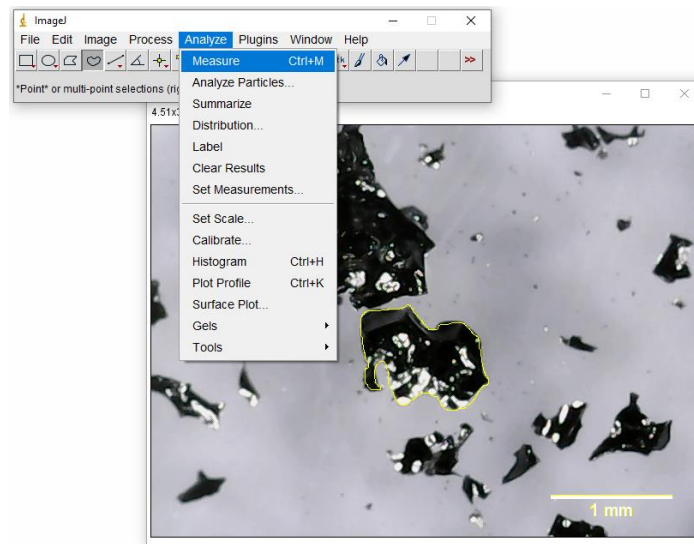


Figura 12 – Fotografia realizada por microscópio óptico, o contorno em amarelo é feito manualmente pelo usuário do programa para determinação das dimensões da partícula analisada. A opção “Measure” coleta as informações da área selecionada.

Após realizar as medidas das dimensões da partícula, pode-se iniciar as medições e a compreensão de como tais medidas variam em função do tempo de ultrassom.

3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Imagens de microscopia óptica foram obtidas antes e após o processo de fragmentação por ultrassom para cada amostra. As imagens foram obtidas diretamente pelo microscópio óptico acoplado a um computador.

A seguir (figuras 13 a 16) apresentamos a sequência de imagens obtidas via microscopia óptica, a título de amostragem estão inseridas 6 fotos para cada amostra, porém a análise numérica e aquisição de dados foram extraídas em média 35 fotos para cada amostra estudada.

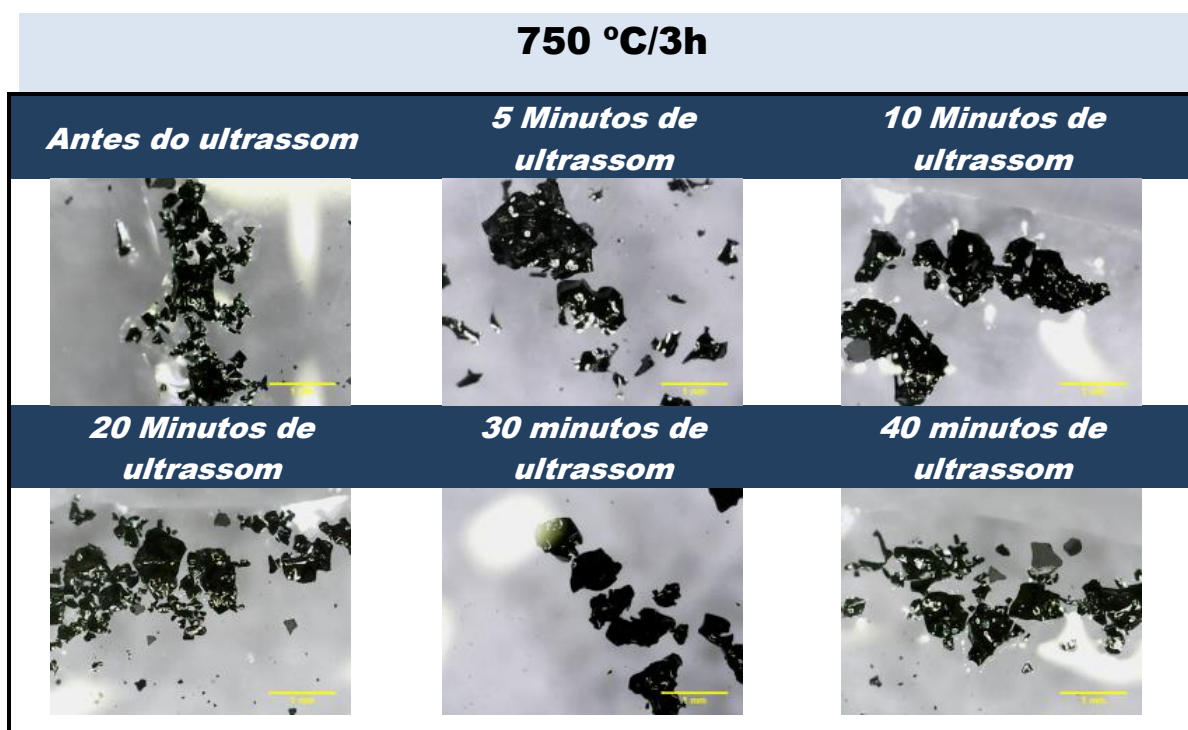


Figura 13 – Imagens de microscopia óptica das partículas preparadas a 750 °C/3 h submetidas ao ultrassom de alta potência (traço amarelo: escala de 1mm).

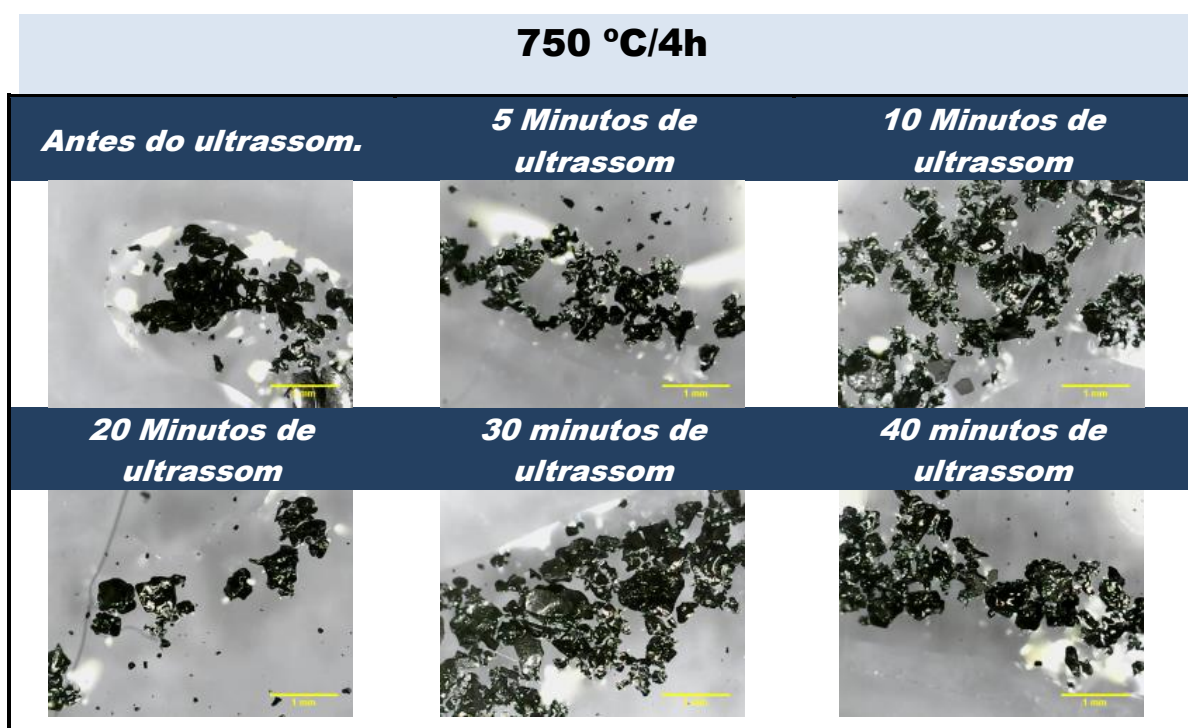


Figura 14 – Imagens de microscopia óptica das partículas preparadas a 750 °C/4h submetidas ao ultrassom de alta potência (traço amarelo: escala de 1mm).

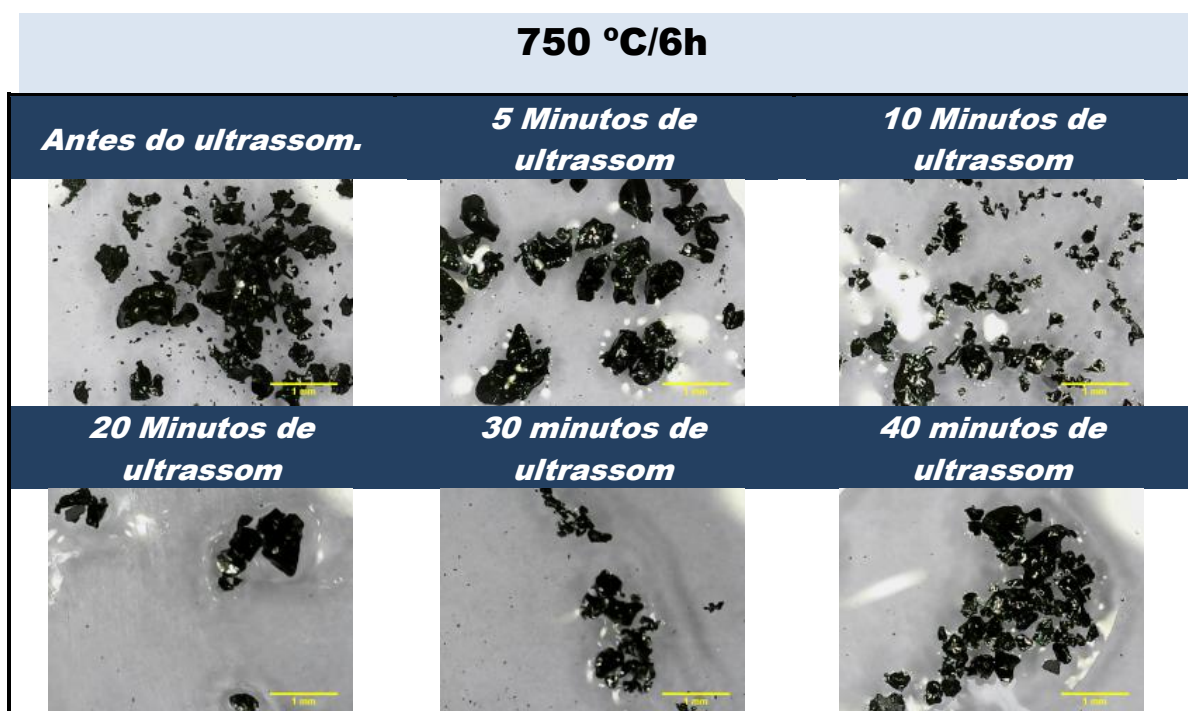


Figura 15 – Imagens de microscopia óptica das partículas preparadas a 750 °C/6 h submetidas ao ultrassom de alta potência (traço amarelo: escala de 1mm).

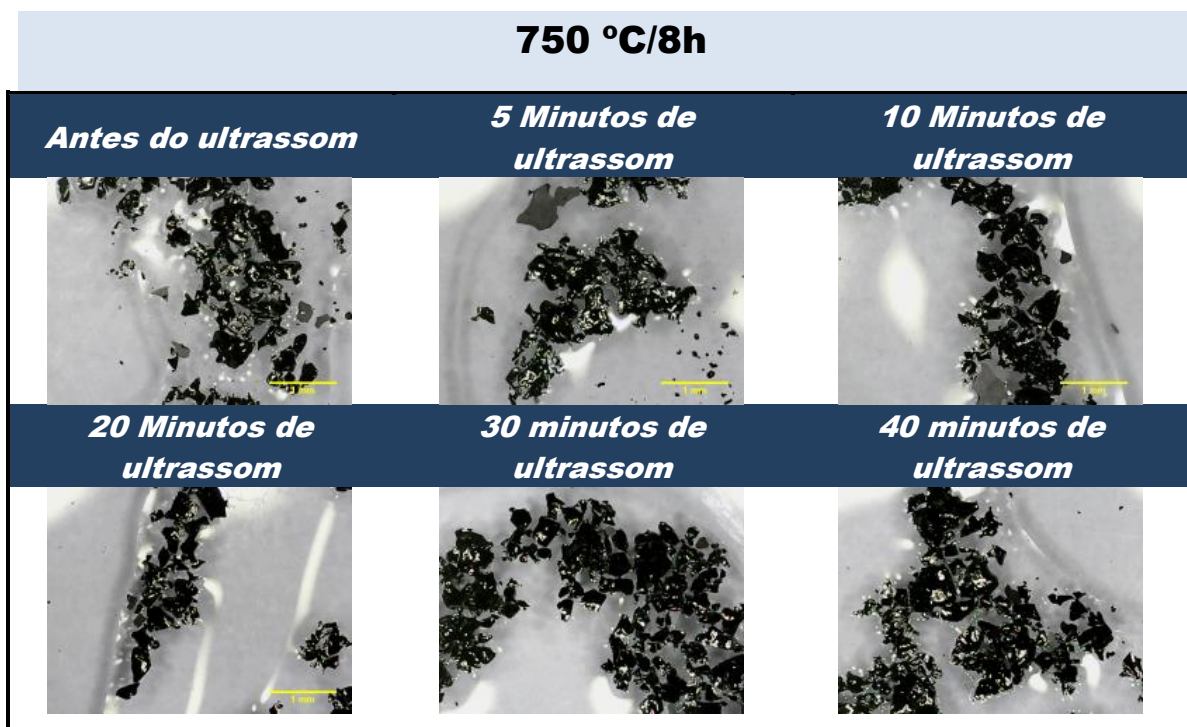


Figura 16 – Imagens de microscopia óptica das partículas preparadas a 750 °C/8 h submetidas ao ultrassom de alta potência (traço amarelo: escala de 1mm).

Como se observa, as partículas de cada amostra tendem a diminuir de tamanho em função do tempo de ultrassom aplicado devido a fragmentação das partículas maiores em partículas menores. Com o auxílio do programa ImageJ é possível analisar o tamanho de partículas em cada conjunto de imagens obtidas, e obter o valor médio dos diâmetros e áreas das partículas.

A **Tabela 1** sintetiza os valores de diâmetros médios de partículas obtidos após as análises dos conjuntos de imagens de microscopia óptica obtidas para as amostras antes e após fragmentação por determinados tempos de aplicação do ultrassom de alta potencia.

Tabela 1 – Tabela resumida com os diâmetros de cada partícula de óxido de grafeno para a porção das partículas maiores.

	Diâmetro médio (µm)			
Tempo de ultrassom, 10 ² (s)	750°C / 3h	750°C / 4h	750°C / 6h	750°C / 8h
0	655,05	529,26	497,97	405,28
3	421,51	432,63	439,81	387,78
6	287,40	349,62	369,11	374,25
12	209,65	345,96	345,50	369,11
18	161,88	340,39	343,45	362,14
24	162,27	338,52	343,26	361,44
30	162,19	334,74	343,23	360,73
36	161,99	334,74	343,21	360,91
40	162,03	336,63	343,17	360,73

As **figuras 17 a 20** sintetizam os resultados de tamanho de partícula determinado em função do tempo de ultrassom aplicado na amostra. Os gráficos mostrados nestas figuras apresentam os dados experimentais (pontos sólidos) e a curva teórica ajustada (azul). A curva teórica para ajuste do decaimento no tamanho das partículas é uma função exponencial do tipo $d_m(t) = \alpha \cdot \exp(-t/B) + d_f$, onde α e B são constantes, t é o tempo de ultrassom e d_f é um valor onde a função assume um patamar (platô) ou seja, tem relação com o tamanho da partícula após longo tempo de ultrassom.

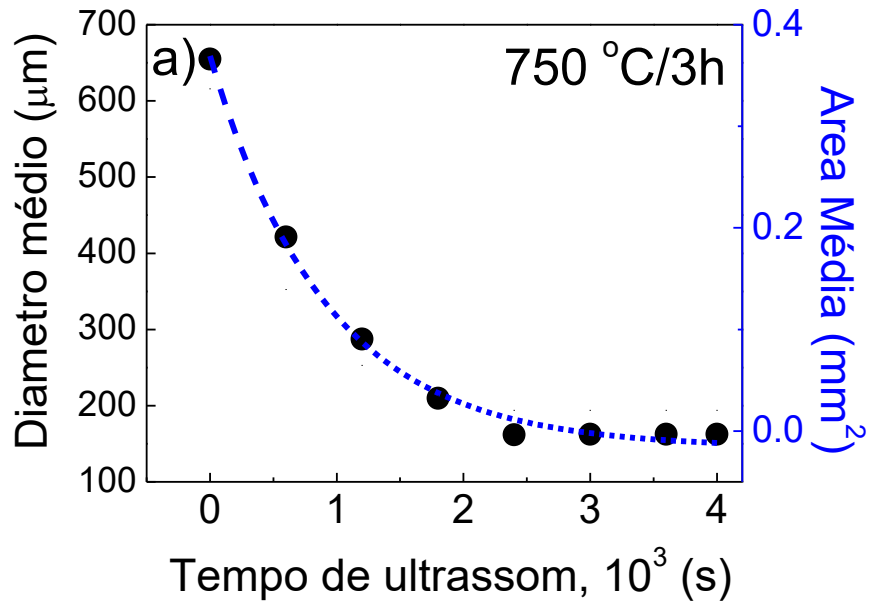


Figura 17– Valor do diâmetro médio em eixo y_1 e área média em y_2 ambos em função do tempo de ultrassom, da amostra preparada a 750 °C/3 h. Equação de ajuste: $d_m(t) = 515e^{-t/916} + 144$.

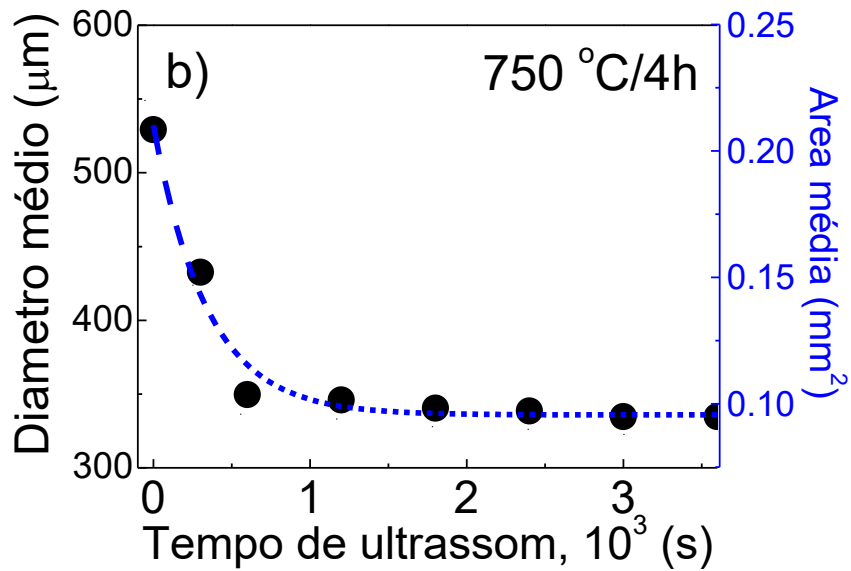


Figura 18 – Valor do diâmetro médio em eixo y_1 e área média em y_2 ambos em função do tempo de ultrassom, da amostra preparada a 750 °C/4 h. Equação de ajuste: $d_m(t) = 196e^{-t/341} + 336$.

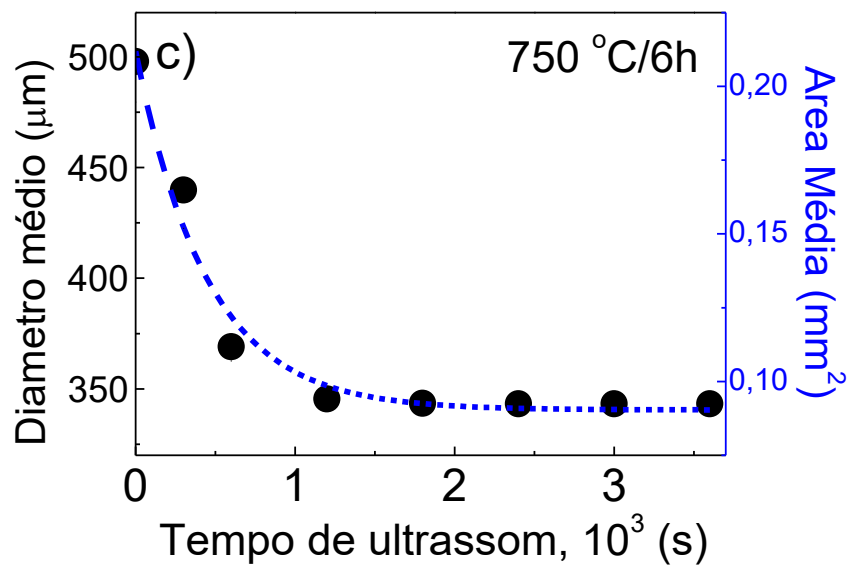


Figura 19 – Valor do diâmetro médio em eixo y1 e área média em y2 ambos em função do tempo de ultrassom, da amostra preparada a 750 °C/6 h. Equação de ajuste: $d_m(t) = 162e^{-t/445} + 340$.

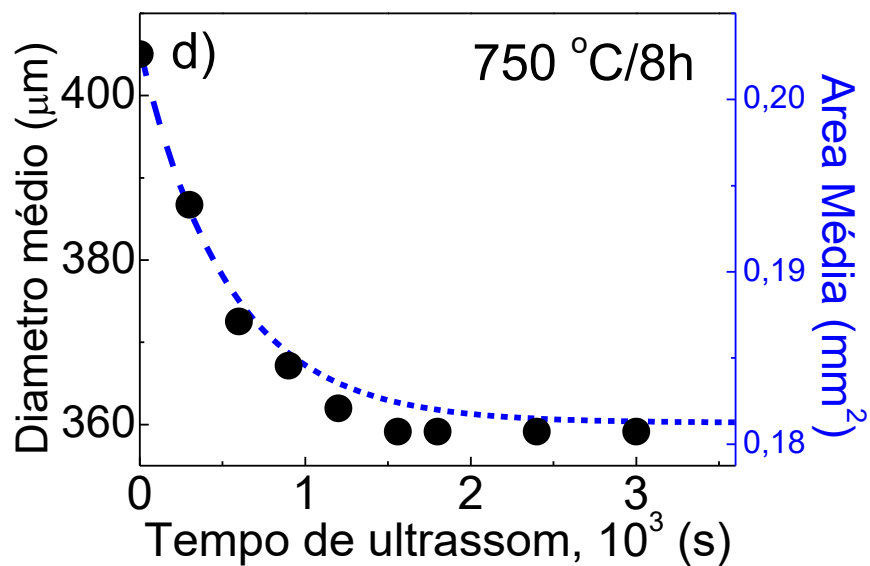


Figura 20 – Valor do diâmetro médio em eixo y1 e área média em y2 ambos em função do tempo de ultrassom, da amostra preparada a 750 °C/8 h. Equação de ajuste: $d_m(t) = 45e^{-t/521} + 360$.

Neste momento foi detectado que o platô alcançado pelas partículas assume valores muito diferentes, comparando a amostra com tratamento térmico de 3 horas com as demais. Pensando nisso foi necessário uma comparação direta entre os ajustes obtidos, como mostra a **Figura 21** que irá mostrar a comparação entre as curvas obtidas para as 4 amostras estudadas.

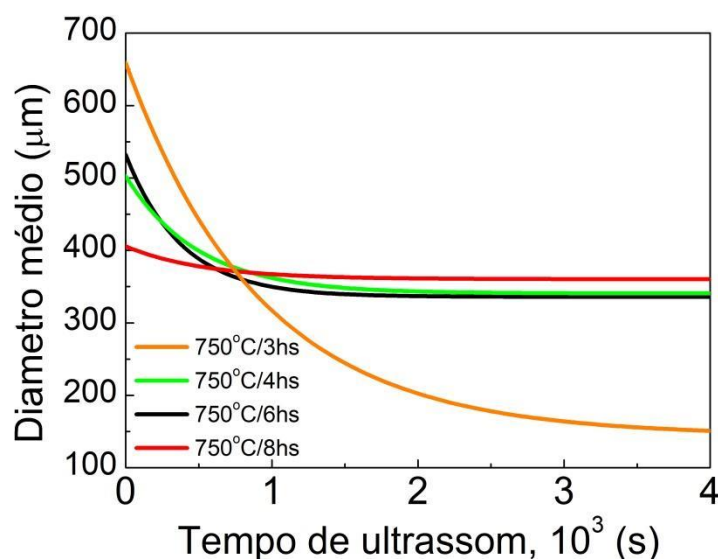


Figura 21– Comparação do tamanho de partícula em função do tempo de ultrassom, a partir dos ajustes realizados nas figuras 14 a 17.

Como se pode observar as partículas que foram obtidas por tratamento térmico de três horas (750 °C/3 h) tem tamanho inicial maior que as outras, com diâmetro na ordem de 650 micrômetros e a medida em que o tempo de fragmentação por ultrassom aumenta o tamanho inicial dessas partículas diminui com uma queda abrupta atingindo o diâmetro médio (platô) da ordem de 160 micrômetros após 1 hora de ultrassom. As demais amostras obtidas a 750 °C por 4, 6 , e 8 h tem uma resistência grande a fragmentação, e mesmo após longo tempo de ultrassom atingem um tamanho que estabiliza em torno de 350 micrômetros.

A **Figura 22** compara graficamente o tamanho de partícula obtido após longo tempo de ultrassom (platôs) para cada partícula a fim de facilitar a discussão e a visualização para conclusões e discussão.

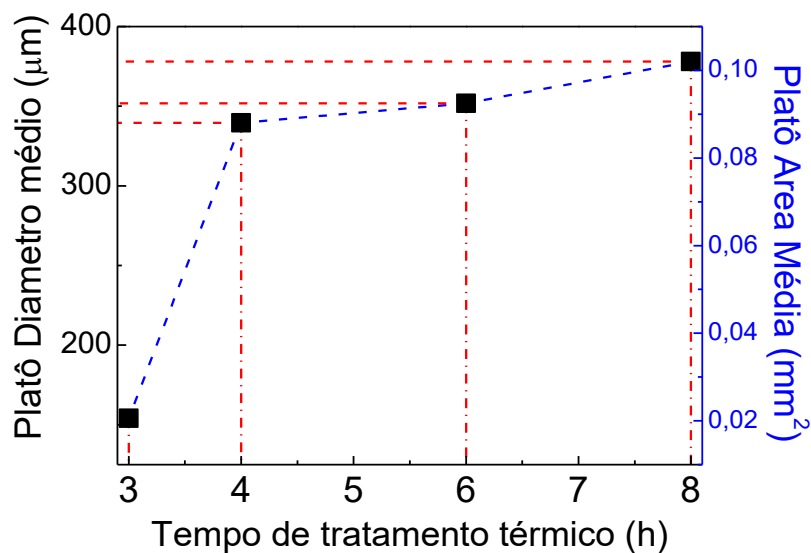


Figura 22–Tamanho de partícula obtido após 1 hora de ultrassom (platô) em eixo y1 em função do tempo de tratamento térmico de cada amostra.

É notável que o valor do platô obtido para o tamanho de partículas da amostra 750 °C/3 h tem uma grande diferença do valor do platô para o tamanho de partículas obtido para as demais amostras (750 °C por 4, 6 , e 8 h).

3.1 PEQUENAS PARTÍCULAS DETECTADAS NA AMOSTRA

Outro ponto a ser destacado foi o fato de que durante as análises por microscopia, observou-se partículas extremamente pequenas ao redor das partículas maiores, tais partículas foram investigadas da mesma forma que as partículas maiores a fim de entender seu comportamento sob ação do ultrassom. Foi observado que tais partículas não sofriam grande variação no seu diâmetro sob ação do ultrassom de alta potencia. Ou seja, essas partículas não apresentavam diminuição no seu diâmetro mesmo após 3 horas de ultrassom, como mostra a **Figura 23** a seguir.

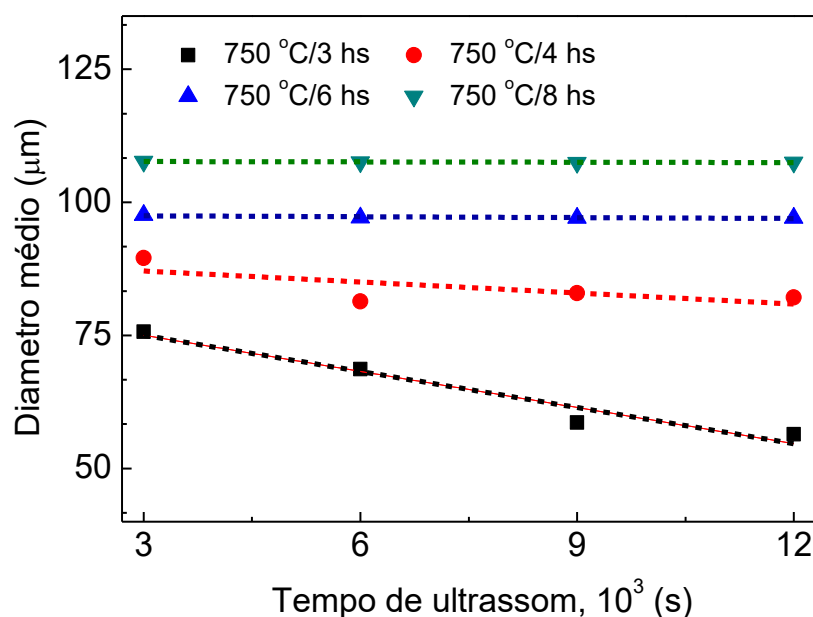


Figura 23 – Tamanho das partículas menores encontradas nas amostras.

Estas partículas menores observadas nas amostras têm tamanhos da ordem de 60 a 100 micrômetros. Observou-se que mesmo para longos tempos de aplicação do ultrassom (3 h) não havia diminuição significativa no tamanho destas partículas para as amostras 750 °C /4 h, 6 h , e 8 h. Apenas no caso da amostra 750 °C /3 h observou-se que as partículas menores detectadas sofreram diminuição de 75 para 60 micrômetros (Figura 23).

A figura 24 mostra algumas fotos destacando a observação de partículas menores, da ordem de 60 a 100 micrômetros, observadas nas amostras.

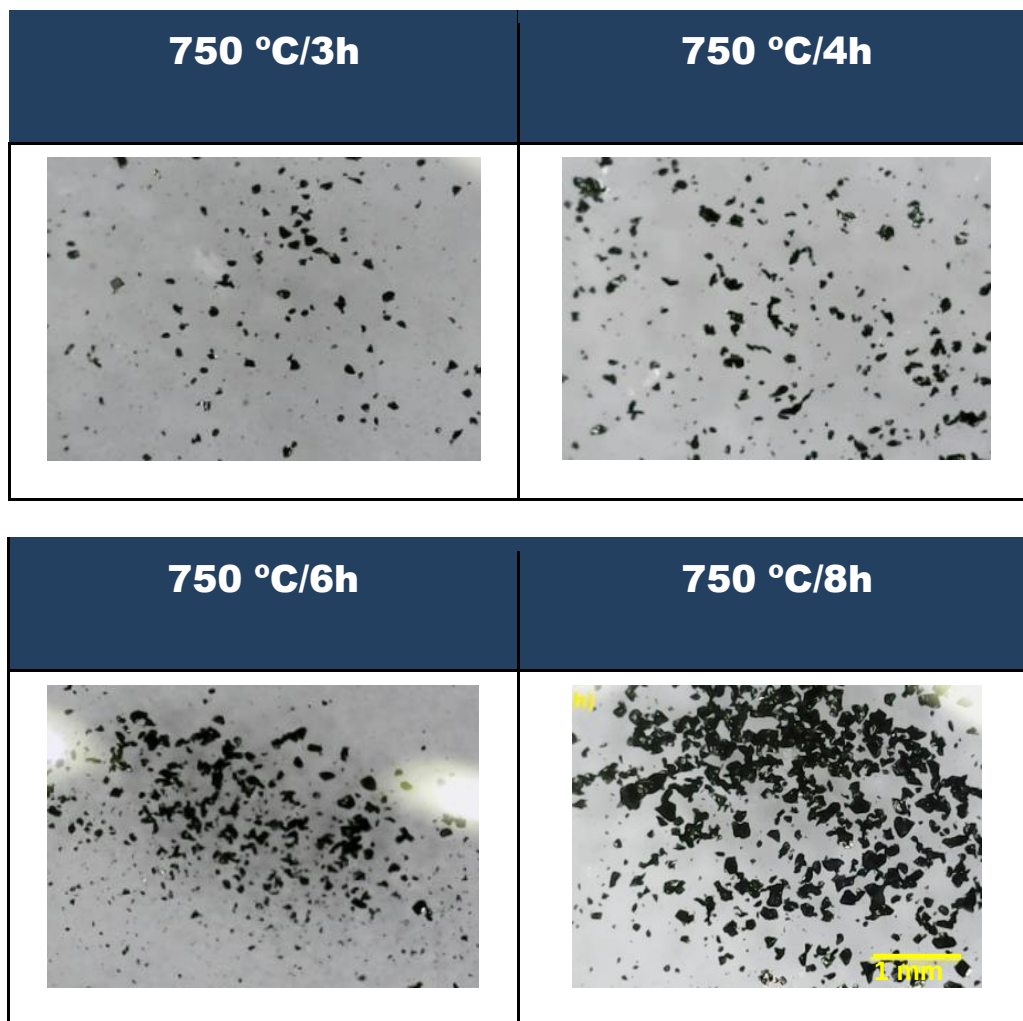


Figura 24– Partículas menores observadas nas amostras, todas após 40 minutos de ultrassom (traço amarelo: escala de 1 mm para todas imagens).

Há ainda uma terceira categoria de partículas, que formavam aglomerados na superfície da suspensão com água, como mostra a **Figura 25**. Não foi possível extrair essa porção de partículas do béquer para a aquisição de dados e análise de tamanhos.



Figura 25 – Fotografia mostrando partículas aglomeradas detectadas na superfície da suspensão com água, para as amostras submetidas a ultrassom de alta potencia.

4 CONCLUSÕES

Amostras preparadas com maior tempo de tratamento térmico (750 °C/8h) apresentam menor fragmentação de tamanho, indicando maior resistência à ruptura da partícula, comparado às amostras preparadas com tratamento térmico de 3, 4 e 6 h.

Partículas com maior tempo de tratamento térmico apresentam maior resistência à ruptura, pois a rede molecular obtida possui menos “imperfeições” responsáveis pela fragilidade do material, tendendo ao carbono vítreo, ou seja, amostras obtidas por pirólise a 750 °C com maior tempo de tratamento térmico, leva a obtenção de amostras com estrutura com menores quantidades de defeitos e maior resistência mecânica.

Foi observado maior uniformidade no tamanho das partículas que receberam tratamento térmico por mais tempo, em especial as amostras obtidas por tratamento térmico de 750 °C por 6 e 8 h, que após 15 minutos (~900 s) de ultrassom não apresentam variação de seu diâmetro (alta resistência à fragmentação), esse dado é extraído após análise de uma sequência de análises de fotos com o ImageJ

Partículas obtidas por tratamento térmico de três horas (750 °C/3 h) tem tamanho da ordem de 650 *micrômetros* e a medida em que o tempo de fragmentação por ultrassom aumenta o tamanho inicial dessas partículas diminui com uma queda abrupta atingindo o diâmetro médio (platô) da ordem de 160 *micrômetros* após 1 hora de ultrassom. As demais amostras obtidas a 750 °C por 4, 6, e 8h tem uma resistência grande a fragmentação, e mesmo 1 hora de ultrassom atingem um tamanho que estabiliza em torno de 350 *micrômetros*.

Também se observou a presença de partículas extremamente pequenas ao redor das partículas maiores, com tamanhos da ordem de 60 a 100 *micrômetros*. Observou-se que mesmo para longos tempos de aplicação do ultrassom (3 h) não havia diminuição significativa no tamanho destas partículas para as amostras 750 °C /4 h, 6h, e 8h. Apenas no caso da amostra 750 °C /3 h observou-se que as partículas menores detectadas sofreram diminuição de 75 para 60 *micrômetros*

5 Referências

- [1] C. E. Machado, K. O. Vieira, J. L. Ferrari, M. A. Schiavon, “Pontos Quânticos de Carbono: Síntese Química, Propriedades e Aplicações,” *Rev. Virtual Quim.*, vol. 7, no. 4, pp. 1306–1346, 2015.
- [2] Nelson Moreira de Andrade Junior. “*Propriedades fotoluminescentes de pontos quânticos de carbono sintetizados a partir da pirólise de ácido cítrico*”, Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual Paulista (Unesp/IGCE) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro 2020.
- [3] Y. Dong, J. Shao, C. Chen, H. Li, R. Wang, Y. Chi, Xi. Lin, G. Chen. “*Blue luminescent graphene quantum dots and graphene*”, *Carbon* 50 (2012) 4738–4743.
- [4] Mascaro, Ciriaco, Deborah “*Síntese e caracterização de óxido de grafeno a partir do açúcar de cana*”, Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Estadual Paulista (Unesp/IGCE) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro 2020.
- [5] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, “*Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*” *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 187401.
- [6] Ni, Z., Wang, Y., Yu, T. & Shen, Z. “*Raman spectroscopy and imaging of graphene*.” *Nano Res.* ,1 (2008) 273–291.
- [7] Wang, H., Wang, Y., Cao, X., Feng, M. & Lan, G. “*Vibrational properties of graphene and graphene layers*.” *J. Raman Spectrosc.* 40, (2009) 1791–1796.