unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ÁREA DE FÍSICA APLICADA

Síntese e caracterização de óxidos de grafeno obtidos por pirólise de precursores orgânicos em diferentes atmosferas.

Leonardo de Assis Almeida

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS

RIO CLARO

2026

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"Júlio de Mesquita Filho"
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

LEONARDO DE ASSIS ALMEIDA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE GRAFENO OBTIDOS POR PIRÓLISE DE PRECURSORES ORGÂNICOS EM DIFERENTES ATMOSFERAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente
Coorientador: Prof. Dr. Adriano José Galvani Otuka

Rio Claro - SP
2026

A447s

Almeida, Leonardo de Assis
Síntese e caracterização de óxidos de grafeno obtidos por pirólise de precursores orgânicos em diferentes atmosferas / Leonardo de Assis Almeida. -- Rio Claro, 2026
80 p.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientador: Fábio Simões de Vicente
Coorientador: Adriano José Galvani Otuka

1. Óxido de grafeno. 2. pirólise. 3. precursores orgânicos. 4. atmosfera inerte. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Dados fornecidos pelo autor(a).

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"Júlio de Mesquita Filho"
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

LEONARDO DE ASSIS ALMEIDA

Síntese e caracterização de óxidos de grafeno obtidos por pirólise de precursores orgânicos em diferentes atmosferas.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. FÁBIO SIMÕES DE VICENTE
IGCE / UNESP/Rio Claro (SP)

Prof. Dr. ALEXANDRE MESQUITA
IGCE / UNESP/Rio Claro (SP)

Prof. Dr. AGNALDO APARECIDO FRESCHI
CECS / UFABC/São Paulo (SP)

Conceito: Aprovado.

Rio Claro (SP), 19 de março de 2026.

Agradecimentos

Agradeço à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, ao IGCE e ao departamento de Física do campus Rio Claro e a todos os seus funcionários pelo trabalho realizado e pelas oportunidades de ensino.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente e ao meu coorientador Prof. Dr. Adriano José Galvani Otuka, pela oportunidade e pela orientação desse projeto

Agradeço o apoio financeiro, O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, por meio da bolsa N° 88887.985145/2024-00.

Agradeço o apoio durante meu mestrado vindo da minha família que mesmo distante sempre esteve comigo, agradeço a minha mãe Débora Maria Lopes e a minha madrinha Adriana Maria Lopes. Agradeço a minha namorada Roberta Rodrigues Souza Berdu de que além de apoio forneceu também encorajamento acadêmico.

Agradeço aos amigos que estiveram perto durante meu trabalho em Rio Claro, incluídos todos os meus colegas de laboratório e de departamento. Agradeço também aos que mesmo longe me fizeram companhia quase todos os dias.

Por último, gostaria de dedicar a minha tese para os meus três irmãos mais novos, Miguel, João Pedro e Theo. E espero que esse trabalho sirva de inspiração para que um dia eles possam me retribuir a dedicatória.

Resumo

Nos últimos anos, a busca por materiais sustentáveis e processos com maior eficiência ecológica tem motivado a pesquisa em nanomateriais de carbono. Neste trabalho, propomos uma nova rota simplificada de síntese de óxido de grafeno (OG) a partir de precursores orgânicos comuns, ácido cítrico, glicose e sacarose, utilizando como parâmetros de controle a temperatura de pirólise e o tipo de atmosfera (ambiente ou inerte de N_2). O objetivo central foi investigar como a natureza do precursor e as condições de síntese influenciam diretamente as propriedades térmicas e estruturais do material obtido. Para a caracterização, foram empregadas análises por Espectroscopia Raman, Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Os estudos térmicos revelaram que a temperatura de 250 °C foi insuficiente para a conversão completa dos precursores de açúcar, apresentando transições de fase e picos endotérmicos semelhantes aos dos materiais de partida. Além disso, o DSC confirmou que o amplo evento exotérmico de reorganização estrutural é um processo térmico significativo que ocorre mesmo com pequenas variações na massa. A análise Raman indicou que a atmosfera inerte (N_2) promove o refinamento estrutural, culminando na Glicose tratada a 850 °C com o maior refinamento planar. Em contraste, a inclusão de $FeCl_3$ na síntese em atmosfera ambiente atuou como ordenador estrutural, reduzindo significativamente o grau de desordem (I_D/I_G), com o menor valor alcançado pela Sacarose (0,72). Esses achados não apenas aprofundam o conhecimento sobre a síntese de OG a partir de fontes renováveis, mas também reforçam o potencial de desenvolvimento em rotas mais simples, acessíveis e ambientalmente responsáveis para a produção de materiais à base de carbono.

Palavras-chave: Óxido de grafeno, pirólise, precursores orgânicos, atmosfera inerte.

Abstract

In recent years, the search for sustainable materials and more environmentally efficient processes has motivated research into carbon nanomaterials. In this work, we propose a new, simplified route for the synthesis of graphene oxide (GO) from common organic precursors, citric acid, glucose, and sucrose, using pyrolysis temperature and atmosphere type (ambient or inert N_2) as control parameters. The main objective was to investigate how the nature of the precursor and the synthesis conditions directly influence the thermal and structural properties of the resulting material. Raman spectroscopy, Thermogravimetry (TGA), and Differential Scanning Calorimetry (DSC) analyses were used for characterization. Thermal studies revealed that a temperature of 250 °C was insufficient for the complete conversion of the sugar precursors, presenting phase transitions and endothermic peaks like those of the starting materials. Furthermore, DSC confirmed that the broad exothermic structural reorganization event is a significant thermal process that occurs even with small variations in mass. Raman analysis indicated that the inert atmosphere (N_2) promotes structural refinement, culminating in glucose treated at 850 °C with the greatest planar refinement. In contrast, the inclusion of $FeCl_3$ in the ambient atmosphere synthesis acted as a structural orderer, significantly reducing the degree of disorder (I_D/I_G), with the lowest value achieved by sucrose (0.72). These findings not only deepen our understanding of the synthesis of GO from renewable sources but also reinforce the potential for developing simpler, more accessible, and environmentally responsible routes for the production of carbon-based materials.

Keywords: Graphene oxide, pyrolysis, organic precursors, inert atmosphere.

Lista de Figuras

FIGURA 1 – DIFERENTES TIPOS DE ESTRUTURA DO GRAFENO, FULERENOS ESFÉRICOS, NANOTUBOS E CAMADAS BIDIMENSIONAIS SOBREPOSTAS [10]. 2
FIGURA 2 – DIAGRAMA DA SÍNTESE DE PQCS E OG. OS PONTOS PRETOS NO OG REPRESENTAM ÁTOMOS DE OXIGÊNIO [17]. 4
FIGURA 3 – VÁRIOS MÉTODOS DE SÍNTESE DE OG, PREDOMINANTEMENTE QUÍMICOS [18]. 5
FIGURA 4 – MODELOS ESTRUTURAIS ANTIGOS DO OG [19]. 8
FIGURA 5 - VARIAÇÕES POSSÍVEIS DO MODELO DE LERF-KLINOWSKI, QUE INDICAM A AMBIGUIDADE SOBRE A PRESENÇA OU LACUNA DE GRUPOS CARBOXÍLICOS NAS BORDAS DO OG [19]. 9
FIGURA 6 – PROPOSTA DE COMO AS PONTES DE HIDROGÊNIO SÃO FORMADAS ENTRE GRUPOS FUNCIONAIS E A ÁGUA [19]. 9
FIGURA 7 - IMAGEM DE MET DE A) MOSTRANDO O ESPAÇO LAMINAR CARACTERÍSTICO DO GRAFITE E B) DO OG, ONDE PODEMOS VER SUAS CAMADAS EMPILHADAS E NO DETALHE UM PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS QUE CONFIRMA O PADRÃO CRISTALINO DO OG [20]. 12
FIGURA 8 – ESTRUTURA MOLECULAR DO ÁCIDO CÍTRICO. 12
FIGURA 9 - ESTRUTURA MOLECULAR DA GLICOSE. 13
FIGURA 10 – ESTRUTURA MOLECULAR DA SACAROSE. 14
FIGURA 11 – ESQUEMA DO PROCESSO DE PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO OG. 15
FIGURA 12 – ESQUEMA DA MUFLA UTILIZADA PARA O PROCESSO DE SÍNTESE DOS OGS EM ATMOSFERA AMBIENTE. 16
FIGURA 13 – ESQUEMA DO FORNO TUBULAR COM ATMOSFERA INERTE DE N_2 UTILIZADO NA PRODUÇÃO DE OG. 17
FIGURA 14 – ESQUEMA DO TGA COM ATMOSFERA INERTE DE N_2 UTILIZADO NA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE OG. 18
FIGURA 15 - ESQUEMA DO DSC COM ATMOSFERA DE N_2 UTILIZADA NA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE OG PRODUZIDAS. 22
FIGURA 16 – ESPECTRO RAMAN DO GRAFENO [23] 25
FIGURA 17 – ESPECTRO RAMAN DE UMA AMOSTRA DE GRAFENO CONTENDO DEFEITOS. [23] 27
FIGURA 18 – ESPECTRO RAMAN DA BANDA G DO GRAFENO COM UMA, DUAS E TRÊS CAMADAS. [23] . 27
FIGURA 19 – ESPECTRO RAMAN DA BANDA 2D DO GRAFENO DE UMA, DUAS E TRÊS CAMADAS. [23] ... 28
FIGURA 20 – ESPECTRO RAMAN DA AMOSTRA AC650N2 COM AJUSTE DE PICOS, UTILIZANDO MÉTODO DE LORENTZ, COM RESULTADOS ESPERADOS DE FWHM, INTENSIDADE MÁXIMA, POSIÇÃO E RAZÃO CALCULADAS. 29
FIGURA 21 – AMOSTRAS SINTETIZADAS EM 250 °C POR DUAS HORAS, ANTES E DEPOIS DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO COM NAOH E A CENTRIFUGAÇÃO A 3000 RPM. 32
FIGURA 22 – IMAGENS DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS EM ATMOSFERA INERTE DE N_2, COMPARANDO AS SINTETIZADAS EM MENOR TEMPERATURA E ABAIXO EM MAIOR TEMPERATURA. 33

FIGURA 23 – IMAGENS DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS DE OG, PRIMEIRO SEM ADIÇÃO DE $FECL_3$ E DEPOIS AS AMOSTRAS SINTETIZADAS COM $FECL_3$. 33
FIGURA 24 – TGA, DTG, DOS PRECURSORES A) ÁCIDO CÍTRICO, B) GLICOSE E C) SACAROSE E O DSC PRECURSORES D) ÁCIDO CÍTRICO, E) GLICOSE E F) SACAROSE. 35
FIGURA 25 – TGA, DTG, E DSC DAS AMOSTRAS DE OG OBTIDAS A PARTIR DO ÁCIDO CÍTRICO EM ATMOSFERA AMBIENTE EM A) E D) 250 °C/2H, B) E E) 300 °C/2H E C) E F) 400 °C/2H. 37
FIGURA 26 – TGA, DTG, E DSC DAS AMOSTRAS DE OG OBTIDAS A PARTIR DA GLICOSE EM ATMOSFERA AMBIENTE EM A) E D) 250 °C/2H, B) E E) 300 °C/2H E C) E F) 400 °C/2H. 40
FIGURA 27 – TGA, DTG E DSC DAS AMOSTRAS DE OG OBTIDAS A PARTIR DA SACAROSE EM ATMOSFERA AMBIENTE EM A) E D) 250 °C/2H, B) E E) 300 °C/2H E C) E F) 400 °C/2H. 42
FIGURA 28 – TGA, DTG, E DSC DAS AMOSTRAS DE ÓXIDO DE GRAFENO PIROLISADAS EM ATMOSFERA AMBIENTE A 300 °C/2H COM ADIÇÃO DE $FECL_3$ NOS PRECURSORES A) E D) ÁCIDO CÍTRICO, B) E E) GLICOSE E C) E F) SACAROSE. 44
FIGURA 29 – ESPECTRO RAMAN DOS PRECURSORES A) ÁCIDO CÍTRICO, B) GLICOSE E C) SACAROSE ANTES DO PROCESSO DE PIRÓLISE. 46
FIGURA 30 – ESPECTRO RAMAN E A RAZÃO DAS INTENSIDADES DAS BANDAS D E G AO LONGO DO AUMENTO DE TEMPERATURA DE PIRÓLISE PARA DAS AMOSTRAS DE ÓXIDO DE GRAFENO SINTETIZADAS À BASE DE **ÁCIDO CÍTRICO** EM A) ATMOSFERA AMBIENTE E B) ATMOSFERA INERTE DE NITROGÊNIO 48
FIGURA 31 – ESPECTRO RAMAN E A RAZÃO DE DAS INTENSIDADES DAS BANDAS D E G AO LONGO DO AUMENTO DE TEMPERATURA DE PIRÓLISE PARA DAS AMOSTRAS DE ÓXIDO DE GRAFENO SINTETIZADAS À BASE DE **GLICOSE** EM A) ATMOSFERA AMBIENTE E B) ATMOSFERA INERTE DE NITROGÊNIO. 49
FIGURA 32 – ESPECTRO RAMAN E A RAZÃO DAS INTENSIDADES DAS BANDAS D E G AO LONGO DO AUMENTO DE TEMPERATURA DE PIRÓLISE PARA DAS AMOSTRAS DE ÓXIDO DE GRAFENO SINTETIZADAS À BASE DE **SACAROSE** EM A) ATMOSFERA AMBIENTE E B) ATMOSFERA INERTE DE NITROGÊNIO. 51
FIGURA 33 – ESPECTRO RAMAN E AS RESPECTIVAS DE LARGURAS DAS BANDAS D, G E 2D À MEIA ALTURA DAS AMOSTRAS DE OG SINTETIZADAS EM ATMOSFERAS AMBIENTE À BASE DE A) ÁCIDO CÍTRICO, B) GLICOSE E C) SACAROSE. 54
FIGURA 34 – ESPECTRO RAMAN E AS RESPECTIVAS LARGURAS DAS BANDAS D, G E 2D À MEIA ALTURA DAS AMOSTRAS DE OG SINTETIZADAS EM ATMOSFERAS INERTE N_2 A BASE DE: A) ÁCIDO CÍTRICO, B) GLICOSE E C) SACAROSE. 57
FIGURA 35 – ESPECTRO RAMAN E SUAS RESPECTIVAS ANÁLISES DE LARGURA DE BANDA A MEIA ALTURA (FWHM) E RAZÃO DE INTENSIDADE DAS BANDAS D E G, DO ÓXIDO DE GRAFENO SINTETIZADO A PARTIR DE TODOS OS PRECURSORES EM 300 °C/2H A) SOMENTE OS PRECURSORES E COM B) ADIÇÃO DE $FECL_3$. 60

FIGURA 36 – ESPECTROS RAMAN DOS OGS SINTETIZADOS À BASE DE ÁCIDO CÍTRICO, GLICOSE E SACAROSE A A) 300 °C/2H EM ATMOSFERA AMBIENTE E B) 850 °C/4H EM ATMOSFERA INERTE DE N_2. 64
FIGURA 37 – COMPARAÇÃO DOS ESPETROS RAMAN ENTRE OS PARÂMETROS 300 °C/2H EM ATMOSFERA AMBIENTE E 850 °C/4H EM ATMOSFERA INERTE DE N_2 DO A) ÁCIDO CÍTRICO, B) GLICOSE E C) SACAROSE. 65
FIGURA 38 – COMPARAÇÃO DOS ESPECTROS RAMAN DOS OGS DE TODOS OS PRECURSORES A 300 °C/2H. A) SÍNTESE PADRÃO E B) COM ADIÇÃO DE $FECL_3$. 66

Lista de Tabelas

TABELA 1 - SIGLAS RELACIONADAS AOS PARÂMETROS E PRECURSORES UTILIZADOS PARA A SÍNTESE DE OG POR PIRÓLISE. 31
TABELA 2 – POSIÇÃO DOS PICOS E LARGURA A MEIA ALTURA DAS BANDAS DE RAMAN, DE TODAS AS AMOSTRAS SINTETIZADAS DE OG. 61
TABELA 3 – TABELA DA INTENSIDADE DA BANDA D PELA INTENSIDADE DA BANDA G (I_D/I_G) PARA TODAS AS AMOSTRAS DE OG. 63

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1

2. OBJETIVOS 6

2.1 Objetivos gerais 6

2.2 Objetivos específicos 6

3. REVISÃO DA LITERATURA: ÓXIDOS DE GRAFENO E PRECURSORES 7

3.1 Estrutura e propriedades do óxido de grafeno 7

3.2 Óxidos de Grafeno obtidos por pirólise de precursores orgânicos 10

3.3 Precursores orgânicos utilizados 12

4. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL 15

4.1 Síntese dos óxidos de grafeno 15

4.1.1 Pirólise em atmosfera ambiente 16

4.1.2 Pirólise em atmosfera inerte (N_2) 17

4.2 Técnicas de caracterização 18

4.2.1 Análise Termogravimétrica 18

4.2.2 Calorimetria diferencial de varredura 21

4.2.3 Espectroscopia Raman 24

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 31

5.1 Imagens das amostras sintetizadas 32

5.2 Análise térmicas 34

5.2.1 Análise térmica dos precursores utilizados para preparação dos OGs 34

5.2.2 Análise térmica dos OGs obtidos por pirólise do acido cítrico em atmosfera ambiente 36

5.2.3 Análise térmica dos OGs obtidos por pirólise da Glicose em atmosfera ambiente 38

5.2.4 Análise térmica dos OGs obtidos por pirólise da Sacarose em atmosfera ambiente 41

5.2.5 Análise térmica dos OGs obtidos por pirólise dos precursores com $FeCl_3$ 43

5.3 Análises por Espectroscopia Raman 45

5.3.1 Espectro Raman dos precursores utilizados para preparação dos OGs 45

5.3.2 Espectros Raman dos OGs obtidos a partir dos diferentes precursores 47

5.3.1 Comparação dos OG preparados em atmosfera ambiente e inerte 53

5.3.2 Comparação dos OG preparados com adição de $FeCl_3$ 58

5.3.3 Comparação dos OG sintetizados por diferentes parâmetros 64

6. CONCLUSÃO 67

Introdução

O óxido de grafeno (OG) tem se destacado nos últimos anos por sua estrutura bidimensional rica em grupos oxigenados, apresentando propriedades únicas que o tornam útil em diversas aplicações, como sensores [1,2], catalisadores [3,4,5] e filtros especiais [6,7,8]. Embora os métodos convencionais de síntese, como o método de *Hummers*, sejam amplamente utilizados, eles envolvem reagentes tóxicos e processos ambientalmente desfavoráveis, o que tem impulsionado a busca por rotas mais sustentáveis. Com isso em mente, neste trabalho, propõe-se a síntese desses óxidos a partir da síntese controlada de três precursores orgânicos, ácido cítrico, glicose e sacarose. Estes orgânicos simples em pirólises com condições controladas passam pela degradação de cadeias hidroxilas na sua estrutura, o que favorece a formação de longas cadeias de carbono de diferentes estruturas e funcionalizações (empilhadas, estruturas volumétricas etc.).

O interesse no estudo em estruturas de carbono deu-se a partir do estudo do grafeno, um material bidimensional formado por uma única camada de átomos de carbono organizados em redes hexagonais [9]. O grafeno é amplamente reconhecido como base estrutural para diferentes formas alotrópicas de carbono, como na Figura 1. Sua estrutura plana e altamente estável permite que as redes sejam manipuladas para gerar outras configurações com diferentes dimensões e propriedades físico-químicas.

As diferentes geometrias aplicadas nas camadas bidimensionais do grafeno resultam em diferentes objetos formados. Se uma geometria esférica for estabelecida e o grafeno for enrolado em estruturas fechadas, surgem os fulerenos, classificados como estruturas sem dimensão ou de dimensão zero (0D). Essas moléculas esféricas de carbono apresentam alta estabilidade, e são aplicadas em catalises, armazenamento de energia e sistemas de entrega de fármacos.

A camada de grafeno que obedece a geométrica cilíndrica e é enrolado em si, formam-se nanotubos de carbono, que constituem estruturas unidimensionais (1D). Essas nanoestruturas possuem alta resistência mecânica, condutividade elétrica e térmica; as aplicações se estendem nos campos de nano compósitos, sensores e dispositivos eletrônicos de alta performance.

O grafeno quando empilhado de forma ordenada em múltiplas camadas unidas por forças de van der Waals, obtendo assim uma estrutura tridimensional (3D) conhecida como grafite [9,10]. Esse tipo de geometria confere ao grafeno elevada condutividade elétrica e térmica, tendo amplo uso na sociedade, o papel das aplicações dessa estrutura na tecnologia é em eletrodos e lubrificantes sólidos.

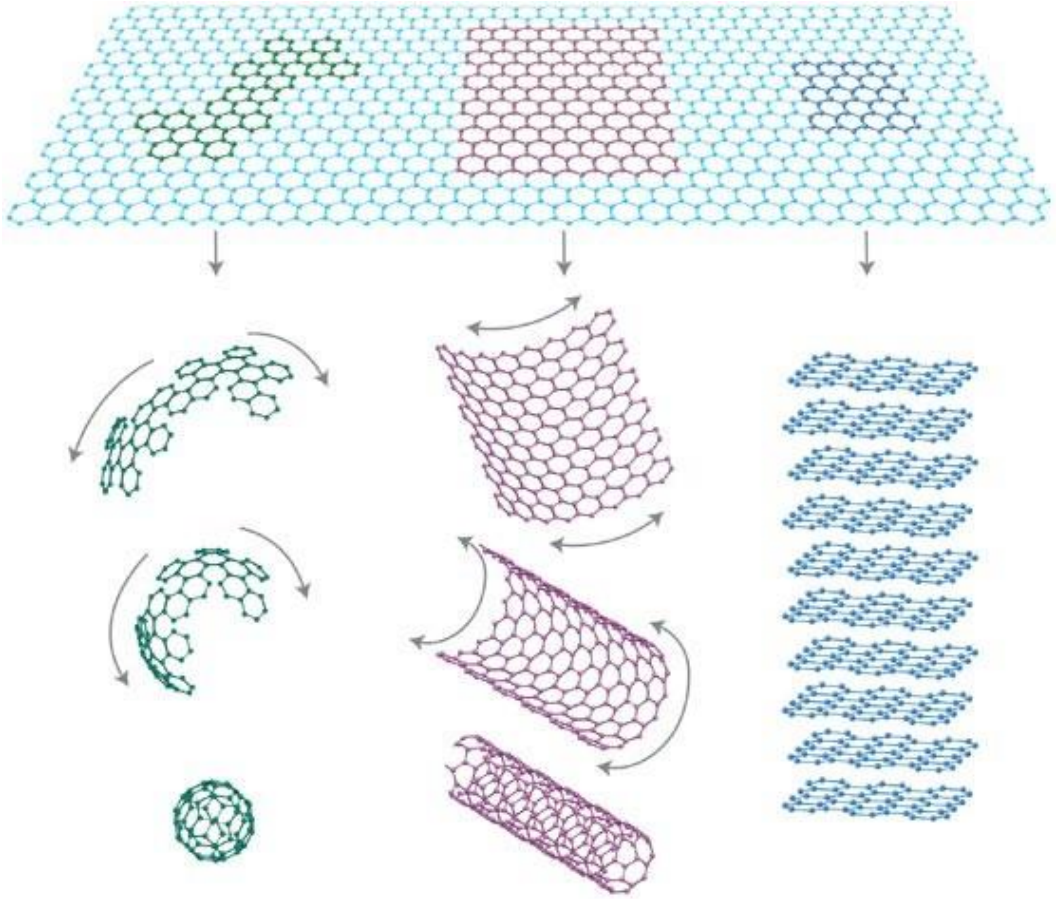


Figura 1 – Diferentes tipos de estrutura do grafeno, fulerenos esféricos, nanotubos e camadas bidimensionais sobrepostas [10].

Entre os derivados do grafeno, destaca-se o óxido de grafeno (OG), obtido a partir da oxidação controlada do grafite ou outros precursores carbônicos. Sua estrutura consiste em folhas de grafeno empilhadas e funcionalizadas com grupos oxigenados — hidroxilas, epóxidos e carboxilas — distribuídos na superfície dos planos e nas bordas. A introdução desses defeitos na estrutura aumenta o espaço interplanar e permitem que o material possa ser reduzido de forma química, térmica ou eletroquímica conferindo assim

a habilidade de induzir comportamentos físicos a partir de distintos tratamentos mecânicos.

O estudo de possíveis aplicações para o óxido de grafeno têm sido desenvolvido para a eletrônica, sensores e aplicações na biomedicina. Grupos oxigenados presentes na estrutura do óxido de grafeno tornam possíveis essas aplicações, tanto por redução dessas cadeias quanto pela funcionalização química delas. A técnica de redução utilizada nesse trabalho pode ser classificada como redução termicamente mediada, onde ao invés de usar um redutor químico para extrair estes grupos oxigenados é usado um meio de esfoliação térmica sem combustão, ou seja, o material passa por um processo de pirólise.

O método de Hummers é o mais utilizado para a síntese de OG por rota química, utilizando permanganato de potássio ($KMnO_4$) e nitrato de sódio ($NaNO_3$) em ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) para oxidar flocos de grafite que são extraídos através da mineração. Além da geração de gases perigosos, como dióxido de nitrogênio (NO_2), tetróxido de nitrogênio (N_2O_4) e dióxido de cloro (ClO_2), o último sendo também um explosivo, outros processos como a extração mineral e o custo dos reagentes utilizados tornam o método de Hummers um processo perigoso e de alto impacto ambiental, por isso se faz necessário o desenvolvimento de novas rotas que diminuam esses impactos. [11]

Considerando as dificuldades impostas por métodos de redução química, a redução por rota térmica oferece uma solução parcial do problema, que em conjunto com a substituição do precursor utilizado por um material orgânico de fácil acesso tornam a síntese do óxido de grafeno um processo ecologicamente e economicamente viável. Em trabalhos recentes precursores derivados do resíduo de biomassa foram usados para esse processo como casca de cocos, casca de arroz, restos da cana de açúcar [12], restos de chá [13], palha de arroz [14], óleo de palma [15] e cana de açúcar seca [16], o fator comum entre esses tipos de precursores é a presença de grandes moléculas orgânicas em sua estrutura em especial as de açúcar como sacarose e a glicose que são foco principal de investigação neste trabalho em conjunto com uma outra molécula comumente usada na literatura para a síntese de óxido de grafeno, o ácido cítrico com uso do método de pirólise para isolar cadeias de carbono no material [17].

A síntese de derivados de carbono a partir de precursores orgânicos simples, como o ácido cítrico, acontece durante o processo de pirólise, a decomposição térmica do ácido cítrico promove uma remoção gradual de grupos funcionais oxigenados e a reorganização das cadeias carbônicas. Dependendo do grau de carbonização alcançada, é

possível obter estruturas com diferentes propriedades e aplicações, como podemos ver na Figura 2.

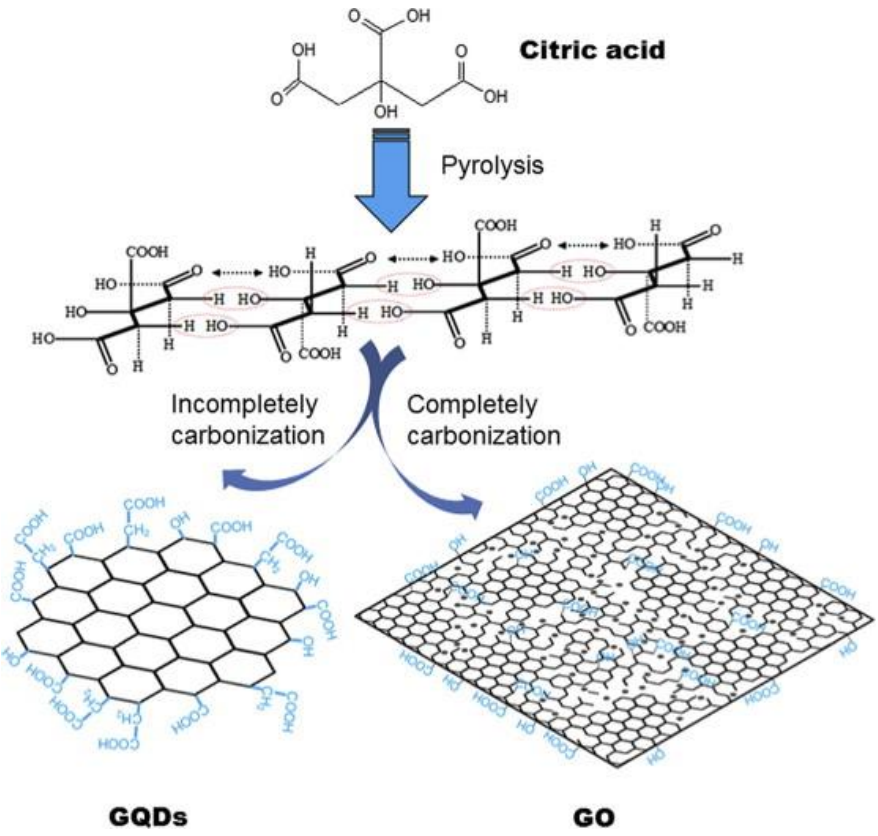


Figura 2 – Diagrama da síntese de PQCs e OG. Os pontos pretos no OG representam átomos de oxigênio [17].

Quando a carbonização dessas moléculas é incompleta, a formação de domínios de grafite é limitada, resultando em partículas de dimensões nanométricas conhecidas como pontos quânticos de grafeno (PQCs). Esses pontos quânticos apresentam alta densidade de grupos funcionais oxigenados característicos do óxido de grafeno, como carboxilas, hidroxilas e epóxidos, em sua borda conferindo-lhes disponibilidade aumentada em meio aquoso e propriedades fotoluminescentes que servem de aplicação em tecnologias de sensoriamento e imageamento.

Por outro lado, a carbonização completa favorece a formação de folhas contínuas de óxido de grafeno (OG), compostas de redes estendidas de átomos de carbono em hibridização sp^2 interrompida por defeitos e grupos funcionalizados nas superfícies e borda das folhas. Essa estrutura tridimensional preserva em parte as propriedades do grafeno bidimensional, como a alta área de superfície e a condutividade ajustável, ao

mesmo tempo que os grupos oxigenados permitem modificações químicas posteriores, facilitando assim o uso em dispositivos eletrônicos e compósitos poliméricos.

Assim, a escolha das condições de síntese — especialmente temperatura, atmosfera e tempo de pirólise — é determinante tanto para o material obtido quanto para controle do grau de carbonização. A compreensão do funcionamento desse mecanismo é fundamental para direcionar a produção de OG com características otimizadas para aplicações específicas.

A ausência de estudos científicos comparativos nessas condições representa uma lacuna importante na literatura. Dessa forma, este trabalho se propõe a investigar o impacto combinado da atmosfera de síntese e da temperatura na formação de óxidos de carbono obtidos a partir desses precursores, utilizando técnicas de caracterização complementares como espectroscopia Raman, análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Buscando rotas alternativas, seguras e sustentáveis, esta pesquisa intenta não apenas aprimorar os processos de formação do OG, mas também contribuir com dados relevantes para o desenvolvimento de metodologias mais limpas e economicamente eficientes de produção desses óxidos de grafeno.

Na Figura 3, retirada de um artigo recente de revisão [18], podemos analisar que a rota química predomina nos processos de preparação de OG, e que a rota térmica é um objeto importante de estudo para o desenvolvimento de novas sínteses possíveis para o OG, levando em conta principalmente produção em larga escala e sustentabilidade.

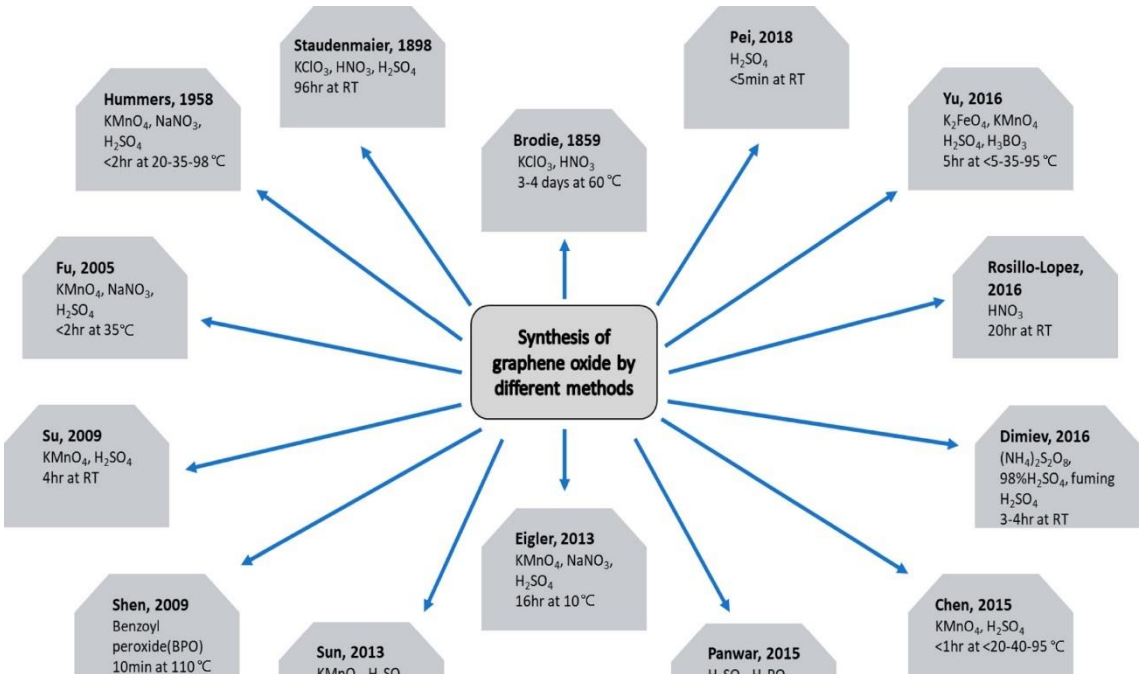


Figura 3 – Vários métodos de síntese de OG, predominantemente químicos [18].

1. Objetivos

1.1 Objetivos gerais

Investigar os efeitos da atmosfera de síntese (ambiente e inerte) e da temperatura no processo de formação e nas propriedades estruturais e térmicas de óxidos de grafeno obtidos a partir de glicose, sacarose e ácido cítrico.

1.2 Objetivos específicos

Sintetizar óxidos de grafeno a partir de três precursores orgânicos, o ácido cítrico, a glicose e a sacarose pirolisados em atmosfera ambiente e em atmosfera inerte, nas seguintes temperaturas: 250 °C, 300 °C e 400 °C com 2 horas de patamar para a atmosfera ambiente e 450 °C, 650 °C e 850 °C com 4 horas de patamar para a atmosfera inerte de nitrogênio;

Caracterizar as amostras sintetizadas por espectroscopia Raman, análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura;

Comparar os produtos obtidos nas duas atmosferas quanto à presença de características associadas ao óxido de grafeno;

Identificar as condições experimentais mais favoráveis à formação de estruturas com maior grau de funcionalização e estabilidade térmica.

Caracterizar as amostras sintetizadas com adição de $FeCl_3$ e comparar os diferentes aspectos dos espectros Raman com os das amostras sem $FeCl_3$.

2. Revisão da literatura: Óxidos de Grafeno e precursores

2.1 Estrutura e propriedades do óxido de grafeno

O óxido de grafeno (OG) é um derivado do grafeno caracterizado pela presença de grupos oxigenados — hidroxilas, epóxidos e carboxilas — distribuídos ao longo da superfície e bordas das redes. Essas radicalizações fornecem ao OG propriedades distintas do grafeno puro, com destaque para funcionalização química, que permite aplicações diversas. Modelos estruturais clássicos, como o de Lerf-Klinowski [19], descrevem o OG como uma rede hibrida de regiões grafíticas sp^2 interrompidas por outros domínios de sp^3, explicando sua condutividade ajustável.

A composição estrutural do OG é objeto de debate há muitos anos e, ainda assim, não há um modelo que seja completamente correto. Muitos fatores contribuem para isso, como os diferentes graus de amorfização entre as amostras, a composição atômica não estequiométrica e a falta de técnicas precisas para caracterizar esses materiais. Todavia, alguns modelos propostos conseguiram descrever com uma precisão adequada a estrutura do OG.

As primeiras tentativas de descrever essas estruturas podem ser observadas na Figura 4 no modelo de Hofmann vários epóxidos estão distribuídos nos planos basais do grafite formando moléculas de C_2O. Ruess acrescentou grupos hidroxilas no plano basal, além de alterar a estrutura base para uma hibridização sp^3 ao contrário do contínuo sp^2 do modelo anterior. Em 1969, o modelo sugerido foi o de Scholz-Boehm que removia completamente a atuação de grupos epóxidos e éteres, e reorganizava a estrutura em uma forma de organização conjugada. E por um último temos o modelo de Nakajima-Matsuo, que assumia uma estrutura treliçada que intercalava placas de grafite, que apesar de não muita aceita atualmente contribuiu para o entendimento das estruturas de OG, sugerindo que a formação acontece passo a passo através de mecanismo de oxidação.

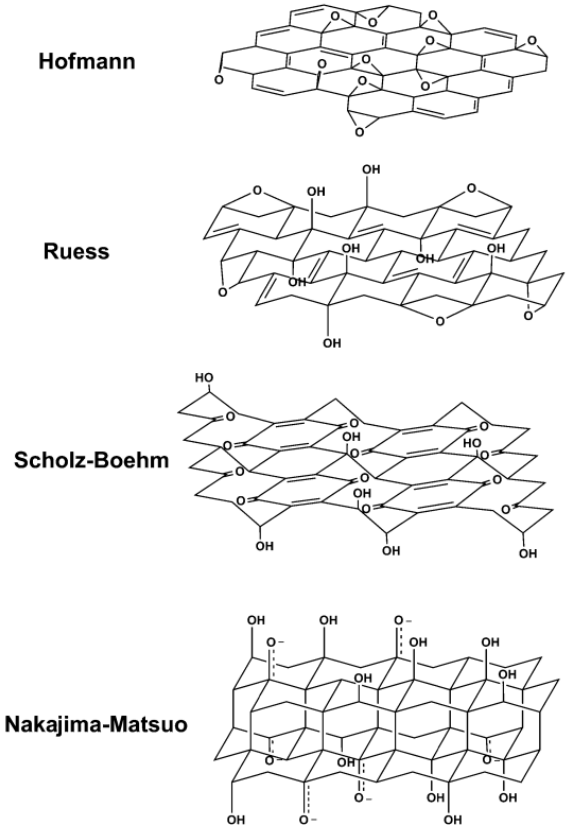


Figura 4 – Modelos estruturais antigos do OG [19].

Os modelos mais recentes adotam um método de análise baseado em uma morfologia não estequiométrica, sendo o mais conhecido o modelo de Lerf-Klinowski. Na Figura 5 o modelo utilizou pela primeira vez espectroscopia de ressonância magnética de núcleo sólido para caracterizar o material, que possibilitou detectar estruturalmente diferentes amostras baseadas na reatividade magnética.

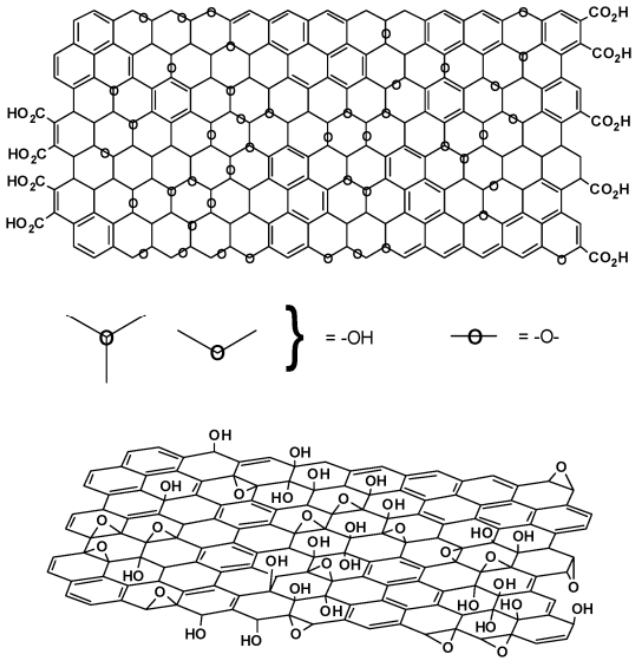


Figura 5 - Variações possíveis do modelo de Lerf-Klinowski, que indicam a ambiguidade sobre a presença ou lacuna de grupos carboxílicos nas bordas do OG [19].

O comportamento da água com o OG também foi explicado por esse modelo, através da caracterização por espalhamento de nêutrons, confirmou-se que a água se liga fortemente com os planos basais do OG através de ligações de hidrogênio com os oxigênios disponíveis nos epóxidos do OG, como pode ser observado na Figura 6.

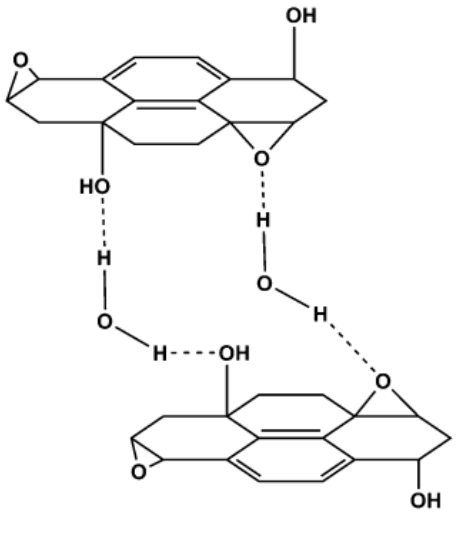


Figura 6 – Proposta de como as pontes de hidrogênio são formadas entre grupos funcionais e a água [19].

2.2 Óxidos de Grafeno obtidos por pirólise de precursores orgânicos

A pirólise é um processo termoquímico de decomposição de materiais orgânicos que ocorre na ausência ou com limitação de oxigênio para que não haja combustão durante o processo, sendo principalmente empregada na conversão de compostos orgânicos em materiais com alta concentração de carbono. Durante a pirólise, cadeias orgânicas sofrem ruptura térmica, liberando gases leves (como CO, CO_2, H_2O e CH_4), e formando camadas de carbono sem a queima completa do material. Em particular, a pirólise controlada de precursores ricos em oxigênio, como os utilizados nesse trabalho, pode levar à formação de estruturas lamelares de OG, especialmente quando ocorre em temperaturas moderadas e em atmosferas inertes que limitam a combustão completa.

A escolha da atmosfera de síntese (ambiente ou inerte) e da temperatura são parâmetros críticos, pois ambos influenciam a extensão da degradação, o rearranjo estrutural e o grau de carbonização dos produtos obtidos. Em atmosferas ambientes, a presença de oxigênio favorece a oxidação superficial e pode levar à formação de compostos complexos de carbono com maior quantidade de grupos oxigenados. Entretanto, a pirólise em atmosfera inerte como o nitrogênio (N_2) permite uma maior preservação da estrutura de carbono em altas temperaturas, isso ocorre devido à ausência de oxigênio, gás necessário para se iniciar o processo de combustão, isso favorece a formação de moléculas de OG, ainda que com desordem estrutural, especialmente em temperaturas elevadas. Dessa forma, a pirólise se apresenta como uma alternativa promissora para a obtenção de materiais derivados de grafeno a partir de fontes renováveis, sem a necessidade do uso de ácidos fortes ou agentes oxidantes agressivos, como utilizado no método de Hummers.

Materiais parcialmente carbonizados em temperaturas moderadas (250-400 ^oC) sofrem ainda a esfoliação térmica das camadas de carbono em mais altas temperaturas, que acontece pois o CO_2 estável é formado durante o aquecimento do OG. A eliminação do CO_2 inicia um processo de desorganização das camadas do OG, esse gás quente pode atingir pressões próximas de 130 MPa quando o material é aquecido a cerca de 1000°C [20].

Para calcular a pressão necessária para degradar termicamente o OG, precisamos considerar OG como um sistema de multicamadas e aplicar a formulação de Lifshitz das forças de van der Waals para calcular a energia necessária para ligar duas camadas

adjacentes. A pressão necessária para superar a energia de ligação de van der Waals é dada pela equação 1:

$$P = \frac{\partial G}{\partial l} = \frac{A_{Ham}}{6\pi l^3} \qquad (1)$$

onde G é interação da energia livre pela área entre duas placas semi infinitas, A_{Ham} é o coeficiente de Hamaker e l a distância entre as duas camadas. Pela equação 1 observamos que a força de ligação de van der Waals é inversamente proporcional a l^3 e pressão gerada é inversamente proporcional a l, então a partir do início do processo de degradação, acontece uma reação em cadeia nas demais camadas de OG. A análise da constante de Hamaker para um sistema de multicamadas é

$$A_{Ham} = 2{,}37\ x\ 10^{-27}\ J \qquad (2)$$

Com espaçamento de duas camadas l = 0,37 nm, temos

$$P = 2{,}49\ x\ 10^{6}\ \mathrm{Pa} \qquad (3)$$

Então 2,5 Mpa são necessários para que duas camadas empilhadas de óxido de grafeno se separem, se considerarmos as duas camadas como grafeno, a pressão necessária parte para $7{,}2\ x10^{6}$ Pa, quase 3 vezes mais pressão do que o OG. Entretanto mesmo em condições adversas essas pressões ainda são menores que as geradas pelo CO_2 e pela água durante o processo de degradação. [20].

Na Figura 7-a temos uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) onde podemos observar como o empilhamento em uma amostra de grafite tem estruturas espaçadas da ordem de 0,34 nm. Em comparação com o OG (fig.7-b), o espaçamento é aproximadamente o dobro e apresentam um aspecto ondulado quando comparado com o grafite. Entretanto no detalhe da figura 6-b temos uma imagem da difração de elétrons que indica a presença de uma estrutura cristalina. A implicação da aparição de um espectro de difração nesse material é que os sólidos volumétricos de OG não são orientados aleatoriamente antes do processo de degradação térmica e que após o processo de pirólise há uma conservação dessa organização.

A ondulação da estrutura de OG observado na fig.7-b, está então associada ao interrompimento dos planos de sp^2 devido a hibridização com planos sp^3 devido aos processos de oxidação.

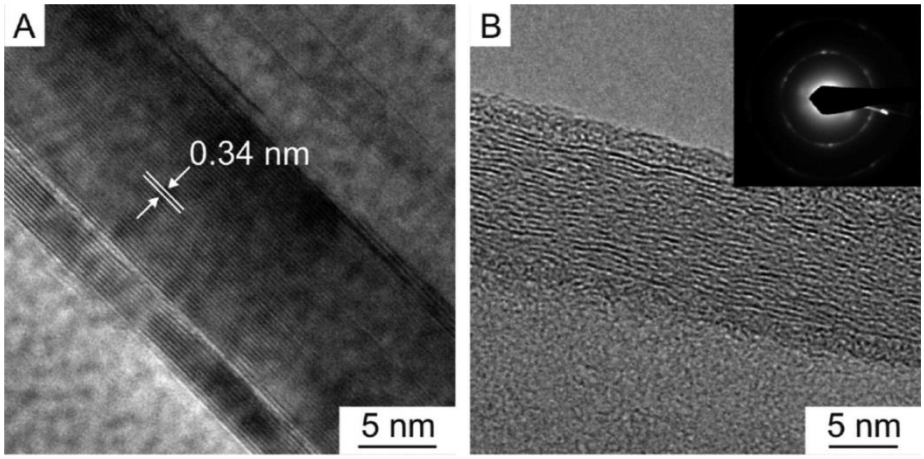


Figura 7 - Imagem de MET de a) mostrando o espaço laminar característico do grafite e b) do OG, onde podemos ver suas camadas empilhadas e no detalhe um padrão de difração de elétrons que confirma o padrão cristalino do OG [20].

Durante o processo de degradação térmica cerca de 30 % da massa do OG é perdida, deixando assim buracos e defeitos na superfície dos OG. Esses defeitos inevitavelmente alteram propriedades físico-químicas do material, porém diferenças entre os defeitos gerados pela rota química e pela rota térmica ainda não foram completamente estabelecidas [19,20].

2.3 Precursores orgânicos utilizados

Neste trabalho, foram utilizados três tipos de precursores orgânicos amplamente disponíveis — ácido cítrico, glicose e sacarose — cada um com características químicas específicas que influenciam o tipo de OG resultante por pirólise em diferentes atmosferas.

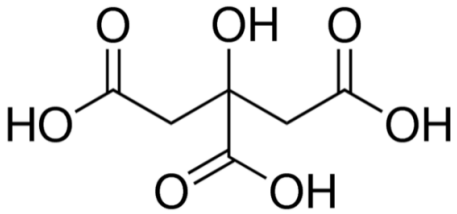


Figura 8 – Estrutura molecular do ácido cítrico.

O ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) é um ácido orgânico tricarboxílico (Figura 8) que contém três grupos carboxilas e uma hidroxila em sua estrutura. A alta densidade de grupos oxigenados presentes é o que faz com que o ácido cítrico seja um bom candidato para formação de estruturas de carbono funcionalizadas.

Durante a pirólise, o ácido cítrico sofre uma perda de água e de subsequentes carboxilas, liberando H_2O e CO_2, e promovendo a reorganização da sua estrutura para cadeias carbônicas em domínios conjugados. Dependendo da taxa de aquecimento empregada, o processo de pirólise pode gerar nanopartículas luminescentes ou complexos de óxido de grafeno. Trabalhos recentes têm destacado o ácido cítrico como um precursor modelo devido à sua pureza, facilidade de manuseio e possibilidade de controle da carbonização [17].

A glicose ($C_6H_{12}O_6$) é um monossacarídeo comum e de baixo custo, amplamente conhecido cincamente no estudo de síntese de complexos de carbono através da pirólise. O mecanismo que realiza a síntese através da degradação térmica ocorre primeiro abaixo de 200 °C com quebras de moléculas de H_2O e ligações C-O, seguida da formação de intermediários como o hidrometilfurfural (HMF) e o levoglucosano [21].

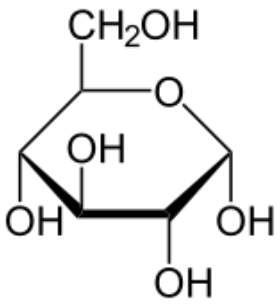


Figura 9 - Estrutura molecular da glicose.

Em temperaturas acima de 300 °C, esses intermediários se rearranjam em estruturas aromáticas condensadas, evoluindo para domínios grafíticos em condições controladas, principalmente em atmosferas inertes que evitem a carbonização em excesso. A alta população de oxigênio na molécula favorece a formação de um OG altamente funcionalizado [21].

A sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) é um dissacarídeo (Figura 10), formado pela ligação glicosídica entre a glicose e a frutose ($C_6H_{12}O_6$). Sua decomposição começa, obviamente, pela quebra dessa ligação glicosídica, o que resulta em produtos intermediários semelhantes aos da pirólise da glicose, mas dessa vez em etapas sobrepostas. Entre 200 °C e 400 °C, acontecem liberação de água, CO e CO_2, passando pelas reações de pirólise e condensação, que resultam na formação de compostos aromáticos poli condensados, ou seja, estruturas basais de carbono com muitas funcionalizações diferentes [22].

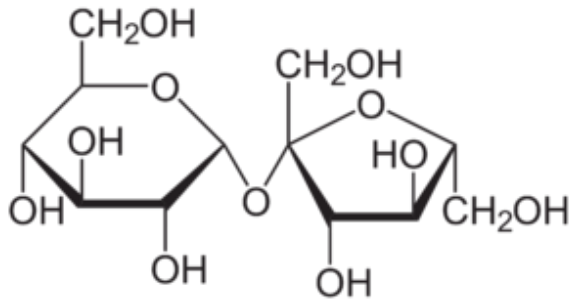


Figura 10 – Estrutura molecular da sacarose.

A presença de duas unidades monossacáridos na sacarose faz com que os óxidos de grafenos formados sejam extremamente heterogêneos, o que traz complexidade durante o processo de pirólise, principalmente ajustando parâmetros como atmosfera e temperatura, que foram foco nesse trabalho.

Comparando a relevância entre os precursores, temos três grupos distintos de moléculas orgânicas: um ácido carboxílico (ácido cítrico), um monossacarídeo (glicose) e um dissacarídeo (sacarose). A diversidade nas escolhas de precursor permite investigar como diferentes densidades de oxigênios, cadeias carbônicas e mecanismo de degradação térmica influenciam a formação do OG. Além disso, a disponibilidade em larga escala desses materiais e o baixo custo reforçam o potencial dessa rota como uma alternativa sustentável aos métodos convencionais para produção de OG.

3. Materiais e metodologia experimental

3.1 Síntese dos óxidos de grafeno

Todas as sínteses foram conduzidas utilizando três precursores ácido cítrico, glicose e Sacarose, especificamente para o ácido cítrico, utilizou-se a forma anidra, todos da marca Synth.

Na Figura 11, temos um esquema que permite entender os processos a que os precursores foram submetidos e processados para formar as amostras de OG, no tratamento térmico são tomados três caminhos diferentes para cada precursor, um por atmosfera ambiente e temperaturas menores, um com adição de cloreto de ferro (III) e temperatura constante e, por último, em atmosfera inerte de N_2 com altas temperaturas. Então essas amostras passaram pelo processo de caracterização.

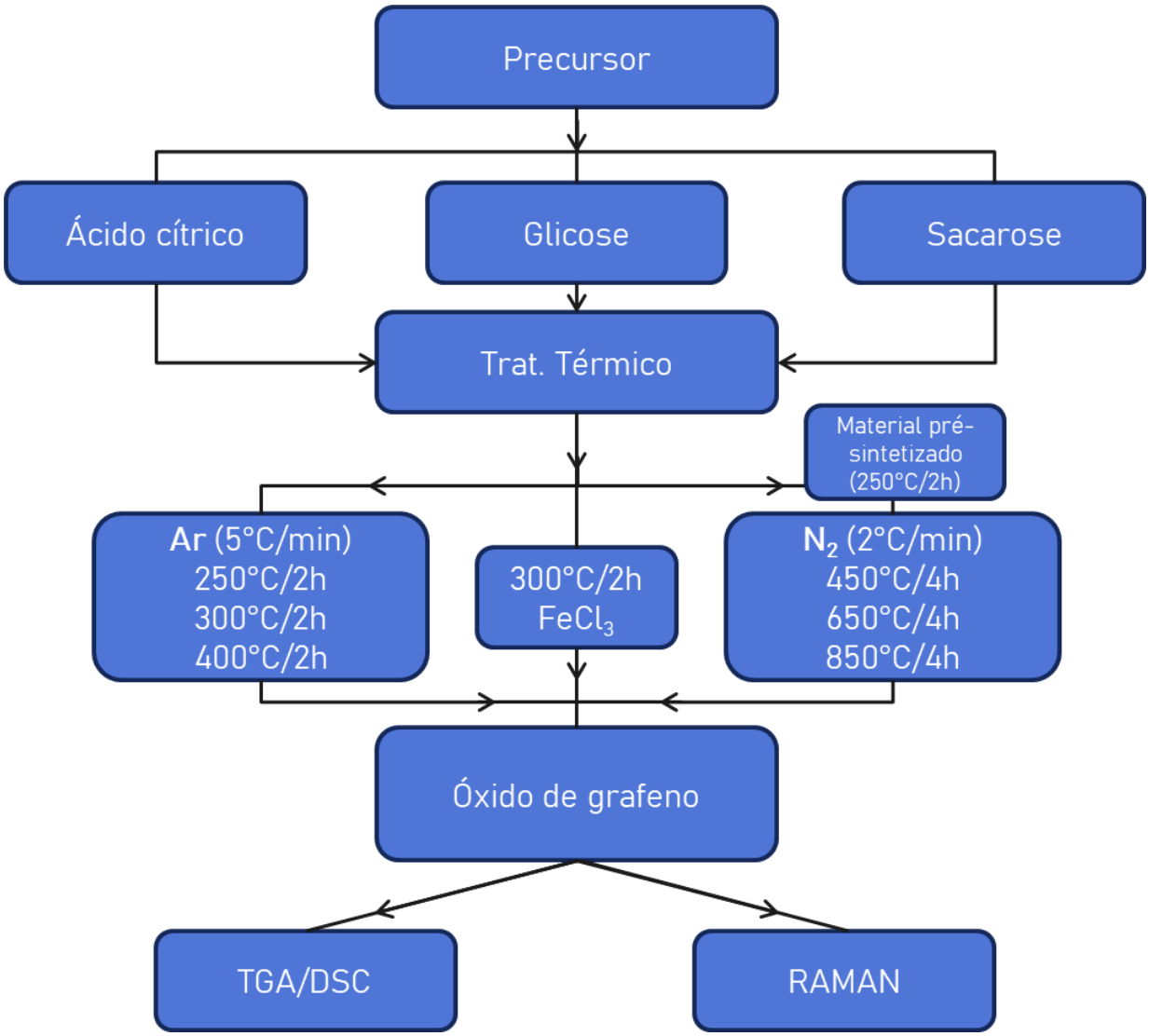


Figura 11 – Esquema do processo de preparação e caracterização do OG.

3.1.1 Pirólise em atmosfera ambiente

A síntese de todos os três precursores foi conduzida de maneira padronizada, os materiais foram adicionados em béqueres de 300 mL, contendo 20,0 g de material, e levados para o aquecimento em um forno tipo mufla (EDG 3P-S) com controle digital, disponível na Figura 12, para atingir um patamar isotérmico de 250 °C, 300 °C ou 400 °C por 2h com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, sempre na presença de ar ambiente. Após o resfriamento as amostras foram armazenadas e etiquetadas em frascos de acrílico, as amostras apresentam cor marrom escuro opaco característica de carbono com aspecto de pó, característico de carbonos amorfos.

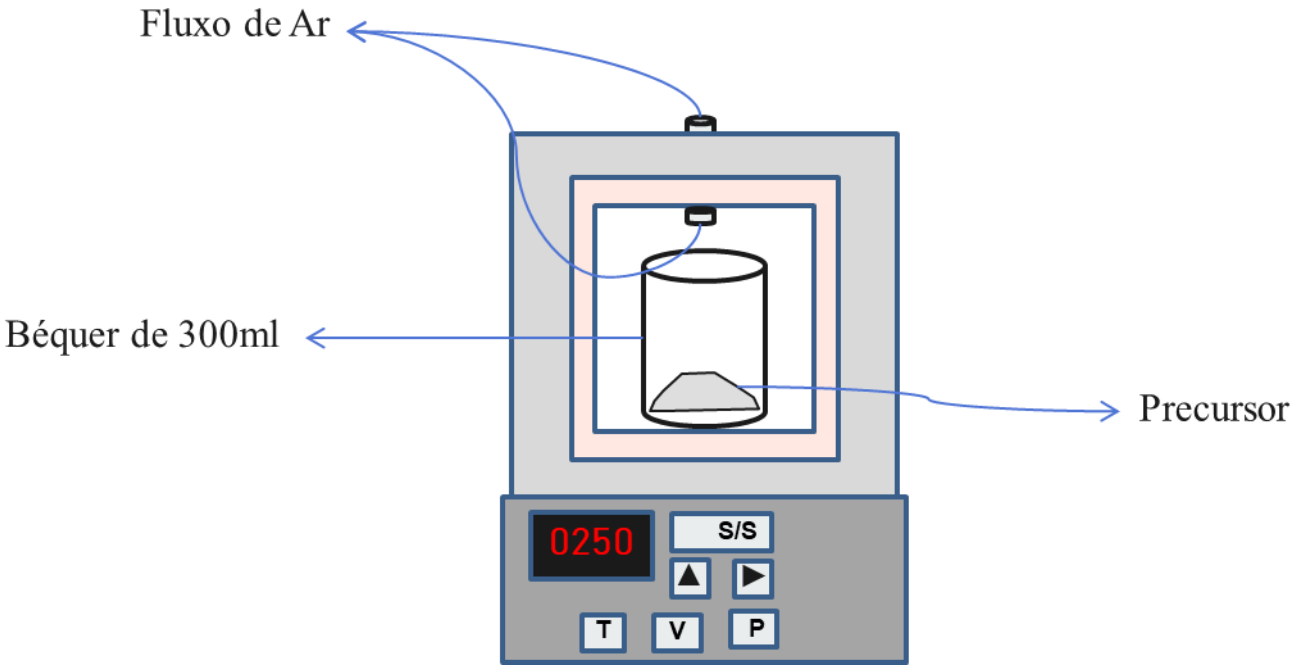


Figura 12 – Esquema da mufla utilizada para o processo de síntese dos OGs em atmosfera ambiente.

O processo para as amostras que contém cloreto de ferro III ($FeCl_3$), foi de primeiro colocar no béquer uma mistura de 3:1 de precursor com o $FeCl_3$ diluídos em 20 mL de água deionizada, no agitador magnético a 80 °C a solução permanecia por torno de 4 horas ou até homogeneização completa [24].

A solução resultante era conduzida até a mufla para o processo de pirólise, porém, mantendo a temperatura de patamar em 300 °C e o tempo em duas horas. Após o processo de síntese foi feita uma filtragem, para a limpeza dos íons de Fe livres a amostra foi emergida em 50 mL de ácido clorídrico (HCl) diluído por 4 no agitador a 50 °C. A solução então passava por um filtro de papel e enxaguada com ciclos de 50 mL de água deionizada, por último um enxague de 20 mL de acetona para limpar resquícios de

materiais que não são OG. A amostra sólida restante secava por 24 horas dentro de uma estufa a 65 °C [24].

3.1.2 Pirólise em atmosfera inerte (N_2)

Para a pirólise em atmosfera inerte (N_2), o precursor usado foi sempre um já previamente pirolisado a 250 °C/2h em atmosfera ambiente, para cada respectivo precursor orgânico. Esta escolha foi feita, pois minimiza a liberação de resíduos e propicia economia de gás inerte, tempo e energia.

As amostras foram colocadas em barquetas de alumina (Al_2O_3) e levadas a um forno tubular com controle digital (Figura 13) para o processo de pirólise em atmosfera de nitrogênio analítico (N_2) sob um fluxo contínuo de 50 mL/min, e os parâmetros de temperatura selecionados foram dois patamares um de 250 °C por 30 minutos (5 °C/min.) e outro de 450 °C, 650 °C e 850 °C por 4 h (2 °C/min.), conforme a amostra desejada.

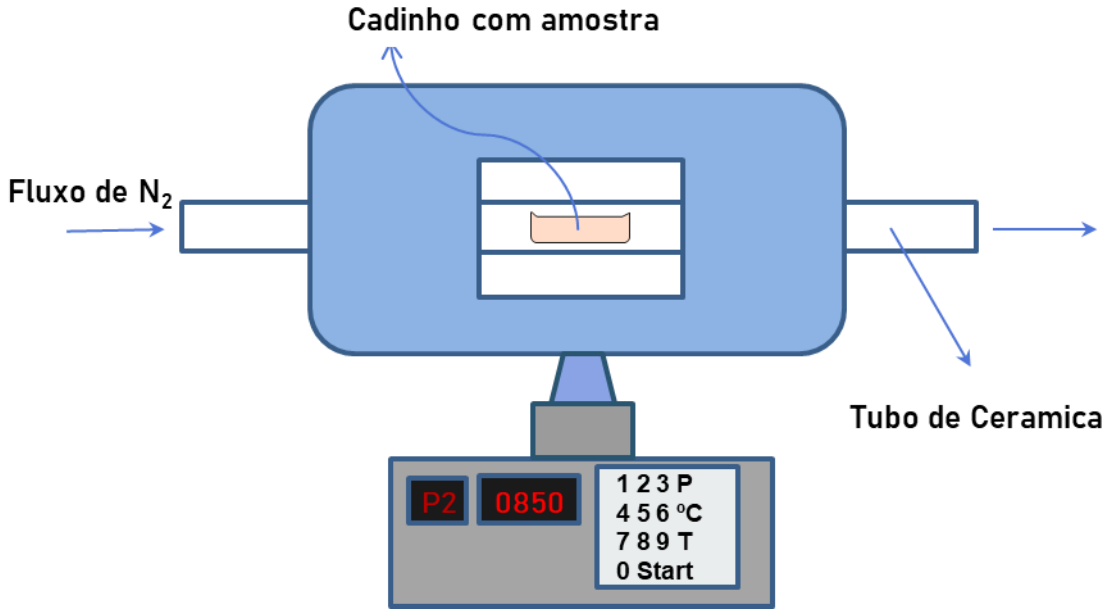


Figura 13 – Esquema do forno tubular com atmosfera inerte de N_2 utilizado na produção de OG.

De modo semelhante, após o período de resfriamento o as amostras foram separadas em pequenos frascos e etiquetados, mas ao final do processo a aparência antes opaca assume um aspecto mais definido e pouco brilhante em uma forma solida tal qual um bloco de grafite.

3.2 Técnicas de caracterização

3.2.1 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) foi empregada para caracterizar o comportamento térmico dos precursores e das amostras, visando identificar as perdas de massa associadas às decomposições de grupos oxigenados, carbonizações incompletas e à presença de resíduos.

As medidas foram realizadas em um equipamento modelo TGA-50, da fabricante Shimadzu, com esquema disponível na Figura 14, operando atmosfera ambiente, e com atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 30mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min, desde a temperatura ambiente até 1000 °C.

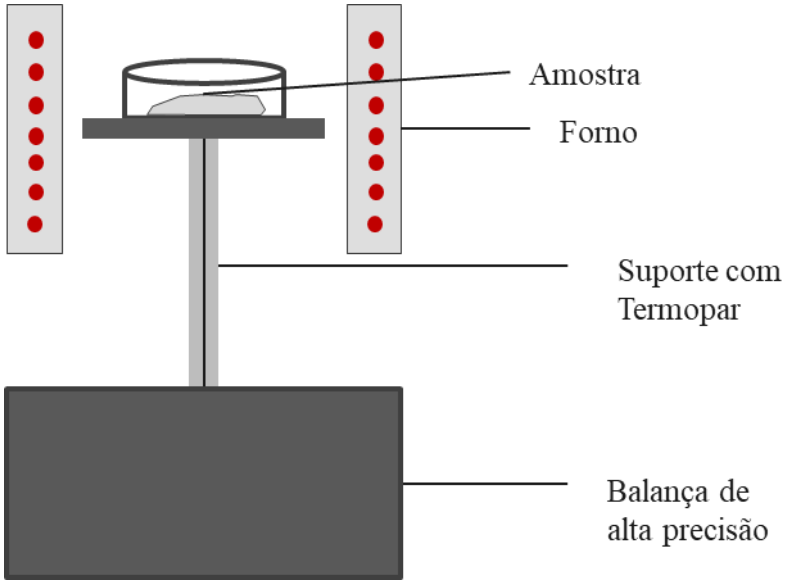


Figura 14 – Esquema do TGA com atmosfera inerte de N_2 utilizado na caracterização das amostras de OG.

As curvas obtidas foram interpretadas a partir dos padrões de estabilidade térmica e dos processos de degradações em diferentes faixas de temperatura. As perdas de massa abaixo de 200 °C relacionadas à eliminação de água adsorvida e de compostos voláteis. Na faixa de 200 °C a 600 °C as perdas correspondem, majoritariamente, à decomposição de grupos oxigenados. Acima de 600 °C até 1000 °C, observa-se a formação de estruturas carbonáceas estáveis, com redução significativa das taxas de degradação.

Fundamentos teóricos-experimentais

A análise termogravimétrica (do inglês Termogravimetric analysis, TGA) é uma técnica termoanalítica utilizada para caracterização de diversos materiais. Baseia-se na análise da variação de massa em função da temperatura, sob uma atmosfera controlada. O princípio fundamental da técnica consiste em monitorar a decomposição térmica dos constituintes do material, como o carbono, hidrogênio, grupos funcionais e resíduos, além de outros compostos orgânicos, permitindo a identificação de eventos térmicos no material como perda de umidade, degradação de grupos funcionais, combustão de compostos orgânicos e carbonização de resíduos.

O desenvolvimento da TGA remonta ao início do século XX, com os primeiros usos de balanças sensíveis à temperatura aplicadas ao estudo da decomposição térmica de compostos químicos. Com avanços na instrumentação e eletrônica, a técnica evoluiu, permitindo alcançar escalas cada vez menores de massa. A técnica se tornou essencial na área de ciência dos materiais, polímeros, farmacêutica e mais recentemente em estudos sobre matérias a base de carbono como o óxido de grafeno.

O sistema instrumental do TGA é composto por três partes fundamentais: (i) um forno digital e programável, com controle preciso da temperatura; (ii) uma balança termo sensível de alta precisão capaz de monitorar a variação de massa da amostra em tempo real; e (iii) um sistema de controle de atmosfera, que permite a injeção de gases adequados para o experimento. A escolha da atmosfera é fundamental para observar diferentes fenômenos. Por exemplo uma atmosfera oxidativa como a do ar podemos observar a combustão dos componentes, já em atmosferas inertes como nitrogênio (N_2) ou argônio (Ar) as reações observadas são restritas à pirólise dos materiais.

Além disso, é necessário garantir que os resultados sejam reprodutíveis ao longo de todas as temperaturas do processo, por isso parâmetros como massa inicial, taxa de aquecimento e vazão do gás são importantes, a escolha adequada do material do cadinho, geralmente alumina (Al_2O_3), platina ou cerâmica, desempenha um papel importante na confiabilidade dos dados obtidos.

Interpretação dos dados

As curvas obtidas por análise termogravimétrica (TGA) fornecem dados quantitativos sobre transições térmicas que ocorrem no material. Enquanto a curva tradicional do TGA registra a variação de massa em função do tempo ou da temperatura, a derivada termogravimétrica (DTG) evidencia a taxa de perda de massa, facilitando a identificação de eventos térmicos.

A interpretação dessas curvas baseia-se na identificação de etapas em que o material sofre perda de massa, sendo cada uma delas associada a processos físicos diferentes. Em materiais como óxido de grafeno (OG), observa-se uma etapa inicial de perda de massa entre 50 °C e 150 °C, atribuída à evaporação de água adsorvida fisicamente. Essa água não é intrínseca ao material, estando retida por forças capilares ou por interações com grupos funcionais, como ligações de hidrogênio presentes na estrutura.

Na faixa de temperatura entre 150 °C e 300 °C, é comum se observar uma segunda etapa de perda de massa relacionada à degradação de grupos oxigenados estáveis como as carboxilas (-COOH), hidroxilas (-OH) e epóxidos (C-O-C). Essa etapa é frequentemente utilizada como um indicativo do grau de funcionalização do OG, além de fornecer informações sobre o grau de oxidação e a estabilidade térmica.

A partir de 400 °C — mais evidentemente entre 500 °C e 700 °C — observa-se a terceira etapa de perda de massa, associada à decomposição de grupos carbônicos, com a liberação de monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2) e outros gases instáveis. Dependendo da atmosfera utilizada essa etapa pode corresponder a combustão (em atmosferas oxidativas) ou carbonização e reorganização estrutural (em atmosferas inertes). A partir dessas curvas, justifica-se também a escolha da temperatura máxima de 400 °C para pirólises em atmosfera ambiente, uma vez que acima desse valor, iniciam-se os processos significativos de combustão.

Portanto, a análise detalhada das curvas de TGA e DTG permite não apenas compreender o perfil de degradação térmica dos materiais, mas também estimar o grau de funcionalização, nível de carbonização e a presença de resíduos inorgânicos.

Aplicações em óxido de grafeno

No óxido de grafeno, a análise termogravimétrica fornece não apenas informações sobre a estabilidade térmica, mas também permite inferir características estruturais a partir de princípios da termodinâmica e da cinética química. A decomposição de grupos oxigenados ocorre em etapas bem definidas com energias de ligação distintas. É possível mapear a evolução estrutural do material durante o aquecimento. Esses grupos oxigenados formados por carboxilas, hidroxilas, epóxidos e até mesmo lactonas (-COO-), apresentam diferentes energias de entalpia de dissociação e, portanto, se decompõem em patamares de temperatura distintos, o que permite associar esses picos de perda de massa com transformações químicas específicas. [19]

Fisicamente, etapas de perda de massa no TGA refletem uma variação na energia livre de Gibbs associada ao sistema. Quando a temperatura aumenta, a energia térmica fornecida ao material se torna favorável ($\Delta_G<0$) à quebra de ligações instáveis, resultando na liberação de gases voláteis, como CO, CO_2 e H_2O.

Essa liberação de voláteis está acompanhada pela reestruturação da rede de carbono do OG. A intensidade dessa restruturação depende do grau funcionalização do material: amostras altamente funcionalizadas apresentam perdas acentuadas de massa, consequentemente exibindo uma redução significativa da ordem estrutural. Esse processo reflete a maior demanda de energia para a quebra de ligações, evidenciada pela variação da entalpia e perda de coesão cristalina.

Por último, impurezas residuais e cadeias orgânicas não totalmente pirolisadas podem ser identificadas no TGA por picos de perda de massa em altas temperaturas. Esses picos, geralmente de baixa intensidade, persistem ao longo da etapa final de aquecimento e indicam a presença de componentes não carbonizados. Esse tipo de observação é especialmente relevante para precursores obtidos através da biomassa, cuja complexidade química introduz heterogeneidades que impactam significativamente a formação de óxidos de grafeno. Dessa forma, a TGA, quando combinado com análises complementares, torna-se uma ferramenta poderosa para compreender mecanismos físico-químicos na formação do OG. Em especial, sua associação com a calorimetria diferencial de varredura (DSC) permite caracterizar os fluxos de calor durante o processo de aquecimento, a fim de classificar eventos endotérmicos e exotérmicos durante as transições de fase do material.

3.2.2 Calorimetria diferencial de varredura

A técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi empregada como um complemento ao TGA, permitindo identificar e quantificar eventos endotérmicos (absorção de calor) e exotérmicos (liberação de calor) associados à decomposição de grupos funcionais e às transições estruturais das amostras.

As análises foram realizadas em um equipamento modelo Heat-Flux DSC-50 da marca Shimadzu, com esquema disponível na Figura 15, em atmosfera de nitrogênio (N_2) com fluxo de 30mL/min e com taxa de aquecimento de 10 °C/min desde a temperatura ambiente até 700 °C.

As curvas de fluxo de calor obtidas por DSC foram correlacionadas com os eventos térmicos identificados nas análises de TGA, com o objetivo de elucidar diferenças de comportamento entre amostras sintetizadas em distintas temperaturas e atmosferas.

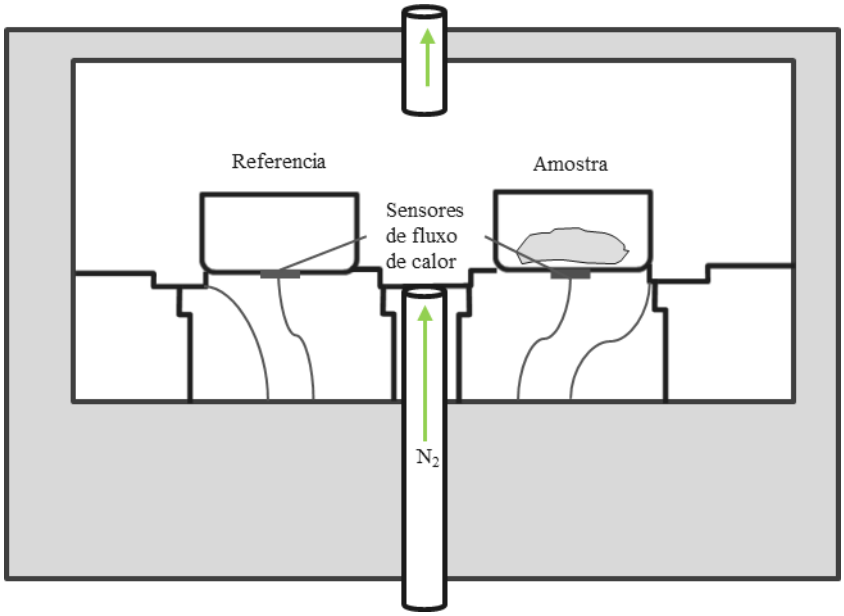


Figura 15 - Esquema do DSC com atmosfera de N_2 utilizada na caracterização das amostras de OG produzidas.

Fundamentos teóricos da técnica e considerações experimentais

A calorimetria diferencial de varredura (DSC, em inglês Differential Scanning Calorimetry), e a análise termogravimétrica (TGA) são técnicas de análise termoanalítica utilizadas para investigar eventos térmicos associados a transição de fases em materiais submetido a um aquecimento controlado. O princípio do DSC é a medição da variação de fluxo de calor entre uma amostra e uma referência inerte, nas quais ambas são submetidas às mesmas variações de temperatura. Quando um material sofre uma transição térmica, — por exemplo, fusão, degradação, reação química ou cristalização — há uma troca de energia seja ela uma absorção ou liberação de calor. Essa troca de energia é registrada em picos no termograma do DSC: picos endotérmicos indicam absorção de calor, enquanto picos exotérmicos sinalizam liberação de calor pela amostra.

O sistema de um DSC é composto por um forno duplo controlado eletronicamente, equipado com sensores de fluxo de calor de alta sensibilidade e um sistema de controle atmosférico. Essa configuração permite operar o equipamento em atmosferas inertes (por exemplo, N_2) ou em ar ambiente. Parâmetros como taxa de

aquecimento, massa inicial da amostra e o material do cadinho são críticos, pois afetam diretamente a resolução do experimento por causa da elevada sensibilidade da técnica. Devido a sua capacidade de detectar eventos térmicos independentemente da variação de massa, o DSC constitui uma técnica complementar ao TGA. Portanto, é amplamente utilizado nas análises de polímeros, fármacos, materiais orgânicos e inorgânicos.

Interpretação dos dados

Os dados obtidos por meio da DSC registram diretamente a variação do fluxo de calor entre a amostra e a referência inerte. O sinal registrado corresponde ao fluxo de calor (mW) em função da temperatura, refletindo a absorção ou liberação de calor pela amostra durante o programa de aquecimento. Os picos no termograma identificam eventos térmicos, sejam eles endotérmicos ou exotérmicos.

A interpretação do termograma é baseada em princípios da termodinâmica e da cinética química. Eventos endotérmicos, observados, como picos negativos, ocorrem quando há absorção de energia pela amostra e estão normalmente relacionados à evaporação de água adsorvida fisicamente, fusão ou dissociação de grupos funcionais. Em contrapartida, eventos exotérmicos, representados por picos positivos, indicam liberação de calor pelo material, resultante de reações internas, como a recombinação de estruturas de carbono, liberações de gases e, em alguns casos, combustões parciais.

O formato dos picos também fornece informações cinéticas relevantes. Picos simétricos e estreitos indicam transições rápidas e homogêneas, enquanto picos alargados ou com pequenas oscilações (ombros) são indicativos de processos múltiplos ou sobrepostos, fenômeno comum em materiais heterogêneos e de origem de precursores naturais. A área sob o pico do DSC está diretamente relacionada à variação da entalpia (ΔH) do evento térmico, podendo ser quantificada mediante calibração adequada de cada transição.

Por conseguinte, quando combinada com as curvas de TGA, a DSC permite estabelecer correlações entre as perdas de massa e as transformações térmicas, especialmente ao comparar um mesmo material pirolisado em diferentes temperaturas.

Aplicações em óxido de grafeno

Nos materiais à base de carbono, como o óxido de grafeno, a complexidade estrutural reflete-se diretamente no formato e na quantidade de picos observados. O primeiro evento térmico ocorre entre 50 °C a 150 °C e está relacionado à evaporação de água adsorvida por capilares da estrutura do OG. Tal comportamento é coerente com um

processo de dessorção. Em seguida, observam-se picos endotérmicos referentes a dissociação de grupos oxigenados, sobretudo as carboxilas mais instáveis, na faixa de 100 °C a 200 °C. Os picos na faixa de 200 °C a 400 °C correspondem à decomposição de grupos mais estáveis como epóxidos e hidroxilas. Esses processos tornam-se evidentes nos termogramas da DSC dos precursores.

Nos precursores, observam-se padrões semelhantes aos do material já sintetizado, porém com picos significativamente mais estreitos do que na amostra pirolisada. Isso reforça a ideia de que grande parte da degradação das cadeias funcionalizadas acontece na pirólise inicial. Ainda assim, frações desses grupos permanecem na estrutura, estabilizando-se de maneira que sua degradação subsequente seja lenta e exija elevado consumo de energia. Tais comportamentos indicam a forte interação entre grupos funcionalizados e os planos sp^2 do óxido de grafeno.

3.2.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi escolhida para investigar a composição estrutural das amostras sintetizadas, sendo uma técnica essencial para avaliar a organização e o grau de ordenamento de materiais à base de carbono, incluindo derivados de grafeno.

As análises foram realizadas em um espectrômetro Raman MonoVista CRS (Princeton Instruments) equipado com um laser HeNe de comprimento de onda 632,8 nm e potência ajustada de 50%. O intervalo analisado foi de 40 cm^{-1} a 3411 cm^{-1}, utilizando uma rede de difração de 300 linhas/mm. Cada espectro foi adquirido com tempo de integração de 180 segundos, totalizando 20 repetições, a fim de reduzir o ruído eletrônico e melhorar a razão sinal-ruído.

As bandas de principal interesse (fig.10) são a banda D (~1350 cm^{-1}), associada a defeitos e desordens estruturais, e a Banda G (~1580cm^{-1}), relacionada às vibrações dos modos E_2g dos átomos de carbono presentes no material. A razão de intensidade I_D/I_G foi utilizada como métrica comparativa para avaliar o grau de desordem estrutural nas amostras sintetizadas. A banda 2D (~2700cm^{-1}) também foi identificada em alguns casos, porém o ruído gerado pela fluorescência tornou a identificação imprecisa, esta banda pode ser utilizada como parâmetro para estimar o número de camadas de grafeno presentes na amostra.

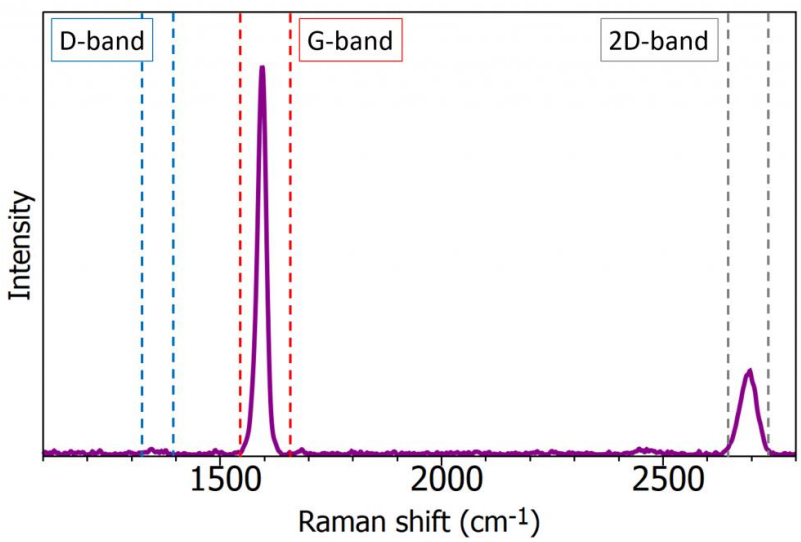


Figura 16 – Espectro Raman do Grafeno [23]

Fundamentos teóricos da Espectroscopia Raman

O efeito Raman foi descoberto experimentalmente por Chandrasekhara Venkata Raman em 1928. Em seu trabalho laureado pelo prêmio Nobel em 1930, ele observou que, ao incidir luz solar em certos materiais parte dessa luz incidente era espalhada com comprimentos de ondas diferentes do incidente. Esse fenômeno é caracterizado como espalhamento inelástico da luz, posteriormente denominado espalhamento Raman.

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização que permite investigar os modos vibracionais, rotacionais e outros tipos de excitações de baixa energia, a partir da luz espalhada pelos materiais. Diferente do espalhamento elástico de Rayleigh, no qual os fótons são espalhados sem alteração de energia, no espalhamento Raman 1 a cada dez milhões de fótons sofre espalhamento inelástico quando luz monocromática incide em um material.

Nesse processo, o fóton interage com a estrutura cristalina do material promovendo o sistema a um estado virtual. Ao retornar para o estado original, o fóton é espalhado com energia diferente do incidente, dependendo da quantidade de energia trocada com o sistema, se o sistema absorver energia do fóton incidente, o processo é denominado espalhamento Stokes. Por outro lado, se o sistema ceder energia ao fóton, ocorre o espalhamento anti-Stokes. A razão entre os modos Stoke e anti-Stokes é influenciada pela temperatura do sistema, como a maioria das moléculas se encontra no estado fundamental em temperatura ambiente, os modos de Stokes são mais intensos que os modos anti-Stokes, pois há mais estados disponíveis para excitação.

As diferenças de energia observadas no espalhamento estão diretamente ligadas a modos vibracionais específicos de ligações químicas presentes no material. Como cada ligação possui modos vibracionais característicos, o espectro Raman funciona como uma verdadeira impressão digital da composição química e estrutural de cada material.

A intensidade de um modo Raman está diretamente relacionada à variação da polarizabilidade do sistema durante uma vibração molecular. Para que o material seja Raman ativo, ou seja, possa apresentar um espalhamento Raman, é necessário que sua vibração induza uma variação na polarizabilidade eletrônica quando interage com o campo elétrico da luz incidente. Essa condição explica por que materiais com ligações covalentes, como compostos orgânicos, óxidos e semicondutores são Raman ativos. Por outro lado, em materiais metálicos apresentam baixa atividade Raman devido a presença de elétrons livres, que blindam o campo elétrico induzido, dificultando a polarização necessária. Além de outros impactos negativos, como a alto coeficiente de reflexão e forte absorção ótica que apesar de não serem características únicas dos metais são importantes para qualidade do sinal obtido.

No contexto de óxidos de grafeno, o espalhamento Raman permite não apenas identificar as ligações presentes, mas também o grau de ordenação estrutural e a densidade de defeitos na estrutura, e até estimar o número de camadas e os tipos de funcionalização presentes. Por isso a espectroscopia Raman é uma ferramenta essencial para a caracterização estrutural de amostras de óxidos de grafeno.

Aplicações em óxidos de grafeno

Em materiais à base de carbono, como o grafeno e o óxido de grafeno, o espectro Raman fornece informações cruciais sobre estrutura e grau de ordenamento da rede cristalina presente na amostra. Essas informações estão, principalmente, relacionadas às regiões com hibridização sp^2.

Os picos mais característicos desse espectro estão localizados em aproximadamente 1580 cm^{-1}, denominado Banda G, e 1350 cm^{-1}, conhecido como Banda D. A banda G está associada ao modo de vibração de alongamento ou *stretching* do modo E_2g dos átomos sp^2 no plano de carbono, organizados em redes hexagonais, caracterizando-se pela vibração dos átomos no plano. Por sua vez, banda D surge devido à quebra de simetria na rede cristalina, causada pela presença de defeitos estruturais, como vacâncias, grupos oxigenados, bordas ou cadeias laterais. Por isso, é um indicativo do grau de desordem ou funcionalização química do material.

Os picos da banda D (Figura 17) são responsáveis por destacar os defeitos estruturais de derivados de grafeno, como no caso do OG. Quanto mais intensa a banda D, maior o nível de desordem estrutural. Causada pelo módulo de respiração dos anéis de carbono sp^2 adjacentes a defeitos, o que os tornam Raman ativos. A banda D é um processo de vibração de rede de um fóton, além de ser uma banda de ressonância dupla.

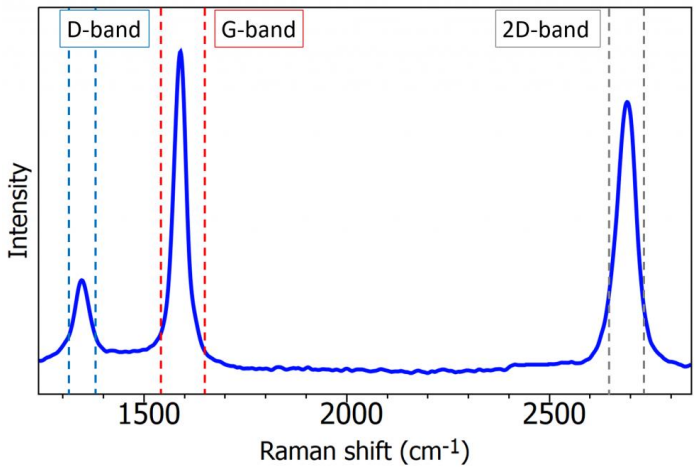


Figura 17 – Espectro Raman de uma amostra de grafeno contendo defeitos. [23]

A posição da banda G é afetada diretamente pelo número de camadas presentes no material. Na Figura 18, o pico desloca para números de ondas menores com o aumento de camadas de grafeno. Esse deslocamento para o azul acontece devido ao aumento das interações diferentes entre dímeros conforme o número de camadas aumenta.

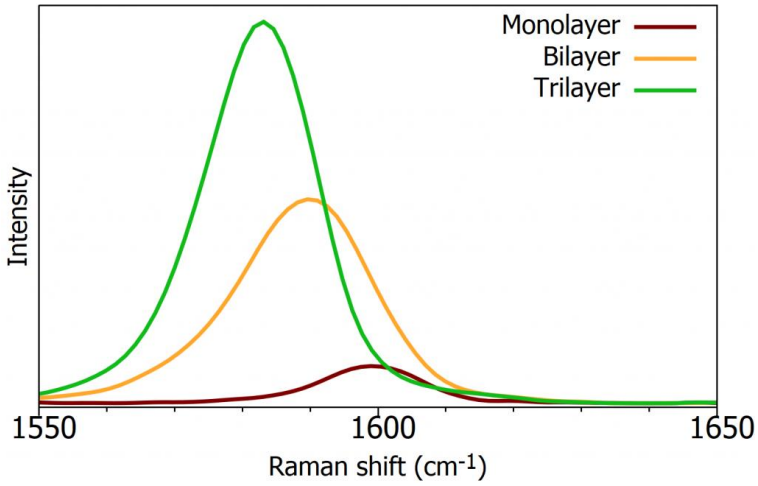


Figura 18 – Espectro Raman da banda G do grafeno com uma, duas e três camadas. [23]

A banda 2D também é um indicador do número de camadas presentes nas amostras de derivados de grafeno. A banda 2D tem sua origem centrada no processo vibracional lateral de dois fônons com ressonância intensificada. Apesar dessa banda

surgir como um sobretom da banda D, ela não tem relação direta com número de defeitos presentes no material, aparecendo mesmo em amostras de grafeno puro, portanto não pode ser usada com um indicativo de impurezas do material, mas como um indicativo de ordenação.

A banda 2D muda seu formato e posição de acordo com o aumento do número de camadas, como pode ser visto da Figura 19. Esse processo é mais complicado do que o deslocamento da banda G.

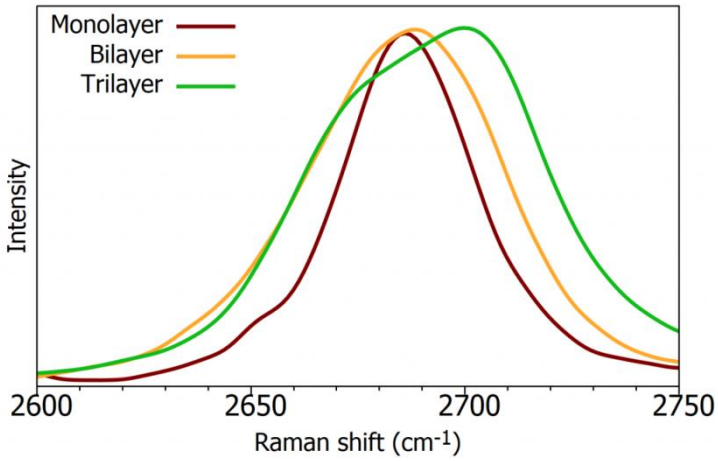
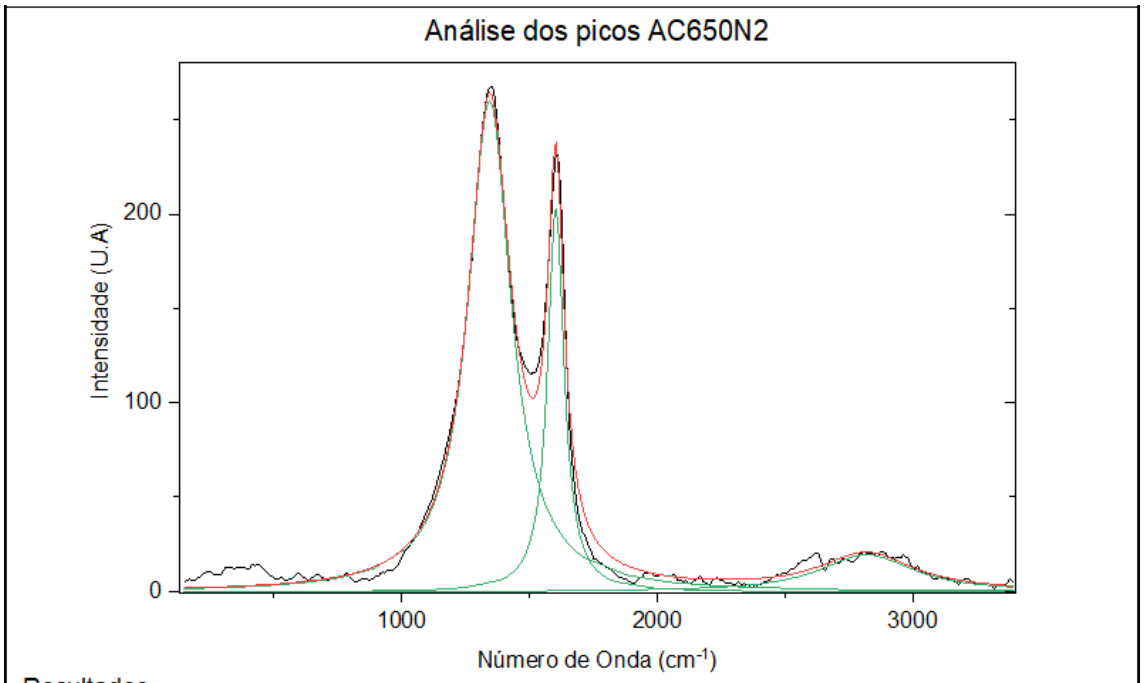


Figura 19 – Espectro Raman da banda 2D do grafeno de uma, duas e três camadas. [23]

No grafeno de uma camada apenas um pico de Lorentz é o suficiente para compor a curva. Porém com o aumento de camadas mais componentes são necessários para compor essa curva, por exemplo em duas camadas existem 4 componentes, pois existem 4 ressonâncias duplas possíveis enquanto no de camada única apenas uma é possível. A banda 2D também é sensível à dobra das folhas de grafeno e pode ser usada para determinar a largura das camadas.

Na Figura 20 podemos observamos como foi feita a análise dos picos neste trabalho, usando picos de Lorentz para apropriadamente identificar os valores de interesse para cada gráfico.

A razão entre a intensidade das bandas D e G (I_D/I_G) é amplamente utilizada como uma métrica comparativa do grau de defeitos ou amorfização do material. Valores baixos dessa razão indicam estruturas altamente ordenadas, próximas do um grafeno ideal, enquanto valores elevados (acima de 1) estão associados a materiais com alto grau de desordem, como um carbono amorfo.



Resultados

Picos	Tipo	Área	FWHM	Altura max.	Centro	ID/G
						260,47442/202,90177
1	Lorentz	79864,59871	203,95185	260,47442	1342,57416	1,28375
2	Lorentz	24656,64374	78,58722	202,90177	1601,47805	
3	Lorentz	11928,48584	448,70194	19,79994	2816,96421	

Figura 20 – Espectro Raman da amostra AC650N2 com ajuste de picos, utilizando método de Lorentz, com resultados esperados de FWHM, intensidade máxima, posição e razão calculadas.

No carbono sp^2, típico do grafeno e do grafite, cada átomo forma três ligações covalente do tipo sigma (σ) no plano, decorrentes da sobre posição de orbitais sp^2. A quarta e última ligação ocorre por meio do orbital pz, formando uma ligação pi (π) perpendicular ao plano. Essa rede de ligações pi conjugadas entre plano é responsável pelas propriedades elétricas e ópticas do material. Já no carbono sp^3, os átomos possuem quatro ligações sigma distribuídas em geometria tetraédrica, interrompendo a conjugação eletrônica e, aumentando a desordem na rede cristalina [17,25].

A banda 2D (também chamada G') é uma segunda ordem da banda D, porém não está associada diretamente a defeitos na rede. Ela resulta de um processo de espalhamento Raman ressoante envolvendo dois fônons do modo transversal ótico, localizados próximos aos pontos K e K' da zona de Brillouin do grafeno. Esse processo ocorre quando um elétron, excitado pelo laser, interage com fônons da rede cristalina e retorna ao estado fundamental, emitindo um fóton Raman. A banda 2D é particularmente sensível ao número de camadas: em grafeno monocamada, ela aparece como um pico simétrico, estreito e intenso, em torno de 2700 cm^{-1}, geralmente com intensidade superior

à banda G. À medida que o número de camadas aumenta, essa banda se alarga e se decompõe em múltiplos componentes, tornando-se um parâmetro importante para estimar o número de camadas presentes na amostra [25].

Considerações experimentais

A espectroscopia Raman é altamente sensível às condições experimentais, sendo necessário um cuidadoso controle sobre os parâmetros. Um dos fatores críticos é a escolha do comprimento de onda do laser. Lasers com comprimentos de onda mais curtos (488 nm ou 514 nm) podem oferecer uma melhor resolução espacial, porém estão sujeitos à emissão de fluorescência principalmente em materiais orgânicos, já lasers com comprimentos de onda maiores (633 nm ou 785 nm) são preferíveis para materiais com alta fluorescência, embora apresentem menor sensibilidade para detecção de bandas fracas. Além disso, é fundamental um ajuste adequado da potência do laser, para que a amostra não sofra degradação térmica durante a aquisição espectral.

Para as amostras sintetizadas em atmosfera ambiente, um cuidado adicional foi adotado para reduzir a fluorescência e melhorar a relação sinal-ruído durante as análises Raman [17]. As amostras de 250 °C, 300 °C e 400 °C foram diluídas em uma proporção de 1:4 (massa/massa) de hidróxido de sódio (NaOH). Após a diluição, as amostras foram submetidas a um processo de lavagem com água deionizada, e então a uma centrifugação a 3000 rpm por 5 minutos. O sobrenadante (fração líquida) foi descartado, enquanto o sólido sedimentado foi mantido. O procedimento de lavagem foi repetido três vezes para cada amostra independentemente do precursor utilizado, e por fim levado a uma estufa a 65 °C até que toda a água fosse evaporada.

Esse procedimento teve como finalidade remover impurezas residuais, subprodutos solúveis e frações ainda não pirolisadas, que poderiam contribuir significativamente para o aumento da fluorescência de fundo. Assim, buscou-se garantir que o material analisado fosse predominantemente composto por estruturas características do óxido de grafeno.

4. Resultados e Discussões

Esta seção apresenta e analisa os resultados obtidos através da caracterização dos materiais pirolisados a partir de ácido cítrico, a glicose e a sacarose, sintetizados em atmosfera ambiente e inerte (N_2). Essas análises visaram compreender e identificar as transformações físicas e químicas associadas à pirólise em cada material. Cada técnica empregada fornece informações complementares sobre composição, estabilidade térmica, oxidação, desordem estrutural e formação de fases cristalinas nas amostras. Os resultados são discutidos em função do precursor, da temperatura de pirólise e da atmosfera de síntese. Para facilitar a leitura, a Tabela 1 de nomenclatura das amostras está incluída nesta seção.

Tabela 1 - Siglas relacionadas aos parâmetros e precursores utilizados para a síntese de OG por pirólise.

	Materiais Precursores		
	Ácido Cítrico	**Sacarose**	**Glicose**
Trat. Térmicos	***nomenclatura***		
Atmosfera ambiente			
250 °C/2h, Ar	AC250Ar	SAC250Ar	GLI250Ar
300 °C/2h, Ar	AC300Ar	SAC300Ar	GLI300Ar
400 °C/2h, Ar	AC400Ar	SAC400Ar	GLI400Ar
300 °C/2h, Ar	***Adição de $FeCl_3$***		
	AC300ArFe	SAC300ArFe	GLI300ArFe
Atmosfera N_2 (*precursor: amostra 250°C/2h em ar*)			
450 °C/4h, N_2	AC450N2	SAC450N2	GLI450N2
650 °C/4h, N_2	AC650N2	SAC650N2	GLI650N2
850 °C/4h, N_2	AC850N2	SAC850N2	GLI850N2

4.1 Imagens das amostras sintetizadas

Na Figura 21, imagens das primeiras amostras produzidas estão dispostas de duas formas, a primeira sem o tratamento necessário para retirar impurezas do OG e a segunda após esse mesmo processo. Comparando visualmente as amostras podemos inferir que as amostras à base de glicose e sacarose foram as que principalmente foram afetadas por esse processo de retirada de resíduos.

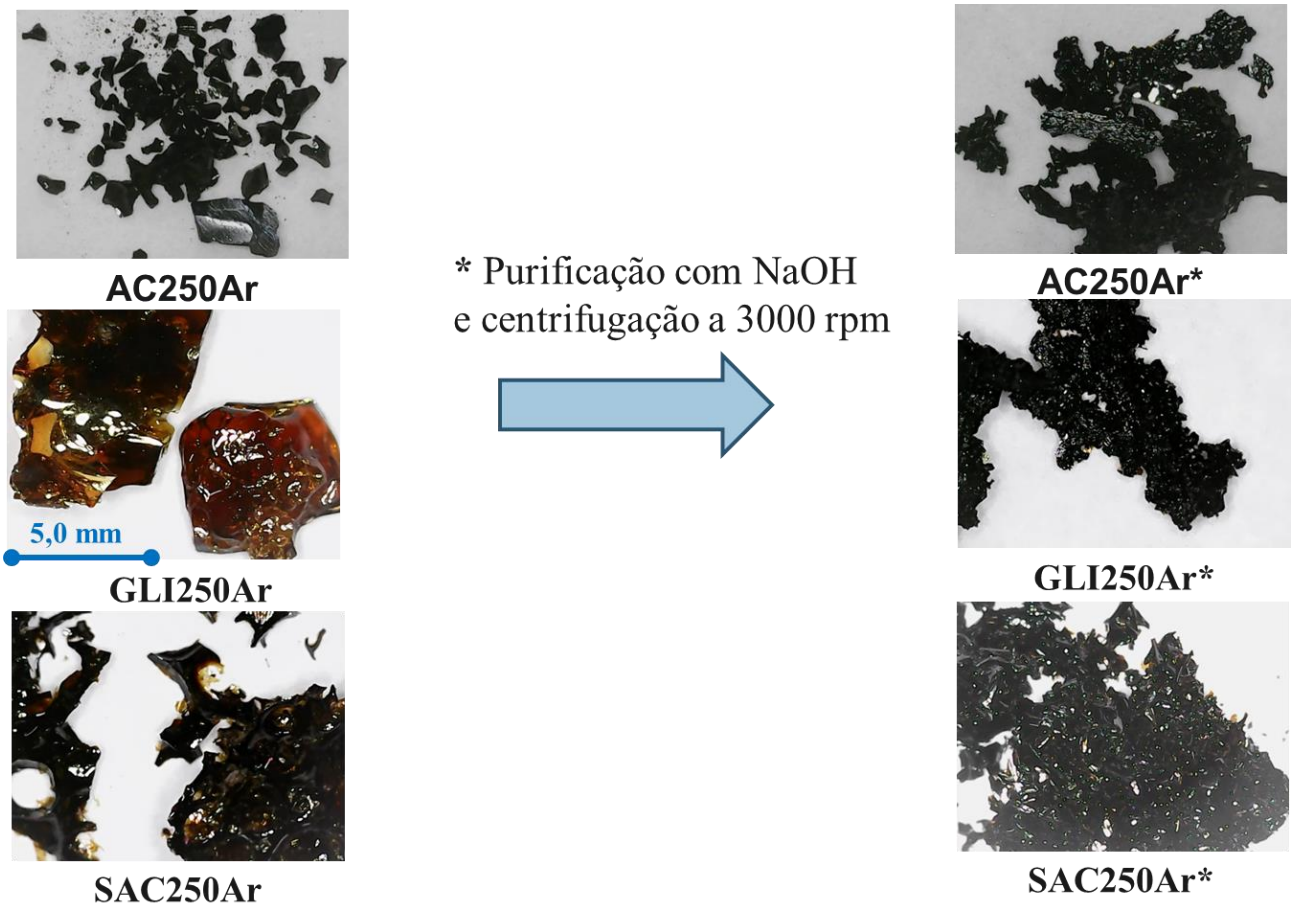


Figura 21 – Amostras sintetizadas em 250 °C por duas horas, antes e depois do processo de purificação com NaOH e a centrifugação a 3000 rpm.

A Figura 21 apresenta imagens comparativas da síntese em atmosfera inerte (N_2). Nessas imagens, analisa-se o impacto do aumento da temperatura nas amostras, em maiores temperaturas podemos identificar algumas diferenças nas superfícies do material, apresentando uma superfície mais lisa e com brilho metálico/grafítico.

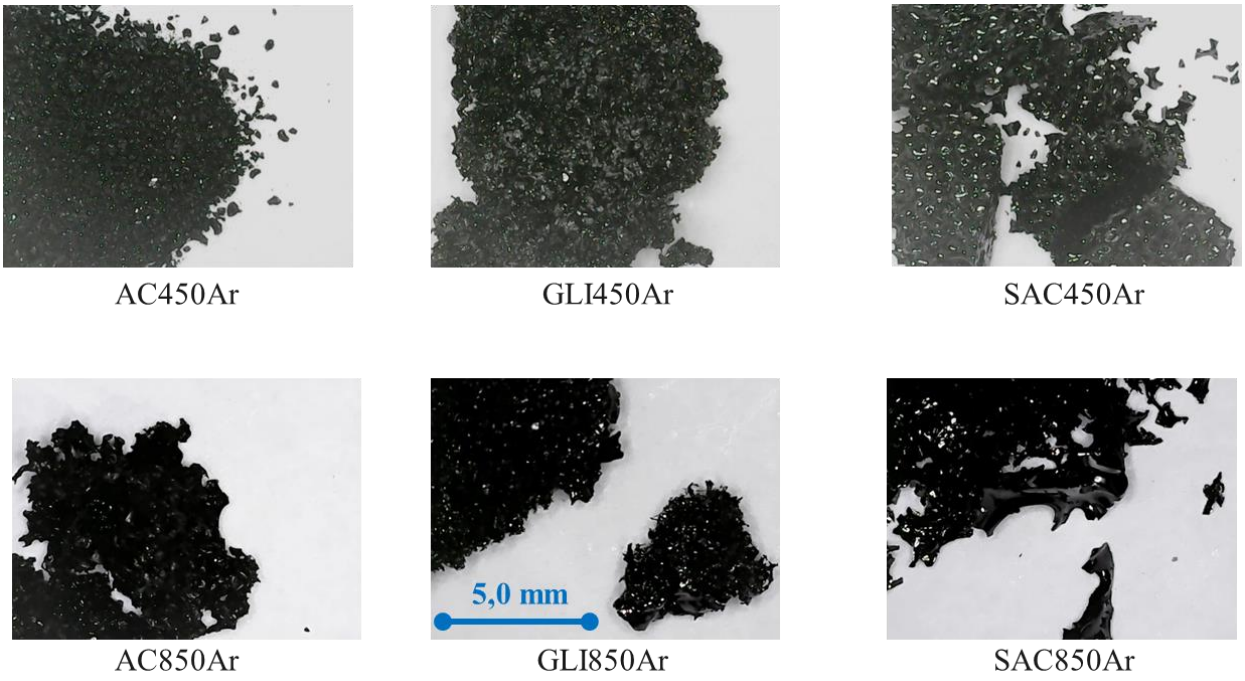


Figura 22 – Imagens das amostras sintetizadas em atmosfera inerte de N_2, comparando as sintetizadas em menor temperatura e abaixo em maior temperatura.

Na Figura 23, podemos examinar visualmente os efeitos da adição de $FeCl_3$, no ácido cítrico podemos ver que a interação gera um material não homogêneo, e para glicose e a sacarose, a amostra apresenta um aspecto mais irregular.

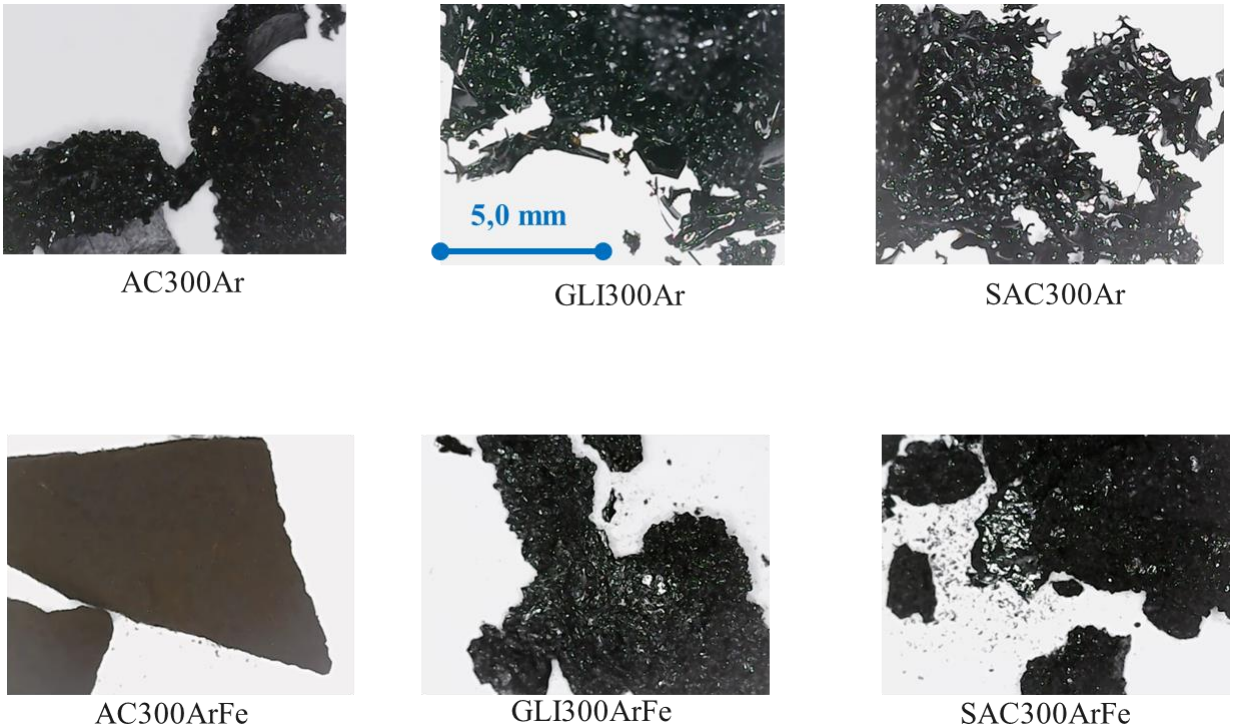


Figura 23 – Imagens das amostras sintetizadas de OG, primeiro sem adição de $FeCl_3$ e depois as amostras sintetizadas com $FeCl_3$.

4.2 Análises térmicas

A caracterização térmica dos materiais sintetizados foi realizada por meio de duas técnicas termoanalíticas complementares: a análise termogravimétrica (TGA) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC). Ambas permitem uma compreensão abrangente dos processos térmicos associados à formação e transformação do óxido de grafeno (OG) a partir de precursores orgânicos.

4.2.1 Análise térmica dos precursores utilizados para preparação dos OGs

Na Figura 24, observa-se em a) o TGA do ácido cítrico utilizado como precursor nas sínteses do OG em atmosfera ambiente. Entre 200 °C e 300 °C, ocorre uma grande perda de massa, seguida por uma perda contínua entre 400 °C e 600 °C, onde o peso residual se aproxima de zero. Analisando a curva derivada, fica evidente que o processo de perda em torno de 275 °C ocorre de forma muito mais rápida em comparação às demais etapas. Nesta curva estão presentes todos os estágios de degradação, sendo o primeiro associado à decomposição dos grupos funcionalizados e, posteriormente, à carbonização resultante da combustão do material. Este comportamento evidencia claramente a necessidade da utilização de uma atmosfera inerte em altas temperaturas, a fim de evitar a combustão e permitir a formação eficiente da estrutura carbonácea.

Os precursores analisados por DSC são os mesmos utilizados no TGA, porém, devido à necessidade de controle da atmosfera durante a aquisição dos dados, a atmosfera empregada para os precursores foi de nitrogênio.

Inicialmente, na Figura 24-d), por volta de 175 °C, observa-se uma absorção de energia pelo material, associada a uma transição de fase. Em seguida, há a liberação de energia em um evento exotérmico, relacionado à quebra de ligações induzidas pela temperatura. A partir de 300 °C, ocorre uma estabilização da perda de calor, configurando um amplo evento exotérmico ligado à reorganização da estrutura de carbono do óxido de grafeno.

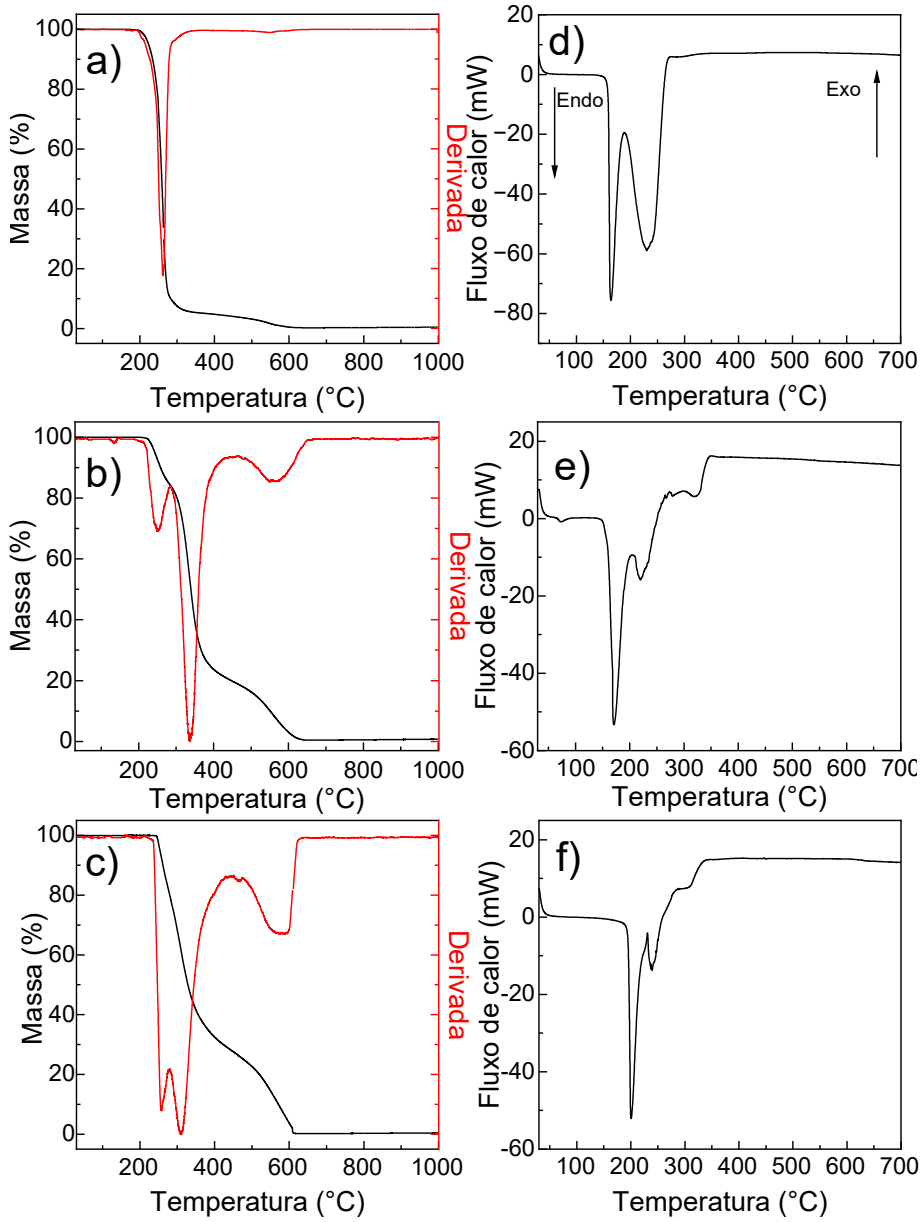


Figura 24 – TGA, DTG, dos precursores a) ácido cítrico, b) glicose e c) sacarose e o DSC precursores d) ácido cítrico, e) glicose e f) sacarose.

Para o precursor glicose, a curva termogravimétrica b) apresenta algumas características adicionais. Primeiramente, observa-se que, entre 200 °C e 400 °C, há dois patamares distintos de queima: um menor, até cerca de 300 °C, e um segundo, mais rápido e intenso, até aproximadamente 400 °C. Por fim, até 600 °C ocorre a completa carbonização do material.

Em sequência, analisamos as curvas de DSC da glicose em Figura 24-e), nas quais observamos uma pequena curva endotérmica em baixas temperaturas, atribuída à presença de água na amostra. Em seguida, ocorre uma grande curva endotérmica referente

à caramelização, acompanhada por dois eventos exotérmicos distintos: o primeiro, menor, em torno de 230 °C, atribuído à formação de intermediários como o hidrometilfurfural (HMF) e o levoglucosano, e o segundo, mais prolongado, próximo a 300 °C, associado ao início do processo de carbonização do material. Por fim, em torno de 350 °C, estabiliza-se um processo exotérmico relacionado à reestruturação do material obtido.

O último precursor analisado é a sacarose com seu TGA e DSC apresentados em Figura 24-c) e Figura 24-f), respectivamente. A primeira queda significativa ocorre novamente em torno de 250 °C, seguida por um pequeno ombro entre aproximadamente 300 °C e 400 °C. Posteriormente, até 600 °C, observa-se a carbonização completa do material. No TGA, fica claro que o processo de pirólise em atmosfera ambiente para esse material ocorre em duas etapas distintas: a primeira entre 250 °C e 300 °C, e a segunda, com velocidade diferente, entre 300 °C e 400 °C. A curva DSC na Figura 24-f) apresenta características muito semelhantes à da glicose, porém sem a presença da curva endotérmica referente à água. Observa-se um primeiro pico exotérmico bem acentuado em torno de 200 °C, relacionado com a caramelização, seguido por dois eventos térmicos associados, respectivamente, à produção de intermediários e a carbonização do material.

4.2.2 Análise térmica dos OGs obtidos por pirólise do ácido cítrico em atmosfera ambiente

A análise termogravimétrica das amostras sintetizadas a partir do ácido cítrico está representada na Figura 25. A amostra AC250Ar apresenta diferenças em relação às curvas do precursor. Inicialmente, nos gráficos de TGA e DTG da Figura 24-a, identifica-se uma perda de massa antes dos 200 °C, referente à água adsorvida pelo material. Em seguida, há uma segunda perda de massa entre 250 °C e 450 °C, associada à degradação dos grupos oxigenados; entretanto, em comparação com o precursor, essa queda ocorre de forma mais lenta e em múltiplos estágios, como evidenciado pela curva derivada. Após 450 °C, observa-se um declínio suave da massa até 1000 °C, sem que a curva se aproxime de zero, o que indica que, na presença de uma atmosfera inerte controlada, o material não sofre carbonização por combustão, mas sim passa por um processo de reorganização estrutural.

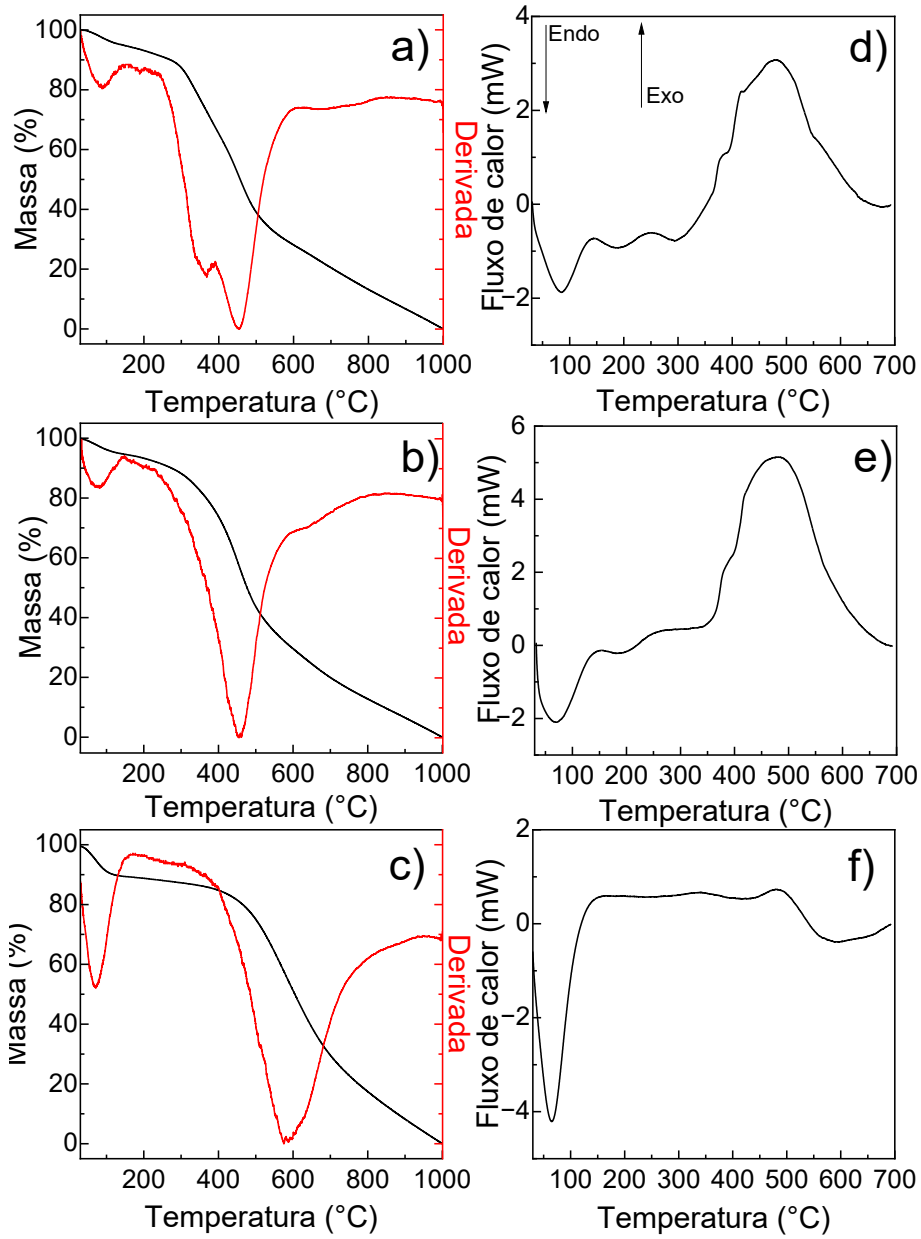


Figura 25 – TGA, DTG, e DSC das amostras de OG obtidas a partir do ácido cítrico em atmosfera ambiente em a) e d) 250 °C/2h, b) e e) 300 °C/2h e c) e f) 400 °C/2h.

A análise térmica por DSC da amostra AC250Ar representada na Figura 25-d), mostra uma curva DSC significativamente diferente do precursor base. Em baixas temperaturas, observa-se uma curva endotérmica relacionada à evaporação da água adsorvida pela amostra. Em seguida, identificam-se processos exotérmicos associados à degradação dos grupos oxigenados acima de 250 °C. A partir de 400 °C, ocorre um grande evento exotérmico que se mantém até cerca de 700 °C, relacionado à reorganização estrutural das redes de carbono.

Para a amostra AC300Ar, a curva termogravimétrica da Figura 25-b) apresenta características semelhantes à da amostra anterior. Observa-se a degradação da água

adsorvida pelo material antes dos 200 °C, seguida da degradação dos grupos oxigenados a partir de 300 °C. Os grupos oxigenados com temperatura de degradação abaixo de 300 °C foram eliminados durante a pirólise do material, o que resulta na presença de apenas um pico negativo contínuo na curva derivada. Acima de 500 °C, é possível identificar o início do processo de reestruturação do carbono no material, que se mantém estável até 1000 °C. Para o DSC da amostra AC300Ar localizado na Figura 25-e), observa-se uma análise semelhante, com um pico endotérmico relacionado à evaporação da água, seguido por eventos exotérmicos menores. A partir de 500 °C, destaca-se um evento exotérmico significativo, decorrente da reorganização dos planos no óxido de grafeno.

Na última amostra AC400Ar, observam-se os mesmos padrões no TGA/DTG em Figura 25-c), degradação da água adsorvida antes de 200 °C e, a partir de 400 °C, o início da degradação dos grupos oxigenados, com a temperatura de início novamente deslocada devido à pirólise da amostra. Por volta de 600 °C, inicia-se a reorganização das estruturas de carbono no material. No DSC localizado na Figura 25-f), além do pico endotérmico devido à água adsorvida, os picos exotérmicos relacionados à degradação das cadeias oxigenadas são de menor intensidade, sendo que a maior parte do evento exotérmico observado está associada novamente à reorganização do óxido de grafeno.

4.2.3 Análise térmica dos OGs obtidos por pirólise da Glicose em atmosfera ambiente

Os dados térmicos disponíveis sobre as amostras que tiveram como base a glicose foram posicionados na Figura 26, para a síntese em 250 °C em atmosfera ambiente a curva TGA pode ser analisada em a). Após a degradação da água adsorvida pelo material, observa-se que a degradação dos grupos oxigenados só se inicia a partir de 300 °C, com uma curva acentuada de perda de massa que se estende até 450 °C. Na faixa seguinte, até 800 °C, é possível identificar um comportamento típico de restruturação. Entretanto, após 800 °C, a massa se estabiliza em torno de 0,2 gramas, evidenciando que a glicose possui um baixo rendimento para a formação de óxidos de grafeno mesmo com uma atmosfera inerte. A curva de DSC Figura 26-d) possui semelhanças com a do precursor, mais uma evidência de que não houve síntese significativa de material no patamar de 250 °C. Observa-se inicialmente uma curva endotérmica referente à água, seguida por uma segunda curva endotérmica em torno de 325 °C, que é sucedida por uma curva exotérmica. Isso evidencia que o material passou por uma caramelização, porém

ela não foi sucedida pela formação de intermediários e a carbonização, indicando que a temperatura de pirólise não foi suficiente para converter completamente o material em óxido de grafeno.

Seguindo com as análises, a amostra GLI300Ar apresenta uma curva na Figura 26-b) completamente diferente da GLI250Ar. Inicialmente, ocorre a degradação da água adsorvida pelo material, e somente a partir de 300 °C observa-se o início da degradação dos grupos funcionais presentes, que se estende até 400 °C. A partir desse patamar, ao analisar a derivada da curva, identifica-se um fenômeno interessante: os processos de reestruturação e degradação de algumas estruturas de carbono ocorrem simultaneamente, influenciando a velocidade de degradação do material. Entretanto, a partir de 800 °C o material se estabiliza e não alcança a carbonização completa.

Prosseguindo para o DSC do mesmo em Figura 26-e), inicialmente observa-se a curva endotérmica referente à evaporação da água adsorvida. Em seguida, predominam eventos exotérmicos, que correspondem, em parte, à degradação dos grupos oxigenados e, em parte, à estruturação dos planos de carbono da amostra, com um pico principal em torno de 450 °C. As curvas suaves indicam que a transição entre esses dois processos ocorre de forma gradual e linear.

Por último, no TGA da amostra GLI400Ar, na Figura 26-c) observa-se novamente a degradação da água adsorvida pelo material antes dos 200 °C. Por volta de 375 °C inicia-se a degradação das cadeias funcionalizadas do óxido de grafeno, processo que se estende até aproximadamente 600 °C. Após essa faixa, ocorre predominantemente a reorganização estrutural do óxido de grafeno. E por seguinte, o DSC na Figura 26-f) da amostra GLI400Ar apresentou resultados semelhantes aos da amostra anterior, porém com menor intensidade entre os eventos. Com essa repetição de padrões, fica claro que os maiores estresses térmicos ocorrem durante a pirólise do óxido de grafeno, progredindo de forma mais gradual e suave durante as etapas de reestruturação.

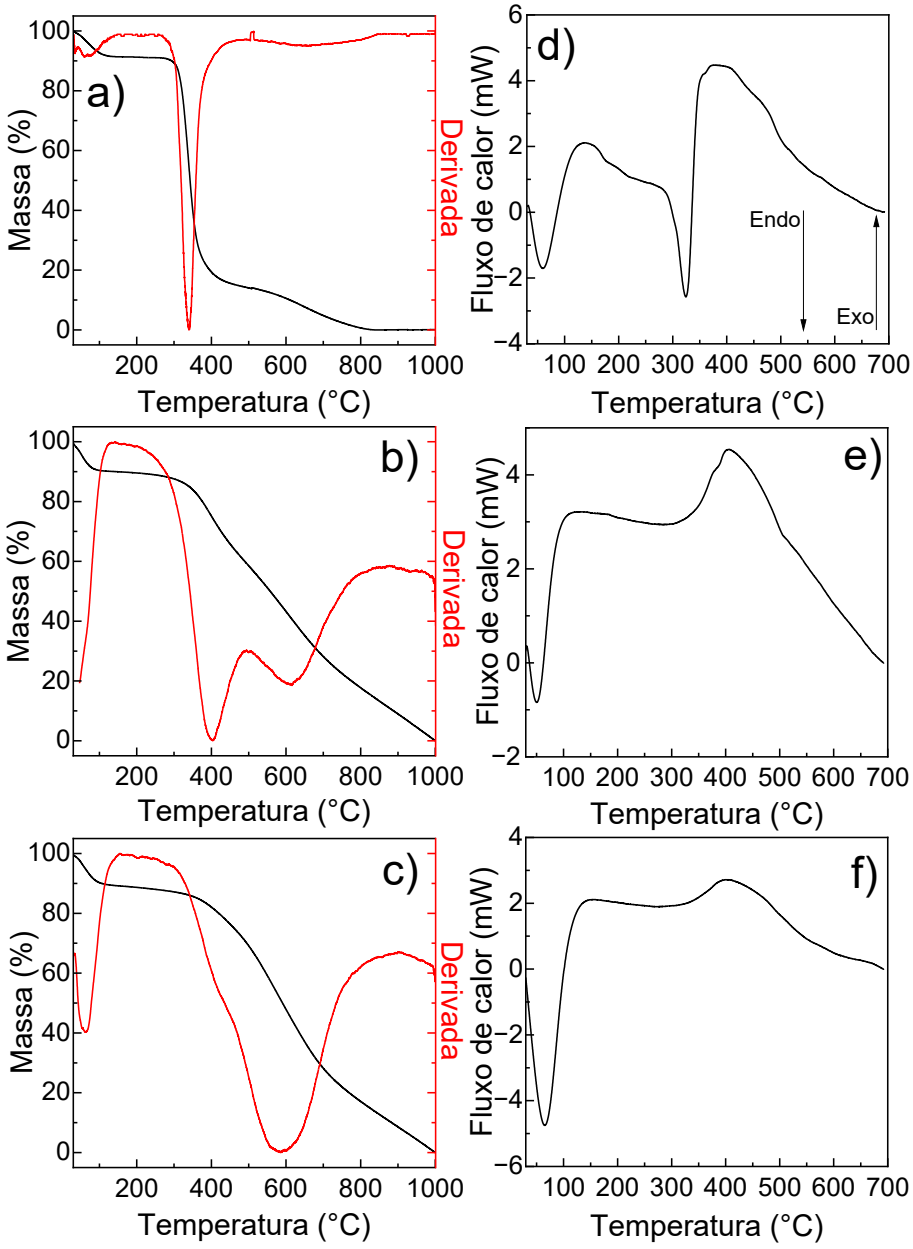


Figura 26 – TGA, DTG, e DSC das amostras de OG obtidas a partir da glicose em atmosfera ambiente em a) e d) 250 °C/2h, b) e e) 300 °C/2h e c) e f) 400 °C/2h.

4.2.4 Análise térmica dos OGs obtidos por pirólise da Sacarose em atmosfera ambiente

As curvas térmicas das amostras sintetizadas a partir da sacarose estão dispostas na Figura 27. Na Figura 27-a, encontram-se o TGA e o DTG da amostra que apresenta, após a degradação da água adsorvida, uma rápida perda de massa entre 300 °C e 400 °C devido à degradação dos grupos oxigenados, refletindo a não formação completa de óxidos de grafeno abaixo dessa faixa de temperatura.

Iniciando a análise do último precursor utilizado, no DSC da amostra SAC250Ar na Figura 27-d) observamos novamente um padrão que indica que o material não passou por uma pirólise completa a 250 °C. Primeiro, temos em baixas temperaturas uma curva endotérmica referente à evaporação da água, seguida por uma curva endotérmica de carbonização em torno de 325 °C, valor menor que o observado para a glicose, porém ainda presente. Depois, aparece um grande pico exotérmico em 375 °C, associado à quebra de ligações com grupos oxigenados nas bordas da rede de carbono, que posteriormente se estabiliza em um evento exotérmico prolongado a partir de 450 °C.

Por conseguinte, no TGA da amostra sintetizada a 300 °C, SAC300Ar, inicialmente observa-se na Figura 27-b) a degradação da água adsorvida na superfície do material. Em seguida, entre 300 °C e 400 °C, ocorre uma queda de massa associada à degradação dos grupos oxigenados ligados ao óxido de grafeno. Na faixa de temperatura seguinte, de 400 °C a 1000 °C, observa-se a reestruturação do material em dois estágios distintos: o primeiro, com velocidade de reestruturação até cerca de 650 °C, estabilizando-se em 500 °C; e o segundo, que se estende até 1000 °C, com estabilização em torno de 750 °C.

Continuando com a amostra SAC300Ar, no DSC na Figura 27-e) além da presença recorrente da curva endotérmica relacionada à evaporação da água adsorvida pelo material, observamos um grande pico exotérmico centrado em torno de 400 °C, atribuído à reorganização estrutural dos múltiplos planos de carbono na amostra de óxido de grafeno.

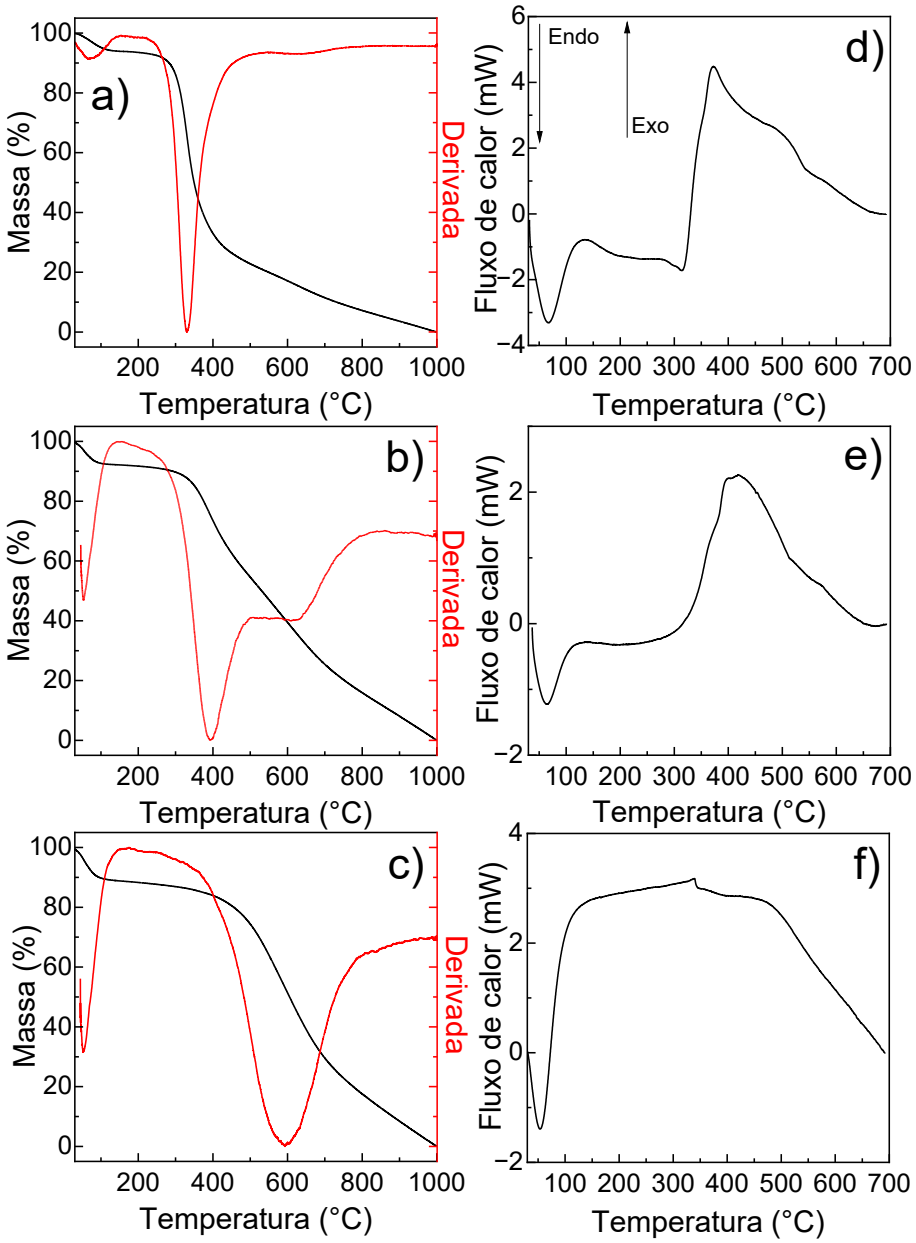


Figura 27 – TGA, DTG e DSC das amostras de OG obtidas a partir da sacarose em atmosfera ambiente em a) e d) 250 °C/2h, b) e e) 300 °C/2h e c) e f) 400 °C/2h.

Na última amostra de sacarose, SAC400Ar, para o TGA disponível na Figura 27-c), além da tradicional degradação da água adsorvida superficialmente, podemos identificar uma perda de massa significativa que ocorre somente após 400 °C. Dessa forma, para essa amostra, a maior parte da degradação dos grupos oxigenados ocorreu durante a pirólise inicial, e essa perda de massa observada a partir de 400 °C está relacionada ao início da reorganização das estruturas de carbono do óxido de grafeno, que ocorre de forma mais rápida até aproximadamente 600 °C, com a velocidade desse processo se estabilizando por volta de 800 °C. O DSC da amostra SAC400Ar na Figura 27-f) apresenta uma curva quase que inteiramente exotérmica a não ser pela curva

endotérmica relacionada à evaporação da água, que é imediatamente seguida por um grande evento exotérmico estabilizado e prolongado, ocorrendo entre aproximadamente 150 °C até 500 °C, a partir da qual se observa um declínio.

4.2.5 Análise térmica dos OGs obtidos por pirólise dos precursores com $FeCl_3$

Assim como nas discussões anteriores começaremos pelo TGA e DTG do ácido cítrico com a amostra AC300ArFe, com curvas representadas em a) da Figura 28. Inicialmente, por volta de 175 °C, observa-se uma rápida perda de massa associada a evaporação da água adsorvida pela amostra, seguida de uma segunda perda acelerada até 450 °C e que em seguida se mantem devagar até 1000 °C com exceção de uma queda rápida e curta em torno de 800 °C. No DSC Figura 28-d), podemos confirmar que a primeira queda de massa está relacionada a evaporação de água por causa do pico endotérmico na mesma seção de temperatura, assim como que os processos seguintes de perda de massa são referentes a reorganização das estruturas de carbono do material, evidenciadas pelo grande evento exotérmicos que compõem toda curva de DSC da amostra, com pico em torno de 450 °C.

Em sequência, analisamos as curvas da Figura 28-b) de TGA e de DSC, referentes a amostra GLI300ArFe sintetizada a partir da glicose. Na termogravimetria, uma perda inicial de massa e grandes eventos em baixas temperaturas, seguidos pela perda secundária acelerada que vai até 400 °C e depois observamos uma perda desacelerada de massa até 1000 °C com exceção, novamente, de uma queda acentuada em torno de 900 °C. Para o DSC na Figura 28-e), a curva observada é semelhante a anterior com um pico endotérmico em baixas temperaturas seguido por um grande evento exotérmico espalhado entre 200 °C e 600 °C referentes as restruturações que estão acontecendo na amostra durante o tratamento térmico.

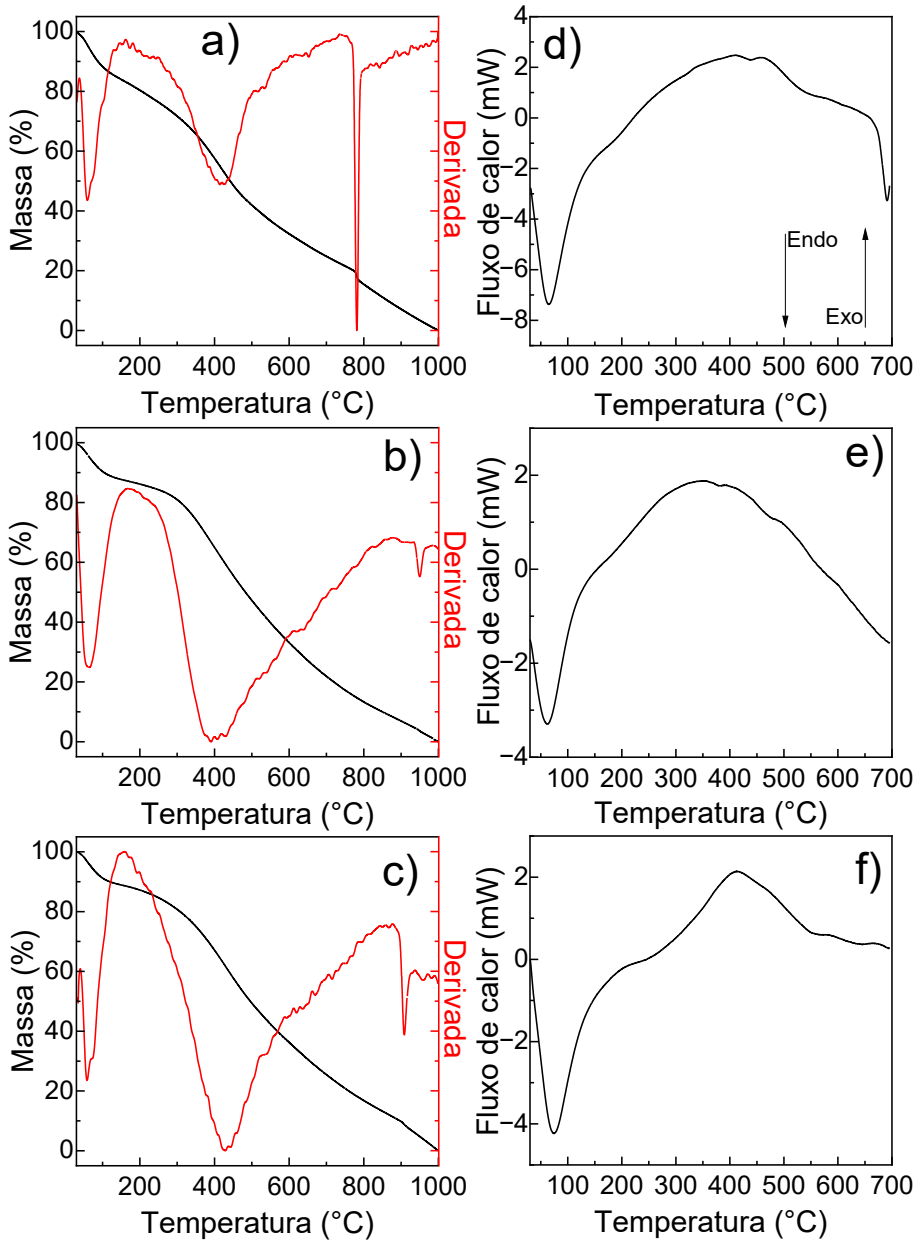


Figura 28 – TGA, DTG, e DSC das amostras de óxido de grafeno pirolisadas em atmosfera ambiente a 300 °C/2h com adição de $FeCl_3$ nos precursores a) e d) ácido cítrico, b) e e) glicose e c) e f) sacarose.

O último precursor analisado foi a sacarose, que com a adição de $FeCl_3$ foi denominada de SAC300ArFe, cuja curva de TGA e DTG apresenta-se na Figura 28-c), nela é possível ver perdas de massa semelhantes a anterior, com uma pequena em baixas temperaturas seguida de uma perda acelerada até 400 °C com a diferença que, nessa amostra, a aceleração é maior que nas anteriores, e logo após é possível ver a desaceleração até 1000 °C com exceção novamente de um perda rápida e repentina de massa em 900 °C. Em c) da Figura 28, no DSC dessa amostra observa-se uma diferença

perante os demais precursores, o evento exotérmico relacionado a reorganização das redes de carbono no óxido de grafeno aparece acentuado e com pico bem definido em torno de 400 °C e que se estabiliza em torno de 550 °C.

4.3 Análises por Espectroscopia Raman

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados dos espectros Raman das amostras de óxido de grafeno, obtidas a partir dos três precursores iniciais (ácido cítrico, glicose e sacarose), em atmosferas ambiente e inerte (N_2), ademais discutiremos como a adição do cloreto de ferro ($FeCl_3$) no processo de síntese influencia a formação do óxido de grafeno em atmosfera ambiente. Primeiro abordaremos a presença das bandas características, em seguida, discutiremos as demais evidências para do sucesso da síntese.

Nos espectros Raman de materiais derivados de carbono como o óxido de grafeno, há três bandas características: a banda D (~1350 cm^{-1}) indicativa de defeitos e desordens estruturais, a banda G (~1580 cm^{-1}) associada a vibrações dos átomos de carbonos ligados no plano sp^2, e a banda 2D (~2700 cm^{-1}) que fornece informações sobre o número de camadas e o grau de grafitização da amostra. A observação dessas bandas foi adotada como evidência da formação de óxido de grafeno. Complementarmente, a razão I_D/I_G e a largura à meia altura (FWHM) foram comparadas para avaliar a evolução das alterações estruturais decorrentes dos tratamentos térmicos.

4.3.1 Espectro Raman dos precursores utilizados para preparação dos OGs

Os espectros da Figura 29 são referentes à análise dos componentes usados durante a pirólise para formação do óxido de grafeno, sendo referente ao ácido cítrico, glicose e sacarose (Figura 29 a-c). Antes da pirólise a análise Raman nos fornece informação relevante à composição estrutural do óxido de grafeno, podemos observar que há uma considerável semelhança entre os três compostos, principalmente nos picos entre 1000 e 1200 cm^{-1} das ligações C—O e C—C, presentes em todos os precursores [26].

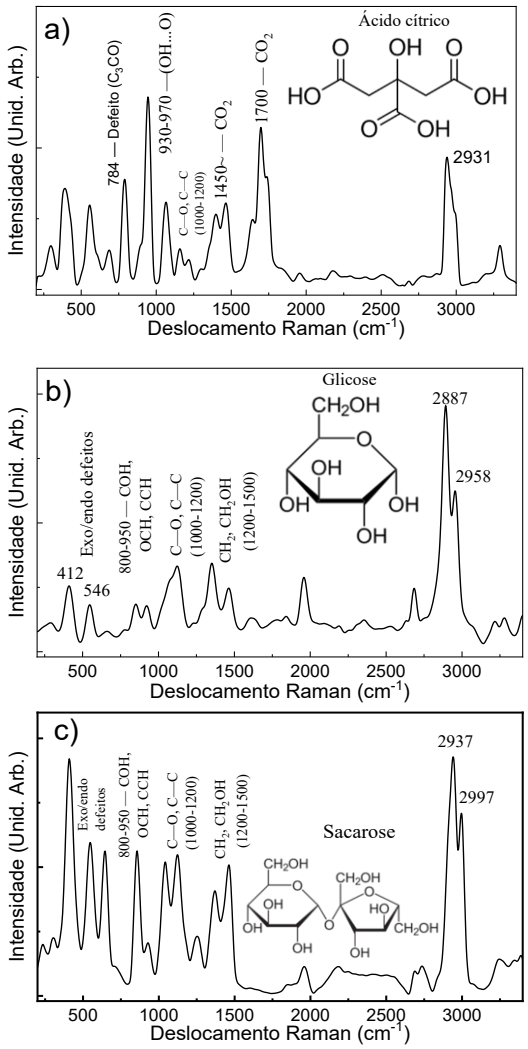


Figura 29 – Espectro Raman dos precursores a) ácido cítrico, b) glicose e c) sacarose antes do processo de pirólise.

No ácido cítrico (Figura 29-a), temos bandas entre 930 e 970 cm^{-1} referente às ligações OH...O, e em 1450 e 1700 cm^{-1} temos duas grandes bandas relacionadas a carboxilas simétricas e assimétricas, respectivamente [26]. Na glicose e sacarose (Figura 29 b-c), como a sacarose é um dissacarídeo formado pela glicose e a frutose temos muitas semelhanças; entre 800 e 950 cm^{-1} picos das ligações COH, OCH e CCH, e entre 1200 e 1500 cm^{-1} bandas relacionadas as ligações CH_2 e CH_2OH [26]. Um pico de alta intensidade em torno de 2900 cm^{-1} presente em todos os precursores.

4.3.2 Espectros Raman dos OGs obtidos a partir dos diferentes precursores

OGs obtidos a partir do ácido cítrico

Em atmosfera ambiente, o único precursor capaz de produzir óxido de grafeno em quantidade significativa foi o ácido cítrico. Com isso, podemos começar a discussão pela amostra AC250Ar (Figura 30-a). A amostra apresentou maior intensidade no pico da banda G, em 1589 cm^{-1}, indício da presença de estruturas planares de sp^2, com defeitos e desordem evidenciados pela presença da banda D, em 1352 cm^{-1}. Também é possível identificar uma banda 2D alargada na região de 2636 cm^{-1}, o que aponta uma grande quantidade de camadas nos bulks da amostra.

Dando continuidade à amostra AC300Ar, temos uma amostra que, novamente, apresentou um pico da banda G com alta intensidade em 1588 cm^{-1}, outro pico de intensidade, porém menor, em 1353 cm^{-1} na banda D, e a presença da banda 2D em torno de 2808 cm^{-1}. Com uma razão de intensidade de 1,01, pode-se estabelecer que o aumento do patamar de temperatura contribui para o aumento da desordem do sistema.

Seguindo para a última amostra pirolisada em atmosfera ambiente ainda em Figura 30-a), temos a AC400Ar, que apresentou curvas semelhantes às da amostra AC300Ar, com um pico da banda D na mesma posição, em 1354 cm^{-1}, e com apenas 5 unidades de número de onda de diferença para o pico da banda G, em 1593 cm^{-1}. Uma banda 2D, ainda contida, pode ser observada em torno de 2743 cm^{-1}. Com esses dados, a nova razão de intensidade foi para 1,16.

Partindo agora para os materiais sintetizados em uma atmosfera controlada e inerte de N_2, com os espectros da Figura 30-b), começamos pela amostra AC450N2. Novamente, temos curvas parecidas com as anteriores, onde o aumento da temperatura promove a formação de OG. Porém, ao analisarmos os dados, temos resultados diferentes dos obtidos em atmosfera ambiente. Primeiramente, podemos observar que o pico da banda D foi para 1338 cm^{-1} e o pico da banda G para 1577 cm^{-1}. Com essa mudança, principalmente na banda D, podemos entender que os defeitos e desordens formados são diferentes. Ao analisarmos, a razão de intensidade caiu para 1,04 devido ao aumento da intensidade da banda G. Podemos observar, ainda, a presença da banda 2D em torno de 2702 cm^{-1}

A próxima amostra sintetizada em atmosfera inerte é a AC650N2 (Figura 30-b). A posição do pico da banda D é 1343 cm^{-1} e da banda G é 1601 cm^{-1}, com uma banda 2D presente em torno de 2816 cm^{-1}. Podemos observar que, nessa amostra, a banda D

apresentou um pico mais centralizado na posição de referência (1350 cm^{-1}) e um aumento de intensidade, que elevou a razão de intensidade para 1,28. Isso indica que os planos de carbono apresentam uma quantidade maior de defeitos do que nas amostras anteriores.

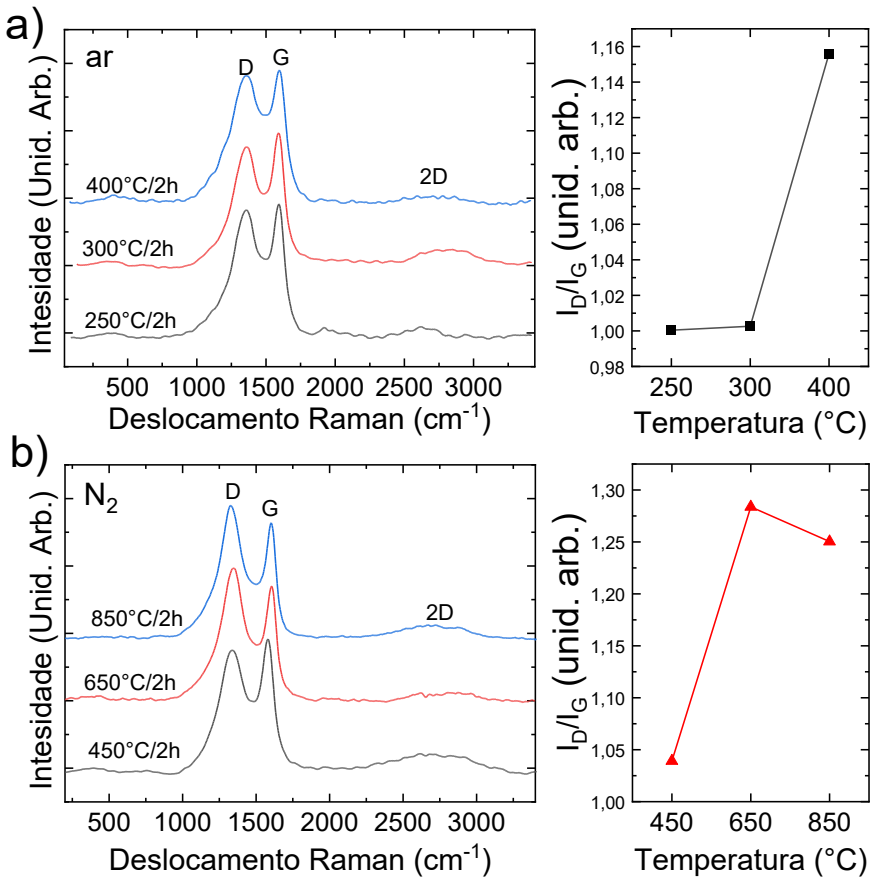


Figura 30 – Espectro Raman e a razão das intensidades das bandas D e G ao longo do aumento de temperatura de pirólise para das amostras de óxido de grafeno sintetizadas à base de **ácido cítrico** em a) atmosfera ambiente e b) atmosfera inerte de nitrogênio

A amostra AC850N2 (Figura 30-b), apresenta um aumento significativo no patamar de temperatura; entretanto, o espectro é semelhante ao anterior, com algumas alterações. O pico da banda D sofreu deslocamento para 1331 cm^{-1}, o da banda G foi para 1599 cm^{-1}, com uma banda 2D ainda aparente em 2711 cm^{-1}, e a razão de intensidade entre as bandas D e G permaneceu quase idêntica, em 1,25.

OGs obtidos a partir da Glicose

A glicose não apresentou medida suficientemente precisa do espectro Raman a 250 °C em atmosfera livre. No espectro da amostra GLI250Ar apresentado na Figura 31-a), é possível identificar apenas um pico em torno de 1350 cm^{-1}. Isso ocorreu porque,

nessa temperatura, não foi possível formar óxidos de grafeno com clareza suficiente para gerar um sinal adequado.

A amostra GLI300Ar (Figura 31-a), apresentou a formação de óxido de grafeno em sua estrutura. Os picos apresentados foram 1357 cm^{-1} para a banda D e 1581 cm^{-1} para a banda G, com uma banda 2D alargada em torno de 2727 cm^{-1}. A razão de intensidade foi de 1,35.

Prosseguindo para a amostra GLI400Ar (Figura 31-a), obtidos uma razão entre as intensidades D e G próxima à da amostra GLI300Ar, porém com valor reduzido para 1,11. A banda D sofreu um deslocamento para 1361 cm^{-1}, enquanto a banda G permaneceu em torno da anterior, em 1588 cm^{-1}, assim como a banda 2D, presente em torno de 2776 cm^{-1}.

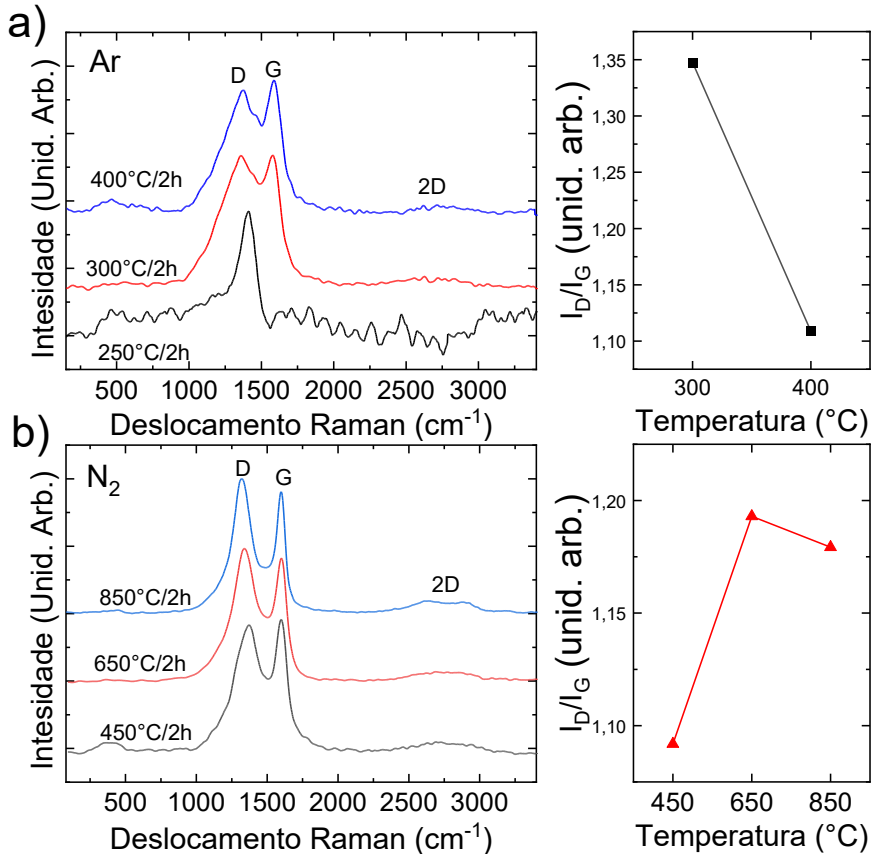


Figura 31 – Espectro Raman e a razão de das intensidades das bandas D e G ao longo do aumento de temperatura de pirólise para das amostras de óxido de grafeno sintetizadas à base de **glicose** em a) atmosfera ambiente e b) atmosfera inerte de nitrogênio.

Dessa forma, prosseguimos para a próxima amostra que dá início às amostras sintetizadas em atmosfera inerte de N_2 dispostas sequencialmente em b) da Figura 31. A amostra GLI450N2 apresenta uma razão de 1,09. O pico da banda D está em 1362 cm^{-1}

e o da banda G em 1598 cm^{-1}, enquanto a banda 2D está um pouco mais dispersa que o normal, porém ainda em torno de 2749 cm^{-1}.

Com isso, podemos afirmar que, nesse patamar de temperatura, os óxidos de grafeno formaram longas cadeias de planos sp^2 com alta densidade de defeitos funcionalizados em sua estrutura, dado o aumento da definição da banda 2D, além de demonstrar estabilização na densidade do número de camadas presentes na amostra GLI450N2.

A seguinte amostra é GLI650N2 (Figura 31-b). Seguindo um padrão, para a glicose não houve grande alteração no valor da razão de intensidades, embora a banda D tenha se apresentado com valor maior que a G, resultando numa nova razão de 1,19.

A banda D sofreu um deslocamento para 1342 cm^{-1}, mas a diferença em relação ao valor de referência (1350 cm^{-1}) permaneceu estável. A banda G, contudo, permaneceu em 1597 cm^{-1}, assim como a banda 2D, em torno de 2779 cm^{-1}, que conservou parte da sua resolução anterior.

Na última síntese com o precursor glicose, temos a amostra GLI850N2 (Figura 31-b). Neste espectro Raman, podemos observar que a banda 2D, em torno de 2741 cm^{-1}, apresenta dois picos internos, resultado da ressonância das bandas D e G, respectivamente. Esse tipo de banda, denominada D+G, pode ser observada em materiais com alta densidade de defeitos sobrepostos [25].

A banda D encontra-se em 1330 cm^{-1} e a banda G novamente em 1602 cm^{-1}, estabelecendo um padrão para amostras à base de glicose, que tanto em atmosfera inerte quanto ambiente apresentaram uma repetição do pico da banda G em valores semelhantes. A razão entre as bandas D e G permaneceu estável, sendo 1,18, com aumento da intensidade da banda D.

Analisando todos os espectros em conjunto, é possível notar que, com o aumento do patamar de temperatura, também aumenta a definição das bandas, não só pelo estreitamento, mas também pelo aumento do vale entre os dois picos. A razão de intensidade entre as bandas D e G sofreu um aumento significativo com a introdução do controle da atmosfera.

OGs obtidos a partir da Sacarose

Em primeiro lugar, para a sacarose, vamos discutir a amostra SAC250Ar (Figura 32-a), onde é possível observar que as bandas D e G estão presentes no material, a banda D localizada em 1371 cm-1 e a G em 1574 cm-1 com uma razão de intensidade D e G de

0,75, entretanto o fato do material não ter passado por um processo de carbonização suficiente, há um ruído atrelado ao sinal Raman, que afetou a detecção da banda 2D.

Seguindo a lista de amostras pirolisadas em atmosfera ambiente na (Figura 32-a), passamos para SAC300Ar. Com uma razão de intensidade de 1,01, essa é a amostra que apresentou a menor razão nesse patamar de temperatura. Seus picos estão posicionados em 1348 cm^{-1} para a banda D, valor idêntico ao de referência na literatura, 1563 cm^{-1} para a banda G e, em torno de 2730 cm^{-1}, para a banda 2D.

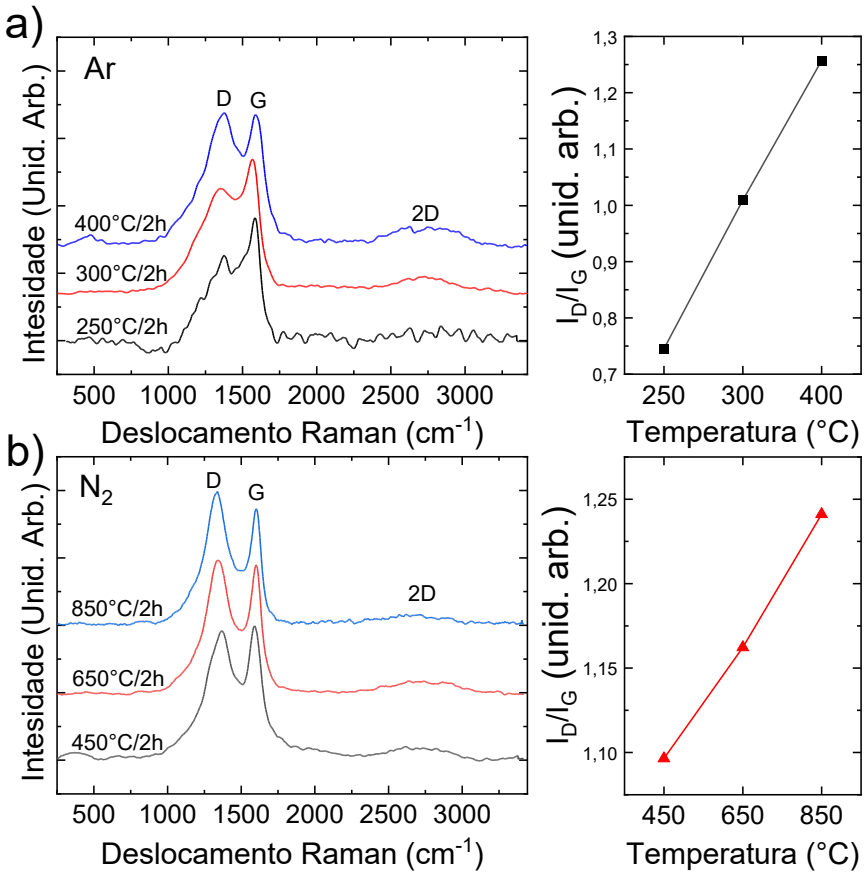


Figura 32 – Espectro Raman e a razão das intensidades das bandas D e G ao longo do aumento de temperatura de pirólise para das amostras de óxido de grafeno sintetizadas à base de **sacarose** em a) atmosfera ambiente e b) atmosfera inerte de nitrogênio.

Na última amostra sintetizada em atmosfera ambiente, SAC400Ar (Figura 32-a), houve um aumento expressivo no valor da razão, que alcançou 1,26, devido ao aumento na intensidade da banda D, cujo pico foi posicionado em 1360 cm^{-1}. A banda G sofreu um deslocamento para 1593 cm^{-1}, enquanto a banda 2D apresentou sinais de desordem, dividindo-se em dois picos distintos, ambos posicionados em torno de 2741 cm^{-1}. Como discutido previamente, isso pode ser atribuído ao surgimento da banda

combinada D+G no material. Outro fator que reforça essa hipótese é o evidente aumento da intensidade da banda D.

Progredindo para as amostras sintetizadas em atmosfera controlada de gás inerte (N_2) disponível na (Figura 32-b), a SAC450N2 apresentou uma razão de intensidade inferior a um, retornando aos valores observados nas primeiras amostras obtidas a partir da sacarose, com uma razão de 1,10. Os picos estão posicionados em 1361 cm^{-1} e 1598 cm^{-1}, respectivamente para as bandas D e G, enquanto a banda 2D está em torno de 2685 cm^{-1}, porém com um pico alargado e contínuo.

A SAC650N2 (Figura 32-b), apresenta a razão entre a intensidade dos picos D e G de 1,16. Os picos estão bem-posicionados, sendo 1344 cm^{-1} para a banda D novamente um valor condizente com a literatura, 1598 cm^{-1} para a banda G e uma banda 2D que apresenta, mais uma vez, sinais de divisão de picos, relacionados ao aumento da intensidade da banda D, com pico em 2747 cm^{-1}.

Na última amostra, SAC850N2 (Figura 32-b), o espectro Raman indica, novamente, um aumento na intensidade da banda D, posicionada em 1333 cm^{-1}, com uma razão de intensidade D/G calculada em 1,24. O pico da banda G permaneceu constante, em 1598 cm^{-1}, e o mesmo pode ser observado para a banda 2D, que continua apresentando sinais de divisão em torno de 2691 cm^{-1}.

Em conclusão, o aumento do patamar de temperatura, para as amostras sintetizadas a partir da sacarose, promove maior coesão planar, enquanto reduz parte da densidade de defeitos e dos espalhamentos causados por eles. Por outro lado, observa-se um aumento na densidade de camadas empilhadas.

Analisando todas as curvas, é possível notar um aumento na definição dos espectros, especialmente no vale entre os picos D e G. Além disso, a razão de intensidade entre as bandas D e G aumentou proporcionalmente ao incremento do patamar de temperatura. A introdução do controle de atmosfera contribuiu principalmente para equilibrar esse crescimento, de forma que os defeitos alocados nos planos de carbono fossem progressivamente reduzidos.

4.3.3 Comparação dos OG preparados em atmosfera ambiente e inerte

OGs obtidos em atmosfera ambiente

A síntese em atmosfera ambiente, embora realizada em pequenos intervalos de temperatura, provê espectros com diferenças evidentes. Na Figura 33, observa-se os espectros com separados em diferentes precursores acompanhados das larguras a meia altura de cada banda analisada.

Para o ácido cítrico sintetizado em atmosfera ambiente na Figura 33-a), observa-se que a síntese produziu resultados claros em todos os parâmetros de temperatura, com a presença das bandas D, G e 2D e a partir da análise do FWHM ainda na Figura 33-a), observa-se que a banda D sofre um alargamento com o aumento de temperatura enquanto a 2D estreita e que a banda G tem um pequeno aumento de largura conforme a temperatura de síntese aumenta. Estabelecendo que apesar da diminuição da densidade de camadas encontradas no material houve um aumento na variação de defeitos disponíveis na estrutura.

O FWHM retirado dessa curva de AC250Ar, com um ajuste de Lorentz, foi de 236,81 para a banda D, 90,22 para a banda G e 488,05 para a banda 2D. Progredindo para a amostra AC300Ar na Figura 33-a), o FWHM da banda D foi de 218,68, indicando uma diminuição da densidade de defeitos e de desordens na estrutura. Para a banda G, foi de 96,37, um leve aumento em comparação com a AC250Ar, o que indica perda de coesão nos planos devido ao aumento da desordem. Para a banda 2D, o índice subiu para 541,45, apresentando, então, um aumento da densidade de camadas presentes na amostra.

Porém, por último no FWHM de AC400Ar (Figura 33-a), podemos observar na banda D que a largura foi para 263,63, e com o aumento para 99,50 na banda G, podemos afirmar que, novamente, o aumento do parâmetro de temperatura contribuiu para o aumento da desordem. Entretanto, na banda 2D, a largura recuou para 434,44, o que traz uma informação de que a densidade de número de camadas presentes no material diminuiu, contribuindo para a estabilidade estrutural dele.

Em comparação com AC250Ar, a banda D alargou e a banda 2D estreitou, indicando que com a progressão de temperatura mesmo que a densidade de defeito tenha aumentado houve uma diminuição na dispersão de camadas empilhadas. Houve, então, uma estabilização no empilhamento do material ao custo do aumento na desordem e na variação de defeitos na rede de carbono.

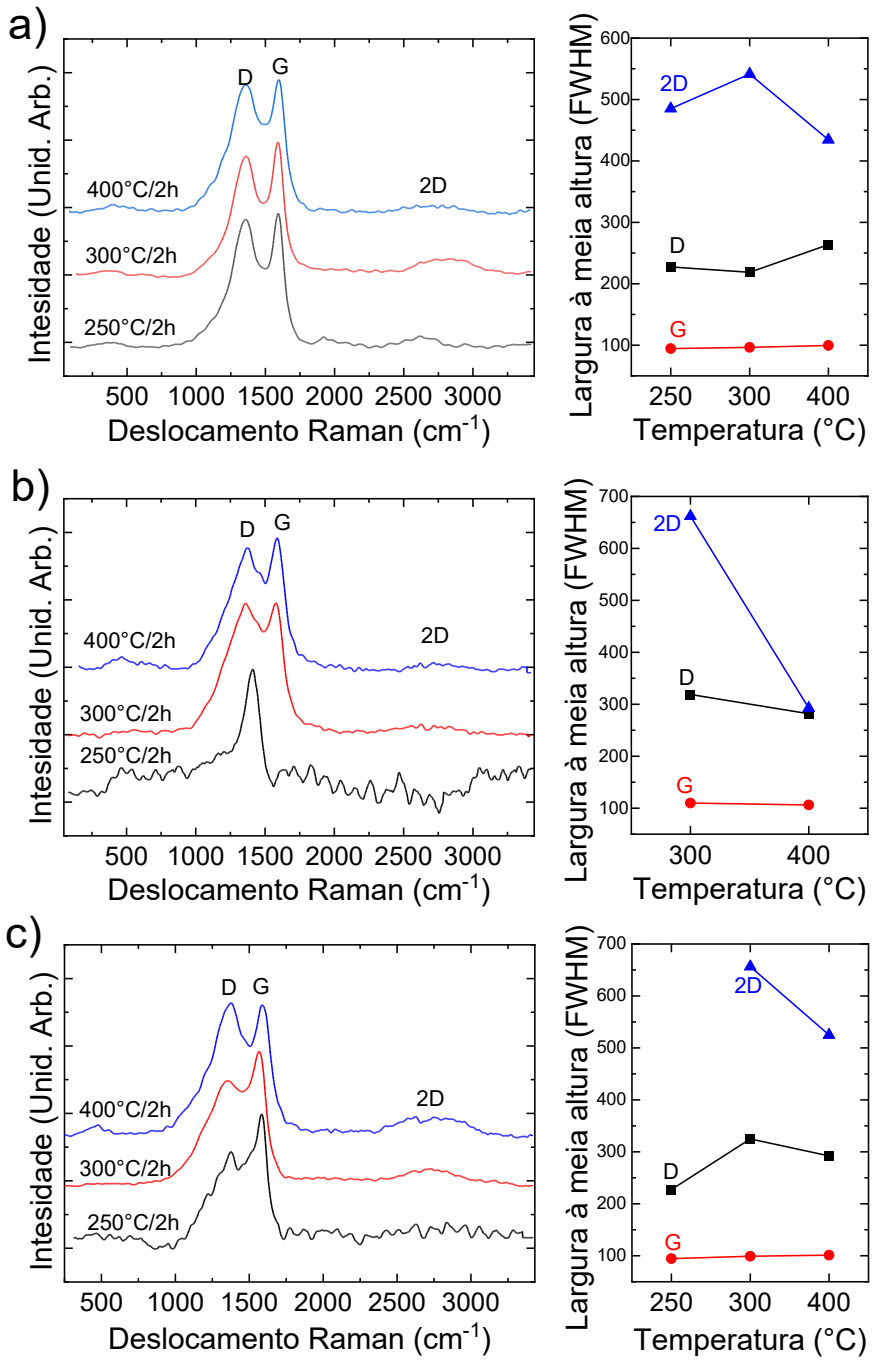


Figura 33 – Espectro Raman e as respectivas de larguras das bandas D, G e 2D à meia altura das amostras de OG sintetizadas em atmosferas ambiente à base de a) ácido cítrico, b) glicose e c) sacarose.

No caso da glicose em atmosfera ambiente, pelo espectro Raman disponível em Figura 33-b), em GLI250Ar o espectro disponível não apresenta as bandas características do óxido de grafeno, somente uma única banda entre os deslocamentos característicos da banda D e G, e a com uma baixa razão sinal-ruído a determinação precisa da posição da banda 2D fica comprometida.

A largura à meia altura da amostra de GLI300Ar em Figura 33-b), a banda D foi de 318,80, enquanto para a banda G foi de 109,90, apresentando assim picos alargados também nas bandas principais. Na banda 2D, a largura registrada foi de 661,96. Mesmo com picos bem-posicionados em relação aos pontos de referência, podemos estabelecer que o óxido de grafeno formado a partir do precursor nessa temperatura apresenta grande variação de defeitos, camadas e graus de ordenamento em sua estrutura.

No FWHM da amostra GLI400Ar (Figura 33-b), é possível observar um pequeno estreitamento dos picos principais, com a largura da banda D passando a ser 281,84, e para a banda G, 106,30, ao passo que a banda 2D sofreu um alargamento, passando a ter 292,56 de largura. Assim, fica estabelecido que o aumento no patamar contribuiu para a organização do sistema em atmosfera ambiente.

Na última seção da Figura 33, temos as amostras de sacarose pirolisada em atmosfera ambiente. Ainda na Figura 33-c), Em SAC250Ar os valores observados para o FWHM foram de 227,33 para a banda D e 94,35 para a banda G, no caso da banda 2D não foi possível uma análise satisfatória e sem erros associados. Os valores de largura das amostras SAC300Ar foram para a banda D, 324,77; para G, 99,09; e para a 2D, 656,45. Portanto, há um aumento na densidade de defeitos presentes nos planos de carbono, indicando uma amorfização.

Prosseguindo para as larguras analisadas na próxima síntese de OG na amostra SAC400Ar (Figura 33-c): 292,05 para D, 101,26 para G e 524,98 para a banda 2D. A banda G, apresentou um aumento, indicando maior amorfização do material. Por outro lado, a redução da largura da banda D e 2D pode estar associada à degradação de resíduos e cadeias funcionalizadas em decorrência do aumento da temperatura.

OGs obtidos em atmosfera inerte de N_2

Prosseguindo para análise das amostras sintetizadas com a introdução do parâmetro de controle de atmosfera de nitrogênio, primeiro para as amostras sintetizadas a partir das amostras AC250Ar, temos em a) da Figura 34 os três espectros correspondentes aos três parâmetros de temperatura utilizados, onde podemos observar todas as bandas características do óxido de grafeno.

Na largura a meia altura dos picos, temos na Figura 34-a) evidência da diminuição total dela, suave nos casos das bandas D e G, e mais significativa no caso da banda 2D, informando que a introdução do aumento da temperatura e o controle da atmosfera não só permitiu a formação dos óxidos de grafeno como também diminuiu a

dispersão no número de camadas e dos defeitos presentes nas redes de carbono, que também foram alongadas com a introdução desses parâmetros.

A partir dos dados do FWHM, observa-se que a largura da banda D para a amostra AC450N2 (Figura 34-a) é 210,83 e a da banda G 94,98. Com isso, podemos afirmar que, mesmo com o aumento da temperatura, houve uma maior conservação da coesão planar na amostra, levando a um maior refinamento e controle organizacional, que também teve sua largura aumentada; para a banda 2D, o valor foi 651,00, indicando que a densidade do número de camadas empilhadas na amostra está aumentando.

Na amostra AC650N2 (Figura 34-a), vemos que a banda D teve largura de 203,95. Podemos inferir que a amostra já degradou grande parte das impurezas e apresenta defeitos relacionados a grupos funcionalizados no óxido de grafeno. Essa evidência é apoiada pela largura da banda G, que diminuiu para 78,59. Houve um aumento na coesão planar do sp^2, indicando planos mais longos e consistentes. Na banda 2D, a largura apresentada foi de 448,70. O aumento da coesão da banda D estabilizou a ressonância de dois fônons.

Por último na amostra AC850N2 (Figura 34-a), houve uma pequena queda na banda D, para 203,02, e um leve decréscimo na banda G, para 77,90. Já na banda 2D houve um acréscimo para 534,34. Com isso, podemos avaliar que esse aumento no patamar contribuiu apenas para a ordem do sistema, principalmente pela diminuição de defeitos estruturais.

Na Figura 34-b) podemos analisar o espectro Raman da pirólise decorrente das amostras GLI250Ar em atmosfera inerte, onde todas apresentaram curvas características com as de óxido de grafeno, com presença das bandas D, G e 2D. O FWHM dessas curvas disponível em b) estabelece uma relação contraditória em decorrência da introdução da atmosfera de N_2, conforme o aumento da temperatura de síntese a largura relacionada à banda 2D aumentou, enquanto as das bandas D e G diminuíram, ou seja, enquanto o material passou por uma reorganização estrutural tanto na diminuição da densidade de defeitos quanto no alongamento das redes hexagonais de carbono, a densidade de camadas presentes nos sólidos volumétricos do material aumentou, mesmo que o valor final tenha sido amostras GLI300Ar, o aumento da temperatura foi importante para influenciar esse fenômeno na amostra.

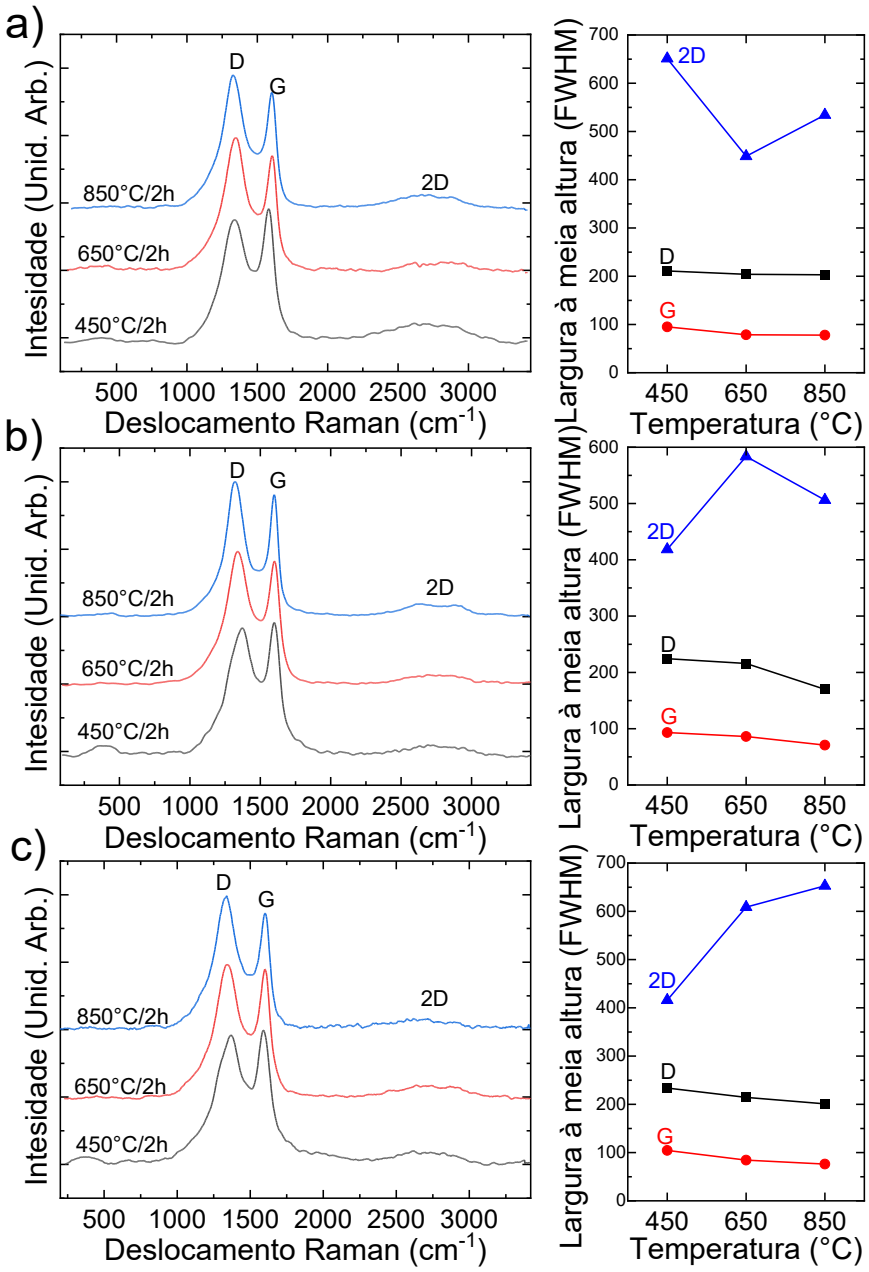


Figura 34 – Espectro Raman e as respectivas larguras das bandas D, G e 2D à meia altura das amostras de OG sintetizadas em atmosferas inerte N_2 a base de: a) ácido cítrico, b) glicose e c) sacarose.

Quanto aos valores de largura identificados da amostra GLI450N2 (Figura 34-b), temos que a banda D tem 224,49 e a G, 93,16, ambas reduzidas juntamente com a banda 2D, que passou a ser 418,51. Quanto ao valor do FWHM da amostra GLI650N2 (Figura 34-b), temos 215,91 para a largura da banda D, 86,11 para a banda G e 583,65 para a banda 2D.

Para os valores de FWHM da última amostra sintetizada, a GLI850N2 (Figura 34-b), temos 170,04 para D, 70,80 para G e 506,12 para 2D; todas apresentaram um

refinamento, sendo o mais quantitativo o da banda D, com alongamento e estreitamento. A amostra GLI850N2 foi a única nesse patamar de temperatura a apresentar aumento do FWHM da banda 2D em comparação com as amostras de 450 °C, portanto a atmosfera inerte permite que GLI850N2 se reorganize estruturalmente (D e G, FWHM diminuiu), e simultaneamente aumenta a heterogeneidade no empilhamento de camadas, implicando que a glicose é o material mais sensível à temperatura enquanto em atmosfera de N_2.

Por último, nas amostras que tinham como base a sacarose com pirólise a partir de SAC250Ar, temos novamente espectros característicos do óxido de grafeno para todos os parâmetros de temperatura com a presença acentuada das bandas D, G e 2D. Observa-se, na largura dessas bandas representadas na Figura 34-c), o mesmo tipo de contraste de intensidade presente na análise da glicose.

Os valores de FWHM em SAC450N2 (Figura 34-c), foram 233,71 para a banda D, 104,57 para a banda G e 415,88 para a 2D, indicando diminuição da quantidade de defeitos presentes na estrutura. Em relação aos valores de largura (FWHM) para a próxima síntese em atmosfera inerte a amostra SAC650N2 (Figura 34-c) houve uma diminuição nas bandas D e G, 214,42 e 84,45, respectivamente. Para a banda 2D, contudo, houve um acréscimo, com valor de 608,70. Para SAC850N2 (Figura 34-c), além de um aumento em sua largura da banda 2D, que atingiu o valor de 652,84, os valores de FWHM para as bandas D e G diminuíram novamente, passando a ser 200,98 e 76,15, respectivamente.

4.3.4 Comparação dos OG preparados com adição de $FeCl_3$

Analisando as amostras que foram sintetizadas a partir de uma mistura contendo o precursor inicial e um terço da massa molar de cloreto de ferro ($FeCl_3$) e comparando-as com os OGs sintetizados sem adição de $FeCl_3$ (Figura 35-a), temos os espectros Raman das três amostras sintetizadas em 300 °C por duas horas na Figura 35-b. Para a amostra AC300ArFe temos as bandas localizadas em 1377 cm^{-1} para a banda D, 1580 cm^{-1} para a banda G e 2792 cm^{-1} para banda 2D. Na amostra GLI300ArFe, os picos foram localizados em 1368 cm^{-1} para a banda D e 1577 cm^{-1} para a G e para 2D 2811 cm^{-1}. Por último na amostra à base de sacarose SAC200ArFe, a banda D foi localizada em torno de 1373 cm^{-1}, a banda G em 1575 cm^{-1} e a 2D em 2791 cm^{-1}.

Prosseguindo para a análise comparativa das razões de intensidade D sobre G apresentadas ainda na Figura 35-b, temos com o maior valor de 0,92 a amostra AC300ArFe, seguida por 0,77 da amostra GLI300ArFe e a menor e última da amostra

SAC300ArFe com 0,72. A partir desses dados podemos aferir que inclusão do cloreto de ferro durante a síntese contribuiu principalmente para a conservação da coesão estrutural dos planos anelares de carbono que compõem o óxido de grafeno com maior efeito nas amostras mais complexas de açúcares com na sacarose, onde obteve seu maior efeito, e na glicose.

Partindo para análise da largura das bandas disponível em b) da Figura 35, observa-se que, na amostra AC300ArFe, o valor da banda D foi 287,52 enquanto da G foi 107,26 e da 2D 400,70, para GLI300ArFe na banda D a largura registrada foi 279,74, na G 102,98 e na 2D 394,74 e seguindo para SAC300ArFe o FWHM da banda D é 309,35, para G 126,41 e por último na 2D 502,88. Portanto munindo-se desses dados é correto afirmar que o incremento do cloreto de ferro como uma espécie de *template* para a formação de óxido de grafeno não afeta diretamente a densidade de defeitos, camadas ou aumenta a coesão estrutural disponível para diferentes amostras, porém quando comparamos com as amostras que não possuem $FeCl_3$ na sua composição, observamos o incremento nos valores de largura para banda G e uma diminuição na banda D e 2D. A explicação desse fenômeno é que enquanto o cloreto de ferro ajuda a diminuir a densidade de defeitos associados aos planos, ele ocupa o espaço de preenchimento de carbono nos planos, o que faz a coesão planar diminuir.

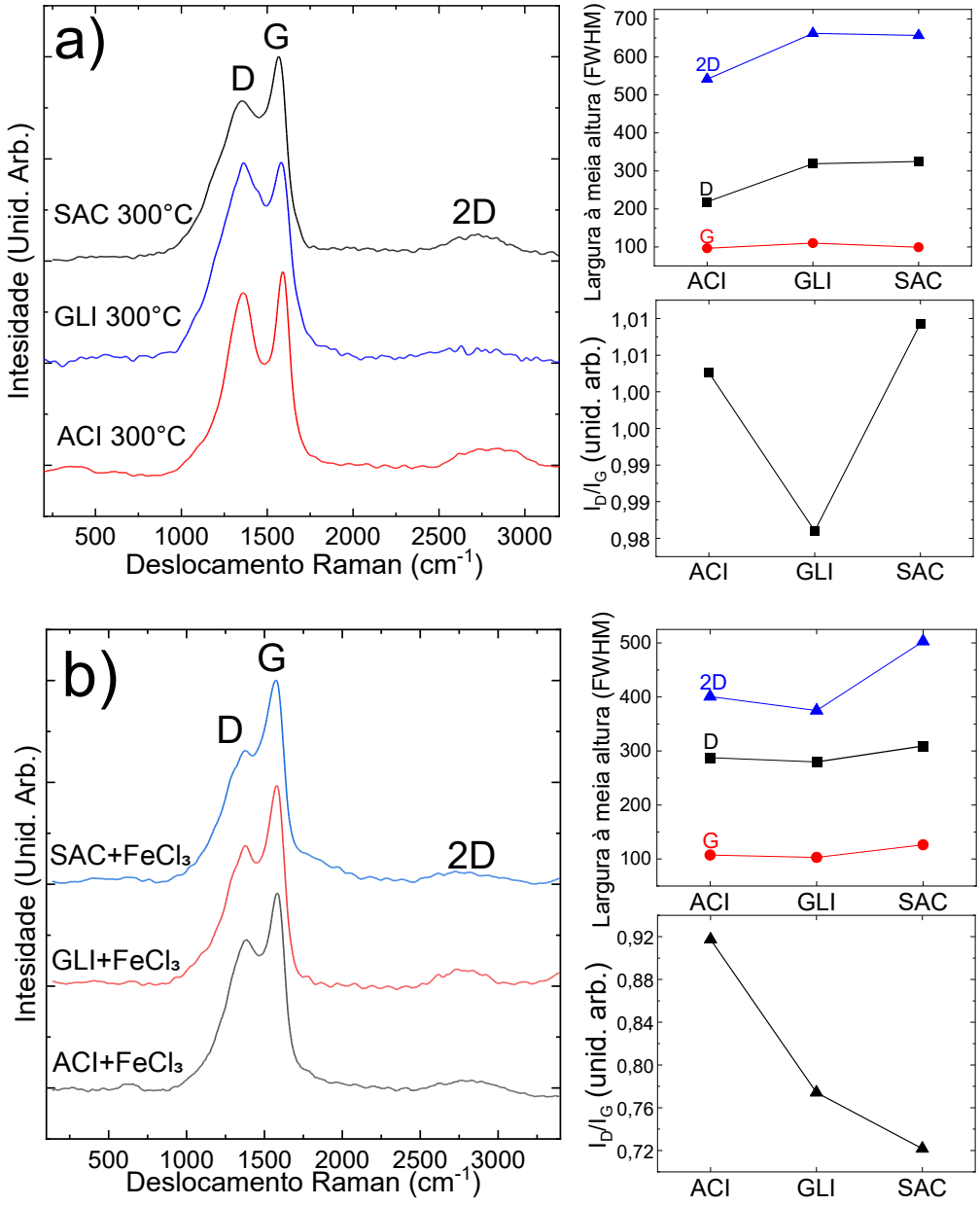


Figura 35 – Espectro Raman e suas respectivas análises de largura de banda a meia altura (FWHM) e razão de intensidade das bandas D e G, do óxido de grafeno sintetizado a partir de todos os precursores em 300 °C/2h a) somente os precursores e com b) adição de $FeCl_3$.

As Tabela 2 e Tabela a seguir reúnem as informações de posição e largura das bandas de Raman das amostras estudadas. Na Tabela 3 está disponível a posição dos picos e a largura a meia altura, subdivididos em patamares de temperatura, materiais sintetizados em maior temperatura e com controle de atmosfera possuem bandas mais definidas e a banda G sofre um deslocamento para a direita. Para amostras com FeCl3, as bandas D e G sofrem um ordenamento, em torno de 1370 cm-1 e 1575 cm-1, respectivamente. Em comparação com as amostras sem $FeCl_3$, o FWHM aumenta.

A amostra SAC300Ar apresentou o menor valor registrado para a banda G de 1563 cm^{-1}, ou seja, é a amostra que possui uma das maiores quantidades de camadas empilhadas para síntese em Ar. E com a adição de $FeCl_3$ em SAC300ArFe, temos um deslocamento para 1575 cm^{-1}, portanto o $FeCl_3$ não só ordenou a estruturalmente a amostras SAC300Ar, como também contribuiu para a diminuição de camadas empilhadas. Entretanto para amostras que já tinham um valor menor de camadas (AC e GLI) houve um aumento devido o deslocamento para esquerda dos valores da posição do pico G.

Para as amostras em N_2 temos valores de G, com baixíssima variação e posição em volta de 1600cm^{-1}, o que sugere que as estruturas de OG formadas pelos precursores atingiram um estado de poucas camadas e são altamente resistentes às mudanças estruturais induzidas por acréscimos na temperatura.

A amostra GLI850N2 apresentou o menor valor de FWHM da banda G de todas as amostras sintetizadas, 71cm^{-1}, esse resultado demonstra que mesmo a glicose sendo o precursor mais desordenado na síntese em atmosfera livre, alcançou a melhor qualidade estrutural planar obtida nesse trabalho.

Tabela 2 - Posição dos picos e largura a meia altura das bandas de Raman, de todas as amostras sintetizadas de OG.

Raman dos OG			
Posição e (FWHM) das bandas D, G e 2D (cm^{-1})			
amostra	D	G	2D
AC250Ar	1352 (237)	1590 (90)	2637 (264)
SAC250Ar	1371 (227)	1574 (94)	–
GLI250Ar	–	–	–
AC300Ar	1354 (219)	1589 (96)	2809 (541)
SAC300Ar	1347 (324)	1563 (99)	2730 (656)
GLI300Ar	1356 (319)	1581 (110)	2727 (662)
AC400Ar	1354 (264)	1594 (100)	2744 (434)
SAC400Ar	1360 (292)	1593 (101)	2741 (525)
GLI400Ar	1361 (282)	1588 (106)	2776 (293)
Adição de $FeCl_3$			
AC300ArFe	1377 (288)	1579 (107)	2793 (401)
SAC300ArFe	1373 (309)	1575 (126)	2792 (503)
GLI300ArFe	1368 (280)	1577 (103)	2811 (375)
Atmosfera N_2 *(precursor: amostra 250 °C/2h em ar*)			
AC450N2	1338 (211)	1578 (95)	2702 (651)
SAC450N2	1361 (234)	1598 (105)	2685 (416)
GLI450N2	1362 (224)	1599 (93)	2749 (419)
AC650N2	1343 (204)	1601 (79)	2817 (449)
SAC650N2	1344 (214)	1598 (84)	2748 (609)
GLI650N2	1342 (216)	1597 (86)	2779 (584)
AC850N2	1331 (203)	1599 (78)	2712 (534)
SAC850N2	1333 (201)	1598 (76)	2692 (653)
GLI850N2	1330 (170)	1602 (71)	2741 (506)

Na Tabela , há um aumento contínuo para I_D/I_G, exceto para glicose. Com a adição de $FeCl_3$ a razão abaixa, de forma menos intensa para o ácido cítrico, devido ao aumento da intensidade da banda G provocada pelo ordenamento dos planos basais nas redes de carbono dos OGs.

Tabela 3 – Tabela da intensidade da banda D pela intensidade da banda G (I_D/I_G) para todas as amostras de OG.

Relação de intensidade entre bandas D e G (I_D/I_G)

Atmosfera Ambiente			
Amostra/Temp.	AC	*SAC*	GLI
250 °C	1,00	0,75	–
300 °C	1,02	1,01	1,35
400 °C	1,16	1,26	1,11
Adição de $FeCl_3$	0,92	0,72	0,77
Atmosfera N_2 *(precursor: amostra 250°C/2h em ar)*			
450 °C	1,04	1,1	1,1
650 °C	1,28	1,16	1,19
850 °C	1,25	1,24	1,18

4.3.5 Comparação dos OG sintetizados por diferentes parâmetros

Nesta seção, foram sobrepostos diversos espectros normalizados, a fim de comparar como as curvas foram afetadas com as trocas de parâmetros de síntese. Posição, largura, intensidade relativa e resolução de pico foram analisados para cada comparação.

Na Figura 36-a), a amostra AC300Ar apresenta a melhor resolução de bandas D e G, a banda G se mantem em torno de 1580 cm^{-1}, assim com a D se mantem em torno de 1350 cm^{-1}. Para as amostras sintetizadas em 850 °C em atmosfera de N_2 (Figura 36-b), a banda D se concentra em torno de 1330 cm^{-1} e a banda G em 1600 cm^{-1}, a distância entre os picos e o vale entre ambos aumentou consideravelmente, evidência que apoia o aumento na concentração de OGs funcionalizados e padronizados dentro das amostras.

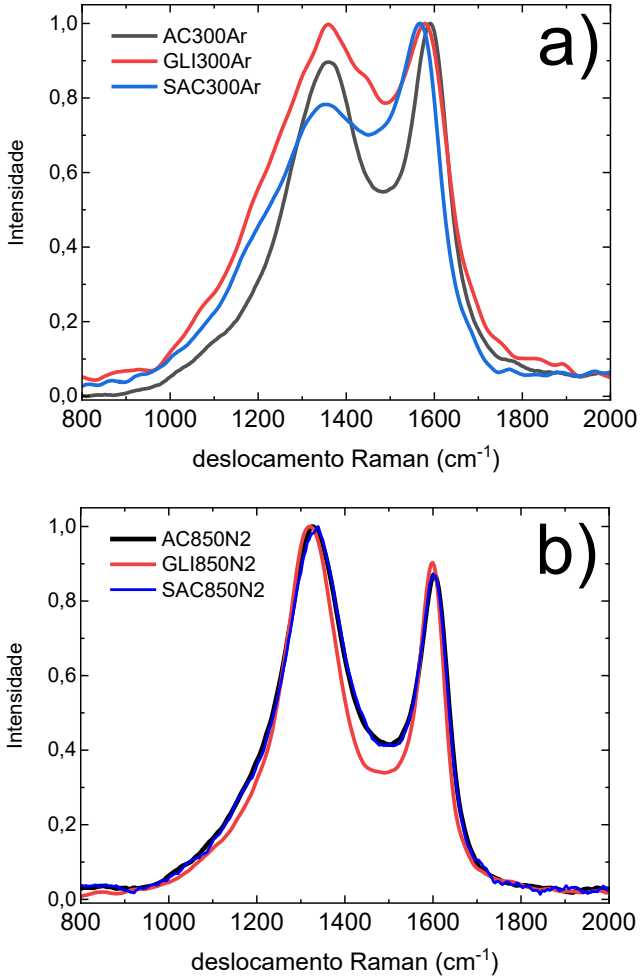


Figura 36 – Espectros Raman dos OGs sintetizados à base de ácido cítrico, glicose e sacarose a a) 300 °C/2h em atmosfera ambiente e b) 850 °C/4h em atmosfera inerte de N_2.

Seguindo para a Figura 37 em a), o aumento da temperatura durante a síntese contribuiu para o deslocamento do pico das bandas e para promover o estreitamento das bandas. Para a glicose (Figura 37-b) além do deslocamento dos picos da banda D para a esquerda e da banda G para a direita, a distância entre os picos e os vales aumenta, devido à concentração de determinadas estruturas no OG. A sacarose (Figura 37-c) teve alterações de posição semelhantes à da glicose, a distância entre pico e vale aumentou e as bandas D e G apresentam menor largura à meia altura (FWHM).

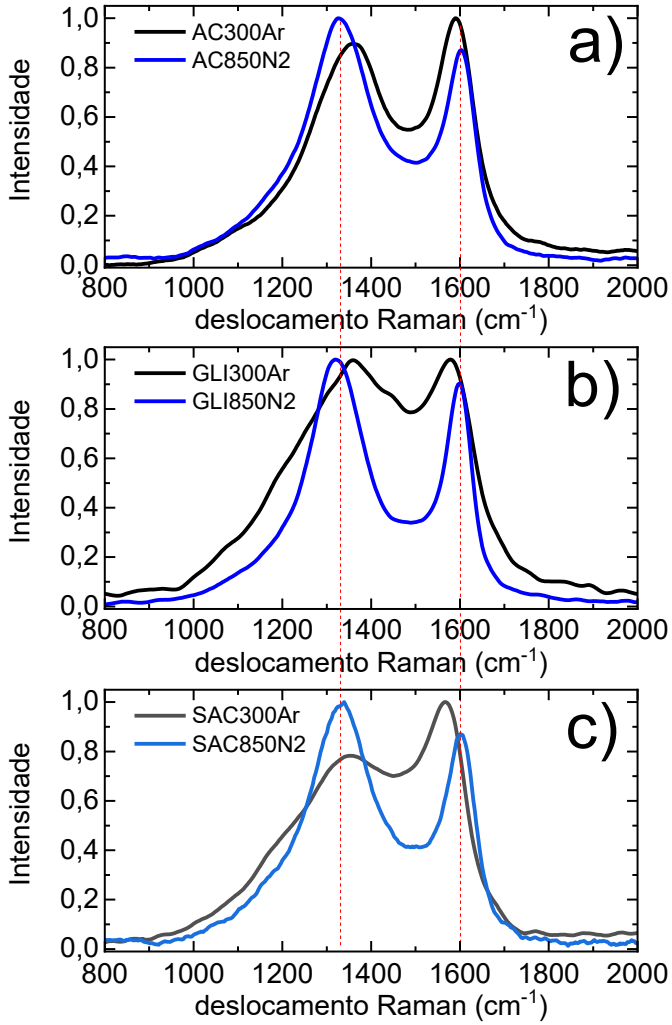


Figura 37 – Comparação dos espetros Raman entre os parâmetros 300 °C/2h em atmosfera ambiente e 850 °C/4h em atmosfera inerte de N_2 do a) ácido cítrico, b) glicose e c) sacarose.

Na Figura 38-a), observa-se que os OGs obtidos apenas a partir dos precursores puros, quando sobrepostos, não mantêm um padrão ou ordenamento específico. Na Figura 38-b) com a adição de $FeCl_3$, tanto a disposição quanto a intensidade dos picos foram ordenadas, todas as curvas foram normalizadas em relação à banda D, o que tornou

possível analisar o alinhamento da banda G em torno de 1575 cm^{-1}. A introdução do $FeCl_3$ como ordenador estrutural influenciou os padrões estruturais de todos os OGs produzidos.

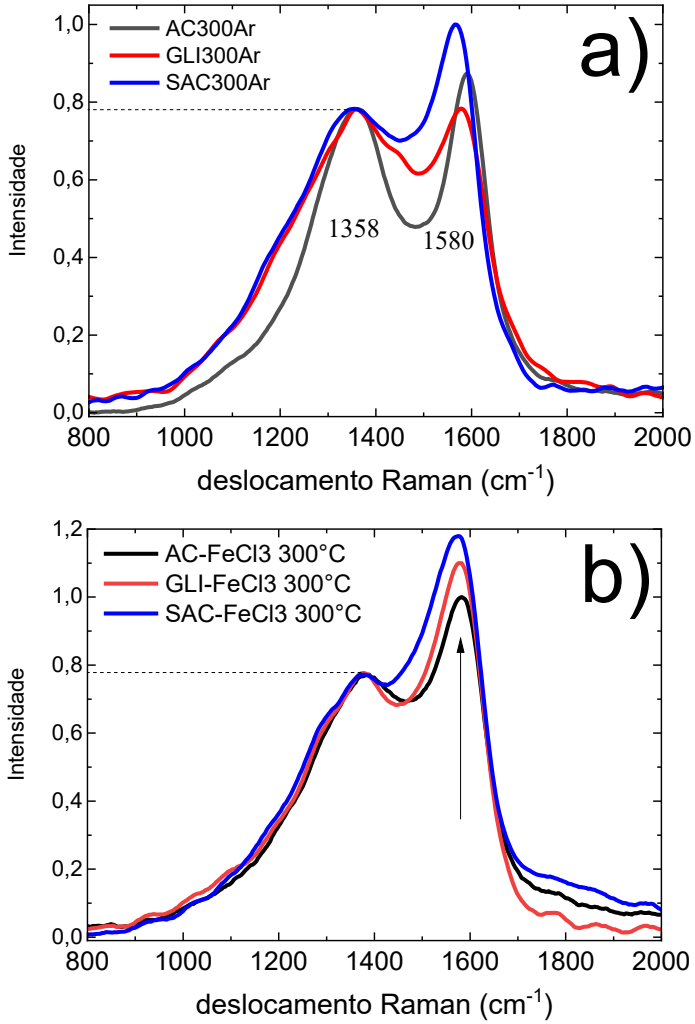


Figura 38 – Comparação dos espectros Raman dos OGs de todos os precursores a 300 °C/2h. a) síntese padrão e b) com adição de $FeCl_3$.

5. Conclusão

Neste trabalho, foi investigada uma nova rota simplificada de síntese de óxido de grafeno (OG) a partir de precursores orgânicos renováveis, ácido cítrico, glicose e sacarose, por meio da pirólise controlada. O objetivo principal foi determinar a influência combinada da natureza do precursor, da atmosfera de síntese (ambiente ou inerte de N_2) e da temperatura de patamar nas propriedades estruturais e térmicas dos óxidos de grafeno obtidos. A caracterização sistemática por análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia Raman permitiu correlacionar os parâmetros de síntese com a evolução estrutural dos materiais.

Os resultados das análises térmicas demonstraram que a temperatura de 250 °C em atmosfera ambiente foi insuficiente para promover a conversão completa dos precursores de açúcar (glicose e sacarose), evidenciada pelas curvas DSC que ainda apresentaram transições de fase e picos endotérmicos semelhantes aos dos materiais de partida. Em contraste, o ácido cítrico a 250 °C demonstrou um comportamento de degradação dos grupos oxigenados de forma mais lenta e em múltiplos estágios em comparação ao precursor puro, indicando uma reorganização estrutural intermediária já nessa temperatura. O DSC confirmou que os processos de reorganização estrutural das redes de carbono são marcados por um amplo evento exotérmico, que ocorre mesmo com pequenas variações de massa, reforçando a importância da análise de fluxo de calor para além da perda de voláteis.

A análise por espectroscopia Raman revelou que a atmosfera inerte (N_2) e as altas temperaturas promovem o maior refinamento estrutural planar. A amostra de glicose tratada a 850 °C em N_2 (GLI850N2) alcançou o maior grau de coesão planar, indicada pelo menor valor de FWHM da Banda G (71 cm^{-1}) em todo o estudo. No entanto, o aumento da temperatura sob N_2 para a glicose gerou um comportamento estrutural contrastante, pois, apesar do refinamento planar (FWHM G decrescente), a dispersão no empilhamento das camadas aumentou (FWHM 2D crescente). O estudo também evidenciou que as condições mais severas (850 °C/N_2) promovem uma homogeneização estrutural entre os precursores, aumentando a concentração de óxidos de grafeno funcionalizados e padronizados, como observado pelo aumento da resolução entre os picos D e G.

A inclusão do $FeCl_3$ na síntese em atmosfera ambiente revelou-se um ordenador estrutural eficaz, atuando para reduzir significativamente o grau de desordem (I_D/I_G) em todas as amostras, com o menor valor alcançado pela Sacarose (0,72).

Em síntese, os resultados obtidos nesta pesquisa estabelecem a viabilidade e o controle da síntese de OG a partir de precursores orgânicos, demonstrando que o ajuste fino dos parâmetros de atmosfera e temperatura é crucial para modular as propriedades estruturais, térmicas e o grau de funcionalização do material final.

Apesar da abrangente caracterização térmica e vibracional, as limitações deste estudo incluem a ausência de análise da estrutura cristalina por difração de raios X (DRX) e a quantificação dos planos sp^2 e sp^3. A inclusão de técnicas complementares, como o espalhamento Raman de raios X (XRS) e Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X (XPS) seria de grande valor para aprofundar a compreensão da organização das camadas e da hibridização de carbono, abrindo caminhos para futuras otimizações e o desenvolvimento de aplicações específicas para esses óxidos de grafeno sintetizados por rotas sustentáveis.

Referencias

1 Y.-R. Kim, S. Bong, Y.-J. Kang, Y. Yang, R.K. Mahajan, J.S. Kim, H. Kim, *Electrochemical detection of dopamine in the presence of ascorbic acid using graphene modified electrodes*, **Biosensors and Bioelectronics**. 25 (2010) 2366–2369. https://doi.org/10.1016/j.bios.2010.02.031.

2 M.L. Yola, V.K. Gupta, T. Eren, A.E. Şen, N. Atar, *A novel electro analytical nanosensor based on graphene oxide/silver nanoparticles for simultaneous determination of quercetin and morin*, **Electrochimica Acta**. 120 (2014) 204–211. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.086.

3 J. Zhang, Z. Xiong, X.S. Zhao, *Graphene–metal–oxide composites for the degradation of dyes under visible light irradiation*, **Journal of Materials Chemistry**. 21 (2011) 3634. https://doi.org/10.1039/c0jm03827j.

4 Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, H. Dai, *Co3O4 nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction*, **Nature Materials**. 10 (2011) 780–786. https://doi.org/10.1038/nmat3087.

5 Y. Li, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, G. Hong, H. Dai, *MoS2 Nanoparticles Grown on Graphene: An Advanced Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction,* **Journal of the American Chemical Society**. 133 (2011) 7296–7299. https://doi.org/10.1021/ja201269b.

6 D.A. Dikin, S. Stankovich, E.J. Zimney, R.D. Piner, G.H.B. Dommett, G. Evmenenko, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Preparation and characterization of graphene oxide paper*, **Nature**. 448 (2007) 457–460. https://doi.org/10.1038/nature06016.

7 R.R. Nair, H.A. Wu, P.N. Jayaram, I.V. Grigorieva, A.K. Geim, *Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes*, **Science**. 335 (2012) 442–444. https://doi.org/10.1126/science.1211694.

8 S.S. Gupta, T. S. Sreeprasad, S.M. Maliyekkal, S.K. Das, T. Pradeep, *Graphene from Sugar and its Application in Water Purification*, **ACS Applied Materials & Interfaces** 4 (2012), 4156-4163 https://doi.org/10.1021/am300889u

9 K.S. Novoselov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, **Science**. 306 (2004) 666–669.

10 A.K. Geim, K.S. Novoselov, *The rise of graphene*, **Nature Materials**. 6 (2007) 183–191. https://doi.org/10.1038/nmat1849.

11 D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, *Improved Synthesis of Graphene Oxide*, **ACS Nano**. 4 (2010) 4806–4814. https://doi.org/10.1021/nn1006368.

12 G. Supriyanto, N.K. Rukman, A.K. Nisa, M. Jannatin, B. Piere, A. Abdullah, M.Z. Fahmi, H.S. Kusuma, *Graphene oxide from Indonesian biomass: Synthesis and characterization*, **Bioresources**. 13 (2018) 4832–4840. https://doi.org/10.15376/biores.13.3.4832-4840.

13 M.S. Amir Faiz, C.A. Che Azurahanim, Y. Yazid, A.B. Suriani, M.J. Siti Nurul Ain, *Preparation and characterization of graphene oxide from tea waste and it's photocatalytic application of TiO2/graphene nanocomposite*, **Materials Research Express**. 7 (2020) 015613. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab689d.

14 S. Goswami, P. Banerjee, S. Datta, A. Mukhopadhayay, P. Das, *Graphene oxide nanoplatelets synthesized with carbonized agro-waste biomass as green precursor and its*

application for the treatment of dye rich wastewater, **Process Safety and Environmental Protection**. 106 (2017) 163–172. https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.01.003.

15 A.A. Yaqoob, A. Serrà, M.N.M. Ibrahim, A.S. Yaakop, *Self-assembled oil palm biomass-derived modified graphene oxide anode: An efficient medium for energy transportation and bioremediating Cd (II) via microbial fuel cells*, **Arabian Journal of Chemistry**. 14 (2021) 103121. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103121.

16 Baskar Thangaraj, F. Mumtaz, Y. Abbas, D.H. Anjum, Pravin Raj Solomon, J. Hassan, *Synthesis of Graphene Oxide from Sugarcane Dry Leaves by Two-Stage Pyrolysis*, **Molecules**. 28 (2023) 3329–3329. https://doi.org/10.3390/molecules28083329.

17 Y. Dong, J. Shao, C. Chen, H. Li, R. Wang, Y. Chi, X. Lin, G. Chen, *Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid*, **Carbon**. 50 (2012) 4738–4743. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.06.002.

18 S. Yadav, A.P.S. Raman, H. Meena, A.G. Goswami, V. Bhawna, V. Kumar, P. Jain, G. Kumar, M. Sagar, D.K. Rana, I. Bahadur, P. Singh, *An Update on Graphene Oxide: Applications and Toxicity*, **ACS Omega**. 7 (2022) 35387–35445. https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03171.

19 D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, *The chemistry of graphene oxide*, **Chem. Soc. Rev.** 39 (2010) 228–240. https://doi.org/10.1039/b917103g.

20 M.J. McAllister, J.-L. Li, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, A.A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D.L. Milius, R. Car, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, *Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite*, **Chemistry of Materials**. 19 (2007) 4396–4404. https://doi.org/10.1021/cm0630800.

21 M.-M. Titirici, M. Antonietti, *Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization*, **Chem. Soc. Rev**. 39 (2010) 103–116. https://doi.org/10.1039/b819318p.

22 I. Šimkovic, I. Šurina, M. Vričan, *Primary reactions of sucrose thermal degradation*, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. 70 (2003) 493–504. https://doi.org/10.1016/s0165-2370(03)00007-x.

23 *Raman Microscopy of Graphene* - Edinburgh Instruments, **Edinburgh Instruments**. (2021). https://www.edinst.com/us/application-note-raman-microscopy-of-graphene/ (accessed September 23, 2025).

24 B. Zhang, J. Song, G. Yang, B. Han, *Large-scale production of high-quality graphene using glucose and ferric chloride*, **Chem. Sci**. 5 (2014) 4656–4660. https://doi.org/10.1039/c4sc01950d.

25 A.C. Ferrari, D.M. Basko, *Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene*, **Nature Nanotechnology**. 8 (2013) 235–246. https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46.

26 J. De Gelder, K. De Gussem, P. Vandenabeele, L. Moens, *Reference database of Raman spectra of biological molecules*, **Journal of Raman Spectroscopy**. 38 (2007) 1133–1147. https://doi.org/10.1002/jrs.1734.