

Trabalho de Conclusão de Curso
Curso de Graduação em Física

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO A PARTIR DO
AÇÚCAR DE CANA

Autor: *Deborah Mascarozi Ciriaco*

Orientador: *Prof. Dr. Alexandre Mesquita*

Rio Claro (SP)

2020

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

Deborah Mascarozi Ciriaco

Síntese e Caracterização de Óxido de Grafeno a partir do Açúcar de Cana

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel em Física.

Rio Claro - SP
2020

C578s Ciriaco, Deborah Mascaroz
Síntese e Caracterização de Óxido de Grafeno a partir
do Açúcar de Cana / Deborah Mascaroz Ciriaco. -- Rio
Claro, 2021
33 p. : tabs., fotos

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

1. Grafeno. 2. Física. 3. Nanotecnologia. 4. Engenharia
de Materiais. I. Título.

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

Essa ficha não pode ser modificada.

Agradecimentos

Ser grato é sinônimo de crescimento, e primeiramente agradeço a Jesus, o amigo que me trouxe paz e sabedoria para enfrentar todos os desafios durante esses anos.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Alexandre Mesquita que é uma grande inspiração para mim. Além de me dar a oportunidade de pesquisa, me orientou na vida acadêmica como um todo. Quero agradecer também à Profa. Dra. Carmem Maria Andreazza que me orientou na primeira oportunidade de iniciação científica, sendo sempre muito gentil e atenciosa. Agradeço também a Isabela Maietto, que sempre me ajudou e inspirou como estudante e mulher cientista.

Com muito carinho e enorme gratidão quero citar minha família, que mesmo sem nenhum conhecimento sobre física me deram suporte para que eu pudesse correr atrás desse sonho. Em especial meus pais Elaine e Cristiano, minha irmã Beatriz e a minha avó Durvalina que é pessoa mais sábia e carinhosa que já conheci. Ofereço este trabalho também a minha vó Palmira, que sempre deu muito valor a educação e a liberdade que ela proporciona.

Agradeço ao meu colega de estudos, amigo confidente e companheiro Raphael que esteve comigo ao longo da graduação com muito companheirismo, carinho e incentivo. O amigo fiel que me acolheu e me ajudou para que fosse possível a conclusão deste curso.

E por fim, meu muito obrigada a CNPq que acreditou no projeto e incentivou-o através do edital PIBIC mesmo em meio às dificuldades da pandemia da COVID-19.

Resumo

A classe de nanocarbonos gerou uma grande revolução na ciência de materiais. Diversos trabalhos de nanotecnologia estão focados no estudo de alótropos de carbono principalmente no grafeno, visando sua poderosa aplicação. O grafeno não é somente o alótropo mais fino, mas também o mais resistente. Ele é flexível e quase transparente absorvendo uma pequena porcentagem da luz. Diante das possibilidades, diversas técnicas de se obter grafeno e óxido de grafeno com fontes variadas foram desenvolvidas visando diminuir o seu custo de fabricação e ao mesmo tempo obter um produto de qualidade. Fontes biológicas de carbono se tornam mais acessíveis e menos nocivas ao meio ambiente que matérias de origem fóssil, fonte de grande parte do carbono utilizado nas indústrias. Uma das grandes aplicações do grafeno ou óxido de grafeno está na limpeza de águas residuais, um problema que afeta o planeta por conta de seus custos e eficiência de processo. O açúcar, uma fonte orgânica simples, pode se tornar grande alternativa no processo de grafitinização a partir da pirólise do açúcar cristal comum e caracterizado pela espectroscopia Raman, uma das ferramentas mais poderosas para caracterizar compósitos químicos. O espectro Raman oferece uma impressão digital das moléculas constituinte da amostra através da detecção de colisões inelásticas entre fótons de uma fonte de luz monocromática incidente e elétrons de uma amostra. O trabalho a seguir tem como objetivo caracterizar através do espectro Raman amostras de açúcar pirolisado a fim de obter óxido de grafeno. Foram realizados no açúcar, dois tipos de tratamentos térmicos diferentes com temperaturas de 250°C em atmosfera ambiente e 750°C em atmosfera controlada a N₂ e ambos apresentaram curvas características de grafitinização.

Palavras - chave: grafeno, nanotecnologia, óxido de grafeno, espectro Raman, açúcar.

Abstract

The nanocarbon class was a major revolution in materials science. Several types of research are focused on the study of carbon allotropes mainly Graphene and its powerful application. Graphene is not only the thinnest allotrope but also the most resistant. It is flexible and almost transparent, absorbing a small percentage of the incident light. Several techniques for obtaining graphene and graphene oxide from different sources have been developed to reduce its manufacturing cost and at the same time obtain a quality product. Biological sources of carbon are more accessible and less harmful to the environment than fossil carbon, which is the source of the carbon used in industries. One of the great applications of graphene or graphene oxide is in cleaning wastewater, a problem that affects the planet due to its costs and process efficiency. Sugar, a simple organic source, can become a great alternative in the process of graphitization from the pyrolysis of common granulated sugar and its characterized by Raman spectroscopy, one of the most powerful tools to characterize chemical compounds. The Raman spectrum provides a fingerprint of the sample's molecules by the detection of inelastic collisions between photons from an incident monochromatic light source and the electrons in a sample. The following work aims to characterize through the Raman spectrum the pyrolyzed sugar to obtain graphene oxide. Two types of heat treatment were carried out on sugar, with a temperature of 250 ° C in ambient air and another 750 ° C in a controlled nitrogen environment.

Keywords: graphene, nanotechnology, graphene oxide, Raman spectrum, sugar.

Sumário

Introdução.....	5
1.O Grafeno.....	7
1.1 Propriedades estruturais.....	7
1.2 O Estudo do Grafeno.....	10
1.2.1 Obtenção do Grafeno.....	11
1.3 Grafeno aplicado na purificação de água residual.....	12
2. Espectroscopia Ramann.....	14
2.1 Efeito Raman.....	14
2.2 Interpretação do Espectro Raman.....	15
2.3 Espectro Ramann do Grafeno.....	17
3. Materiais.....	22
3.1 Metodologia.....	22
4. Resultados e Discussão.....	24
4.1 Espectro Raman do Açúcar Cristal.....	14
4.2 Espectro Raman das Amostras 1 e 2.....	15
5. Conclusões.....	28
6. Referências Bibliográficas.....	29

Introdução

Desde o século XX muitos trabalhos em nanotecnologia têm se preocupado com a melhoria de processos que nos fornecem recursos básicos como água potável. Apesar do fornecimento de água tratada conseguir atingir um grande público, muitos países em desenvolvimento ainda sofrem com a sua falta devido aos altos custos que o tratamento exige. Além disso, ainda nos processos de despoluição há geração de resíduos nocivos ao meio ambiente e por consequência a população, por conta de materiais de origem fóssil [1].

Um dos materiais promissores para a despoluição de água residual é o grafeno e o óxido de grafeno, que têm mostrado grande eficiência na remoção de íons pesados, corantes e pesticidas de água contaminada [2]. É um material promissor para baratear os custos destes tratamentos e ao mesmo tempo oferecer mais eficiência na qualidade do produto final. Por estes e tantos outros motivos, a síntese do grafeno a partir de materiais mais naturais é um importante passo para aplicá-lo no mercado.

Uma das formas de obter grafeno é a pirólise de materiais orgânicos, um processo térmico simples, porém de grande eficiência que aplicado ao açúcar cristal pode oferecer uma possibilidade de obtenção do grafeno ou óxido de grafeno, já que o açúcar é uma fonte natural de baixo custo e fácil acesso. Porém para certificar-se de que ao ser submetida a processos térmicos a amostra será convertida, é necessário utilizar de equipamentos precisos para sua caracterização.

Dentre algumas técnicas de caracterização, a espectroscopia Raman se tornou uma ferramenta poderosa e importante no fornecimento de informações detalhadas sobre a estrutura e identidade química, fase e polimorfismo, interações moleculares e cristalinidade de nanomateriais, principalmente quando se é necessário obter dados em imagens. O espectro Raman é uma impressão digital química de uma determinada molécula ou material, que pode ser usado para uma rápida identificação de amostras ou distingui-las de outras através de interações inelásticas entre o material analisado e os fótons de uma fonte monocromática incidente [3].

Com o objetivo de se obter grafeno ou óxido de grafeno de fontes orgânicas não prejudiciais ao meio ambiente e de baixo custo visando sua aplicação direta na produção de tecnologia, serão preparadas duas amostras utilizando como matéria prima, o açúcar cristal comercial submetido à tratamentos térmicos com temperaturas finais de 250 °C e 750 °C respectivamente. Para que o carbono presente na matéria não se ligue ao oxigênio e escape para a atmosfera, será necessária

uma atmosfera de N_2 até atingir a temperatura de 750 °C garantindo um volume adequado de produto final. Após a obtenção das duas amostras, o espectro Raman se torna essencial para caracterizar o material e identificar se o objetivo de sintetizar grafeno ou óxido de grafeno foi atingido.

1. O Grafeno

Recentemente, a classe de materiais bidimensionais cristalinos tem sido explorada e com isso, a identificação de novos componentes está revolucionando a ciência de materiais. O grafeno, foi o primeiro resultado destas grandes descobertas, seguido também das camadas únicas de Nitreto de Boro (BN) e o dissulfeto de molibdênio (MoS_2), que foram produzidos após o ano de 2004, quando foi publicado o primeiro artigo com resultados convincentes sobre a obtenção do grafeno como uma folha isolada [3 - 4].

O grafeno é um alótropo de carbono composto por uma única camada atômica embalada em uma estrutura de cristal hexagonal como se fossem favos de mel separados a uma distância carbono-carbono de 0,142 nm, e essa não a única característica que o torna interessante, pois ele possui uma série de propriedades únicas para diversas aplicações [4].

1.1 Propriedades Estruturais

O carbono é o elemento da tabela periódica mais versátil da Terra, ele está presente em cada sistema que se desenvolveu neste planeta desde milhares de anos após sua conturbada formação. O carbono é base do DNA, e em geral, de toda forma de vida que conhecemos até hoje. Sua forma mais conhecida é o grafite, que consiste em finas folhas de carbono empilhadas e estruturadas de forma hexagonal. Caso seja submetido à altas pressões, este elemento ainda pode se transformar em uma pedra preciosa, o diamante que é sua forma mais estável [4].

O carbono pode ser encontrado em duas maneiras alotrópicas, cristais (diamante, grafite, fulerenos, nanotubos de carbono) e amorfos (carvão, carvão ativado). Todos estes materiais são compostos exclusivamente de carbono puro, no entanto se diferenciam nas estruturas moleculares combinações de átomos de carbono arranjados de formas diferentes e por consequência desenvolvendo propriedades físico-químico diferentes. Na **Figura 1** é apresentado a estrutura de alguns alótropos de carbono como o grafite, o diamante, os fulerenos, os nanotubos de carbono e o grafeno. [3].

O diamante é o material mais resistente encontrado na natureza, ele é muito utilizado para cortes, perfuração e até para joias. Na estrutura do diamante, cada carbono sofre uma hibridização

do tipo sp^3 e está ligado a mais outros quatro carbonos. Porém é um material não condutor, ou seja, não exibe elétrons livres [3].

O grafite é o alótropo de carbono mais conhecido, sua estrutura é dada por camadas que são ligadas pelas forças de Van der Waals. Nele cada carbono sofre uma hibridização do tipo sp^2 e suas folhas são estruturadas em anéis hexagonais de carbono [3].

Uma nova forma molecular de carbono, conhecida como fulerenos, são produzidos a partir do aquecimento do grafite e possuem uma hibridização do tipo sp^2 . Esta nova forma começou a ser explorada e apresentou diversos resultados fascinantes, o mais comum deles é o C60 que contém 60 átomos de carbono em uma estrutura que se parece com uma bola de futebol composta por 20 hexágonos e 12 pentágonos. A descoberta dos fulerenos foi laureada com o Prêmio Nobel de Química em 1996 [3 - 4].

Outra classe de alótropos de carbono de grande interesse que surgiu em 1991 com o Dr. Sumio Iijima, dá origem aos nanotubos de carbono (CNTs), uma classe quase unidimensional, que pode ser obtida também a partir de folhas de grafeno enroladas a fim de formar tubos, com propriedades muito parecidas às do grafeno. São comuns na aplicação em polímeros a fim de controlar ou aumentar sua condutividade [3 - 4].

O grafeno não é só a forma de carbono mais fina, mas também a mais forte com uma ligação de carbono sp^2 . Como condutor térmico, tem uma eficiência que supera qualquer outro material conhecido além disso, por ser tão fino torna-se quase transparente (absorvendo apenas 2,8% da luz) no entanto, tão denso que até mesmo o gás Hélio, o menor gás atômico, não consegue atravessá-lo. Ele pode ser base para a formação de grafite por conta da ligação de Van der Waals entre as camadas, ou enrolado a fim de formar um nanotubo de carbono como mostrado na **Figura 2** onde é esquematizado a formação de nanotubos e de grafite a partir das finas folhas de grafeno [4 - 5].

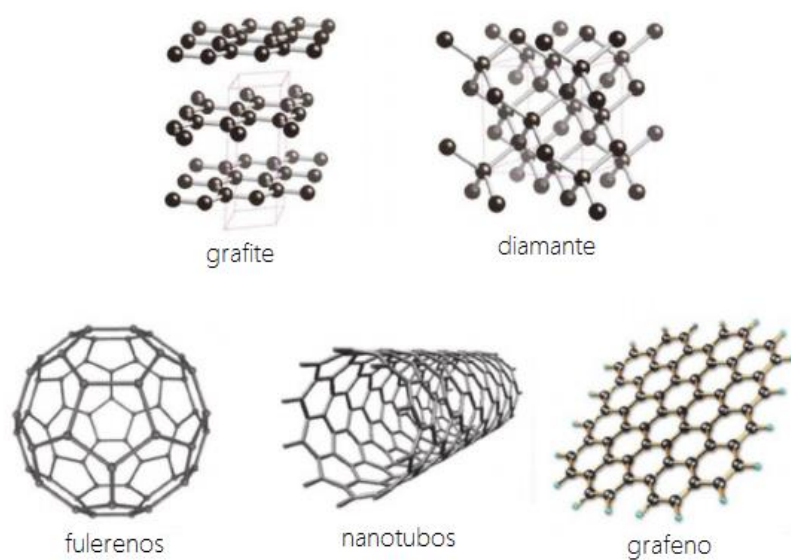


Figura 1. Estrutura de alguns alótropos de carbono [6].

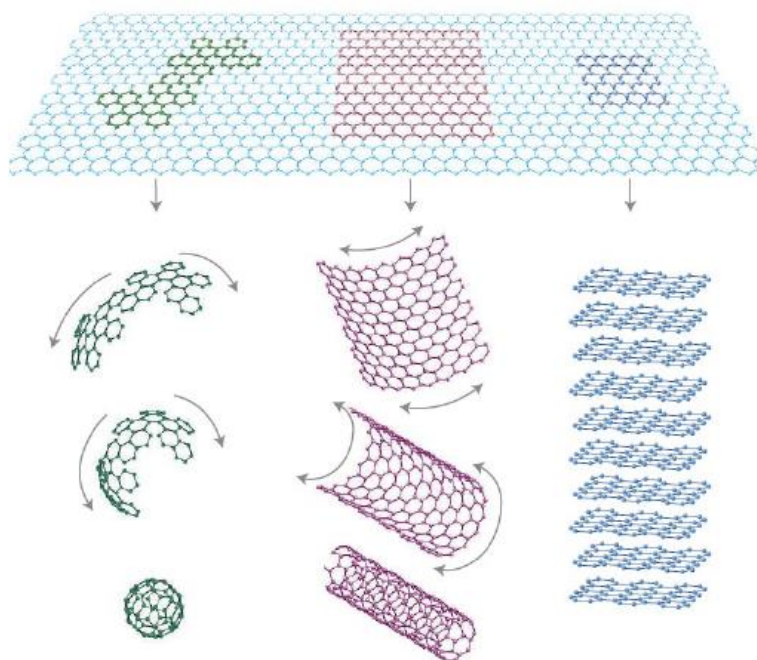


Figura 2. Estrutura molecular dos fulerenos, nanotubos e grafite respectivamente, formados por folhas de grafeno respectivamente [4].

Outras características do grafeno como suas propriedades elétricas e mecânicas também são notáveis, dando ao material, extensividade a ponto de ser utilizado como um condutor flexível já

que sua condutividade elétrica é bastante interessante, principalmente por possuir uma resistência ainda maior que o aço [4].

Devido a tantas propriedades interessantes dos alótropos de carbono, técnicas de caracterização destes materiais se tornam muito importantes já que obtê-los de formas diferentes e cada vez com menor custo, é o foco de muitos grupos de pesquisa. Uma das melhores, se não a melhor técnica de se caracterizar materiais desse tipo é a espectroscopia Raman, que será utilizada para a caracterização do grafeno e óxido de grafeno obtidos a partir do açúcar de cana [3].

1.2 O Estudo do Grafeno

Os nanotubos de carbono, uma forma quase unidimensional, conhecidos a algumas décadas e sua forma de parede única, desde 1993 que podem ser formados por folhas de grafeno enroladas. Porém as previsões sobre a existência de um material mais fino ainda, hoje reconhecido como grafeno, estavam começando a ser formuladas ainda nos anos de 1960 e estudadas teoricamente em 1974 por P. R. Wallace como um livro texto de exemplos de cálculos em física do estado sólido. Não por coincidência, as propriedades eletrônicas e mecânicas dos nanotubos de parede única são muito semelhantes às do grafeno, e ainda no aspecto estrutural, os nanotubos podem ser formados por folhas de grafeno enroladas e suas extremidades esféricas semelhante à estrutura dos fulerenos [4].

Ainda que se soubesse que o grafite era formado por folhas de grafeno, para a comunidade científica, produzir ou extrair uma única de folha de grafeno não seria possível. Foi quando em 2004, o professor Konstantin Novoselov e seu orientando de doutorado professor Andre Geim publicaram junto a seus colaboradores da Universidade de Manchester (UK), o resultado de seus trabalhos, mostrando que seria possível isolar uma única folha de grafeno e que também seria possível fazer uma caracterização elétrica dessas camadas, cujo resultado foi publicado em 2005 [4].

O Prêmio Nobel de Física de 2010 foi dedicado às pesquisas bem sucedidas envolvendo um material ultrafino com propriedades excepcionais, um alótropo de carbono e o primeiro de uma nova classe de materiais, o grafeno [4]. Abaixo está citado o trecho do discurso da premiação Nobel do ano de 2010 que anunciou os dois laureados do ano.

“Professor Geim, Professor Novoselov:

You have been award the 2010 Nobel Prize in Physics for your groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene. On behalf of the Royal Swedish Academy of Science, it is my honour and pleasure to convey to you the warmest congratulations for your outstanding work. I now ask you to step forward to receive your Nobel Prizes from the hands of His Majesty the King.”

“Professor Geim, Professor Novoselov:

Vocês recebem o Prêmio Nobel de Física de 2010 por seus experimentos inovadores com relação ao material bidimensional, o grafeno. Em nome da Real Academia de Ciências da Suécia, tenho a honra e o prazer de transmitir-lhe os mais calorosos parabéns por vosso excelente trabalho. Peço agora que deem um passo à frente para receber seus prêmios Nobel das mãos de Sua Majestade, o Rei”

Tradução livre do trecho do discurso de apresentação do Professor Per Delsing, Membro da Royal Swedish Academy of Sciences (Academia real sueca de ciências); 10 de dezembro de 2010 [7].

1.2.1 Obtenção do Grafeno

A técnica utilizada por Andre Geim e Konstantin Novoselov foi bastante simples, porém muito eficiente, que consistiu em colar uma fita adesiva em um cristal de grafite de lápis comum e retirá-la de forma que uma camada de grafeno fosse retirada nesse pedaço de fita. Este método já havia sido testado e idealizado pelo grupo R. Rouff's que na ocasião não tinham estrutura necessária para identificar qualquer tipo de mono folhas [4].

Vários métodos foram estabelecidos para a produção de grafeno, entre elas estão a esfoliação mecânica ou micromecânica de grafite, grafitinização de carboneto de sílica, crescimento de deposição de vapor químico e redução de óxido de grafeno, porém todos se baseiam em duas principais técnicas chamadas de “*bottom-up*” e “*top-down*” [3 - 8].

O método “*top-down*” refere-se à obtenção dos *quantum dots* de grafeno a partir a partir da decomposição de materiais a base de carbono em nanopartículas utilizando abordagens físicas e químicas como oxidação eletroquímica, ácida, hidrotérmica, etc. Enquanto o “*bottom-up*” seria o processo inverso, ou seja, partir de menores a fim de formar um material. Então, o “*top-down*” apresenta uma vantagem sob o “*bottom-up*”, pelo fato de permitir que seja feita uma análise mais

cautelosa no processo de obtenção do material e também por permitir o uso diversificado de produtos base como ácido cítrico, açúcar, etc [8].

1.3 Grafeno aplicado na purificação de água residual

O enorme interesse em estudar melhor as propriedades do grafeno, se dá por sua ampla área de aplicação nas áreas de ciência e tecnologia, principalmente na área ambiental. É um material recomendado para construção de equipamentos eletrônicos, para *displays* de *touchscreen*, células de combustíveis, filmes flexíveis para equipamentos eletrônicos, materiais antimicrobacteriano, materiais de construção civil, baterias, supercapacitores, em biomedicina e bionanotecnologia para biosensores, biocatálise, células de biocombustíveis etc [3].

Uma das áreas de maior concentração de estudos para aplicação do grafeno, é na purificação de água residual, um dos principais assuntos públicos de grande relevância desde os avanços do século XX. O processo de purificação da água consiste na remoção de produtos químicos indesejados, contaminantes biológicos, sólidos e gases de uma porção de água poluída. No entanto, um dos grandes desafios é encontrar o equilíbrio entre os riscos oferecidos na utilização de alguns agentes e a remoção de patógenos durante o processo de desinfecção [1].

As técnicas mais comuns utilizadas para a limpeza de água residual são, filtragem (utilização de filtros químicos, físicos e biológicos), floculação (reações físico-química para coagulação em forma de flocos), sedimentação (formação e acumulação de sedimentos) e destilação (separação através de processos térmicos de elementos voláteis), alguns tratamentos ainda incluem troca de íons e adsorção [1].

O carbono tem sido o material mais versátil utilizado nos processos de limpeza de água pela capacidade de adsorção, no entanto diversos países subdesenvolvidos ainda sofrem com a falta de água limpa devido aos custos que ainda são altos [9].

Milhares de indústrias e componentes químicos naturais são descartados diariamente em afluentes. Com isso, organismos micro poluentes se desenvolvem prejudicando a saúde humana e de outros animais, por isso é tão importante trabalhar em materiais que sejam de baixo custo e ao mesmo tempo eficientes para que o tratamento e despoluição da água consiga atingir cada vez mais lugares [2].

Em estudos anteriores, foi mostrado que o grafeno quimicamente sintetizado assim como o óxido de grafeno, podem ser ancorados à areia comum de rio formando um eficaz adsorvente para íon de metais pesados, pesticidas e corantes com a mesma eficiência que o carvão ativado [9].

Como o grafeno ainda possui um custo alto para ser fabricado em larga escala, conseguir obtê-lo a partir de formas menos custosas o faz poder ser aplicado não só na área ambiental, mas em diversas outras produções de tecnologia [2].

2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman se tornou uma ferramenta poderosa e importante no fornecimento de informações detalhadas sobre a estrutura e identidade química, fase e polimorfismo, interações moleculares e cristalinidade de nanomateriais, principalmente quando se é necessário obter dados em imagens [3].

O espectro Raman é uma impressão digital química de uma determinada molécula ou material, que pode ser usado para uma rápida identificação de amostras ou distingui-las de outras [3].

Ainda que o espectro Raman tenha surgido na física - química, sua utilidade na ciência de materiais abrange outras áreas de aplicação como na medicina para análise de medicamentos, na biologia para estudo de bactérias ultrarrápidas e até em análises forenses [3].

2.1 Efeito Raman

O princípio utilizado para a construção do espectro Raman leva o nome de Sir Chandrasekhara Venkata Raman (1888 - 1970), o primeiro indiano a ser laureado com o Prêmio Nobel de Física em 1930 “por seu trabalho na difusão da luz e pela descoberta do efeito que leva seu nome” [10]. Os primeiros trabalhos de Raman foram na área óptica e acústica onde permaneceu dando à comunidade científica, grandes contribuições [10].

O efeito Raman está relacionado com interação entre fótons e moléculas de materiais. Quando um feixe de luz atravessa uma amostra de material químico e as partículas de luz colidem com outras que possuem um comprimento de onda menor que da luz, os fótons dessa fonte são espalhados em diferentes direções. Um exemplo disso, é quando pacotes de fótons colidem com moléculas de gás [10 - 11].

Nesta interação entre fótons e moléculas químicas, grande parte das partículas conserva sua energia inicial, com o mesmo comprimento de onda da fonte enquanto outra pequena parte, em torno de 1% será diferente. O motivo disso acontecer, é o fato de que a energia de alguns fótons pode ser transferida para as moléculas que foram irradiadas, fazendo-as subir ou descer de nível energético, ou seja, ativar um nível vibracional como mostrado na **Figura 3** onde um fóton de energia E_a incidente atinge o elétron que está na camada E2 transferindo energia para ele. Este

elétron sobe para um nível vibracional virtual e logo decai novamente por conta das forças restaurativas liberando parte da energia ganha na forma de um fóton com E_b . Como $E_a \neq E_b$, o elétron não voltará para o nível E_2 , pois parte da energia fornecida pelo fóton incidente não foi liberada, ou seja, o elétron passou a ocupar o nível E_1 .

Este efeito ficou conhecido como Efeito Raman e sua identificação é utilizada entre tantos, para analisar diferentes tipos de materiais [10 -11].

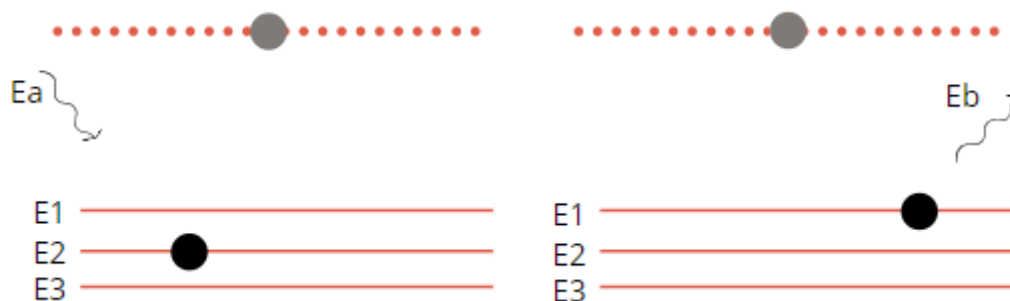


Figura 3. Efeito Raman a nível atômico, onde as bolinhas pretas simbolizam os elétrons que sobem e depois decaem do estado vibracional virtual devido às forças restauradoras e os fótons que interagem energeticamente.

2.2 Interpretação do Espectro Raman

Para a construção do espectro Raman são utilizados dois princípios, o efeito Raman e o espalhamento de Rayleigh, ambos analisam a porção de fótons que interagiu com a amostra que cedeu ou recebeu energia da fonte de luz monocromática.

É feita uma análise qualitativa da intensidade das linhas espectrais que apontam a concentração de moléculas na amostra, com isso pode ser possível identificar as partículas constituintes e então sua natureza química [12].

A porção de luz espalhada pela amostra que possui mesma energia que a fonte faz parte do espalhamento de Rayleigh, enquanto a porção que possui energia diferente se relaciona será o espalhamento de Raman [12].

Sabemos que os elétrons podem ocupar níveis vibracionais diferentes, dado uma energia E_{1e^-} inicial do elétron na amostra, quando o mesmo interagir com o fóton da fonte monocromática irá absorver energia igual a $h\nu_i$ (onde ν_i é a frequência dos fótons incidente), entrando num estado energético virtual e logo em seguida perde energia voltando para níveis vibracionais menores, ou igual a E_{1e^-} [12].

Quando a energia liberada pelo elétron for igual a energia do fóton incidente, significa que ele voltou para seu nível energético inicial e emergiu um fóton com a mesma frequência da fonte, formando o espalhamento de Rayleigh [12].

$$E_i = h\nu_i \longrightarrow E_f = E_i \longrightarrow h\nu_f = h\nu_i \quad (1)$$

O outro caso, é quando ao sair do estado energético virtual, o elétron decai para um nível energético diferente de seu inicial, ou seja, emite uma energia diferente e consequentemente, o fóton emitido terá o valor de frequência diferente da fonte formando o espalhamento de Raman [12].

$$E_i = h\nu_i \longrightarrow E_f \neq E_i \longrightarrow h\nu_f \neq h\nu_i \quad (2)$$

O espalhamento de Raman é dividido em dois processos sofridos pelos fótons, a linha de **Stokes** e a linha **anti - Stokes**. Se a energia emitida pelo elétron ao decair for menor $h\nu_f < h\nu_i$, ou seja, o elétron absorveu energia, esses fótons serão detectados na linha de stokes e quando a energia de decaimento de elétron for maior $h\nu_f > h\nu_i$, ou seja, emitiu energia, os fótons serão detectados na linha anti – stokes. E então na construção do espectro, teremos as linhas de Stokes, anti - Stokes e a linha do espalhamento Rayleigh ilustrado na **Figura 4**[12].

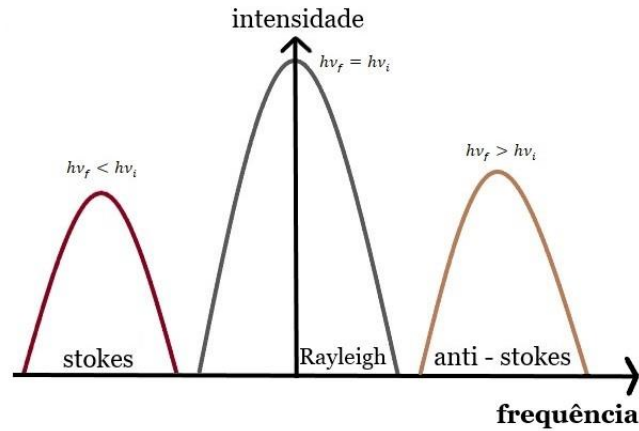


Figura 4. Linhas de Stokes, espalhamento de Rayleigh e anti – Stokes consecutivamente em frequência por intensidade de pico.

As bandas do espectro Raman são as características que identificam o(s) material(s) presentes na amostra em análise, de modo que cada material possui uma assinatura de bandas característica e para a construção do espectro Raman será detectada apenas a linha de Stokes, tendo

a linha de Rayleigh como neutra já que são fótons que retornam com a mesma energia da fonte [13].

Para identificar e computar a interação de fótons e moléculas de uma amostra, o espectrômetro utiliza uma fonte de luz monocromática e uma combinação de espelhos que levam o sinal até o detector que plotará a comparação entre a luz incidente e a luz que retorna ao aparelho.

Só possível ser feita a medida das linhas de Stokes, que representam a colisão inelástica entre fótons e elétrons onde cada pico mostrará o modo vibracional das interações moleculares ou simplesmente a frequência do modo normal de cada molécula.

2.3 Espectro Raman do Grafeno

Quando uma fonte de radiação monocromática incide sobre alótropos de carbono, a luz irá interagir de forma específica. Como cada banda do espectro Raman corresponde diretamente a um nível molecular vibracional, teremos as bandas de representação das interações C-C, C=C, C-H, e algumas outras características [3].

Ainda que no espectro da maioria dos alótropos de carbono seja identificada a banda de interação C-C, é possível diferenciar as amostras principalmente pelas bandas características D e G localizadas respectivamente em $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ e especialmente para o grafeno e óxido de grafeno, a banda 2D situada em $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ [3].

A banda G está relacionada com o alongamento das ligações do tipo C-C de materiais grafitinizados e é comum a todos os sistemas que de carbono sp^2 . A banda D surge pela desordem ou defeitos nas camadas que aumentam linearmente com a diminuição do tamanho cristalino da amostra. No caso do grafeno puro, a banda 2D será bastante aparente que surge devido ao processo de ressonância dupla de fônons que tem relação com as bandas estruturais do grafeno. Ao comparar a banda 2D do espectro do grafite e do grafeno nota-se uma grande diferença [3].

Como para se obter grafeno sintetizado puro ainda se requer processos mais sofisticados e por consequência maiores custos. Para que mesmo com estas dificuldades, o grafeno possa ser aplicado ao mercado tecnológico, o óxido de grafeno se tornou um potencial substituto pela facilidade de ser obtido em laboratórios. A família de óxido de grafeno possui átomos de oxigênio ligados à estrutura como ilustrado na **Figura 5** onde se tem uma estrutura padrão de como os átomos de oxigênio se ligam ao grafeno [3].

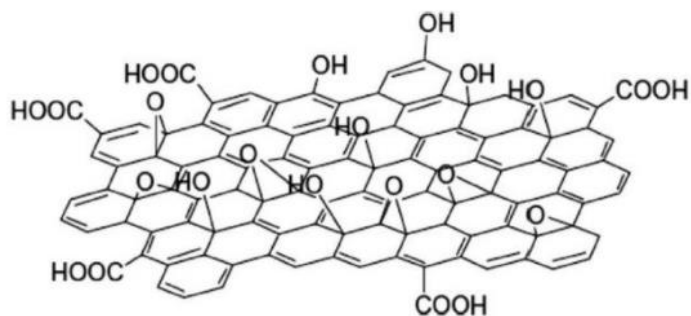


Figura 5. Estrutura química de um óxido de grafeno [12]

Além disso, é possível se estudar o espectro do grafeno através do espectro de alguns grupos de nanotubos pois folhas de grafeno podem construir nanotubos como ilustrado anteriormente na **Figura 2** que são classificados conforme a quantidade de camadas de grafeno em *single-walled* (SWCNT) que seria uma única camada ou parede de grafeno, *double-walled* (DWCNT) com duas camadas e os *multi-walled* (MWCNT) que possuem múltiplas camadas de grafeno [3].

Para analisar e comparar o espectro Raman das amostras obtidas neste trabalho, serão exibidos abaixo espectros medidos anteriormente por outros grupos de pesquisas que em seus trabalhos, relacionaram a sintetização do óxido de grafeno. Além disso, comparar o espectro Raman do grafeno sintetizado ao óxido de grafeno mostra o quão eficiente pode ser a substituição do mesmo de modo a diminuir os custos com o menor impacto de qualidade possível.

Na **Figura 6** há uma comparação entre o espectro Raman do grafite e o espectro Raman do grafeno sintetizado, que possui uma 2D muito mais aparente que o grafite. A partir do conhecimento do espectro do grafeno sintetizado é possível comparar o aparecimento de bandas características em óxidos do grafeno como na **Figura 7** com a exibição de alguns tipos de óxidos de grafeno diferentes, porém todos apresentam as bandas características D, G e 2D. Nota-se que no espectro Raman do óxido de grafeno há o aparecimento da banda D que está relacionada com a não linearidade das camadas do material e além disso, a banda 2D aparece numa menor intensidade.

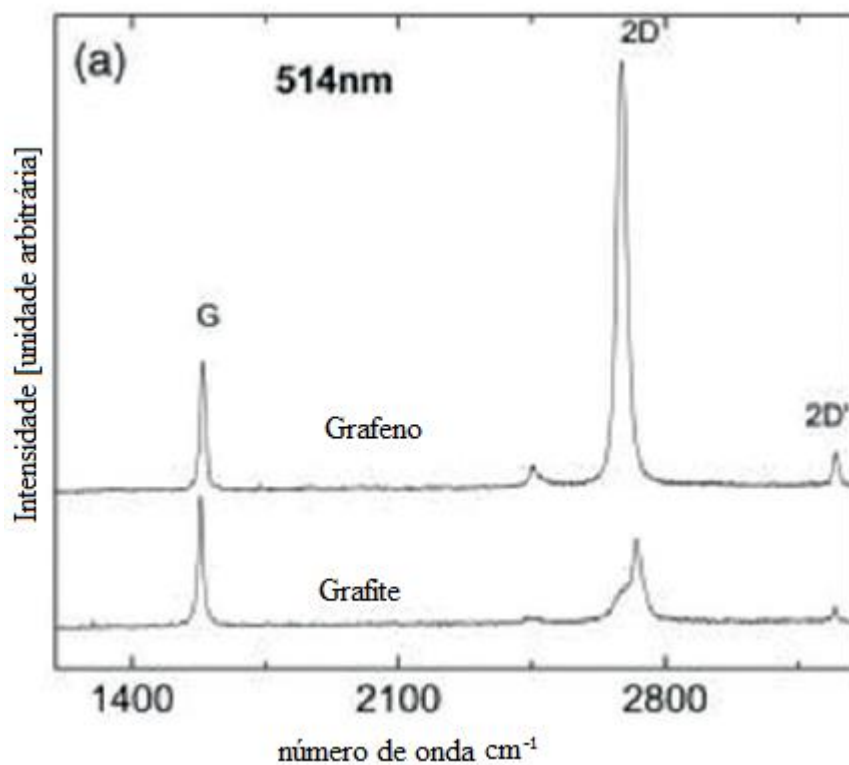


Figura 6. Espectro Raman grafeno sintético em comparação ao espectro do grafite [3].

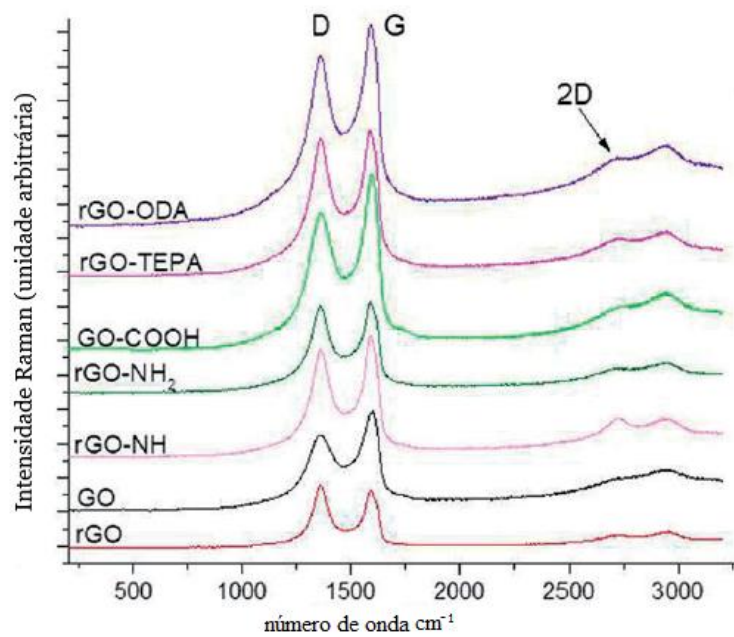


Figura 7. Espectro Raman de diversos tipos de óxidos de grafeno [3].

A diferença entre o óxido de grafeno e o óxido de grafeno reduzido não significa mudanças drásticas, no entanto se compararmos o espectro Raman de ambos na **Figura 8**, é possível notar a variação dos picos D e G que aparentam ser mais definidas quando há redução no óxido de grafeno, ou seja, ao compararmos os espectros é possível também notar o grau de redução. Esta não é única forma de se obter picos variantes, na **Figura 9** por exemplo, temos a comparação dos espectros medidos em amostras de matéria orgânica pirolisada, porém em processos térmicos com diferentes temperaturas e tempo de exposição de forma que se observa que quanto menor a temperatura e mais presença de oxigênio na atmosfera, mais sutil se torna a aparição dos picos característicos do grafeno e óxido de grafeno.

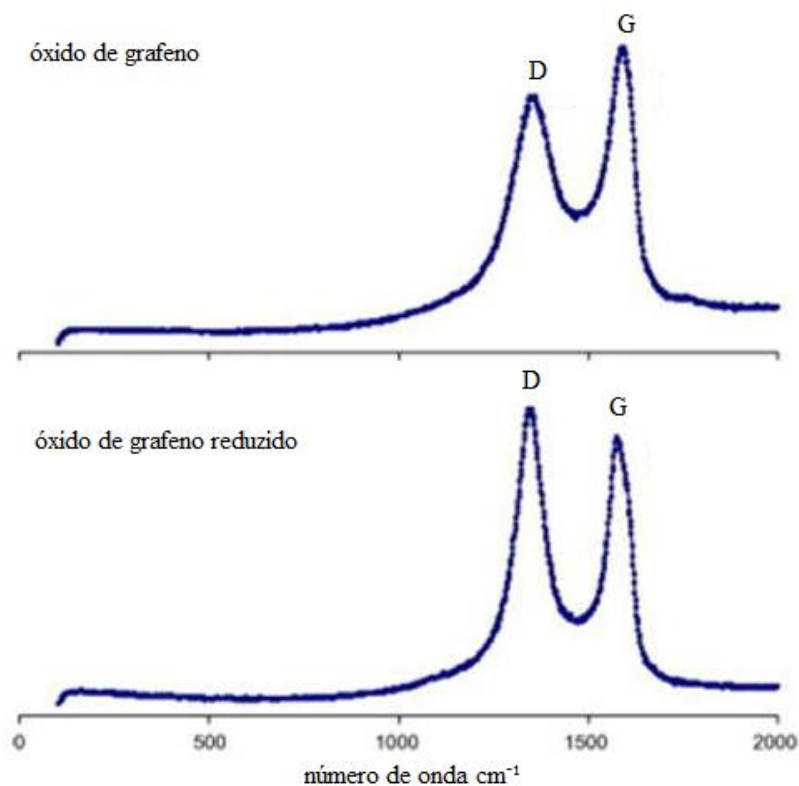


Figura 8. Óxido de grafeno de óxido de grafeno reduzido [13].

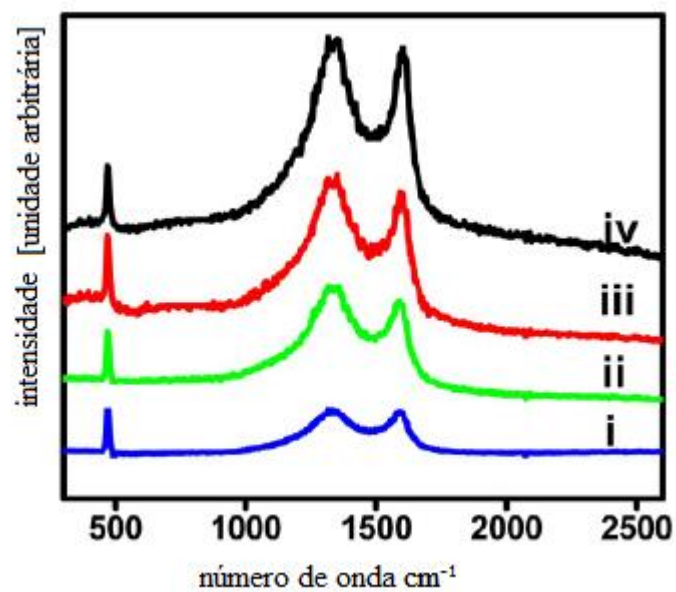


Figura 9. Espectro Raman de óxido de grafeno obtido a partir de tratamento térmico no açúcar com as condições, (i): 250°C em atmosfera ambiente, (ii): 450°C em atmosfera N₂, (iii): 600°C em atmosfera N₂ e (iv): 750°C em atmosfera N₂ [8].

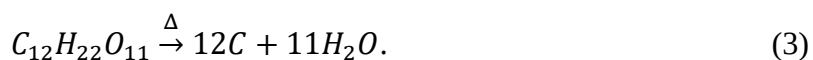
3. Materiais

Para a preparação do grafeno ou óxido de grafeno, serão utilizados dois materiais base, açúcar cristal comum comercial de fórmula $H_{12}C_{22}O_{11}$ como fonte de carbono a ser pirolisada, gás nitrogênio (N_2) para controle de atmosfera e dois fornos elétricos, um convencional e outro com controle de atmosfera. A atmosfera controlada a gás nitrogênio N_2 é essencial para evitar a oxidação do material que consequentemente resulta num volume mínimo de material final.

3.1 Metodologia

Serão feitos dois processos, um deles utilizará um forno convencional que atinge até $250^\circ C$ e o outro forno que atinge temperaturas mais elevadas com atmosfera controlada a N_2 . Em ambos as moléculas de açúcar $H_{12}C_{22}O_{11}$ são reduzidas a carbono através de sua queima a fim de sintetizar *quantum dots* de grafeno luminescente (GQD).

As vantagens de se utilizar materiais derivados de fontes naturais são grandes, principalmente quando se trata de agressão ao meio ambiente, já que as fontes mais utilizadas são produtos derivados de fósseis, como o petróleo e o carvão ativado. Além disso, entre as fontes naturais mais simples, o açúcar apresenta uma vantagem pois o mesmo é capaz de ser convertido totalmente em carbono elementar após a desidrogenação [8]. Um exemplo deste processo é ilustrado na **Equação 3**.



Para o forno convencional que atinge $250^\circ C$, o processo será mais simples pois basta colocar a amostra inicial no forno, esperar atingir a temperatura desejada e conforme o esfriamento natural do forno acontece, a grafitinização do açúcar será consolidada. Já para o forno de atmosfera controlada será utilizado um programa para monitorar as temperaturas atingidas, assim como o tempo que permanecerá em cada temperatura e com isso a sua taxa de aquecimento.

No final, teremos duas amostras a serem caracterizadas no espectro Raman que serão comparadas com o material inicial sem sofrer os tratamentos térmicos.

Como para a amostra 1 o processo é bastante simples, ou seja, basta colocar o material no forno, esperar o mesmo atingir a temperatura de $250^\circ C$ e esperar o processo de resfriamento natural

e enfim obter o produto desejado, iremos descrever com mais detalhes o processo para a obtenção da amostra 2 que foi controlada por um programa ligado ao forno de atmosfera controlada.

O gráfico que representa a curva de aumento da temperatura assim como a taxa de aquecimento do forno está descrito no seguinte esquema da **Figura 10**, que mostra o crescimento da temperatura em função do tempo de exposição do açúcar.

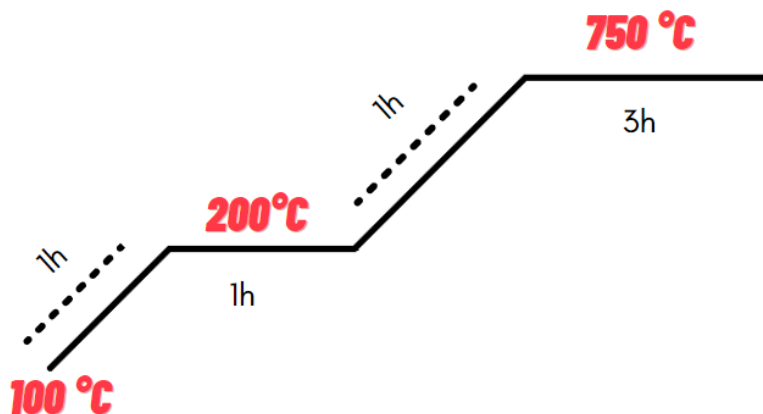


Figura 10. Esquema representativo da taxa de aquecimento do forno controlado a atmosfera de N₂.

Para a caracterização das amostras obtidas foi medido o espectro Raman com espectrômetro MonoVisa CRS Raman (S&I) com Laser He-Ne de 35 mW acoplado com linha de 633 nm na geometria de retroespalhamento e focalizado por um microscópio Olympus.

4. Resultados e Discussão

Após a síntese da amostra 1 e da amostra 2 retiradas dos respectivos fornos, a próxima etapa foi fazer o processo de caracterização através da medida do espectro Raman de ambas.

Inicialmente foi medido o espectro Raman do açúcar cristal puro apresentado na **Figura 11** antes que fosse submetido aos tratamentos térmicos a fim de o comparar com os resultados obtidos após a pirólise.

4.1 Espectro Raman do açúcar cristal

Ao analisar o espectro Raman do açúcar cristal comum comercial na Figura 11 é possível apontar a presença de alguns compostos como a banda localizada próxima de $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ que está relacionada com a presença de OH, modos vibracionais relacionados ao grupo hidroxila. É possível também notar a presença de impurezas derivadas dos processos de industrialização do açúcar como que já se mostrou presente na análise de outros tipos de açúcares como no açúcar refinado. Na região de bandas ~ 400 a $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ se identifica a presença de ligações de metal com Oxigênio ou envolvendo C-I, Se-Se, Si-O-Si e já na região de ~ 848 a $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ ligações do tipo O-O, C-O-C e C-C e na região de $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ modos vibracionais de CH_2/CH_3 de acordo com o trabalho de análise de qualidade de açúcar feito por Jéssica Rodrigues [15].

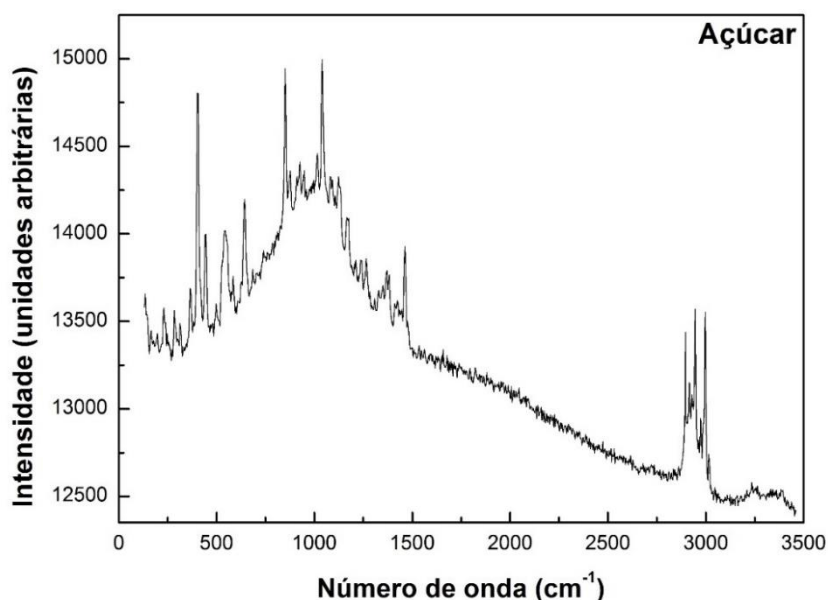


Figura 11. Espectro Raman do açúcar cristal antes de ser submetidos aos processos térmicos.

4.2 Espectro Raman das Amostras 1 e 2

Após o processo de pirólise no forno, o açúcar mudou de cor, textura e até aroma. Ao medir o espectro da amostra 1 submetida a 250 °C em atmosfera ambiente, nota-se o aparecimento das bandas características D, G e 2D do óxido de grafeno exibidas. Na **Figura 12** é possível notar o aparecimento da banda D situada em $\sim 1351,46 \text{ cm}^{-1}$ que é característica da desordem ou defeitos entre as camadas, a banda G em $\sim 1579,9 \text{ cm}^{-1}$ que está relacionada com as ligações do tipo C-C e a banda 2D em $\sim 2624,18 \text{ cm}^{-1}$ que surge devido a ressonância dupla de fônons descritas anteriormente. Essa mesma característica também é notada, onde foram feitas as medidas da amostra 2, submetida a atmosfera controlada por N_2 . Para a amostra 2, na **Figura 13** podemos observar o aparecimento das bandas D, G e 2D respectivamente em $\sim 1310,66 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1596,21 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 2697,61 \text{ cm}^{-1}$ que se comparado aos resultados obtidos em outros trabalhos, nota-se uma diferença mínima.

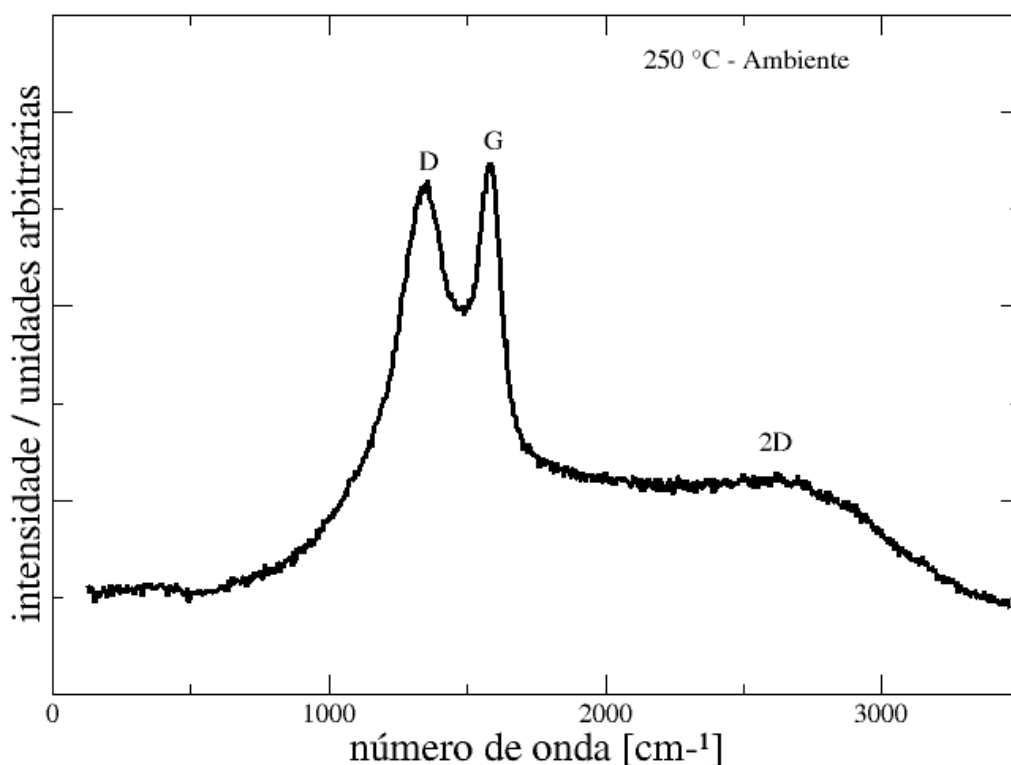


Figura 12. Amostra 1 em atmosfera ambiente com temperatura máxima de 250 °C.

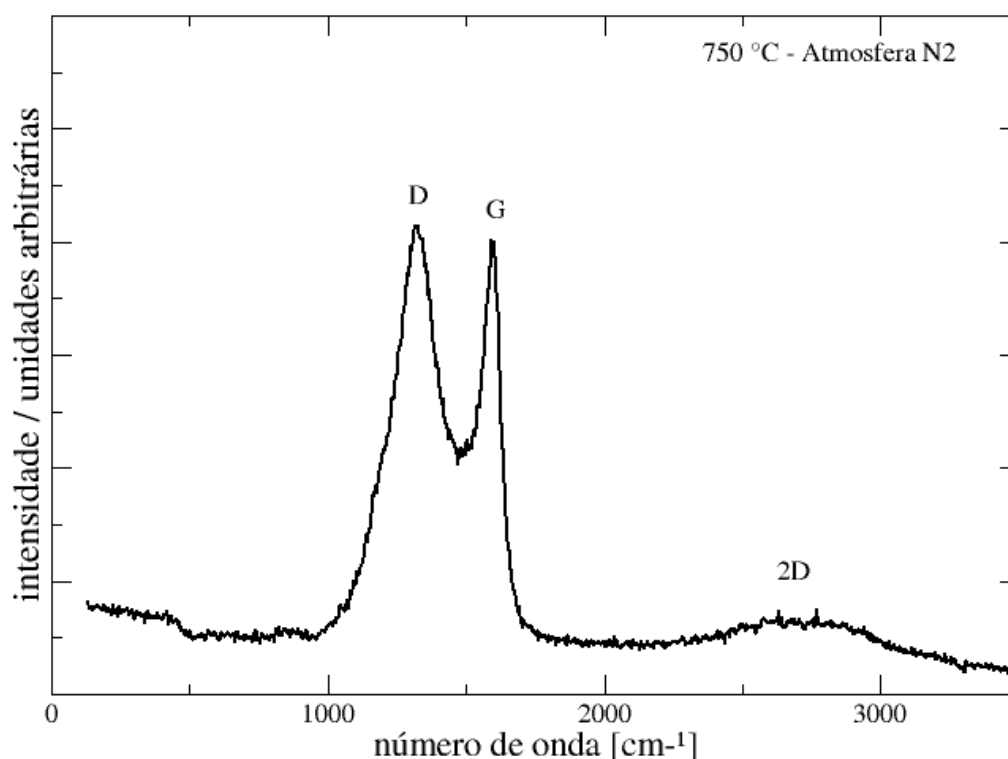


Figura 13. Amostra 2 em atmosfera controlada a N₂ com temperatura máxima de 750 °C.

Ao comparar os resultados obtidos para a amostra 1 e para a amostra 2 nota-se bastante semelhança, porém os picos das bandas D e G na amostra 2 se mostram mais aparentes e definidos. A banda 2D também apresenta variações se notarmos a proporção das bandas D e G de ambos os espectros. Além disso, ambas as amostras estavam com a mesma aparência, diferenciando-se levemente apenas na textura, onde a amostra 2 apresentou maior granulação enquanto a amostra 1 desenvolveu uma textura floculada.

Notamos a evolução das bandas G e D em relação ao aumento da temperatura a qual foi submetido o açúcar para o processo de grafitinização. Se o aumento em intensidade de pico está relacionado com o aumento de temperatura, isso sugere que materiais grafênicos são mais propensos à altas temperaturas [9]. Como com temperatura de 750°C em atmosfera controlada a N₂ a intensidade do pico é máxima, além disso nota-se um aumento de intensidade na região entre 2000 e 2500 cm⁻¹ ao comparar a Figura 12 à Figura 13, o que mostra que o processo de grafitinização deve estar relacionado com a temperatura e com a atmosfera, que na amostra 2 demonstra ter ocorrido de forma mais homogênea, ou seja, este fator diminui os possíveis defeitos no material [9].

Como a banda G está relacionada com as interações do tipo C-C, sua ocorrência no espectro sugere que, de fato, houve uma grafitinização completa do material, já a banda D sugere pontos de defeitos quando a amostra for aplicada na adsorção de produtos. A banda 2D está mais presente quando temos materiais sintetizados de forma que se obtém o mais próximo de um grafeno puro [9].

A intensidade relativa das bandas D e G também pode fornecer informações a respeito do grau de redução do óxido de grafeno que de acordo com a Figura 8, no óxido de grafeno reduzido a banda D se torna mais aparente à G, como na amostra 2, levando a conclusão de se obteve óxido de grafeno reduzido e óxido de grafeno na amostra 1.

Na **Figura 14** é possível visualizar a aparência do então óxido de grafeno na amostra 1 após ser retirado do forno de atmosfera controlada. O recipiente no qual está alocado tem relação com o tubo de controle atmosférico, parte estrutura do equipamento qual dá acesso ao interior do forno garantindo a que o N_2 não escapará.



Figura 14. Amostra 2 após ser retirada do forno elétrico de atmosfera controlada.

5. Conclusões

Neste trabalho que teve como objetivo a síntese e a caracterização de grafeno e óxido de grafeno, foram preparadas duas amostras de açúcar pirolisado a 250 °C em atmosfera ambiente e 750 °C em atmosfera controlada a N₂.

É possível verificar através dos espectros Raman que as amostras 1 e 2 deixam de apresentar vários modos vibracionais que antes foram observados no espectro Raman do açúcar não pirolisado para apresentar as bandas largas D, G e 2D que são bandas características do grafeno sintetizado, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e majoritariamente referente ao óxido de grafeno. Verifica-se também através das intensidades das bandas que os resultados obtidos foram de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.

Atingido o objetivo de obter amostras de materiais grafitinizados, pode-se sugerir que os tratamentos térmicos são eficazes para tal objetivo. Além disso, é possível apontar maior custo-benefício para aplicações no mercado tecnológico da amostra 1, devido aos custos e simplicidade de seu preparo devido ao tempo gasto com o forno ligado e também pela não necessidade de utilização de atmosfera controlada. No entanto, se a busca for qualidade do material, a amostra 2 pode se tornar mais viável principalmente pela diminuição do pico na banda D proporcional à G, que aparentam um material mais uniforme e que garante um processo de grafitinização mais homogêneo. Ainda assim, ambos os processos realizados neste trabalho apresentam uma facilidade maior a aplicações futuras em produções tecnológicas.

6. Referências Bibliográficas

- [1] Rahman S.; Praseetha P. K. Analysis of water purification efficiency of graphene sand nanocomposites. **International Journal of Engineering Research in Africa**. 2016, **24**: 17 - 25. DOI:10.4028/www.scientific.net/JERA.24.17
- [2] Xio X.; Chen B.; Zhu L.; Schnoor J. L. Sugar Cane-Converted Graphene-like Material for the Superhigh Adsorption of Organic Pollutants from Water via Coassembly Mechanisms. **Environmental Science & Technology**. 2017, **51**: 12644 -12652. DOI: 10.1021/acs.est.7b03639
- [3] Iuliana, E. I.; Iovu, H. Graphene Nanocomposites Studied by Raman Spectroscopy. **IntechOpen**. 2018, **9**:179-201. DOI: 10.5772/intechopen.73487
- [4] Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010 – GRAPHENE. **The Royal Swedish Academy of Science**, Stockholm, 05 de outubro de 2010.
- [5] GRAPHENE - the perfect atomic lattice. **The Royal Swedish Academy of Science**, 2010, The Nobel Prize in Physics 2010.
- [6] Oganov A. R.; Hemley R. J.; Hazen R. M. Structure, Bonding, and Mineralogy of Carbon at Extreme Conditions. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**. 2013, **75**: 47-77. DOI:10.2138/rmg
- [7] The Nobel Prize in Physics 2010. **The Nobel Prize**, Stockholm, 05 de outubro de 2010. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/press-release/>>. Acesso em: outubro – novembro de 2020.
- [8] Qu, D., Zheng, M., Zhang, L. *et al.* Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantum dots. **Scientific reports**. 2014, **4**: 5294. DOI: 10.1038/srep05294
- [9] Gupta S. S.; Sreenivasan T. S.; Mundampra S. M.; Kumar S. D.; Pradeep T. Graphene from Sugar and its Application in Water Purification. **ACS Applied materials & interfaces**. 2012, **4**: 4156 – 4163. DOI: 10.1021/am300889u
- [10] Sir Venkata Raman – Facts. **NobelPrize.org**. Nobel Media AB 2020. Wed. 2 Dec 2020. <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1930/raman/facts/>>
- [11] Raman Effect. **Encyclopedia Britannica**. 2014, acesso em 03 de dezembro de 2020 <<https://www.britannica.com/science/Raman-effect>>

- [12] Gelder, J. D; Vandenabeele P.; Govaert F.; Moens L. Forensic analysis of automotive paints by Raman spectroscopy. **InterScience – Journal of Raman Spectroscopy**. 2005, **36**: 1059 – 1067. DOI: 10.1002/jrs.1408
- [13] Fonseca Camargos, J. S.; Semmer, A. de O.; Da Silva, S. N. Características e aplicações do grafeno e do [óxido de grafeno e as principais rotas para síntese. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**. 2017, **8**: 1118 – 1130. DOI: 18540/jcecvl3iss8pp1118-1130.
- [14] Jambassi, J. R. **Aspectos da qualidade do açúcar: impactos de diferentes condições de armazenamento e método de classificação por espectroscopia Raman**. Dissertação (Mestrado em ciências - área de concentração: microbiologia agrícola) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. Piracicaba, p. 148. 2017.