

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Propriedades ópticas de óxidos de grafeno obtidos a partir da carbonização de moléculas orgânicas em diferentes atmosferas

ALESSANDRO MACIEL MORETTI

Orientador Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

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

ALESSANDRO MACIEL MORETTI

PROPRIEDADES ÓPTICAS DE ÓXIDOS DE GRAFENO
OBTIDOS A PARTIR DA CARBONIZAÇÃO DE MOLÉCULAS
ORGÂNICAS EM DIFERENTES ATMOSFERAS

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

Rio Claro – SP

2022

M845p Moretti, Alessandro Maciel
Propriedades ópticas de óxidos de grafeno obtidos a partir da carbonização de moléculas orgânicas em diferentes atmosferas / Alessandro Maciel Moretti. -- Rio Claro, 2022
39 p.

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

1. Física. 2. Nanopartículas. 3. Grafeno. 4. Pontos quânticos.
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.

ALESSANDRO MACIEL MORETTI

PROPRIEDADES ÓPTICAS DE ÓXIDOS DE GRAFENO
OBTIDOS A PARTIR DA CARBONIZAÇÃO DE MOLÉCULAS
ORGÂNICAS EM DIFERENTES ATMOSFERAS

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

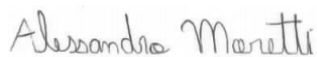
Comissão Examinadora

Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente (orientador)

Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Prof. Dr. Makoto Yoshida

Rio Claro, 18 de Novembro de 2022.



Assinatura do aluno



assinatura do orientador

AGRADECIMENTOS

Agradeço o meu orientador Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente e pela oportunidade de pesquisa e ajuda nessa área de estudo.

Ao Prof. Dr. Alexandre Mesquita e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) devido ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) pelo apoio financeiro.

Agradeço a todos os professores que contribuíram para a minha formação, principalmente aos que se esforçaram para manter o ensino mesmo em período de educação a distância devido a pandemia.

Também agradeço aos meus amigos e meus colegas de república que estão comigo sempre para ajudar ou descontraír.

Finalmente agradeço muito a minha família, em especial aos meus pais e avó, por todo apoio e incentivo aos meus planos e desejos em toda minha vida.

RESUMO

Devido a crescente busca de novos materiais para o desenvolvimento tecnológico, os materiais a base de carbono como nanotubos de carbono e o grafeno tem despertado grande curiosidade nas últimas décadas. Mais especificamente, os pontos quânticos de carbono (PQC) vem gerando grande interesse pelas suas propriedades ópticas e elétricas, com aplicações em nanomateriais, transistores, computadores quânticos e biomedicina. Além do interesse de suas propriedades físicas, o impulso em seu estudo e futura aplicação nas tecnologias cotidianas se deve ao seu baixo custo, facilidade de síntese e apresentar baixa toxicidade para o ambiente. Nesse trabalho foram estudadas as propriedades ópticas de pontos quânticos de óxido de grafeno (PQOG), formado a partir do tratamento térmico do ácido cítrico anidro ($C_6H_8O_7$) em atmosfera aberta de ar com temperaturas entre 250 °C até 500 °C, e em tempos de 2 horas até 4 horas. Foram preparados pontos quânticos de óxido de grafeno através de um processo *bottom-up* de degradação térmica, e através da espectroscopia foram analisadas suas propriedades de absorção e emissão óptica UV-VIS. As amostras feitas até 300 °C apresentaram uma intensidade alta de luminescência no comprimento de onda entre 450 nm e 500 nm, porém conforme o aumento de tempo ou de temperatura a emissão óptica diminuía. Posteriormente foi feito um novo tratamento térmico de pirólise em atmosfera de nitrogênio gasoso puro a temperatura de 750 °C e duração de 6 horas para ocorrer uma degradação lenta das cadeias moleculares a fim de reduzir a amostra e consolidar a estrutura de grafeno. Através da espectroscopia Raman foi confirmada a formação de partículas de carbono com estrutura de óxido de grafeno nesse processo de redução. Assim como as amostras feitas em atmosfera aberta, as propriedades ópticas dessa nova amostra foram estudadas, apresentando uma forte luminescência azul na faixa dos 430 nm.

Palavras-chave: Pontos quânticos de carbono, ácido cítrico, grafeno, óxido de grafeno, pirólise, luminescência, nanomateriais, espectroscopia óptica.

ABSTRACT

Due to the crescent search for new materials for technological development, carbon-based materials such as carbon nanotubes and graphene have triggered great curiosity in the last decades. Specifically, carbon quantum dots (CQD) are of significant interest for their optical and electrical properties and applications such as nanomaterials, transistors, quantum computers, and biomedicine. In addition to the interest of its intrinsic physical properties, low cost, easy synthesis, and presenting low toxicity to the environment provided an impetus in its study and future application in everyday technologies. The objective of this study was to explore the optical properties of graphene oxide quantum dots (GOQD) that was synthesized by performing a heat treatment of anhydrous citric acid ($C_6H_8O_7$) in an open atmosphere with temperatures between 250 °C to 500 °C, and varying time from 2 to 4 hours. Graphene oxide quantum dots were prepared through a bottom-up thermal degradation process, and their UV-VIS absorption and optical emission properties were analyzed by spectroscopy. Samples prepared up to 300 °C showed a high intensity of luminescence at the wavelength between 450 nm and 500 nm, but with increasing time or temperature, the optical emission decreased. Subsequently, a new pyrolysis heat treatment was carried out in a nitrogen atmosphere at a temperature of 750 °C for 6 hours to have a slow degradation of the molecular chains and reduce the sample to a graphene structure. The formation of graphene oxide in this process was confirmed by Raman spectroscopy, and, as well as the samples synthesized in an open atmosphere and moderate temperature, the optical properties of this new sample were studied, showing a robust blue luminescence in the range of 430 nm.

Keywords: Carbon quantum dots, citric acid, graphene, graphene oxide, pyrolysis, luminescence, nanomaterials, optical spectroscopy.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	9
1.1. Grafeno	9
1.2. Métodos de síntese do grafeno	11
1.2.1. <i>Top-down</i>	11
1.2.2. <i>Bottom-up</i>	12
1.3. Pontos quânticos.....	12
1.4. Pontos quânticos de carbono	13
2. OBJETIVOS.....	14
3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	14
3.1. Espectroscopia de emissão óptica UV-VIS	14
3.2. Espectroscopia de absorção óptica UV-VIS.....	17
4. MATERIAIS E METODOLOGIA.....	19
4.1. Método de síntese das amostras	19
4.1.1. Amostras carbonizadas em ar	19
4.1.2. Amostras pirolisadas em atmosfera de N ₂	20
4.2. Análise das propriedades ópticas	21
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	22
5.1. PQOG 250 °C	23
5.1.1. Absorção óptica.....	23
5.1.2. Espectros de emissão	24
5.1.3. Intensidade de emissão em função do tempo de preparação	26
5.2. PQOG 2 horas.....	27
5.2.1. Absorção óptica.....	27
5.2.2. Espectro de emissão	28
5.2.3. Variação da intensidade de emissão com a temperatura de degradação.....	31
5.3. Espectroscopia Raman	31
5.4. PQOGr 750/6h.....	34
5.4.1. Absorção óptica.....	34
5.4.2. Espectro de emissão	35
6. CONCLUSÃO	37
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

1. INTRODUÇÃO

1.1. Grafeno

O grafeno é um material formado apenas por átomos de carbono, em uma estrutura bidimensional, onde as moléculas ligadas formam um padrão de hexágonos como mostrado na figura 1.1. Por possuir uma estrutura mais simples do que outros materiais 2D, o grafeno é usado como modelo no estudo de propriedades de materiais bidimensionais. Esses materiais, de forma geral, não conseguem formar uma estrutura de grande escala, pois ao expandirem lateralmente a densidade de fônons aumenta também, forçando o material a desenvolver estruturas 3D, se tornando uma estrutura não bidimensional [1].

Outras características que tornam o grafeno um material de grande interesse de estudo são suas propriedades de alta condutividade elétrica devido a uma alta densidade de empacotamento por conta de sua estrutura compacta [2] e por ocorrer o cruzamento das bandas de valência e condução na primeira zona de Brillouin [3,4] podendo assim compor, por exemplo, condutores e semicondutores em circuitos eletrônicos devido também a sua grande flexibilidade, conferindo maleabilidade em equipamentos eletrônicos [5]. Outro grande motivo de interesse no estudo de suas propriedades se dá pela sua alta condutividade térmica devido a anisotropia e o modo como os fônons se propagam na estrutura do grafeno, podendo assim dissipar o calor rapidamente [6].

Além de suas aplicações tecnológicas, o uso do grafeno e óxido de grafeno na área de biomedicina está crescendo pela sua potencialidade de aplicação como sensores, além de suas propriedades luminescentes, sendo utilizado em técnicas de detecção como um biossensor derivado do carbono que é um material abundante e de baixo custo [7].

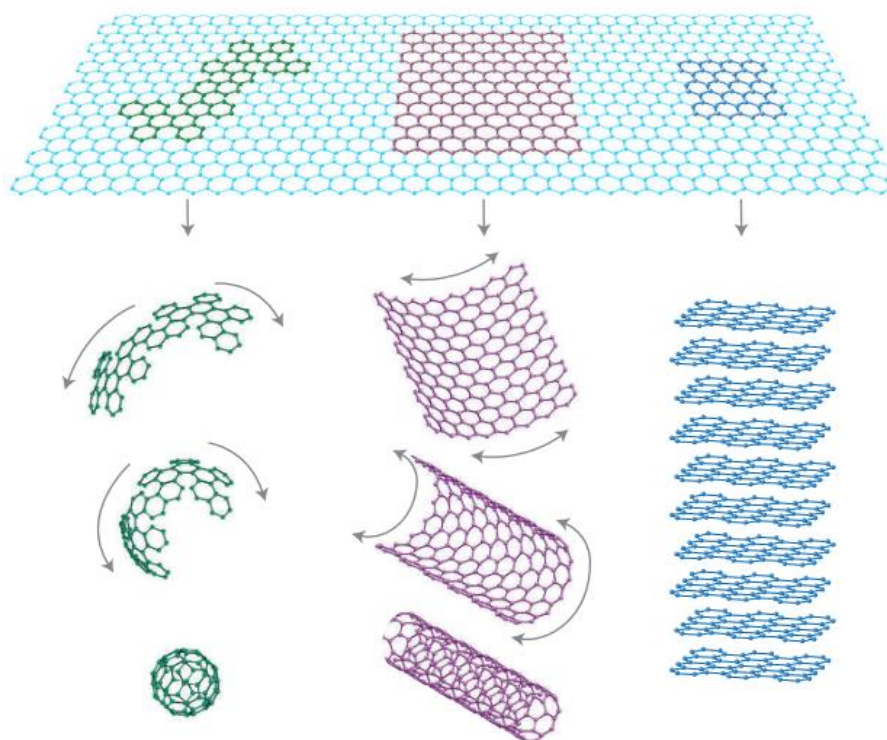


Figura 1.1 - Grafeno (topo), fulereno (esquerda), nanotubo de carbono (meio), grafite (direita) [8].

Nessas estruturas de grafeno também é possível existir grupos funcionais de oxigênio, tanto devido a resquícios no processo de formação de grafeno como, por exemplo, a partir de um precursor molecular em um processo *bottom-up* como também por tratamentos oxidativos no material, formando assim o chamado óxido de grafeno (OG) representado na figura 1.2. Um dos exemplos históricos da síntese de óxido de grafeno se deu pelo químico britânico B. C. Brodie que estava estudando a estrutura do grafite e ao adicionar clorato de potássio (KClO_3) em uma solução de grafite com ácido nítrico (HNO_3) percebeu que não conseguia medir os ângulos interfaciais do cristal formando, onde eles deveriam ser constantes pela lei da constância dos ângulos interfaciais. Após isso foram feitos repetidos processos oxidativos até saturar a amostra e ao analisar a sua composição química percebeu a formação de uma amostra contendo carbono, oxigênio e hidrogênio [9].

O OG naturalmente não possui a mesma característica do grafeno de alta condutividade elétrica devido a uma ruptura na hibridização sp^2 do carbono, porém ao retirar parte dos grupos funcionais de oxigênio a partir de

uma redução, o material passa a ter comportamento de condutividade elétrica, formando o óxido de grafeno reduzido (OGr) [10].

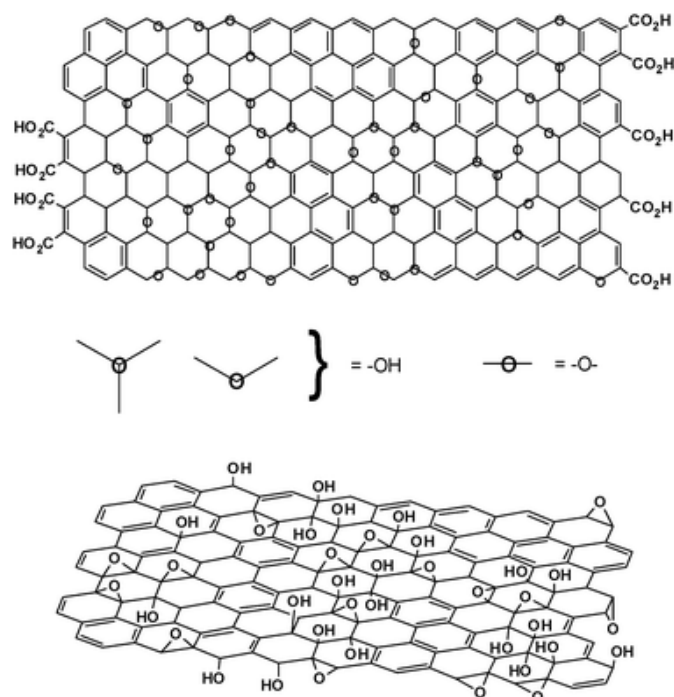


Figura 1.2 – Representação do modelo de Lerf-Klinowski sobre a estrutura do óxido de grafeno mostrando a presença (figura superior) ou ausência (figura inferior) de ácidos carboxílicos na periferia do plano basal [9].

1.2. Métodos de síntese do grafeno

O grafeno pode ser obtido, de forma geral, de duas maneiras, onde o que define o método é o precursor utilizado na síntese. Esses métodos são categorizados como *top-down* e *bottom-up*, que estão representados a seguir na figura 1.3.

1.2.1. Top-down

Esse método é caracterizado pela obtenção do grafeno a partir de precursores macromoleculares de carbono, como é o caso do grafite. Os materiais são reduzidos de tamanho utilizando técnicas como ablação a laser e síntese eletroquímica [11,12]. A desvantagem desse método é a complexidade no processo de síntese e o alto custo de equipamentos.

1.2.2. Bottom-up

A partir da redução de materiais precursores moleculares de carbono, como o ácido cítrico e sacarose, esse método tem como base formar estruturas pequenas e organizá-las, por exemplo, para formar moléculas ou nanomateriais. As vantagens desse método são o baixo custo de preparação, e equipamentos de menor custo, comparado ao método *top-down*.

Pirólise, síntese hidrotérmica, dispersão coloidal e deposição química em fase de vapor são exemplos de síntese *bottom-up*.

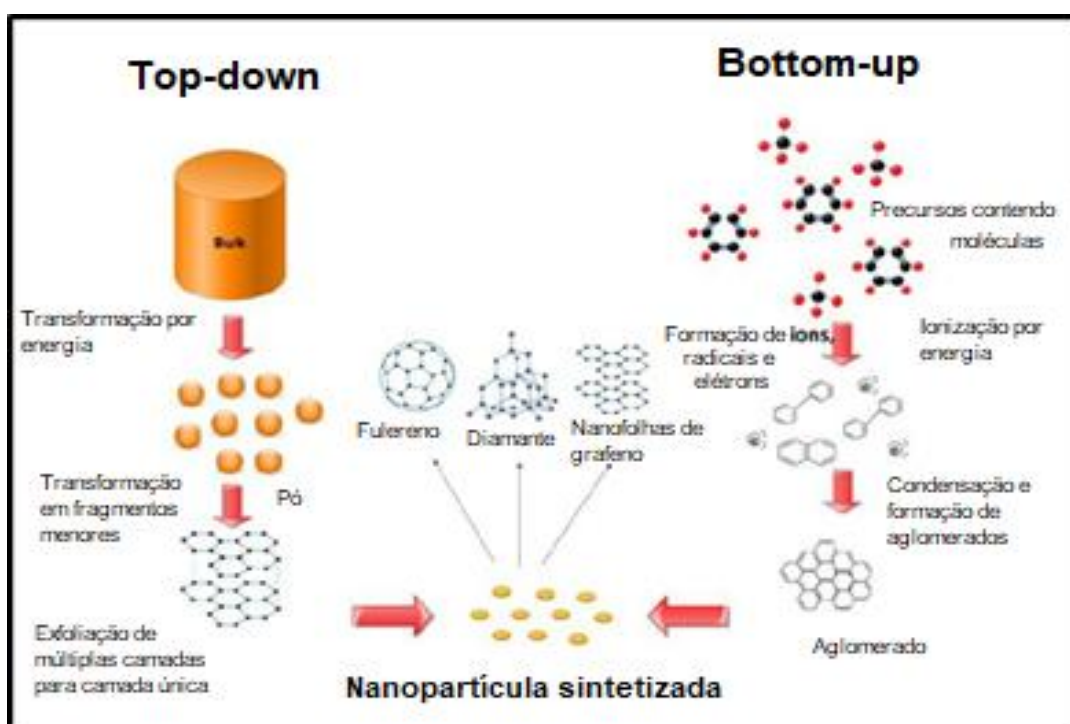


Figura 1.3 – Métodos de síntese *top-down* e *bottom-up* em nanomateriais baseados em carbono. Adaptado da referência [12].

1.3. Pontos quânticos

Os pontos quânticos são partículas tão pequenas, chamadas até de zero-dimensionais ou átomos artificiais [13], que é necessário a abordagem da mecânica quântica para descrever o comportamento deles. Nessa estrutura é possível confinar elétrons, a partir do chamado confinamento quântico, e com isso estudar e replicar características que só poderiam ser estudadas naturalmente em átomos e núcleos [14,15].

Sistemas nanométricos de baixa dimensão definiram uma nova área de pesquisa em física da matéria condensada nos últimos 20 anos. Técnicas modernas de processamento de semicondutores permitiram a criação artificial do confinamento quântico de apenas alguns elétrons. Esses sistemas finitos de férmions têm muito em comum com os átomos, mas são estruturas feitas pelo homem, projetadas e fabricadas em laboratório, denominadas de “pontos quânticos”, referindo-se ao confinamento quântico em todas as três dimensões espaciais [14]. Suas características como alta fotoestabilidade, alto coeficiente de absorção molar e rendimento quântico são suficientes para competir com outros materiais ópticos utilizados atualmente, gerando grande interesse na área de nanotecnologias, porém pelo fato de serem compostos majoritariamente por elementos inorgânicos não amigáveis ao ambiente devido à alta citotoxicidade [16,17], sua produção e utilização em larga escala deve ser pensada com cuidado.

1.4. Pontos quânticos de carbono

Uma alternativa aos pontos quânticos inorgânicos, prejudiciais ao ambiente, é o ponto quântico de carbono, chamado no inglês de *carbon quantum dot* (CQD).

Possuindo as características dos pontos quânticos comuns, mas formado por um material abundante, proporcionando o baixo custo de síntese e com baixa toxicidade, os PQC viabilizam o estudo de propriedades elétricas, ópticas e magnéticas, além de aplicações tecnológicas de nanomateriais.

Outra estrutura proveniente do carbono que também apresenta essas propriedades são os pontos quânticos de grafeno (PQG) e pontos quânticos de óxido de grafeno (PQOG) que se destacam pelas propriedades luminescentes devido ao efeito de confinamento quântico [18]. Características como formato da partícula, grupos funcionais presentes e quantidade de ligações do tipo sp^2 são fatores predominantes para a origem da luminescência, podendo ser influenciada também pelo tamanho do ponto quântico, onde quanto maior o tamanho da partícula mais o espectro de emissão se desloca para o vermelho [19].

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo a síntese de óxido de grafeno a partir da degradação térmica do ácido cítrico anidro em diferentes atmosferas como atmosfera aberta em ar e pirólise em atmosfera inerte de nitrogênio gasoso.

A partir disto serão estudadas as propriedades ópticas do material como sua luminescência e absorção óptica UV-VIS.

Esses objetivos serão alcançados a partir das seguintes etapas:

- Realizar o tratamento térmico em forno mufla do ácido cítrico anidro em temperaturas moderadas, entre 250 °C e 500 °C, para preparar amostras de óxido de grafeno.
- Preparar suspensões de óxido de grafeno em etanol e estudar as propriedades ópticas das amostras.
- Preparar amostras de óxido de grafeno em um forno tubular com atmosfera de nitrogênio gasoso a temperatura mais elevada, de 750 °C.
- Finalizado o tratamento em atmosfera de nitrogênio gasoso a amostra é dispersa novamente em uma solução de etanol para termos as partículas de óxido de grafeno suspensas, realizando o estudo das propriedades ópticas de cada amostra.

3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1. Espectroscopia de emissão óptica UV-VIS

Os átomos possuem níveis bem definidos de energia nos quais os elétrons se situam, podendo transicionar entre os níveis caso absorvam ou emitam espontaneamente energia equivalente a diferença energética entre os níveis envolvidos na transição. No caso de absorção ou emissão óptica essa energia absorvida ou liberada se dá por fótons, sendo a energia para que ocorra a transição dada por:

$$\Delta E = hf \quad (1)$$

, onde ΔE será a energia do fóton emitido ou absorvido, h a constante de Planck e f a frequência da radiação.

Como exemplo consideremos um elétron que está no estado fundamental energético como, por exemplo, num estado singlete S_0 , e ao receber energia suficiente ele pode ir ao estado energético excitado S_1 ou S_2 , ou ainda para o estado excitado T_1 , como representado na figura 3.1. Quando este elétron decai do nível de maior energia (estado excitado) para um nível de menor energia através da emissão de um fóton, temos a ocorrência da emissão de luz, ou luminescência. O processo de luminescência pode se dar tanto por fluorescência ou fosforescência, dependendo do material.

Na tentativa de descrever o comportamento luminescente em compostos orgânicos o físico polonês Alexander Jablonski propôs um diagrama que representa os níveis de energia dos elétrons no estado singlete e tripleto e o tipo de luminescência de cada processo, chamado Diagrama de Jablonski, figura 3.1 [20].

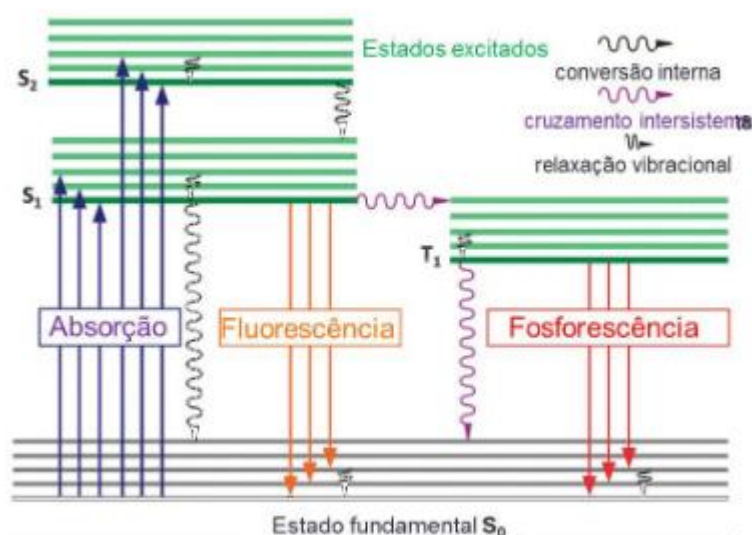


Figura 3.1 – Representação do Diagrama de Jablonski. Os traços horizontais representam os níveis de energia. Os níveis S representam o estado de singlete e T o estado de tripleto [20].

O modo como os spins do elétron se comportam quando sofre uma transição define se o material apresenta fluorescência ou fosforescência. No caso da fluorescência o elétron no estado excitado pode sofrer decaimentos por processos não radiativos dentro de um mesmo nível de energia, seguido de um decaimento radiativo, liberando energia de forma quase instantânea e voltando para o estado fundamental sem ocorrer inversão de spin (figura 3.1). Já na fosforescência, o elétron pode decair não radiativamente do estado

excitado S_1 para o estado excitado tripleto T_1 com inversão de spin, como mostra a figura 3.2, onde não ocorre uma transformação instantânea da energia absorvida em energia liberada [21]. No estado excitado T_1 o elétron decairá para o estado fundamental S_0 emitindo luz (fosforescência).

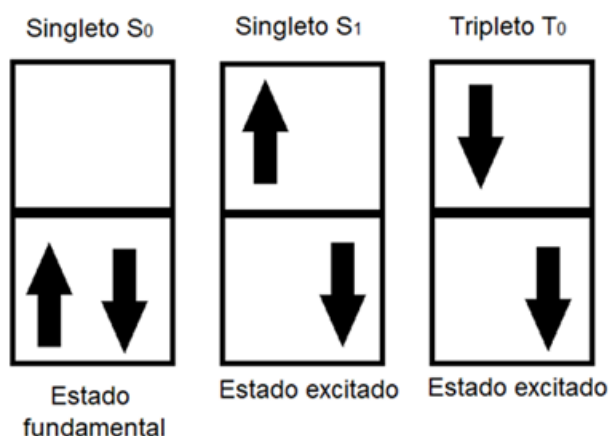


Figura 3.2 – Representação do estado fundamental singlete S_0 do elétron e do estado excitado singlete S_1 onde não ocorre inversão de spin e estado excitado tripleto T_1 que ocorre a inversão do spin.

É possível ainda que a energia de emissão tenha um comprimento de onda diferente do comprimento de absorção em alguns sistemas, caso esse sistema sofra alguma perturbação, fazendo com que ocorram decaimentos não radiativos por energia vibracional das moléculas (relaxação vibracional), fazendo com que o elétron perca energia, causando o chamado de deslocamento Stokes da luminescência em relação à energia absorvida [22], como detalhado na figura 3.1.

Utilizando esse conceito como base, foi estudado a emissão óptica das amostras preparadas de óxido de grafeno em um espectrofotômetro de emissão óptica UV-Vis (Varian Cary Eclipse).

Dentro do aparelho a amostra de estudo é colocada em uma cubeta de quartzo, posicionada em um suporte que permite a excitação por comprimentos de onda proveniente de uma lâmpada de xenônio, previamente filtrados por um monocromador para o comprimento de onda desejado, excitando a amostra onde pôr fim a radiação emitida é refletida em espelhos e direcionada para outro monocromador que também filtra o comprimento de

onda emitido, que finalmente chegando em um detector que mede a intensidade luminosa emitida pela amostra (figura 3.3).

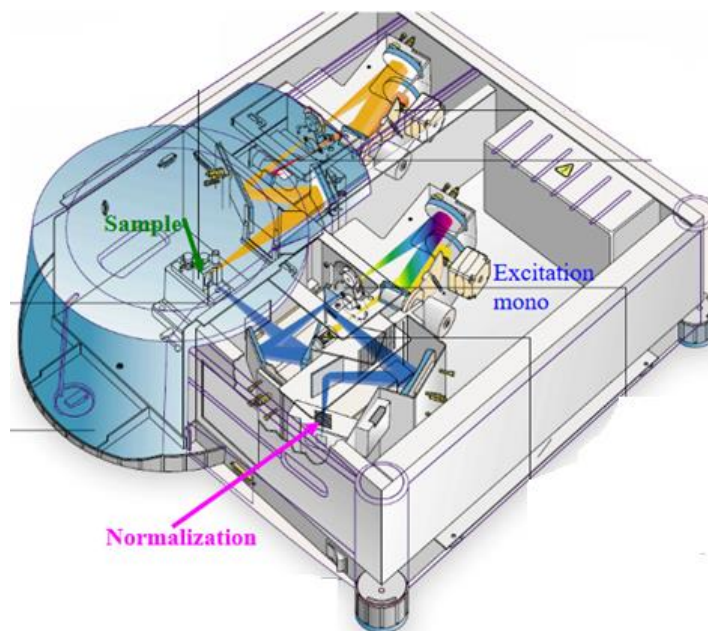


Figura 3.3 – Representação do espectrofotômetro de emissão UV-VIS (Varian Cary Eclipse) e seus componentes. Figura adaptada de [23].

3.2. Espectroscopia de absorção óptica UV-VIS

Com um funcionamento similar ao espectrofotômetro de emissão óptica, o espectrofotômetro de absorção óptica UV-VIS (Varian Cary 50) tem a função de medir a intensidade luminosa que foi transmitida por um material, podendo assim calcular propriedades como absorbância e transmitância. O aparelho também tem uma lâmpada de xenônio e um monocromador para filtrar os comprimentos de onda, mas nesse caso a amostra é incidida por um feixe luminoso de intensidade I_0 conhecida, absorvendo parte da luz e o detector quantifica a intensidade luminosa I que atravessou a amostra sem ser absorvida por ela.

Esse comportamento pode ser descrito pela lei de *Beer-Lambert* [24], onde ela descreve que a perda da intensidade luminosa transmitida por um material é proporcional a intensidade de luz incidente e a espessura do material, de acordo com a equação 2.

$$I = I_0 e^{-\alpha L} \quad (2)$$

Sendo I é a intensidade transmitida, I_0 a intensidade incidente na amostra, α o coeficiente de absorção óptica e L o caminho percorrido pela luz dentro do material (figura 3.4).

Podemos também definir a transmitância do material, como a razão entre a intensidade transmitida sobre a intensidade incidente que tem seu valor entre 0 e 1, como:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3)$$

A absorbância, A , do material por sua vez pode ser definida como:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (4)$$

ou

$$A = -\log T \quad (5)$$

Devido a influência logarítmica nessa relação, no caso em que a absorbância é de 0 temos uma transmitância total de 100%. Já para o valor de absorbância sendo 1 a transmitância é reduzida para 10%, indicando então que quanto maior for a absorbância óptica do material, menor será a transmitância.

Por fim, a partir da equação 2 podemos mostrar que:

$$A = \epsilon c L \quad (6)$$

Equação que relaciona a absorbância, A , com o coeficiente de absorção molar ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), a concentração molar c (M) e o caminho da luz L (cm).

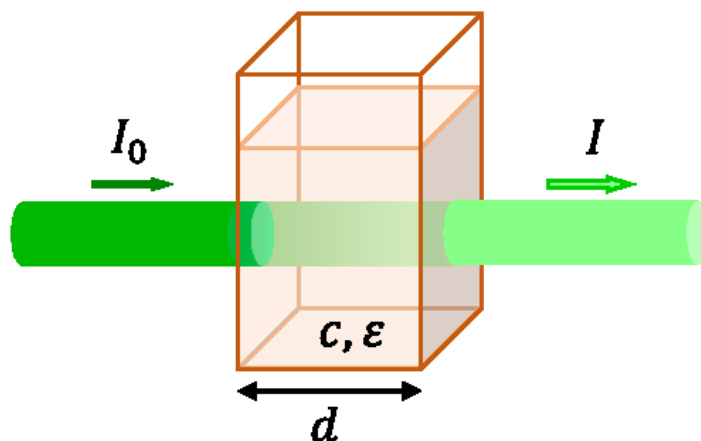


Figura 3.4 – Representação da intensidade luminosa incidente e intensidade luminosa transmitida em um meio de espessura d [25].

4. MATERIAIS E METODOLOGIA

4.1. Método de síntese das amostras

4.1.1. Amostras carbonizadas em ar

A partir do tratamento térmico do ácido cítrico anidro (PA – ACS, pureza 99,5%, Labsynth®) em um forno mufla a temperaturas moderadas, variando de 250 °C até 500 °C foram preparadas amostras de óxido de grafeno em atmosfera aberta de ar.

Foram preparadas amostras utilizando uma massa padrão de 10 gramas de ácido cítrico anidro e colocados em um béquer de vidro. Esse béquer então foi introduzido dentro do forno mufla para ocorrer a degradação do ácido cítrico em diferentes temperaturas, aquecendo o forno em uma velocidade de 10 °C/min até temperaturas de 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C e 500 °C, onde as amostras ficaram por 2 horas na temperatura de patamar, gerando 5 amostras. Também foram preparadas amostras a temperatura fixa de 250 °C mas em tempos de 3 horas e 4 horas, gerando 2 amostras e totalizando 7.



Figura 4.1 - Forno mufla utilizado para a degradação do ácido cítrico anidro em temperaturas moderadas.

4.1.2. Amostras pirolisadas em atmosfera de N₂

As amostras preparadas em atmosfera inerte de gás nitrogênio (N₂) são previamente carbonizadas a 250 °C/2h em ar, para uma pré-carbonização inicial do ácido cítrico e eliminação da maior parte da massa devido a grupos OH e CH. Posteriormente a essa degradação inicial do ácido cítrico anidro, a amostra obtida é levada a tratamento térmico em um forno tubular para ocorrer a pirólise, onde não mais serão tratadas em atmosfera aberta, mas sim em atmosfera inerte de gás nitrogênio. Nesse processo as amostras foram submetidas a temperatura de 750 °C, aquecendo na velocidade de 1,0 °C/min, com tempos de 3, 4, 6, e 8 horas, proporcionando a redução do óxido de grafeno.



Figura 4.2 - Forno tubular que opera com atmosfera inerte de nitrogênio.

Devido à ausência de comburente, o processo de pirólise é realizado para não ocorrer à queima da amostra em temperaturas mais altas, possibilitando uma degradação lenta das moléculas, impedindo também que as moléculas de carbono da amostra se liguem ao oxigênio da atmosfera e formando gás carbônico.

4.2. Análise das propriedades ópticas

Com as amostras prontas, as propriedades ópticas das amostras foram estudadas utilizando um espectrofotômetro de emissão óptica UV-VIS e um espectrofotômetro de absorção óptica UV-VIS.

Para as medidas é preparada uma suspensão onde as partículas das amostras estejam dispersas em etanol e então utilizando uma cubeta de quartzo, que é ideal para a análise na região UV-VIS, aproximadamente 3 ml da amostra é analisada com o auxílio dos espectrofotômetros.

As análises de luminescência foram realizadas no aparelho espectrofotômetro de emissão Varian Cary Eclipse ao fazer uma análise de varredura de cada amostra, onde o comprimento de onda de excitação inicial é de 250 nm, aumentando em 20 nm em cada medição, até chegar em 450 nm. Os espectros de emissão de cada amostra foram estudados no intervalo de 350 nm até 700 nm. Foi utilizado um filtro de ultravioleta no detector, e abertura da fenda utilizada para resolução espectral de 2,5 nm com velocidade de varredura lenta, de 120 nm/min, minimizando os ruídos.

Já a absorção óptica foi estudada através do espectrofotômetro de absorção UV-VIS Varian Cary 50, utilizando também uma cubeta de quartzo de 10 mm de caminho óptico com a amostra. Primeiramente se analisou a absorção da cubeta sem nenhuma amostra para usar como linha de base e descontar esse valor no momento de realizar as análises futuras com as amostras. Posteriormente, também utilizando a velocidade lenta de varredura foram medidas a absorção de cada amostra, na faixa de 800 nm até 200 nm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras feitas em 250 °C até 300 °C na temperatura de 2 horas se tornaram um sólido de cor marrom com uma consistência semelhante a um vidro. Para essas amostras foi necessário primeiro dissolver em acetona para poder se desprender do béquer, formando um líquido marrom, e então foram diluídas em etanol na proporção de 2 ml de amostra em 40 ml de etanol.

Já as amostras resultantes de uma degradação acima de 350 °C ou em tempos maiores de 2 horas se tornaram um sólido granulado prateado devido a carbonização do ácido cítrico anidro utilizado como base, que com a ajuda de um almofariz a amostra foi reduzida ao ponto de virar pó. Essas amostras foram diluídas diretamente em etanol, sem a necessidade de utilizar acetona. No caso de a amostra consistir em grãos maiores, ela era submetida a um tratamento a ultrassom a fim de diminuir o tamanho delas.

A coloração das amostras feitas em atmosfera aberta já em solução líquida está disposta na tabela a seguir:

Tabela 5.1 – Temperatura, tempo e coloração das amostras em solução de etanol realizadas em atmosfera aberta.

Temperatura	Tempo	Nomenclatura	Coloração
250 °C	2 horas	PQOG 250-2h	Amarelada
250 °C	3 horas	PQOG 250-3h	Amarelada
250 °C	4 horas	PQOG 250-4h	Amarelada
300 °C	2 horas	PQOG 300-2h	Amarelada
350 °C	2 horas	PQOG 350-2h	Incolor
400 °C	2 horas	PQOG 400-2h	Incolor
500 °C	2 horas	PQOG 500-2h	Incolor

As amostras adquiriram a coloração amarela ao diluir o líquido marrom obtido com a acetona. Já as restantes tinham óxido de grafeno sólido decantado, com apenas pequenas partículas suspensas.

5.1. PQOG 250 °C

Primeiramente foram analisadas as amostras feitas em 250 °C para ver a influência do tempo a uma temperatura constante nas propriedades de absorção e luminescência.

5.1.1. Absorção óptica

Utilizando o espectrofotômetro de absorção óptica, as amostras PQOG 250-2h, PQOG 250-3h e PQOG 250-4h foram analisadas para comparar a influência do tempo de síntese utilizando temperatura fixa, como mostra a figura 5.1.

O fato de o espectro de absorção não mostrar uma banda ou pico bem definido em um comprimento de onda indica que a amostra tem uma dependência do comprimento de onda de excitação em sua faixa de emissão luminosa [26], sugerindo também que ocorreu a formação clusters sp^2 de partículas de tamanhos heterogêneos na síntese [18] e acúmulos de estruturas maiores de OG [26].

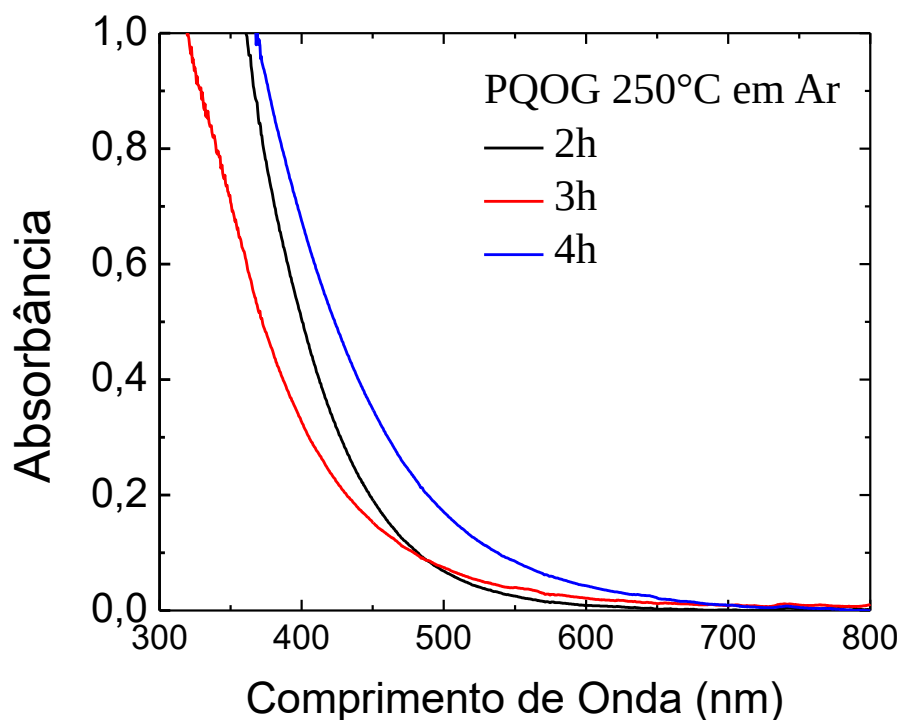


Figura 5.1 - Espectro de absorção óptica UV-Vis das amostras PQOG 250.

5.1.2. Espectros de emissão

Foram medidos os espectros de emissão de 350 a 750 nm das amostras preparadas a 250 °C por 2, 3, e 4 horas, com excitação variando entre 250 nm a 450 nm. Os resultados obtidos para estas amostras estão apresentados nas figuras 5.2 a 5.4.

As três amostras apresentaram maior intensidade quando excitadas no comprimento de onda de 370 nm, com o pico em torno de 465 nm e tiveram picos de intensidade similar nos comprimentos de onda de excitação vizinhos.

Também é apresentada uma foto da aparência da amostra em luz visível e quando incidida por luz ultravioleta na figura 5.2.

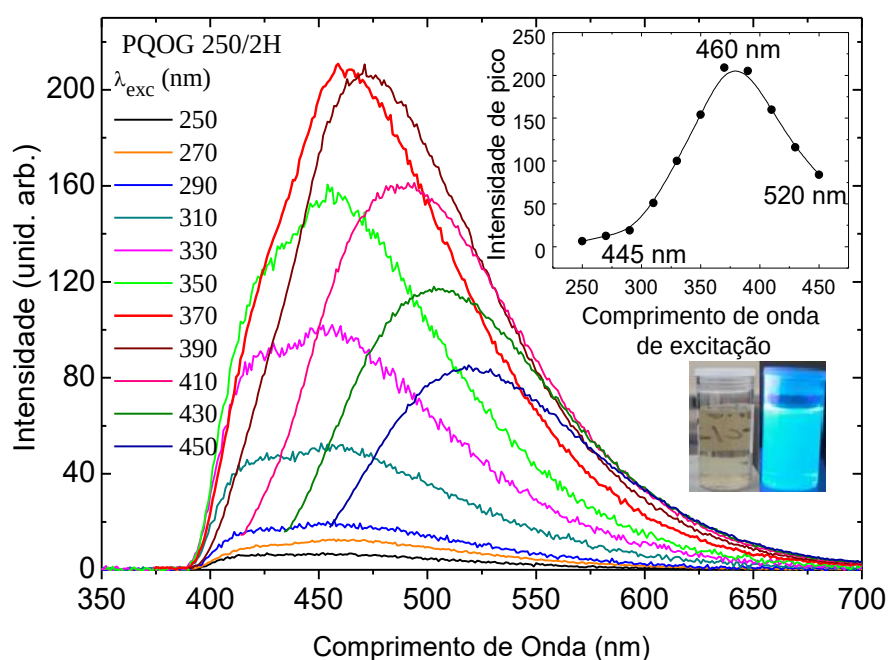


Figura 5.2 – Espectro de emissão por análise de varredura da amostra PQOG 250/2h e a variação da intensidade do pico dependente do comprimento de excitação. A figura inserida mostra a intensidade (e posição) do pico de emissão versus o comprimento de onda de excitação.

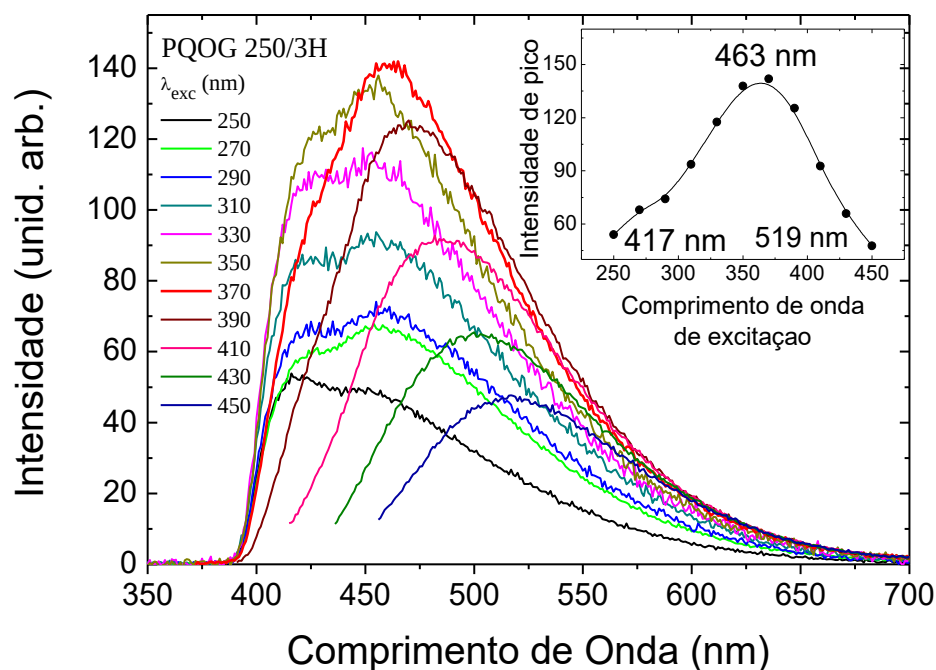


Figura 5.3 – Espectro de emissão por análise de varredura da amostra PQOG 250/3h e a variação da intensidade do pico dependente do comprimento de excitação. A figura inserida mostra a intensidade (e posição) do pico de emissão versus o comprimento de onda de excitação.

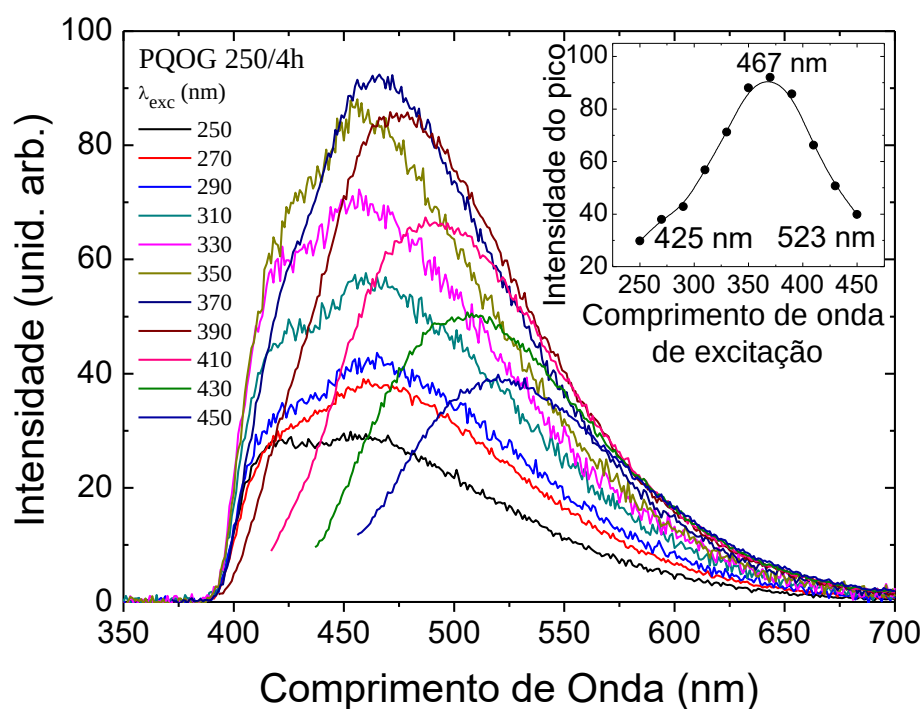


Figura 5.4 – Espectro de emissão por análise de varredura da amostra PQOG 250/4h e a variação da intensidade do pico dependente do comprimento de excitação. A figura inserida mostra a intensidade (e posição) do pico de emissão versus o comprimento de onda de excitação.

Todas as três amostras tiveram uma variação do comprimento de onda do pico de emissão dependente do comprimento de onda de excitação, deslocando para o vermelho, indicando a formação de nanopartículas (*quantum dots*) com tamanhos diferentes [18].

É possível notar que para uma mesma temperatura, quanto maior for o tempo de síntese menor será a intensidade de emissão da amostra devido à carbonização da amostra, porém a posição dos picos de máxima intensidade sofreram pouca alteração.

5.1.3. Intensidade de emissão em função do tempo de preparação

A figura 5.5 mostra os espectros de emissão mais intensos para as amostras preparadas em 250 °C por 2, 3, e 4 horas. Comparando os picos de maior intensidade de cada amostra podemos notar um comportamento de decaimento quase linear na intensidade quanto maior o tempo de síntese.

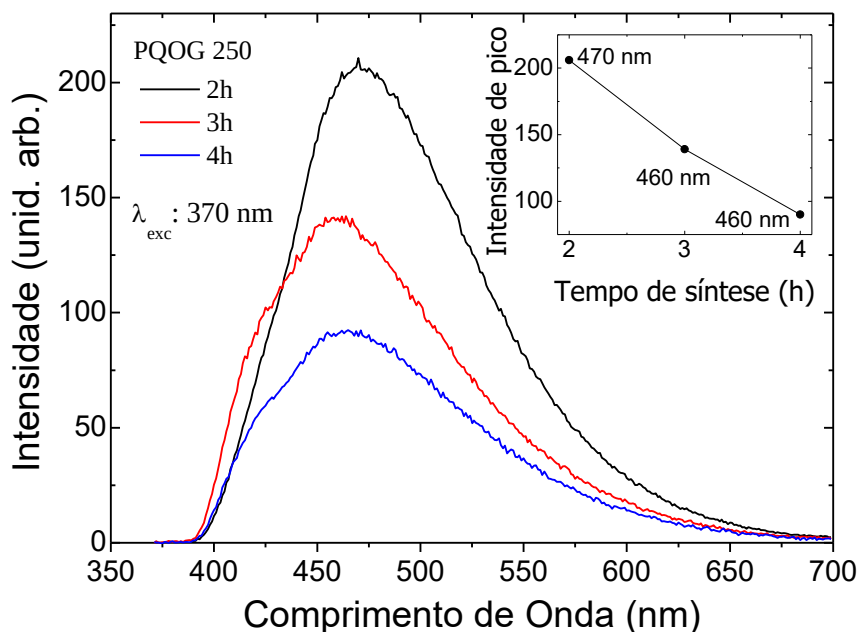


Figura 5.5 – Espectro de emissão das maiores intensidades das amostras preparadas em 250 °C com tempo variado. A figura inserida mostra a intensidade (e posição) do pico de emissão versus o tempo de síntese das amostras estudadas.

5.2. PQOG 2 horas

Além da análise de temperatura fixa variando o tempo, foram realizadas amostras no tempo fixo de 2 horas com alteração apenas na temperatura de síntese.

As amostras feitas entre 250 °C até 300 °C se tornaram uma substância de coloração marrom que precisaram ser dissolvidas em acetona para a análise. Já as em temperaturas superiores a essa sofreram uma carbonização completa, se tornando um pó. Houve uma diferença significativa de quantidade de amostra final entre a preparada em 400 °C e 500 °C.

5.2.1. Absorção óptica

Podemos notar na figura 5.6 que conforme o aumento da temperatura de síntese, o comprimento de onda de absorção de cada amostra se desloca cada vez mais para o ultravioleta, indicando a formação de pontos quânticos de menor tamanho [19].

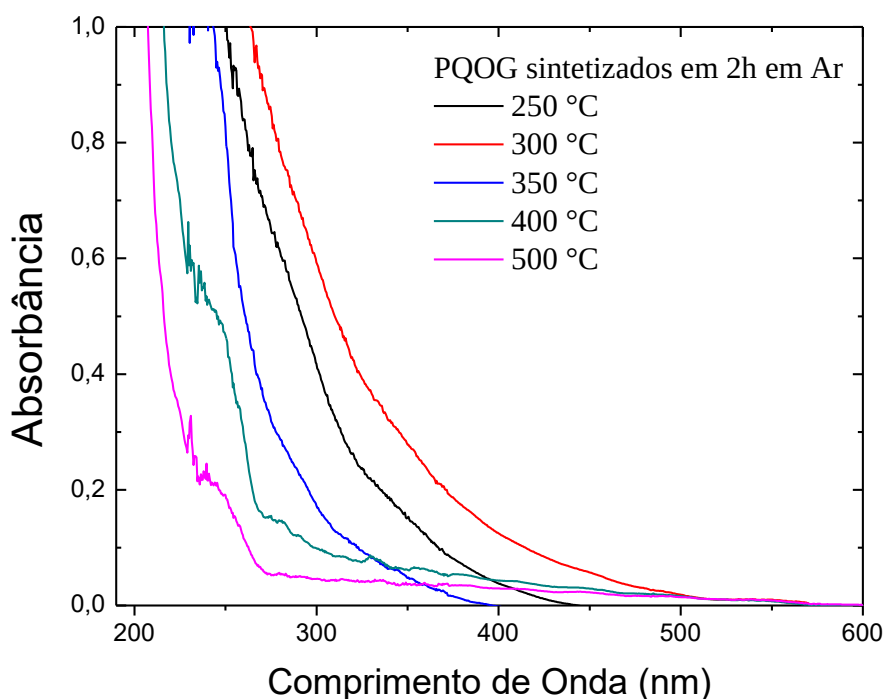


Figura 5.6 - Espectro de absorção óptica UV-Vis das amostras preparadas por 2 horas com variação de temperatura de síntese.

Ao contrário das amostras preparadas a 250 °C apresentadas anteriormente é possível perceber bandas bem definidas na região do UV nas amostras preparadas em temperaturas superiores. É perceptível uma banda na amostra PQOG 350/2h em torno de 280 nm que pode ser relacionado a transição eletrônica $n \rightarrow \pi^*$ da ligação C=O [27], porém as que mais se destacam são as da amostra PQOG 400/2h no comprimento de 340 nm, 280 nm e 250, como também na PQOG 500/2h no comprimento de 250 nm relacionado a transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ da ligação C=C [27] indicando independência de excitação nos comprimentos de onda de emissão [18].

5.2.2. Espectro de emissão

Dentre esse grupo de amostras, a amostra PQOG 250/2h foi a que apresentou maior intensidade, e as amostras PQOG 400/2h e PQOG 500/2h tiveram uma emissão praticamente negligenciável como é apresentado nas figuras 5.7 a 5.10.

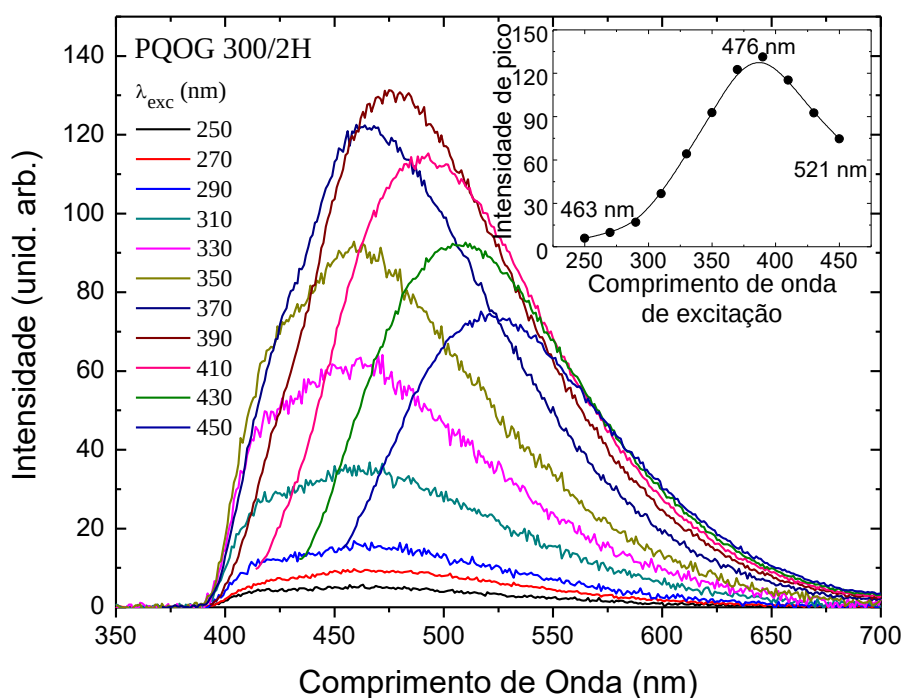


Figura 5.7 – Espectro de emissão por análise de varredura da amostra PQOG 300/2h e a variação da intensidade do pico dependente do comprimento de excitação. A figura inserida mostra a intensidade (e posição) do pico de emissão versus o comprimento de onda de excitação.

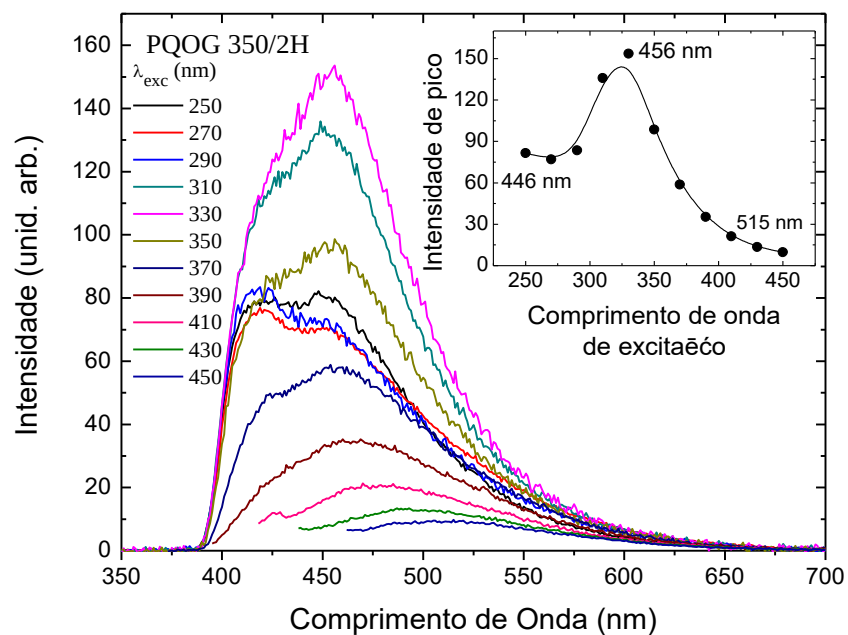


Figura 5.8 – Espectro de emissão por análise de varredura da amostra PQOG 350/2h e a variação da intensidade do pico dependente do comprimento de excitação. A figura inserida mostra a intensidade (e posição) do pico de emissão versus o comprimento de onda de excitação.

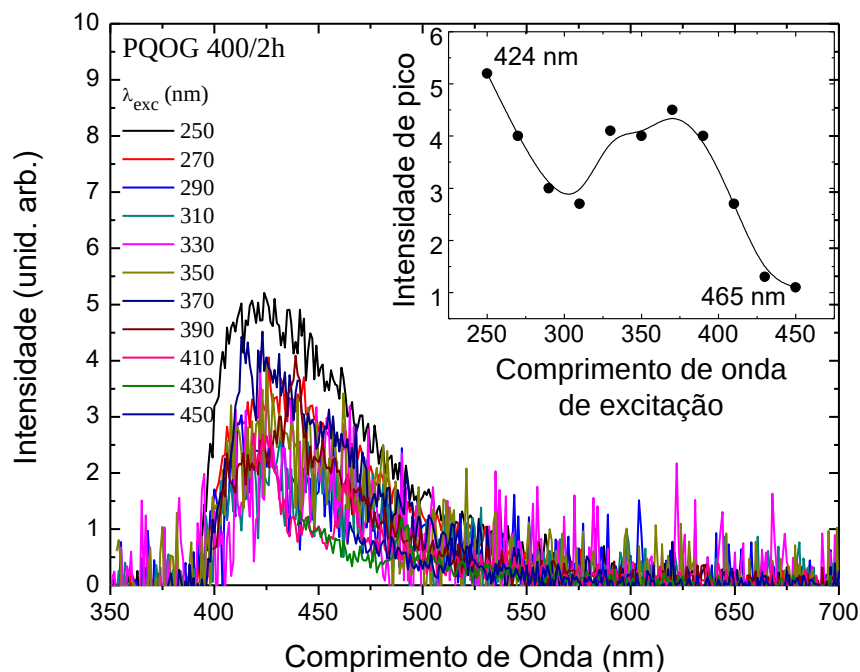


Figura 5.9 – Espectro de emissão por análise de varredura da amostra PQOG 400/2h e a variação da intensidade do pico dependente do comprimento de excitação. A figura inserida mostra a intensidade (e posição) do pico de emissão versus o comprimento de onda de excitação.

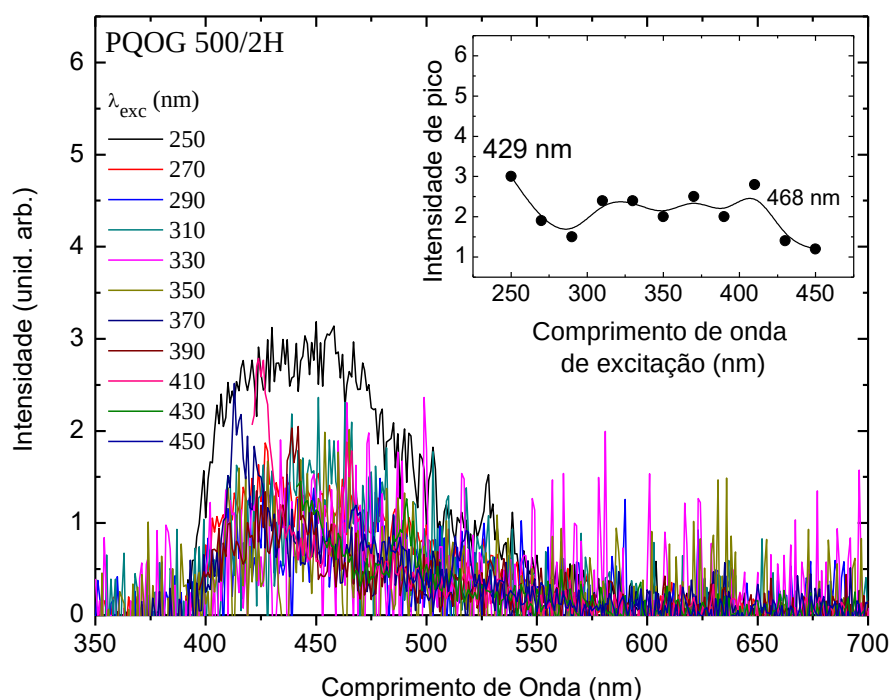


Figura 5.10 – Espectro de emissão por análise de varredura da amostra PQOG 500/2h e a variação da intensidade do pico dependente do comprimento de excitação. A figura inserida mostra a intensidade (e posição) do pico de emissão versus o comprimento de onda de excitação.

É perceptível na amostra PQOG 350/2h e mais ainda nas amostras PQOG 400/2h e PQOG 500/2h que, mesmo com baixa intensidade luminosa, adota um comportamento de emissão praticamente independente do comprimento de onda de excitação, onde ocorreu uma variação bem pequena do comprimento de onda de emissão para cada excitação, variando apenas a intensidade.

Esse comportamento mostra que as amostras formadas nessa condição possuem tamanhos homogêneos, como pode ser previsto no gráfico de absorção.

5.2.3. Variação da intensidade de emissão com a temperatura de degradação

Sobrepondo os espectros de maior intensidade de cada amostra na figura 5.11 se nota a abrupta diminuição de emissão dos materiais quando a temperatura de síntese aumenta, ocorrendo uma diminuição quase exponencial como se nota no gráfico inserido da intensidade de pico versus temperatura de degradação.

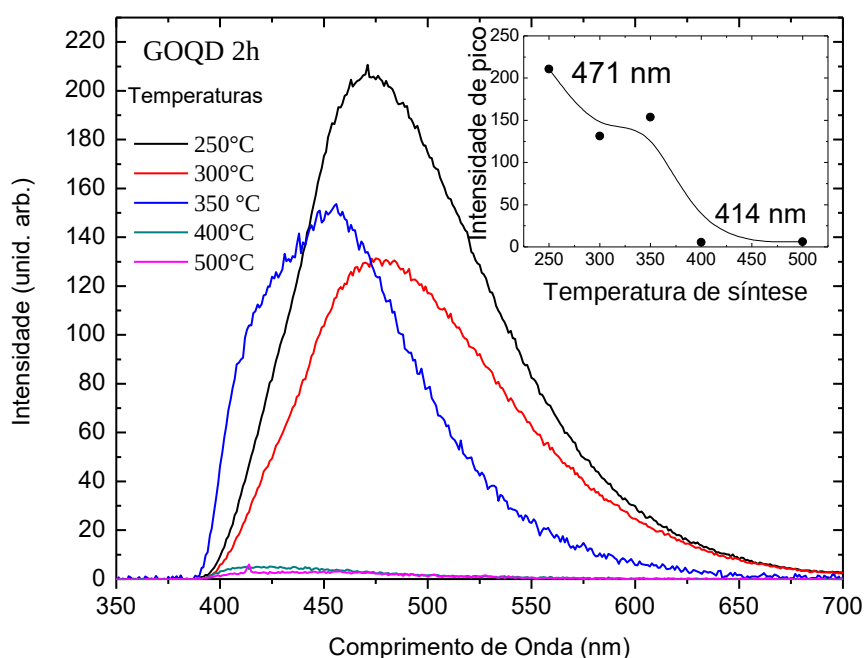


Figura 5.11 – Espectro de emissão das amostras com maiores intensidades de emissão, preparadas em 2 horas com temperatura de 250 a 500 °C e o deslocamento do pico dependente da temperatura. A figura inserida mostra a intensidade (e posição) do pico de emissão *versus* a temperatura de preparação das amostras.

5.3. Espectroscopia Raman

Para identificar se a amostra formada na atmosfera de nitrogênio realmente é óxido de grafeno foi utilizada a espectroscopia Raman que consiste em incidir fótons no material de estudo e, a partir de um espalhamento inelástico, a energia do fóton é alterada, ganhando ou perdendo energia. Essa diferença energética é causada por influência da energia vibracional ou

rotacional do material, sendo utilizado então para analisar características estruturais do material e identificá-lo [28].

Comparando o espectro Raman do grafeno e óxido de grafeno nas figuras 5.12 e 5.13 podemos ver que a banda G do óxido de grafeno é mais larga, ocorrendo deslocamento para um comprimento de onda menor para aproximadamente 1590 cm^{-1} e a banda D é mais intensa em relação ao grafeno devido a grupos funcionais de oxigênio estarem ligados a estrutura do carbono e também pela desordem nas estruturas sp^2 induzida pela oxidação do grafite [29]. Já a baixa intensidade da banda 2D é devido ao grande número de camadas de óxido de grafeno.

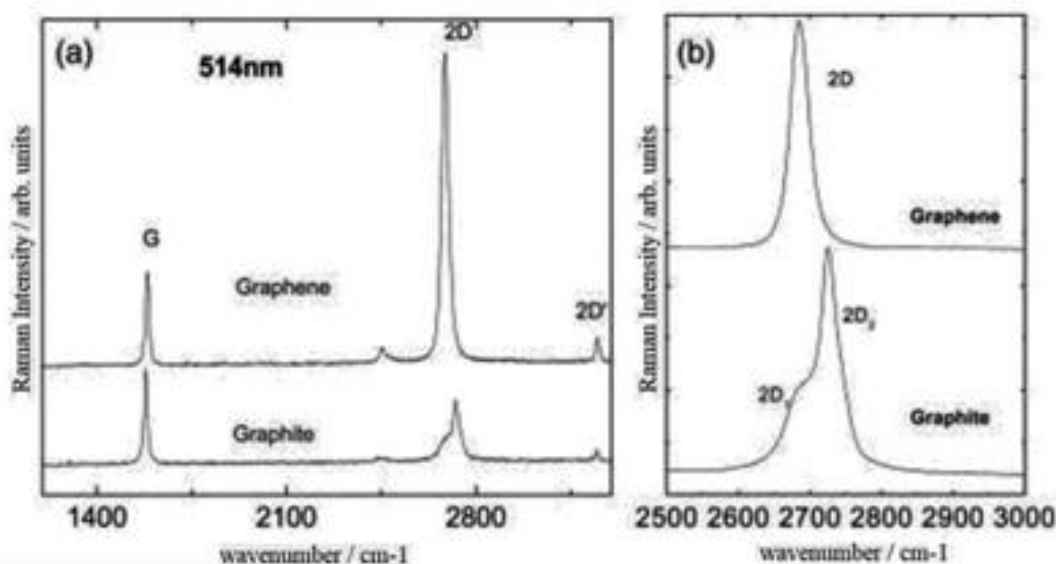


Figura 5.12 – Espectro de Raman do grafeno e grafite medido em 514 nm e os respectivos picos 2D [29].

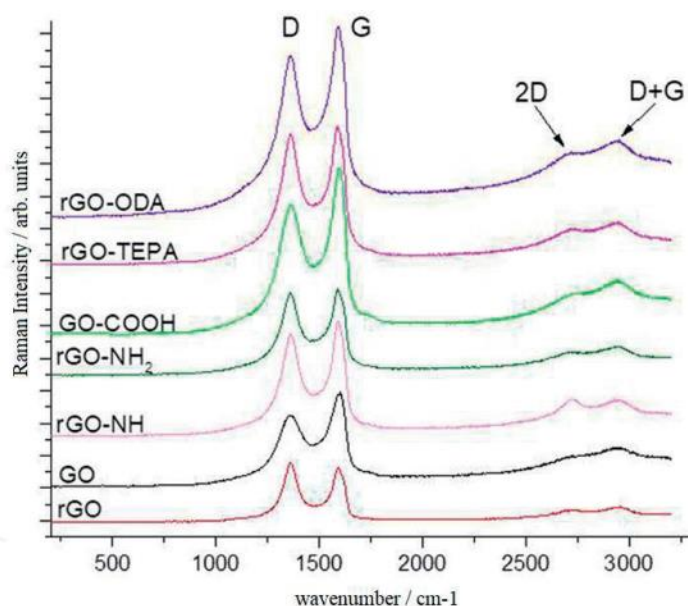


Figura 5.13 – Espectro de Raman de diversos óxidos de grafeno [29].

Analisando então o espectro Raman da amostra preparada em laboratório na figura 5.14 e o espectro Raman da literatura podemos mostrar que houve a formação de óxido de grafeno a partir da pirólise do ácido cítrico anidro.

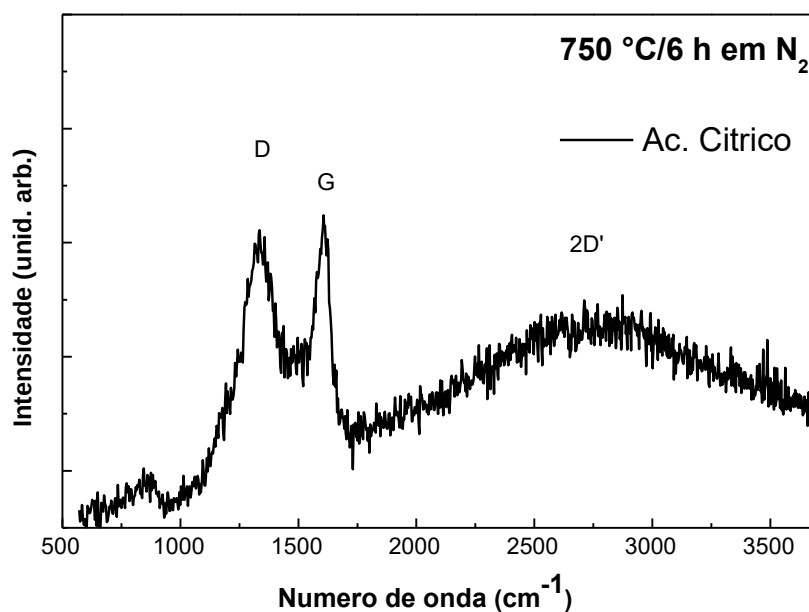


Figura 5.14 – Espectro de Raman da amostra preparada a 750 °C/6 h em atmosfera de nitrogênio utilizando o ácido cítrico como precursor.

5.4. PQOGr 750/6h

Foram preparadas amostras em atmosfera de nitrogênio gasoso, porém a única que apresentou luminescência significativa foi a amostra preparada a 750 °C por 6 horas.

5.4.1. Absorção óptica

O espectro de absorção apresentado na figura 5.15 mostra ao menos três picos definidos de absorção. Isso indica que existiu formação de grupos de amostras de tamanhos uniformes e que a luminescência será independente do comprimento de onda de excitação [18].

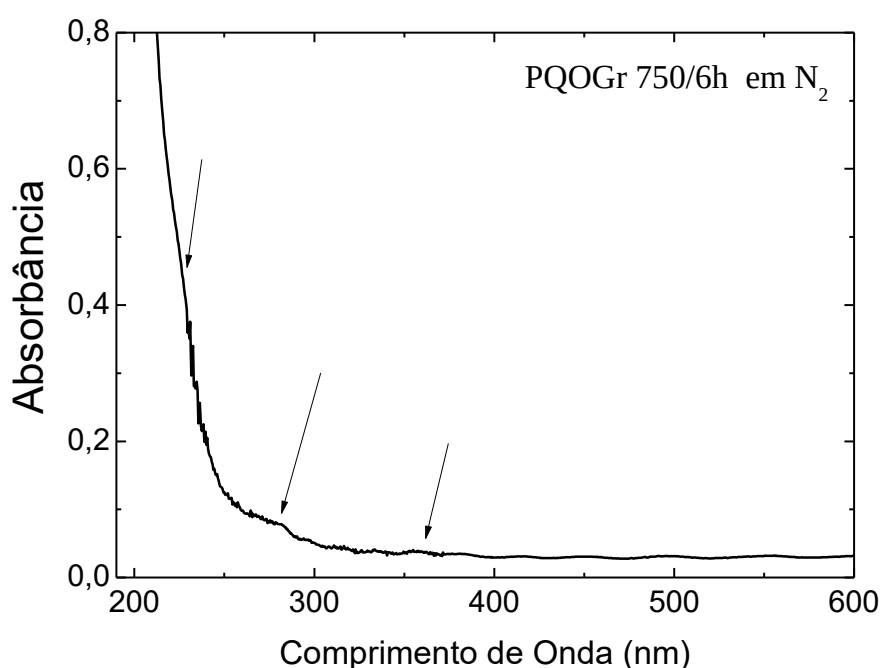


Figura 5.15 – Espectro de absorção óptica UV-Vis da amostra PQOGr 750/6h.

Na figura 5.15 mostra picos de absorção em 230, 280 e 360 nm. A maior absorção em 230 nm reflete na maior quantidade de ligação C=C e, portanto, transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ [27] devido a redução dos grupos funcionais de oxigênio no processo de pirólise em atmosfera de nitrogênio.

5.4.2. Espectro de emissão

Na figura 5.16 é apresentada a intensidade de emissão luminosa da amostra feita a partir de pirólise em atmosfera de nitrogênio gasoso. A amostra foi excitada em quatro comprimentos de onda diferentes e seu espectro de emissão entre 350 nm e 750 nm foi analisado. Também é apresentada a aparência da amostra em luz visível e quando incidida por luz ultravioleta.

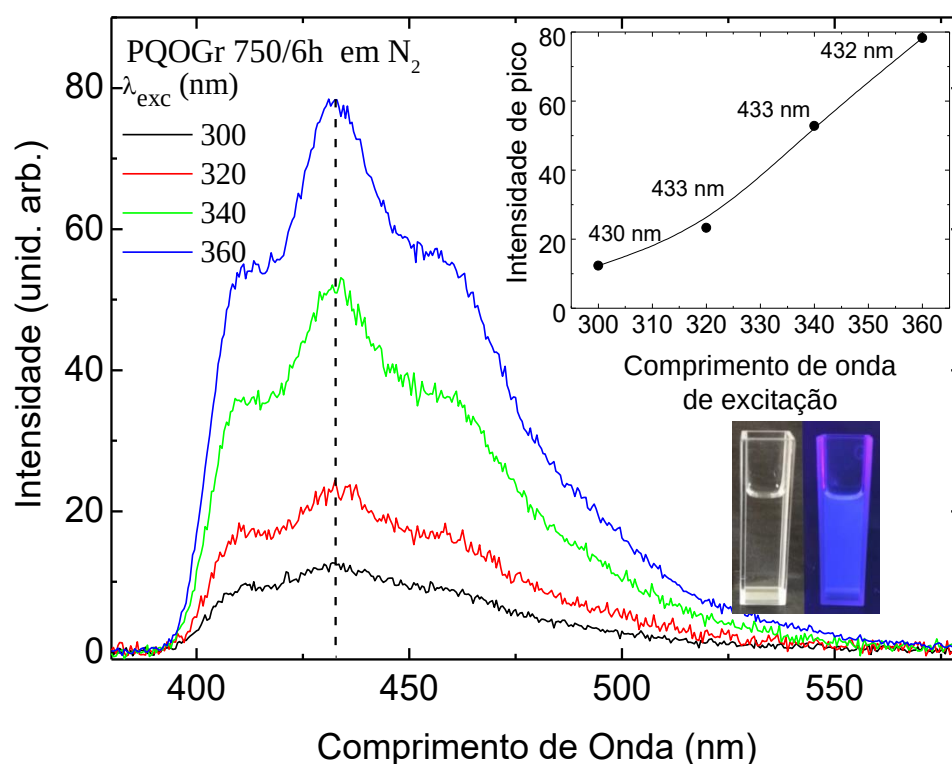


Figura 5.16 – Espectro de emissão da amostra PQOGr 750/6h sintetizada em atmosfera inerte de nitrogênio gasoso. Na figura inserida apresenta a intensidade de pico de emissão versus comprimento de onda de excitação.

A amostra apresenta forte luminescência no comprimento de onda de 432 nm, com a posição do pico se mantem praticamente fixa e intensidade variando dependente do comprimento de excitação. Esse resultado está de acordo com a absorção obtida, indicando que foram formados pontos quânticos de tamanhos homogêneos e adotam um comportamento de luminescência independente da excitação [18].

Também foi realizado a deconvolução do espectro de emissão da amostra acima para determinar a posição espectral de cada transição. A deconvolução na figura 5.17 foi realizada inserindo quatro curvas gaussianas.

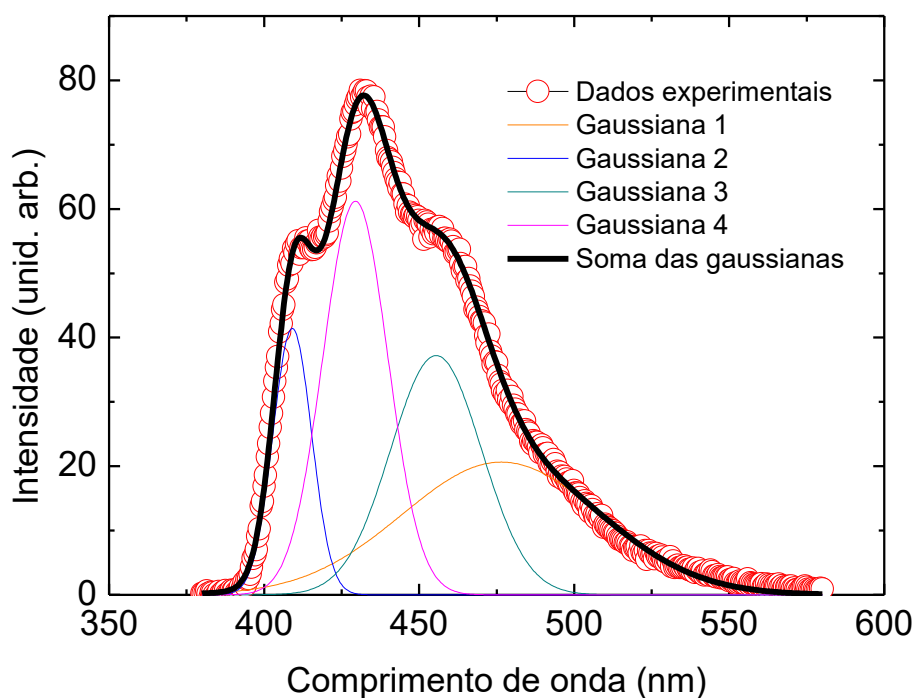


Figura 5.17 – Deconvolução em curvas Gaussianas do espectro de emissão de maior intensidade da amostra PQOGr 750/6h.

Os círculos redondos representam os dados experimentais obtidos por espectroscopia de emissão da amostra excitada a 360 nm e a linha preta é a soma das curvas Gaussianas utilizadas para tentar descrever o espectro. É possível notar que a soma delas descreve fielmente o dado experimental, indicando que o espectro de emissão pôde ser deconvoluído em pelo menos quatro contribuições espectrais nos comprimentos de 409 nm, 429 nm, 455 nm e 476 nm, sendo a com intensidade mais predominante a banda em 429 nm.

6. CONCLUSÃO

A partir da degradação térmica do ácido cítrico se confirmou ser possível formar óxido de grafeno e assim estudar seus pontos quânticos, possibilitando o estudo de um nanomaterial relevante a partir de uma síntese simples e de baixo custo utilizando um processo *bottom-up*.

Foi possível concluir que as amostras preparadas em atmosfera aberta em ar com temperatura fixa de 250 °C apresentaram menor intensidade luminosa quanto maior fosse o tempo de síntese, onde a mais intensa foi a amostra preparada por 2 horas. Devido a imperfeição das estruturas sintetizadas todas as três amostras preparadas com o parâmetro de temperatura fixa apresentaram em seu espectro de emissão comportamento dependente do comprimento de onda de excitação, caracterizando estruturas de tamanhos heterogêneos.

As amostras preparadas em tempo fixo de 2 horas e variando a temperatura de síntese apresentaram comportamento similar, onde a amostra com maior intensidade luminosa se deu na amostra sintetizada a temperatura de 250 °C e conforme o aumento de temperatura a intensidade diminuía, com valores muito baixos para as amostras preparadas a 400 °C e 500 °C. Entretanto, ao contrário das amostras preparadas em temperatura fixa, as amostras a partir de 350 °C demonstraram ter tamanhos mais homogêneos, sendo assim com comprimento de onda emissão independente do comprimento de onda de excitação, variando apenas a intensidade.

A amostra sintetizada em atmosfera de nitrogênio que, mesmo sintetizada em uma temperatura maior e com duração maior em relação as amostras preparadas em atmosfera aberta de ar, apresentou forte luminescência azul no comprimento de onda de 430 nm. Assim se nota a influência do oxigênio do ar no processo de síntese, onde as moléculas são carbonizadas diminuindo sua intensidade luminosa, e de sua ausência possibilitando sínteses em temperaturas superiores sem perder a característica de luminescência.

As amostras sintetizadas em atmosfera inerte de nitrogênio também apresentaram grupos de partículas de tamanhos homogêneas pelo aparecimento de bandas na região UV em seu espectro de absorção, proporcionando independência da excitação no comprimento de onda de emissão, apresentando luminescência azul intensa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Geim, A. K., **Graphene: Status and Prospects**. Science, **324**(5934), 1530–1534, (2009). <https://doi.org/10.1126/science.1158877>.
- [2] Zhao, X., Hayner, C. M., Kung, M. C., & Kung, H. H., **In-Plane Vacancy-Enabled High-Power Si-Graphene Composite Electrode for Lithium-Ion Batteries**. Advanced Energy Materials, **1**(6), 1079–1084. (2011). <https://doi.org/10.1002/aenm.201100426>.
- [3] Cao, M.-S., Wang, X.-X., Cao, W.-Q., & Yuan, J., **Ultrathin graphene: electrical properties and highly efficient electromagnetic interference shielding**. Journal of Materials Chemistry C, **3**(26), 6589–6599. (2015). <https://doi.org/10.1039/C5TC01354B>.
- [4] Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S., **Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications**. Advanced Materials, **22**(35), 3906–3924. (2010). <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>
- [5] Hyun, W. J., Park, O. O., & Chin, B. D. **Foldable Graphene Electronic Circuits Based on Paper Substrates**. Advanced Materials, **25**(34), 4729–4734. (2013). <https://doi.org/10.1002/adma.201302063>.
- [6] Pop, E., Varshney, V., & Roy, A. K., **Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications**. MRS Bulletin, **37**(12), 1273–1281. (2012). <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.203>.
- [7] Bonanni, A., & Pumera, M., **Graphene Platform for Hairpin-DNA-Based Impedimetric Genosensing**. ACS Nano, **5**(3), 2356–2361. (2011). <https://doi.org/10.1021/nn200091p>
- [8] Geim, A., Novoselov, K. **The rise of graphene**. Nature Mater **6**, 183–191 (2007). <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- [9] Daniel R. Dreyer, Sungjin Park, Christopher W. Bielawski e Rodney S. Ruoff. **The chemistry of graphene oxide**. Chem. Soc. Rev., **39**, 228-240 (2010). <https://doi.org/10.1039/B917103G>.
- [10] Ramakrishnan, Minitha Cherukutty, and Rajendrakumar Ramasamy Thangavelu. **Synthesis and characterization of reduced graphene oxide**. Advanced Materials Research, **678**, 56–60. (2013). <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.678.56>.
- [11] Machado, C. E.; Vieira, K. O.; Ferrari, J. L.; Schiavon, M. A., **Pontos Quânticos de Carbono: Síntese Química, Propriedades e Aplicações**. Rev. Virtual Quim., **7** (4), 1306-1346. (2015). <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20150073>.
- [12] Habiba, Khaled & Makarov, Vladimir & Weiner, Brad & Morell, Gerardo. **Fabrication of Nanomaterials by Pulsed Laser Synthesis**. One Central Press, 263-291. (2014). <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.16446.28483>
- [13] Mark A. Reed, **Quantum Dots**. Scientific American, **268**, 118-123. (1993). [10.1038/scientificamerican0193-118](https://doi.org/10.1038/scientificamerican0193-118).
- [14] Kouwenhoven, L., & Marcus, C. **Quantum dots**. Physics World, **11**(6), 35–40. (1998). <https://doi.org/10.1088/2058-7058/11/6/26>.
- [15] Reimann, S. M., & Manninen, M., **Electronic structure of quantum dots**. Reviews of Modern Physics, **74**(4), 1283–1342. (2002). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.74.1283>
- [16] Nelson Moreira de Andrade Junior. **Propriedades fotoluminescentes de pontos quânticos de carbono sintetizados a partir da pirólise de ácido cítrico**. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho" -

Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/194226>>.

[17] PARRA, Gustavo Gimenez. ***Interação de pontos quânticos com fotossensibilizadores orgânicos na presença de estruturas nano-organizadas***. Tese de Doutorado em Física Aplicada à Medicina e Biologia, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo (2015). doi: <https://10.11606/T.59.2015.tde-07042015-114512>.

[18] Yongqiang Dong, Jingwei Shao, Congqiang Chen, Hao Li, Ruixue Wang, Yuwu Chi, Xiaomei Lin, Guonan Chen, ***Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid***. Carbon, **50**, 12, 4738-4743. (2012). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.06.002>.

[19] Jang, M. H., Ha, H. D., Lee, E. S., Liu, F., Kim, Y. H., Seo, T. S., & Cho, Y. H. ***Is the Chain of Oxidation and Reduction Process Reversible in Luminescent Graphene Quantum Dots?***. Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany), **11**(31), 3773–3781. (2015). <https://doi.org/10.1002/smll.201500206>.

[20] Braun, Roger Kainan. ***Síntese e caracterização fotofísica de benzocalcogenodiazolas sililadas***. UFRGS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2018). <http://hdl.handle.net/10183/189923>

[21] V. L. Filardi, ***Espectrotopógrafo de fluorescência UV-VIS para caracterização de substâncias e meios fluorescentes homogêneos ou não - Spectratomus-UVIS***. Tese (doutorado) - UFBA, Universidade Federal da Bahia (2016). <http://repositorio.ufba.br/ri/handle/ri/22819>.

[22] Albani, J. R., ***Structure and Dynamics of Macromolecules: Absorption and Fluorescence Studies***, Elsevier, (2011).

[23] ***Molecular Luminescence Spectra***, University of Illinois Chicago. Disponível em: <<http://www2.chem.uic.edu/tak/chem52413/notes15/notes15-13.pdf>>. Acesso em 05 de outubro de 2022.

[24] Thomas G. Mayerhöfer, Susanne Pahlow, Jürgen Popp, ***The Bouguer-Beer-Lambert Law: Shining Light on the Obscure***. Chem. Phys. Chem., **21**, 2029–2046, (2020). <https://doi.org/10.1002/cphc.202000464>.

[25] Ilze Oshina, Janis Spigulis, ***Beer–Lambert law for optical tissue diagnostics: current state of the art and the main limitations***, J. Biomed. Opt. **26**(10), 100901, (2021). <https://doi.org/10.1117/1.JBO.26.10.100901>.

[26] Marques, Paulo Henrique Colli, ***Preparação de complexos de grafeno: estudo da fluorescência e absorção óptica UV-VIS***. Universidade Estadual Paulista (Unesp). (2022). Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/216308>>.

[27] Tang, L., Ji, R., Cao, X., Lin, J., Jiang, H., Li, X., Teng, K. S., Luk, C. M., Zeng, S., Hao, J., & Lau, S. P.. ***Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots***. ACS nano, **6**(6), 5102–5110. (2012). <https://doi.org/10.1021/nn300760q>.

[28] Javier, J., ***An introduction to Raman spectroscopy: introduction and basic principles***. (2014). Disponível em: <<https://analyticalscience.wiley.com/do/10.1002/sepspec.1882education/>>.

[29] BÎRU, Elena Iuliana; IOVU, Horia. ***Graphene nanocomposites studied by Raman spectroscopy***. Raman Spectrosc, **9**, 179. (2018). <https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.73487>.