

Trabalho de Conclusão de Curso
Curso de Graduação em Física

Síntese e caracterização de óxidos de grafeno a partir da pirólise de ácido cítrico em atmosfera inerte de nitrogênio

LEONARDO DE ASSIS ALMEIDA

Orientador Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

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

Leonardo de Assis Almeida

Síntese e caracterização de óxidos de grafeno a partir da pirólise de ácido cítrico em atmosfera inerte de nitrogênio

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 necessário para obtenção do grau de Bacharel em Física. **Orientador:** Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente.

Rio Claro – SP
2022

A447s

Almeida, Leonardo De Assis

Síntese e caracterização de óxidos de grafeno a partir da pirólise de ácido cítrico em atmosfera inerte de nitrogênio / Leonardo De Assis Almeida. -- Rio Claro, 2022

32 f.

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

Orientador: Fábio Simões de Vicente

1. óxido de grafeno. 2. ácido cítrico. 3. atmosfera de nitrogênio. 4. espectroscopia Raman. I. Título.

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

Essa ficha não pode ser modificada.

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

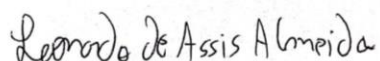
Leonardo de Assis Almeida


Síntese e caracterização de óxidos de grafeno a partir da pirólise de ácido cítrico em atmosfera inerte de nitrogênio

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 necessário para obtenção do grau de Bacharel em Física. **Orientador:** Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente.

Comissão Examinadora
Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente (orientador)
Prof. Dr. Alexandre Mesquita
Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos

Rio Claro, 24 de Novembro de 2022.


Assinatura do aluno


assinatura do orientador

AGRADECIMENTOS

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

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente, pela oportunidade para trabalhar nesta área e pelos ensinamentos durante minha graduação.

Agradeço a instituição de apoio financeiro, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) através do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC).

E finalmente agradeço a minha família, namorada e amigos pelo apoio durante a minha formação, em especial gostaria de agradecer meu avô materno, Francisco Lopes (*in memoriam*) por ter me incentivado academicamente e a minha mãe, Debora Maria Lopes pelo amor e apoio incondicional durante todos esses anos.

RESUMO

A pirólise controlada do ácido cítrico é capaz de produzir óxidos de grafeno na sua estrutura, resultados recentes mostram que o óxido de grafeno ancorado com materiais capazes de realizar filtração como a areia é capaz de ampliar a qualidade da filtração realizada em recursos hídricos. Os óxidos de grafeno anexados a essas estruturas têm capacidades adsorventes eficazes para a remoção de íons de metais pesados, pesticidas e corantes naturais. Estudos recentes demonstraram que o controle do processo de síntese desses complexos de carbono a partir da pirólise do ácido cítrico em diversas temperaturas e atmosferas pode otimizar e/ou potencializar as propriedades de emissão de luz do material, indicando uma alteração na estrutura. Neste trabalho foram sintetizadas diversas amostras de óxido de grafeno a partir da pirólise do ácido cítrico a 250 °C/2h, 300 °C/2h e 400 °C/2h em atmosfera aberta e 450 °C/4h, 550 °C/4h, 750 °C/3h/4h/6h/8h e 950 °C/4h em atmosfera controlada de nitrogênio. A partir de medidas de espectroscopia Raman foi possível confirmar a presença de óxidos de grafeno a partir da pirólise do ácido cítrico em atmosfera aberta a partir de 300 °C/2h, entretanto a amostra de 400 °C/2h sofreu uma degradação dos óxidos de grafenos formados devido ao início do processo de combustão em atmosfera aberta. As amostras de síntese em atmosfera controlada de N₂ apresentaram formação de óxidos de grafeno em todas as temperaturas escolhidas, contudo a intensidade das bandas D e G sofreram alteração. A amostra de 550 °C/4h N₂ teve o pico da banda G aumentado enquanto a amostra 950 °C/h N₂ mostrou um aumento na Banda D, com isso foi possível constatar alterações nas composições dos óxidos de grafeno, esses dados demonstraram que o controle de atmosfera e temperatura altera as ligações sp² e sp³ no óxido de grafeno.

Palavras chaves: óxido de grafeno, ácido cítrico, atmosfera de nitrogênio, espectroscopia Raman.

ABSTRACT

The controlled pyrolysis of citric acid is capable of producing graphene oxides in its structure, recent results show that graphene oxide anchored with materials capable of filtering such as sand is capable of increasing the quality of filtration performed in water resources. Graphene oxides attached to these structures have effective adsorbent capabilities for the removal of heavy metal ions, pesticides and natural dyes. Recent studies have shown that controlling the synthesis process of these carbon complexes from citric acid pyrolysis at different temperatures and atmospheres can optimize and/or enhance the light emission properties of the material, indicating a change in structure. In this work, several graphene oxide samples were synthesized from citric acid pyrolysis at temperatures of 250 °C/2h, 300 °C/2h e 400 °C/2h in an open atmosphere and 450 °C/4h, 550 °C/4h, 750 °C/3h/4h/6h/8h and 950 °C/4h in a controlled nitrogen atmosphere. From Raman spectroscopy measurements it was possible to confirm the presence of graphene oxides from citric acid pyrolysis in open atmosphere starting at 300 °C/2h, however the sample of 400 °C/2h suffered a degradation of the graphene oxides formed due to the beginning of the combustion process in open atmosphere. The N₂ controlled atmosphere synthesis samples showed complex formation at all chosen temperatures, however the intensity of the D and G bands changed. The 550 °C/4h N₂ sample had the G band peak increased while the 950 °C/h N₂ sample showed an increase in the D Band, with this it was possible to verify changes in the compositions of graphene oxides, these data demonstrated that the Atmosphere and temperature control change the sp² and sp³ bonds in graphene oxide.

Keywords: graphene oxide, citric acid, nitrogen atmosphere, Raman spectroscopy.

Sumário

1. Introdução	1
2. Objetivos	5
3. Fundamentos Teóricos	6
3.1 Grafeno	6
3.2 Óxido de grafeno	6
3.3 Espectroscopia Raman	7
3.3.1 Espalhamento elástico e inelástico	8
3.3.2 O espectro Raman	9
3.3.3 Aparato experimental	11
4. Metodologia experimental	13
4.1 Pirólise em atmosfera aberta	13
4.2 Pirólise em atmosfera inerte de nitrogênio	13
5. Resultados e discussões	15
5.1 Espectroscopia Raman da pirólise em Atmosfera aberta	16
5.1.1 Amostra obtida a 250 °C/2h	16
5.1.2 Amostra obtida a 300 °C/2h	17
5.1.3 Amostra obtida a 400 °C/2h	18
5.1.4 Análise comparativa	19
5.2 Espectroscopia Raman da pirólise em Atmosfera inerte de nitrogênio...	20
5.2.1 Amostra obtida a 450 °C/2h em N ₂	20
5.2.2 Amostra obtida a 550 °C/2h em N ₂	21
5.2.3 Amostras obtidas a 750 °C em N ₂	22
5.2.4 Amostra obtida a 950 °C/2h em N ₂	27
5.2.4 Comparação entre atmosfera aberta e atmosfera inerte de N ₂ ...	28
6. Conclusão	29
7. Referências	31

1. Introdução

Os óxidos de grafeno é um material que pode ser quimicamente sintetizado a partir da pirólise controlada do ácido cítrico. A estrutura do óxido de grafeno apesar de muito similar a do grafeno, possui diversas imperfeições formadas por grupos radicais de oxigênio e hidrogênio. Em estudos recentes o óxido de grafeno ancorado a areia foi capaz de exacerbar características de filtração, gerando assim um compósito capaz de extrair corantes de uma solução aquosa [1]. A partir da pirólise do ácido cítrico em temperaturas relativamente baixas, foi descoberto que com esta pirólise é possível formar bases complexas de carbono que contém óxidos de grafeno [2]. Entretanto os óxidos de grafeno são formados através de longos processos de pirólise do ácido cítrico, por conseguinte a alta exposição do material a altas temperaturas no processo de pirólise resulta em uma grande perda de material e um baixo rendimento em relação ao peso inicial.

Novos métodos e técnicas para a sintetização eficiente do óxido de grafeno estão sendo estudadas, entre elas a produção de óxido de grafeno com uma segunda síntese controlada em atmosferas de gás inerte como o N_2 [3,4], na figura 1.1 podemos entender através do diagrama como o processo de carbonização do ácido cítrico é importante para a síntese dos óxidos de grafeno. Tendo em vista que pirólise do ácido cítrico em atmosfera de ar aberta para temperaturas entre 250 °C a 400 °C sofre uma perda de massa proporcional a um aumento na concentração de carbono, para que uma amostra tenha uma alta concentração de óxido de grafeno é interessante que o material continue o processo de pirólise com uma grande superfície de contato. Entretanto para a retirada das cadeias oxigenadas restantes na concentração do óxido de grafeno é necessária uma pirólise em temperaturas acima de 500 °C.

A pirólise em altas temperaturas requer uma atmosfera composta a partir de gases inertes, para este trabalho foi utilizado o gás de nitrogênio N_2 , a fim de estabilizar o processo e evitar que as amostras de óxido de grafeno entrassem em combustão através do contato com o oxigênio presente na atmosfera aberta.

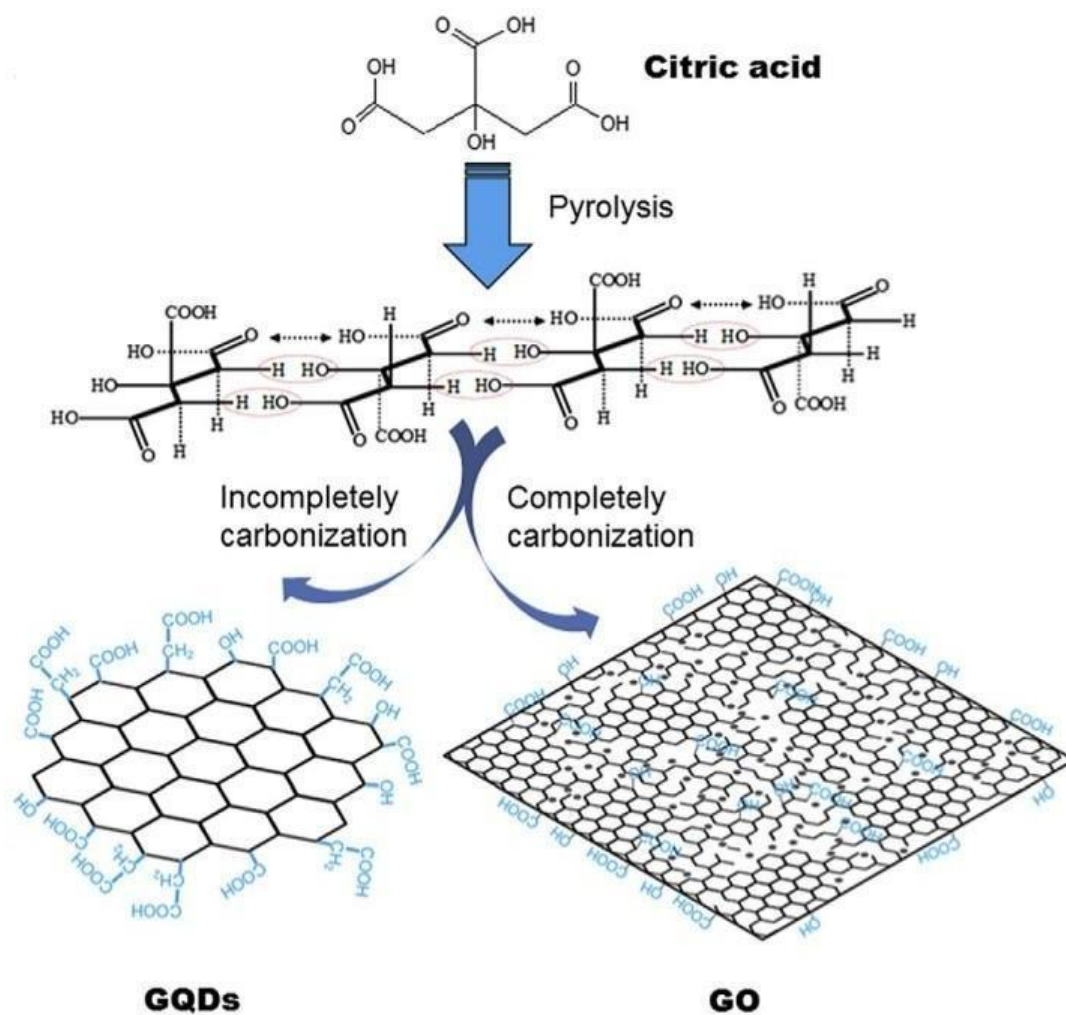


Figura 1.1 - Diagrama da síntese de Pontos quânticos de grafeno (GQDs) e óxido de grafeno (GO), os pontos pretos no GO representam átomos de oxigênio [2].

Resultados recentes demonstraram que o controle do processo de síntese de óxido de grafeno em diferentes atmosferas e temperaturas produzem diferentes tipos de complexos luminescentes podendo potencializar e/ou otimizar as características fluorescentes do material [5]. Então a fim de compreender melhor como esses diferentes complexos são formados em diferentes temperaturas a espectroscopia Raman foi utilizada, e com a análise dos dados fornecidos podemos caracterizar as amostras e estudar a relação das bandas D, G e 2D, presentes no espectro Raman do grafeno e dos óxidos de grafeno e entender como a mudança nos parâmetros de síntese e na atmosfera alteram as ligações formadas nas estruturas planares dos óxidos de grafeno [6].

No caso específico do grafeno, a espectroscopia Raman pode avaliar não somente o número de camadas de grafeno, mas também fornece uma maneira não destrutiva de caracterização dos compostos presentes na amostra. A qualidade mais proeminente do espectro Raman do grafeno é a banda G e a banda 2D que podem ser vistas na Figura 1.2, que mostra os espectros típicos do grafeno e do grafite respectivamente. Na Figura 1.2 (b) também é possível perceber que conforme o deslocamento da banda 2D podemos identificar a quantidade de camadas de uma estrutura, por exemplo a do grafeno que possui somente uma camada, está deslocada em relação a materiais com mais camadas [7].

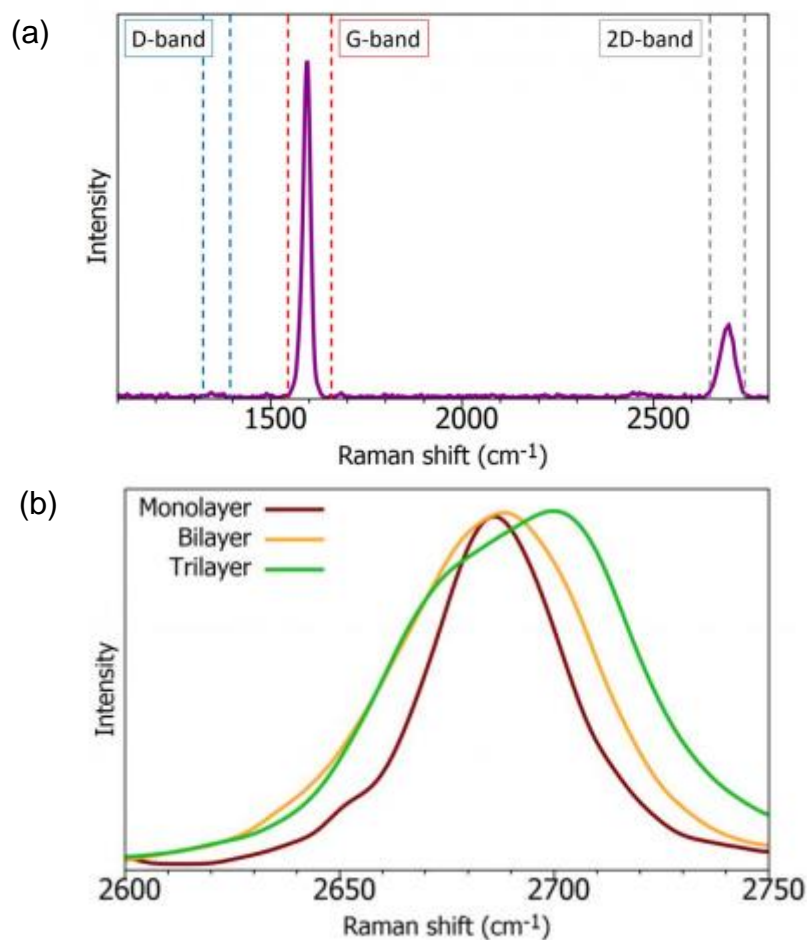


Figura 1.2 - (a) Espectro Raman do grafeno. (b) Picos da banda 2D no grafeno [7].

Com os espectros Raman dos óxidos de grafeno estudados na Figura 1.3 podemos observar que a banda G é mais ampla que no grafeno e possui um deslocamento para o azul em torno de 1590 cm⁻¹. A banda D do espectro Raman dos óxidos de grafeno também sofre uma modificação e exibe uma intensidade muito maior devido à desordem nas estruturas sp² induzida pela oxidação do grafite

e por causa das ligações formadas de grupos hidroxila e epóxi na estrutura planar de carbono. A intensidade fornecida pela Banda 2D é muito menor comparada com os picos nas bandas D e G, mas ela pode ser amplificada reduzindo o número de camadas de óxido de grafeno na amostra. Em algumas amostras também é possível apontar a combinação D+G, que é um pico de combinação que indica a presença de alta desordenação em um sistema [8].

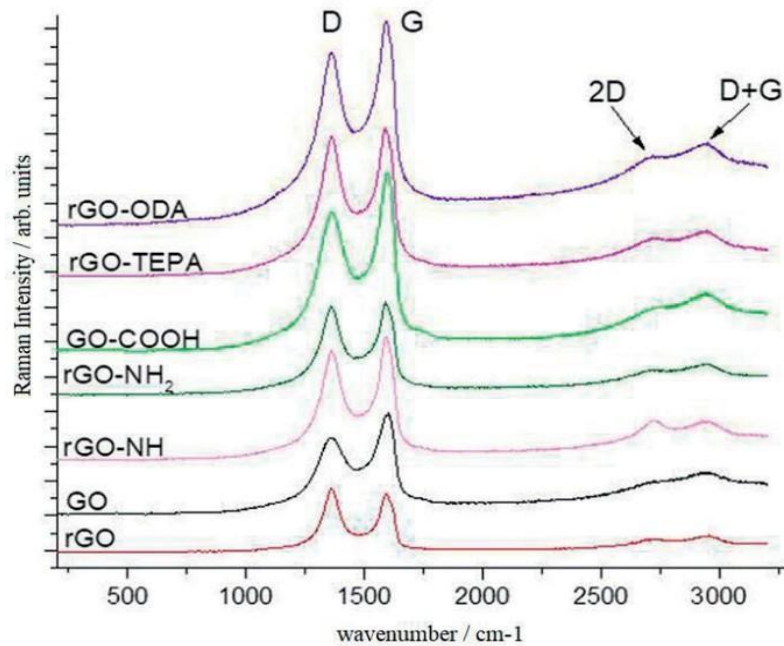


Figura 1.3 - Espectro Raman de vários óxidos de grafeno [8].

A partir da análise do espectro Raman de diferentes amostras é possível determinar a variação dos picos de intensidade das bandas D e G (I_D/I_G). Uma maior intensidade na banda D indica que as ligações sp^2 foram quebradas e novas ligações sp^3 foram formadas, por consequência o aumento na razão de intensidade D e G demonstra que novos defeitos foram criados através do processo de síntese.

Este trabalho foi dividido da seguinte forma: O capítulo 2 aborda os objetivos, em seguida o capítulo 3 é dedicado aos fundamentos teóricos, apresentando as características e propriedades do grafeno luminoso a partir da pirólise do ácido cítrico, o capítulo 4 trata das metodologias experimentais utilizadas para a síntese das amostras tanto a primeira síntese em atmosfera aberta quanto para a segunda pirólise em atmosfera inerte de N_2 , então no capítulo 5 vamos discutir os resultados coletados, já no capítulo 6 serão feitas as considerações finais em uma conclusão e por último no capítulo 7 as referências bibliográficas.

2. Objetivos

Tendo em vista o potencial tecnológico que os óxidos de grafeno podem trazer para nossa sociedade, além da dificuldade da síntese desses materiais usando como base o ácido cítrico, foram estabelecidos objetivos visando tanto a síntese das amostras utilizando um método de pirólise com dois processos e sua caracterização a partir da espectroscopia de Raman. Com isso podemos listar os seguintes objetivos para o trabalho:

- 1 - Preparar amostras de óxido de grafeno (OG) a partir de tratamento térmico ácido cítrico em atmosfera aberta com temperaturas moderadas (200 °C a 400 °C).
- 2 - Estudar a formação do óxido de grafeno por Espectroscopia Raman.
- 3 - Preparar partículas de grafeno por pirólise de ácido cítrico em atmosfera inerte de nitrogênio gasoso em temperaturas altas (450 °C a 950 °C).
- 4 - Analisar e comparar a formação do óxido de grafeno em altas temperaturas em atmosfera inerte de nitrogênio por espectroscopia Raman.

3. Fundamentos Teóricos

3.1 Grafeno

O grafeno é um tipo de nanomaterial com uma estrutura bidimensional de carbono, organizado em grades com uma forma semelhante a um favo de mel. Esse novo material tem uma dureza e flexibilidade jamais medidas em qualquer outro tipo de material [9,10].

A teorização e primeiras descobertas sobre esse tipo de nanoestrutura ocorreram na década de 60, com pesquisas direcionadas a provar a possibilidade de isolar uma única camada de grafite, porém em 2004, na universidade de Manchester, os físicos russos Andre Geim e Konstantin Novoselov conseguiram pela primeira vez produzir uma amostra de uma única folha ou filme de carbono, usando um método denominado de esfoliação mecânica em uma amostra de grafite com uma grande ordenação, ou seja, com uma hibridização sp^2 em grande parte de sua estrutura [11]. O método de esfoliação mecânica consiste em usar uma fita adesiva de alta adesão em uma amostra de grafite altamente ordenado para que seja possível isolar apenas uma camada do material. Os resultados publicados a partir dessa descoberta foram premiados em 2010 com o Nobel de física para ambos cientistas envolvidos.

A descoberta da possibilidade de isolar camadas ultrafinas de carbono foi de grande importância para o desenvolvimento da pesquisa na área de nanomateriais, por causa de sua grande resistência de tração, transparência e condutividade elétrica, o grafeno é um material de grande interesse para a produção de compósitos.

3.2 Óxido de grafeno

A grande maioria dos métodos “*bottom-up*” de sínteses utilizados para produção de amostras de grafeno não isola estruturas perfeitas de carbono, por isso grupos funcionais químicos ricos de oxigênio e hidrogênio se estabelecem nas bordas e nas hibridizações sp^3 dos planos de carbono, estes materiais são denominados óxidos de grafeno, da figura 3.1 podemos identificar as diferenças presentes nas estruturas de carbono do grafeno e do óxido de grafeno. Estudos feitos sobre a caracterização do óxido de grafeno utilizando ressonância magnética

nuclear de sólidos foi possível estabelecer uma organização consistente para as cadeias de anéis de carbono formadas em regiões específicas do material [12]. A partir dessa proposição é de interesse para comunidade científica estudar as características desse composto, como já explorado por Dong et al [2], a pirólise controlada de ácido cítrico produz óxido de grafeno.

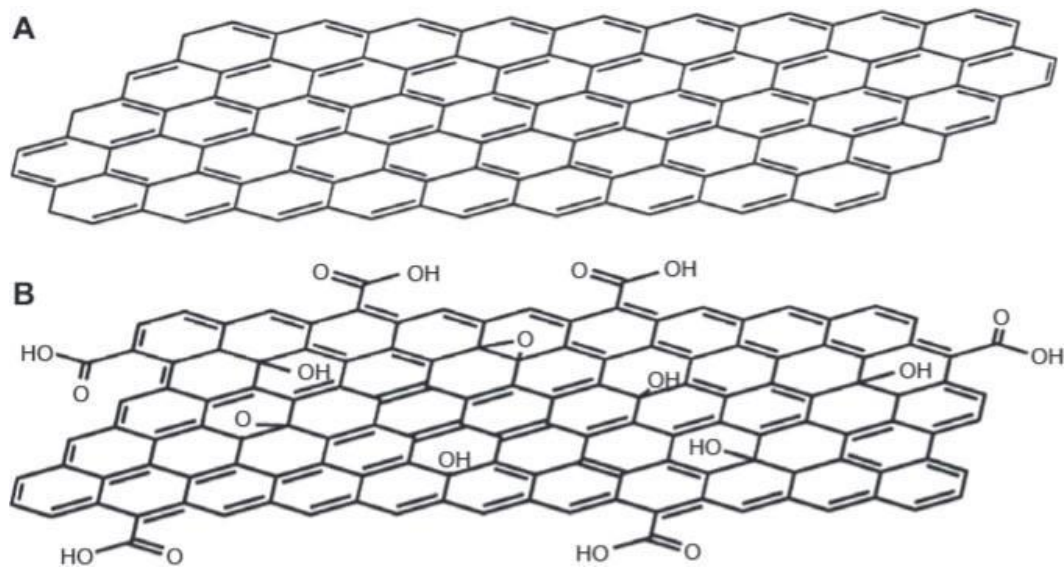


Figura 3.1 - Modelos esquemáticos de (A) grafeno e (B) óxido de grafeno [13].

Também conhecido como óxido de grafite, esse tipo de nanomaterial já é de conhecimento acadêmico desde do século 19 e possui dois aspectos importantes, (1) é um material que pode ser sintetizado a partir de matéria prima de baixo-custo e (2) é altamente hidrofóbico podendo assim formar estruturas coloidais aquosas que facilitam a composição de estruturas macroscópicas que são de grande uso para compósitos de grafeno em larga escala [14].

3.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é um tipo de técnica espectroscópica usada para identificar os níveis vibracionais de energia de um determinado material. Comumente utilizada em compostos químicos essa técnica fornece uma espécie de digital ou identidade para um material possibilitando assim a identificação de detalhes da estrutura cristalina nos compostos.

3.3.1 Espalhamento elástico e inelástico

A ideia inicial de espalhamento, estudada no século 19 pelo lorde britânico John William Strutt também conhecido como Lord Rayleigh, consiste em estabelecer que quando um fóton sofre espalhamento, porém a energia do fóton continua a mesma, ou seja, não há perda de energia durante o espalhamento.

No início do século passado os cientistas indianos Chandrasekhara Venkata Raman e Kariamanikkam Srinivasa Krishnan observaram pela primeira vez um espalhamento inelástico realizado por um benzeno (C_6H_6) em um processo onde o fóton espalhado no material poderia perder energia (espalhamento Stokes) ou ganhar energia (espalhamento anti-Stokes), devido a essa diferença de energia do fóton, diferentes comprimentos de onda podem ser monitorados estabelecendo assim “padrões de interferência” baseados nos níveis vibracionais das bandas de energia de cada molécula. Na figura 3.3.1 temos de um modo ilustrado os diferentes tipos de espalhamentos que ocorrem em um material excitado por um dado comprimento de onda.

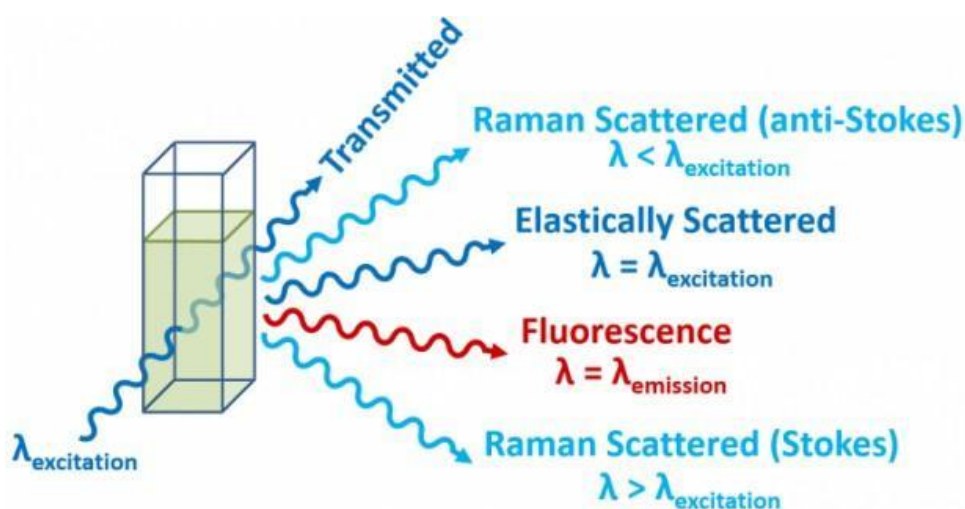


Figura 3.3.1 - Processos de fluorescência, espalhamento elástico e espalhamento inelástico (Stokes e anti-Stokes) [15].

3.3.2 O espectro Raman

O avanço tecnológico na segunda metade do século 19 em específico o aprimoramento da tecnologia Laser (*light amplification by stimulated emission of radiation*) permitiu que fossem também aprimorados os métodos de espectroscopia. Com um laser é possível excitar uma amostra com um feixe único de alta intensidade e precisão, e a partir disso podemos estudar os processos de espalhamento de luz e medir as frequências da radiação devido ao espalhamento Raman, utilizando as seguintes equações:

$$\Delta\nu_s = \nu_{ex} - \nu_s = \nu_{vib} \quad (\text{Stokes})$$

$$\Delta\nu_s = \nu_{ex} - \nu_{as} = \nu_{vib} \quad (\text{Anti-Stokes})$$

Sendo $\Delta\nu_s$ a diferença entre a frequência da radiação de excitação (ν_{ex}) e a frequência da radiação espalhada (ν_s, ν_{as}), e ν_{vib} a frequência relativa a energia do estado vibracional do material (figura 3.3.2). Analisando a figura 3.3.2 conseguimos estabelecer a relação entre os diferentes espalhamentos, o estado de menor energia m é mostrado como fundamental enquanto os n estados possuem maiores energias acima dele. Tanto a energia necessária para acessar o próximo estado (flecha para cima) quanto a energia espalhada (flecha para baixo) possuem energias maiores do que as energias dos estados vibracionais acessados pela espectroscopia Raman.

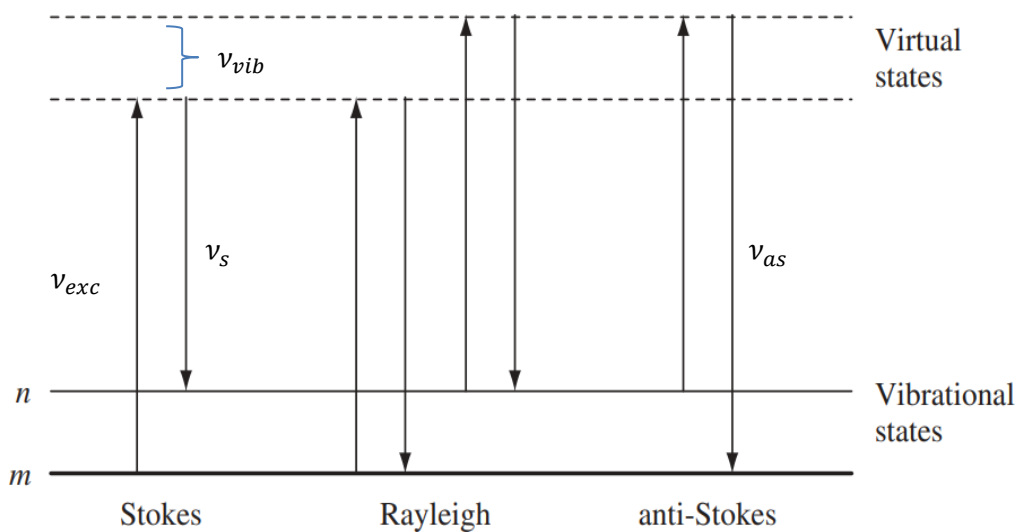


Figura 3.3.2 - Diagrama de energia dos processos de espalhamento Rayleigh e espalhamento Raman [16].

Nos espectro Raman da Figura 3.3.3 podemos observar os valores já calculados dos v_{vib} e podemos observar que os picos de espalhamento anti-Stokes tem energia maior comparada aos picos de espalhamento Stokes, conforme ilustrado na figura 3.3.2.

Além disso, cada pico de espalhamento Raman está relacionado com um tipo específico de vibração da estrutura do material.

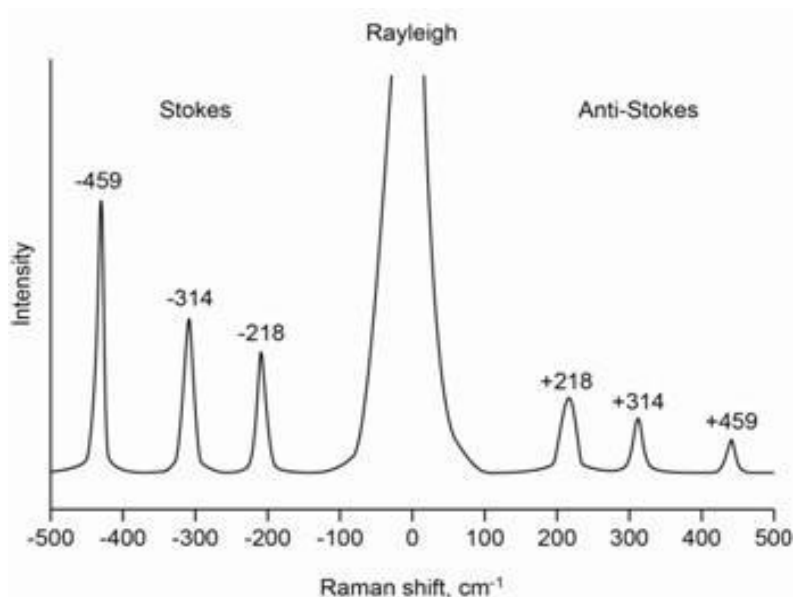


Figura 3.3.3 - Espectro Raman de CCl_4 usando um laser de 532 nm [16].

3.3.3 Aparato experimental

Para a caracterização das amostras disponíveis nesse trabalho foi utilizado um espectrômetro Raman configurado para uma análise micro-raman a partir de um microscópio.

O espectrofotômetro utilizado foi um Mono Vista CRS System – Acton SP2500 da Princeton Instruments (Figura 3.3.4), equipado com um laser de Hélio-Neônio de 632,8 nm, com uma potência de 75W. Para a captação de imagens o aparelho conta com um detector CCD Pixis 256E e um microscópio Olympus BX51 com luz refletida (Figura 3.3.5). Todos os dados foram coletados utilizando uma rede de difração de 300 ranhuras por mm.

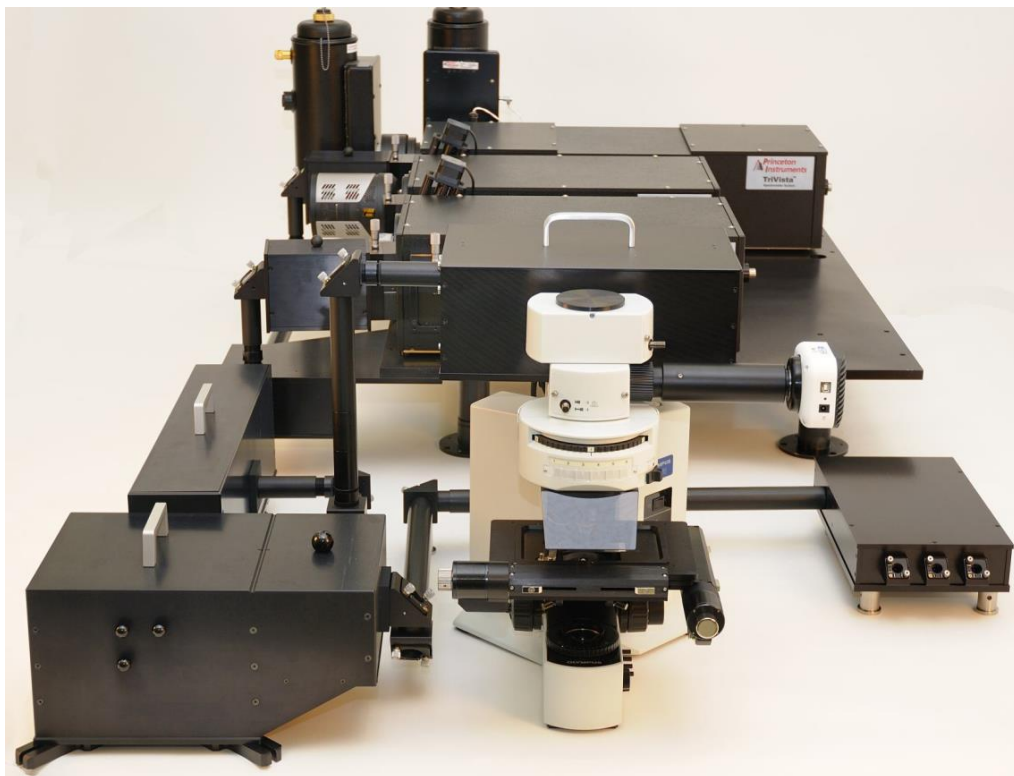


Figura 3.3.4 - Espectrofotômetro Raman [17].



Figura 3.3.5 – Detalhe do microscópio para microraman [17].

4. Metodologia experimental

4.1 Pirólise em atmosfera aberta

Para a preparação dos óxidos de grafeno em atmosfera aberta, 40,0 gramas de ácido cítrico P.A. foram separados em dois béqueres de 250 ml e submetidos à pirólise utilizando um forno mufla convencional. As temperaturas e tempos de pirólise selecionadas foram de 250 °C/2h, 300 °C/2h e 400 °C/2h, com taxa de aquecimento escolhida para todos os processos de 5 °C/min..

Depois do processo de patamar, o forno iniciava um processo de esfriamento com uma queda de temperatura de 10 °C/min., e então quando a amostra estava em torno de 50°C aconteciam a retirada dos recipientes do forno para resfriarem dentro de uma capela, após atingirem a temperatura ambiente eram retiradas dos béqueres as amostras. O ácido cítrico depois do processo adquiriu uma cor marrom escura, com textura lisa e um pouco brilhante. O rendimento para esta primeira síntese ficou em torno de 4 % a 5 %, ou seja, para as 40,0 g totais utilizadas eram formadas em torno de 2,0 g finais de produto.

4.2 Pirólise em atmosfera inerte de nitrogênio

O material preparado da primeira pirólise feita em 300 °C/2h em uma taxa de 5 °C/min, é utilizado para a segunda pirólise, mas antes a amostra é devidamente pesada e passa por um processo de trituração em um almofariz para que as lascas coletadas sejam transformadas em um pó. Esse processo é realizado a fim de aumentar o contato da amostra com o gás de nitrogênio dentro do forno tubular (Figura 4.2), e então o material já devidamente reduzido é inserido dentro de um cadinho num total de 3,0 g de produto.

Para o manuseio do forno tubular, primeiramente se posiciona o cadinho contendo 3,0 g de produto ao centro do tubo e então são vedadas a entrada e a saída do tubo com rolhas de borracha com os seus devidos tubos de entrada e saída de gás. Depois é selada a conexão rolha de borracha e tubo do forno com fita veda rosca para que não haja vazamento de gás. Com as devidas medidas de segurança tomadas, é seguro começar o manuseio dos equipamentos que controlam o fluxo de gás, abre-se primeiro o registro principal do cilindro de gás, depois o regulador de pressão e por último o regulador de fluxo. Para todos os

procedimentos foi utilizado uma pressão de 2 bar ou 43,5 psi de pressão, e o fluxo selecionado era medido por um borbulhador de erlenmeyer com etilenoglicol, então quando o gás passava pelo borbulhador era possível monitorar a quantidade de bolhas produzidas (aprox. 10 mm de diâmetro) e deduzir um fluxo médio, onde o valor escolhido para o fluxo foi de 1 bolha/segundo.

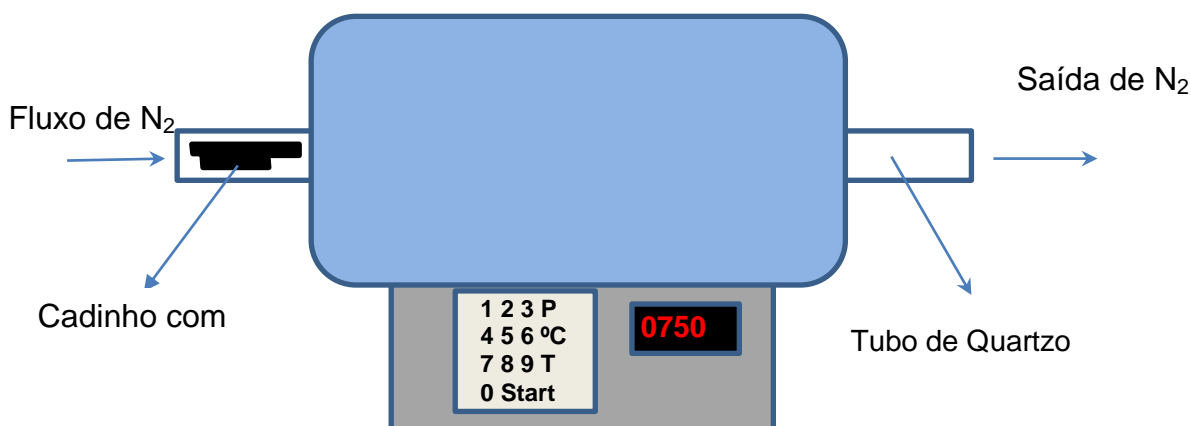


Figura 4.2 – Diagrama do forno tubular utilizado para a síntese de óxido de grafeno em atmosfera de N_2 .

Os demais parâmetros para o processo de síntese eram programados no próprio painel eletrônico do forno tubular. Esse processo passa por dois patamares diferentes e duas taxas de aquecimento distintas, ou seja, a amostra inicia uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. e uma atinge a temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$ onde permanece em um patamar de 30 minutos, e então após o primeiro patamar o material inicia a subida até a temperatura desejada. Para este trabalho foram selecionados as seguintes temperaturas e tempos: $450\text{ }^\circ\text{C}/4\text{h}$, $550\text{ }^\circ\text{C}/4\text{h}$, $750\text{ }^\circ\text{C}$ por 3, 4, 6 e 8h, e $950\text{ }^\circ\text{C}/4\text{h}$, a taxa de aquecimento foi padrão para todos os parâmetros de temperatura $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Depois do processo de patamar era iniciado o resfriamento que tinha uma taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e somente depois de completo era feito o desligamento dos registros no cilindro de nitrogênio. No dia seguinte é feita a retirada do cadinho do forno tubular e o produto era novamente macerado, armazenado e levado para a pesagem onde das 3,0 g iniciais algo entre 1,3 g a 1,6 g de produto foi pesado, portanto o rendimento médio do processo foi de 50 %.

5. Resultados e discussões

As amostras preparadas em diferentes atmosferas e temperaturas estão sintetizadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Tabela das amostras sintetizadas durante o trabalho.

<i>Tipo de Pirólise</i>	Parâmetros de síntese	Sigla
<i>Ar</i>	250 °C / 2 h	OG-250/2h Ar
<i>Ar</i>	300 °C / 2 h	OG-300/2h Ar
<i>Ar</i>	400 °C / 2 h	OG-400/2h Ar
N_2	450 °C / 4 h	OG-450/4h N2
N_2	550 °C / 4 h	OG-550/4h N2
N_2	750 °C / 3 h	OG-750/3h N2
N_2	750 °C / 4 h	OG-750/4h N2
N_2	750 °C / 6 h	OG-750/6h N2
N_2	750 °C / 8 h	OG-750/8h N2
N_2	950 °C / 4 h	OG-950/4h N2

5.1 Espectroscopia Raman da pirólise em Atmosfera aberta

Para estudar a composição estrutural óxido de grafeno sintetizados a partir da pirólise em atmosfera aberta foram feitas as caracterizações por espectroscopia Raman para as amostras apresentadas na Tabela 1.

5.1.1 Amostra obtida a 250 °C/2 h

O espectro de Raman da amostra pirolisada a 250 °C/2h tem uma forte correspondência a falta de degradação das estruturas orgânicas do ácido cítrico, pois durante a análise não foi possível detectar as bandas D e G típicas do óxido de grafeno nesta amostra, como apresentado na Figura 5.1.1. Além disso verifica-se uma banda alargada de 500 a 3500 cm^{-1} relacionada à fluorescência da amostra.

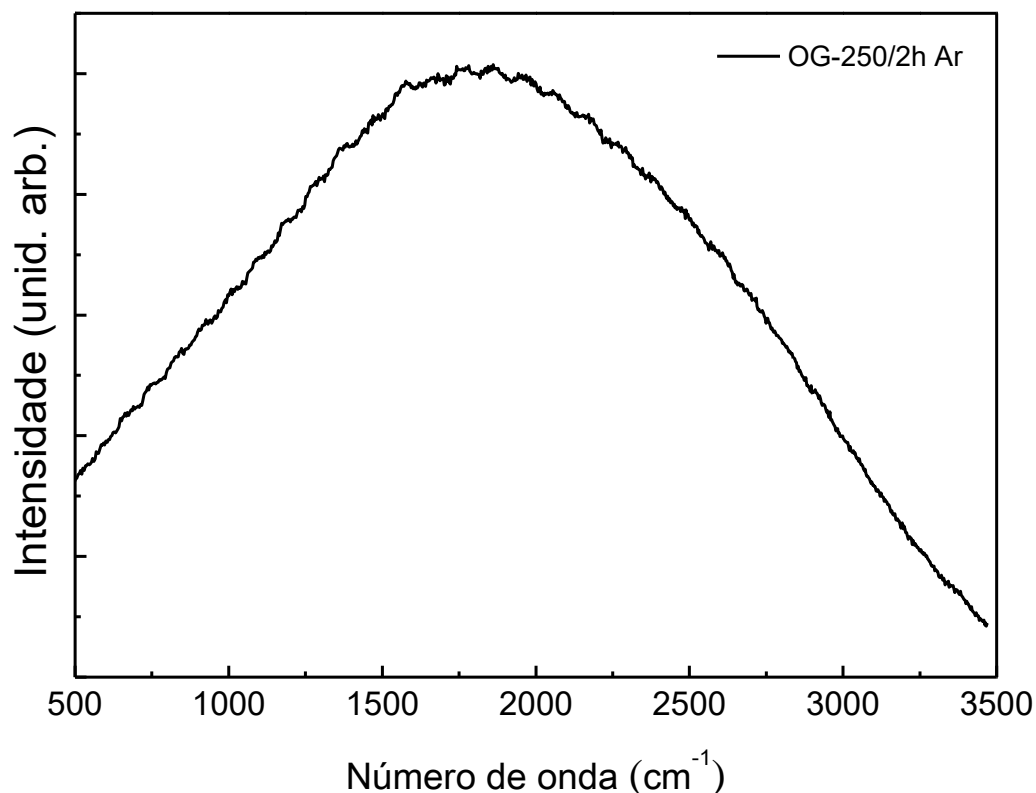


Figura 5.1.1 - Espectro Raman da amostra OG-250/2h Ar excitada em 633 nm.

5.1.2 Amostra obtida a 300 °C/2 h

Com a alteração da temperatura atingida durante a pirólise podemos verificar a formação de óxido de grafeno devido a aparição das bandas D e G situadas em 1358 cm^{-1} e 1597 cm^{-1} respectivamente (Figura 5.1.2). A relação de intensidade entre a banda D e G descreve um material que possui uma configuração sp^2 , mas com defeitos estruturais devido a aparição da banda D.

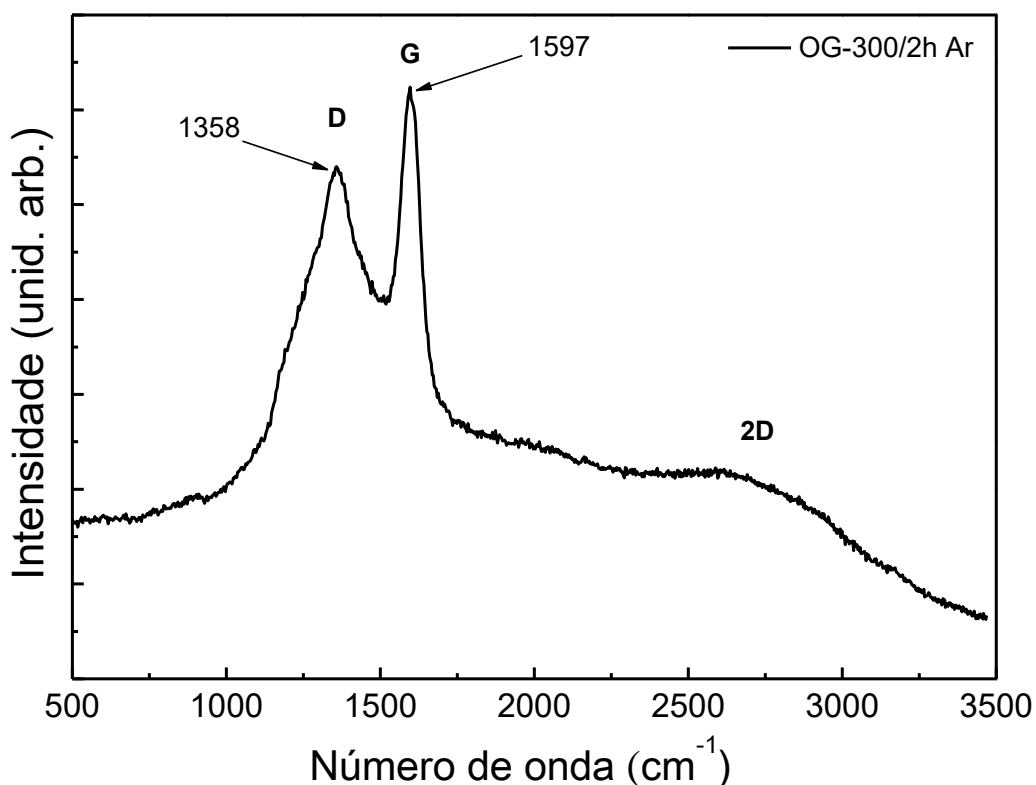


Figura 5.1.2 - Espectro Raman da amostra OG-300/2h Ar excitada em 633 nm.

5.1.3 Amostra obtida a 400 °C/2 h

A seguinte amostra foi sintetizada para verificar a influência da atmosfera de nitrogênio altas temperaturas, como podemos examinar nos dados coletados que apesar de haver síntese de óxido de grafeno houve um enorme ruído nos dados coletados ocasionado pelo possível início de uma combustão devido ao contato da amostra com a atmosfera aberta que possivelmente se iniciou um processo de degradação dos óxidos de grafeno. Na Figura 5.1.3 as bandas D e G se encontram

em seus números de ondas características em 1381 cm^{-1} e 1593 cm^{-1} , entretanto a banda 2D não pôde ser localizada devido a degradação do material.

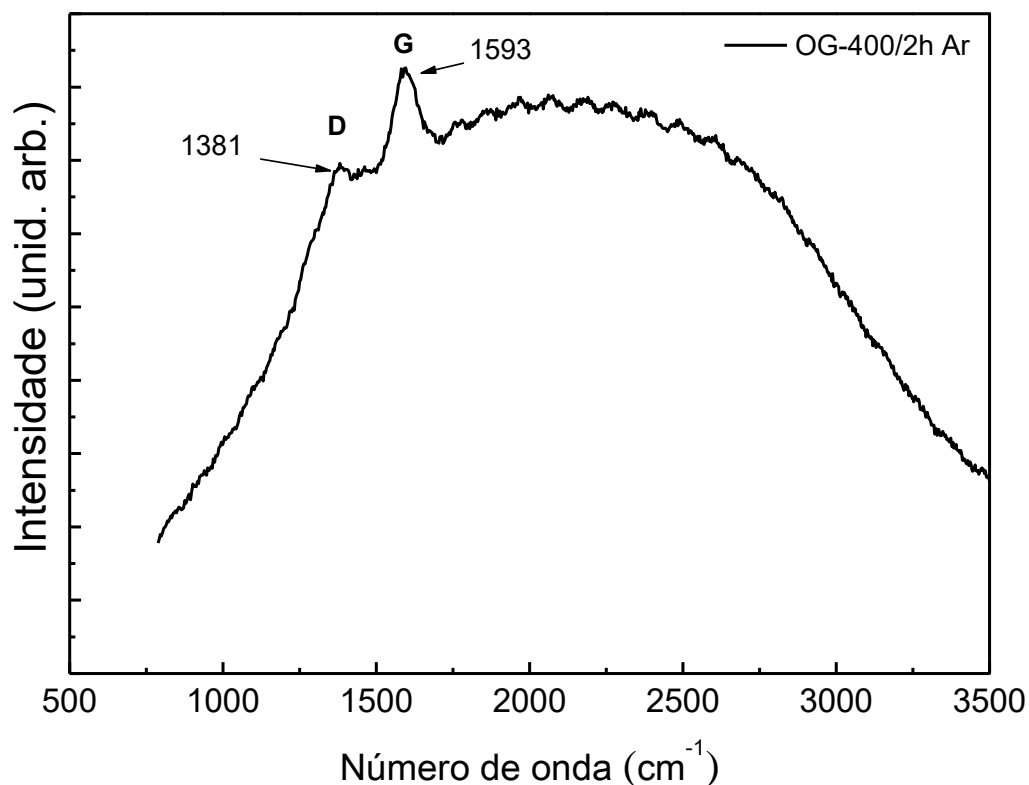


Figura 5.1.3 - Espectro Raman da amostra OG-400/2h Ar excitada em 633 nm.

5.1.4 Análise comparativa

A partir dos dados da Figura 5.1.4 fica claro a importância da escolha da amostra OG-300/2h Ar °C para o processo de pirólise em atmosfera inerte de nitrogênio. A amostra OG-300/2h Ar formou óxidos de grafeno e apresentou um pico de intensidade na banda G, o que indica uma organização de ligações sp^2 em sua estrutura. A banda 2D tem um suave pico de intensidade.

Ademais podemos analisar que mesmo sofrendo combustão a amostra em OG-400/2h Ar formou óxidos de grafeno com uma estrutura semelhante a amostra OG-300/2h Ar, porém o alargamento da banda entre 700 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} é devido a fluorescência do material demonstrando que o mesmo não teve um processo completo de pirólise.

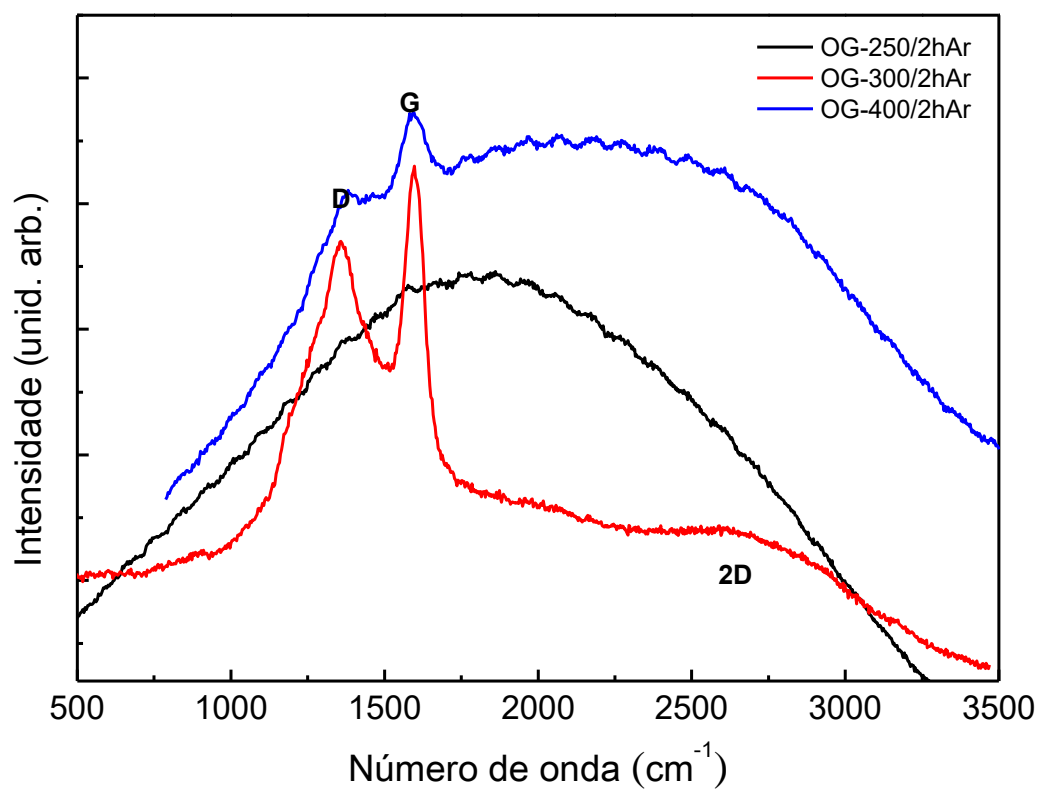


Figura 5.1.4 - Espectro Raman das amostras preparadas a partir da pirólise do ácido cítrico em ar, excitadas em 633 nm.

5.2 Espectroscopia Raman da pirólise em atmosfera inerte de nitrogênio.

Partiremos para o processo de caracterização de amostras que passaram por um segundo processo de pirólise em atmosfera controlada, nesta seção é possível analisar as alterações principais nas bandas para a amostra inicial OG-300/2h Ar.

5.2.1 Amostra obtida a 450 °C/4 h em N₂

Estudando a curva apresentada pelo espectro Raman da Figura 5.2.1 podemos destacar que houve um aumento significativo de uma banda subjacente que não está relacionada com as estruturas de carbono presentes no material, entretanto o fator de maior interesse está da igualdade entre a intensidade da banda D e G que indica um aumento nos defeitos estruturais do material. Entretanto a banda subjacente prejudica a leitura correta da intensidade e não podemos fazer conclusões precisas sobre a desordem do sistema.

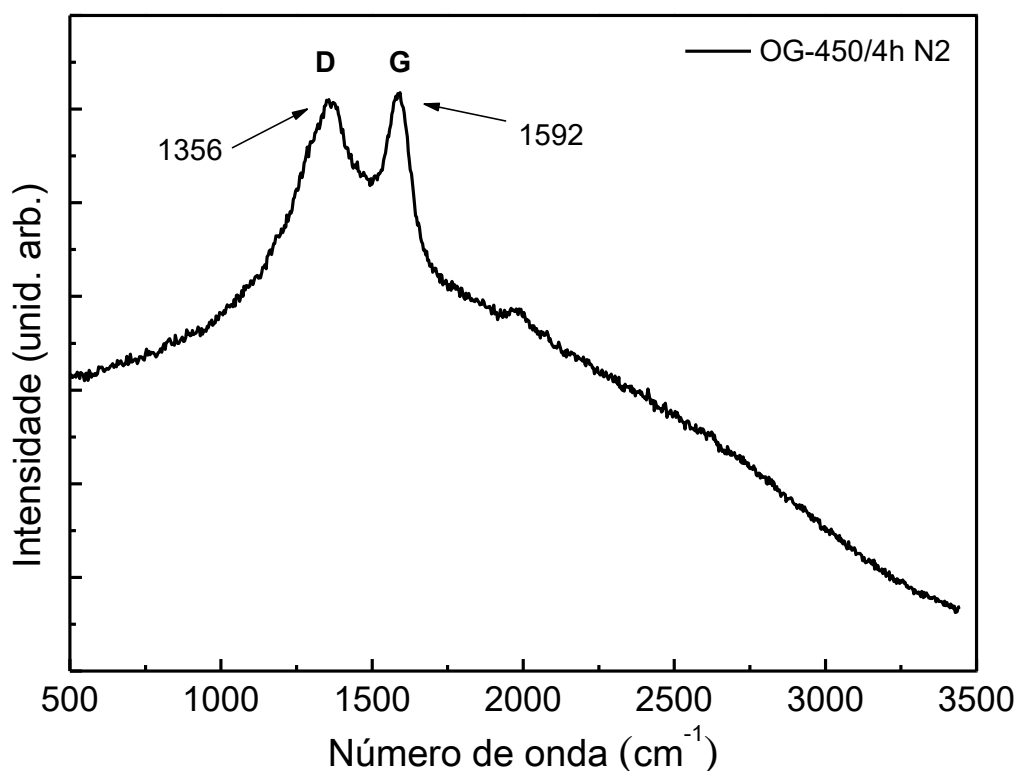


Figura 5.2.1 - Espectro Raman da amostra OG-450/4h N2 excitada em 633 nm.

5.2.2 Amostra obtida a 550 °C/4 h em N₂

O espectro Raman produzido por esta amostra (Figura 5.2.2) indica resultados conclusivos, como o aumento da intensidade da banda G para com a banda D, que permite concluir que o material se organizou em uma estrutura planar com configuração sp² apesar de conter defeitos em sua estrutura semelhante a amostra inicial utilizada OG-300/2h Ar, e com aparecimento de um leve acréscimo na intensidade a banda 2D foi localizada com um deslocamento para baixo de 2700 cm⁻¹, o alargamento presente na banda 2D indica a formação de um agregação dentro da amostra, na forma de múltiplas camadas dos planos de óxido de grafeno.

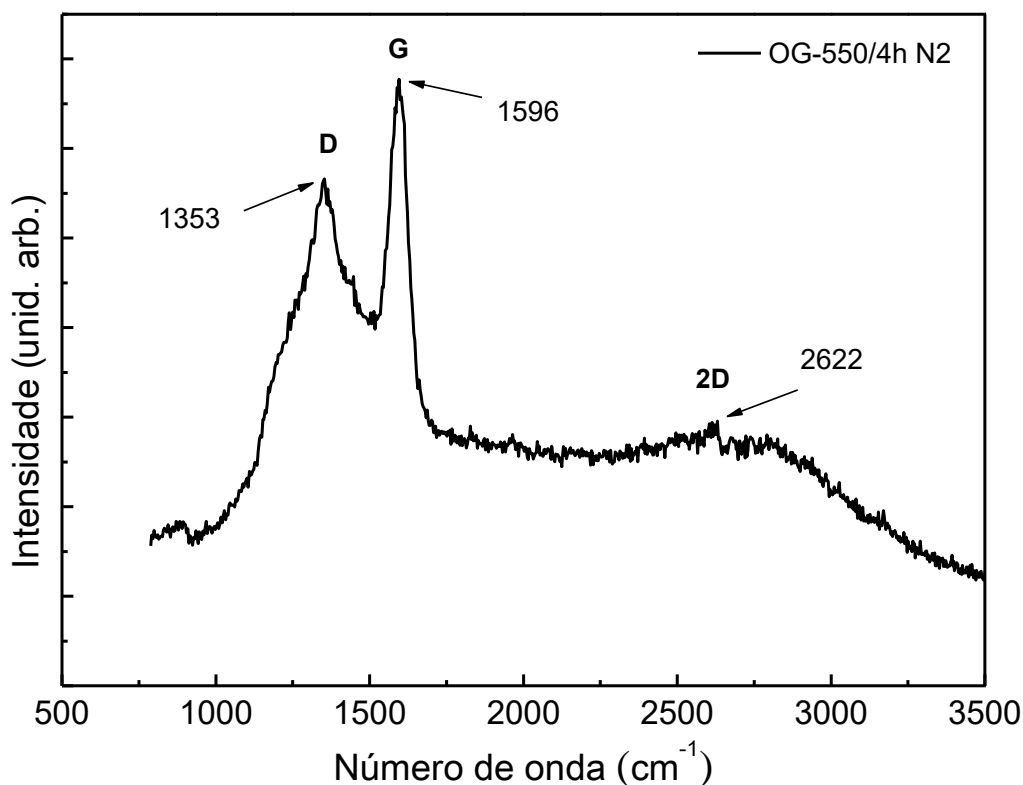


Figura 5.2.2 - Espectro Raman da amostra OG-550/4h N2 excitada em 633 nm.

5.2.3 Amostras obtidas a 750 °C em N₂

Começando pelas amostras OG-750/3h N₂ podemos concluir pela relação entre as bandas D e G apresentadas na Figura 5.2.3 que a síntese forneceu defeitos estruturais, todavia podemos observar um aumento na intensidade do pico na banda 2D em conjunto com o alargamento da banda, que será característico para amostras com 750 °C de pico de temperatura. Na banda 2D há um alargamento que indica uma agregação de múltiplas camadas nos planos de óxido de grafeno e podemos apontar o surgimento de um pico D+G ligada com a desordem das ligações na estrutura planar.

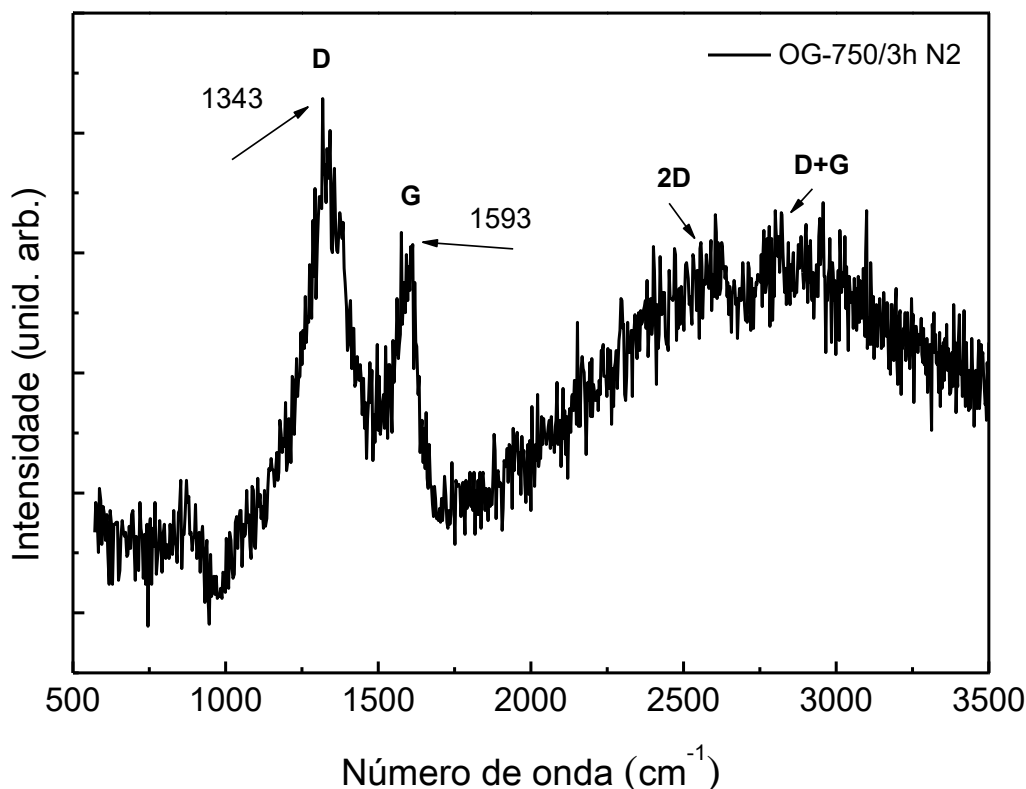


Figura 5.2.3 - Espectro Raman da amostra OG-750/3h N₂ excitada em 633 nm.

A Figura 5.2.4 apresenta a amostra OG-750/4h N₂ onde a relação de intensidade entre banda D e G mais uma vez chega próximo de 1, contudo a banda D ainda tem uma leve vantagem de intensidade, indicando uma diminuição nos defeitos presentes na estrutura do óxido de grafeno. A diminuição no alargamento da banda 2D traz indícios de

um início de estabilização para a agregação de múltiplas camadas nos planos do óxido de grafeno presente no material.

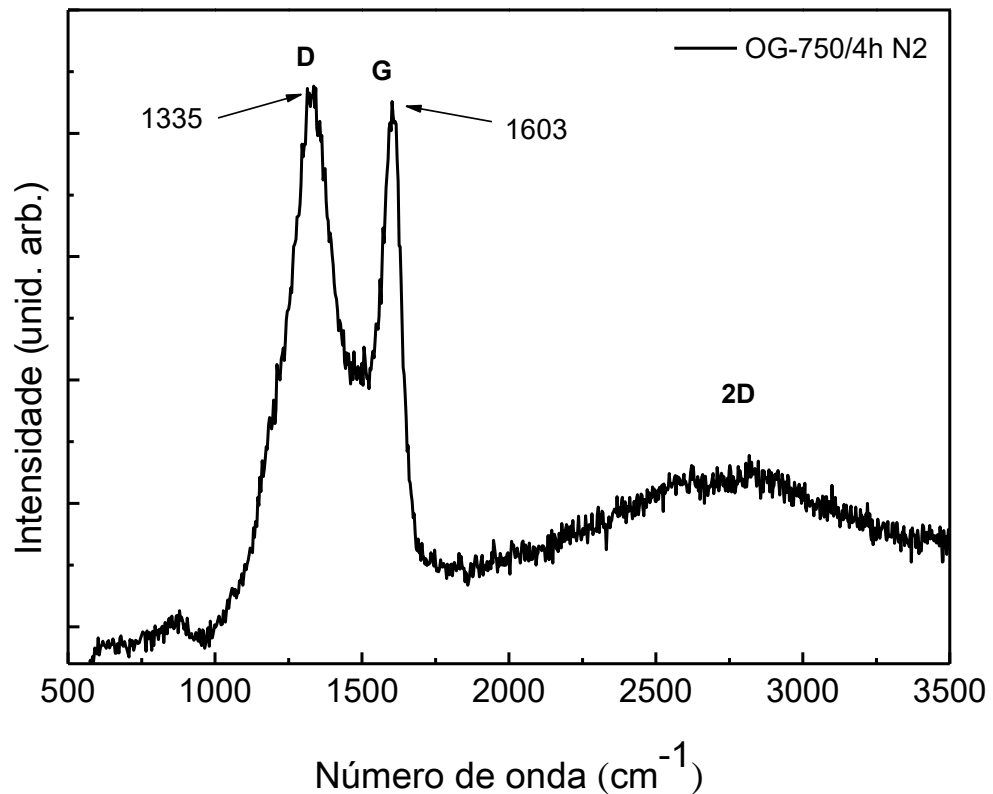


Figura 5.2.4 - Espectro Raman da amostra OG-750/4h N2 excitada em 633 nm.

Na Figura 5.2.5 a amostra de OG-750/6h N2 é possível observar com comportamento curioso do óxido de grafeno, primeiro a relação intensidade D e G se inverte pela primeira vez em síntese com 750 °C de pico de temperatura, estabelecendo uma diminuição nos defeitos e estabilizando uma estrutura planar para a molécula, contudo a um alargamento expressivo da banda 2D indicando outra vez o uma desordem quanto ao número de camadas presentes na estrutura dos óxidos de grafeno.

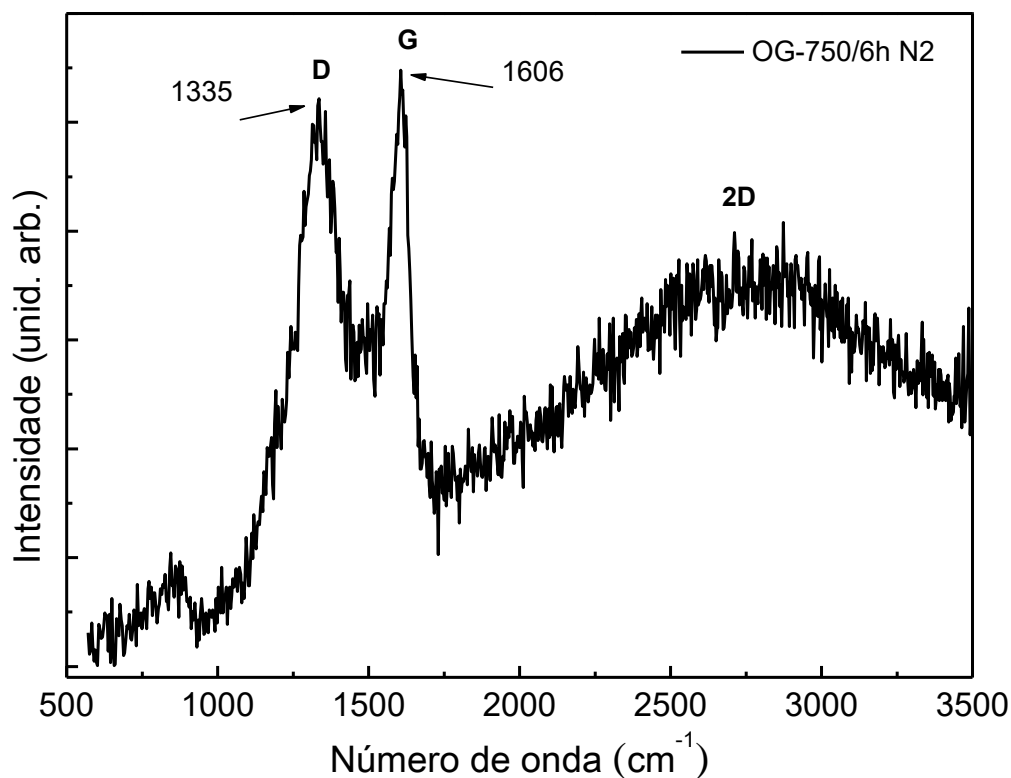


Figura 5.2.5 - Espectro Raman da amostra OG-750/6h N2 excitada em 633 nm.

Por último a amostra OG-750/8h N2 (Figura 5.2.6) apresenta um espectro quase que semelhante à amostra OG-750/4h N2 possuindo características como, intensidade maior na banda D, localizada em 1335 cm⁻¹ e pico da banda 2D levemente mais acentuado em 2700 cm⁻¹ do que a banda 2D do material OG-750/8h N2 apresentando alguma organização no número de camadas do material semelhante ao grafeno, entretanto ainda há um alargamento apontando uma agregação desordenada de camadas nas estruturas planares.

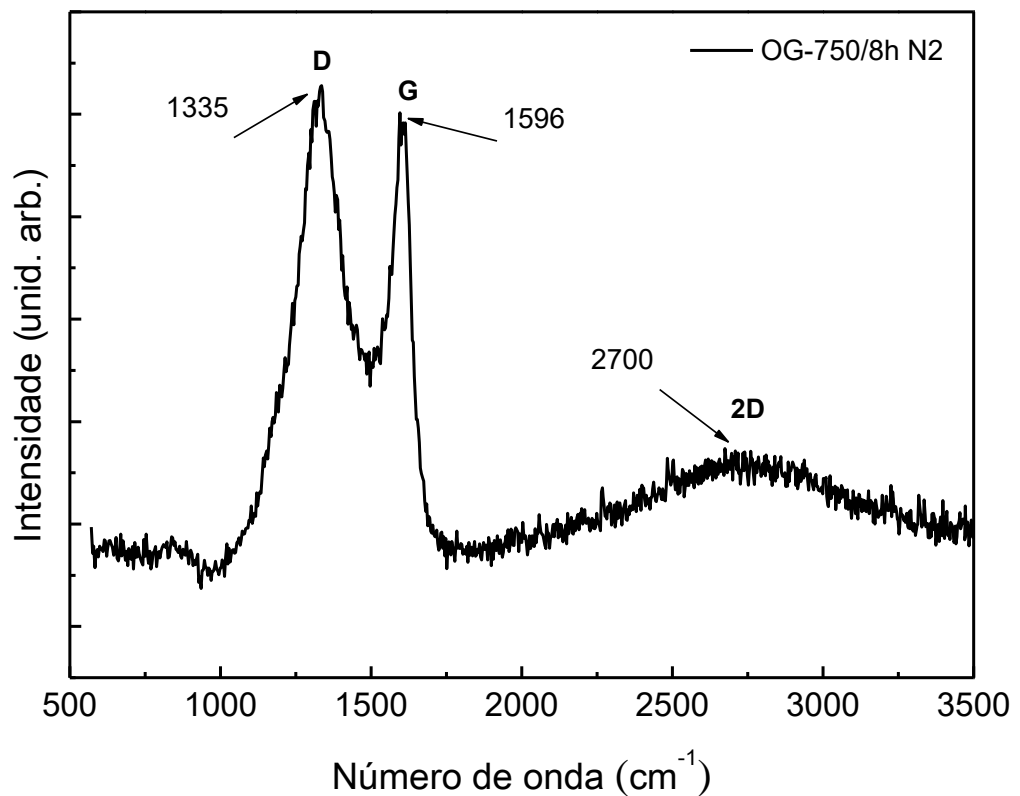


Figura 5.2.6 - Espectro Raman da amostra OG-750/8h N2 excitada em 633 nm.

Na Figura 5.2.7 foi realizada uma normalização a fim que pudesse ser examinada com melhor clareza a diferença das bandas de todos os tempos apresentados para a temperatura 750 °C. A partir de 4 horas de patamar para a pirólise em atmosfera inerte de nitrogênio podemos observar leves alterações na relação de intensidade e deslocamento dos picos. Em 3 horas de patamar podemos observar que a pirólise não contribuiu tanto para organização das ligações presentes na estrutura planar dos óxidos de grafeno, quanto para organização dos números de camadas.

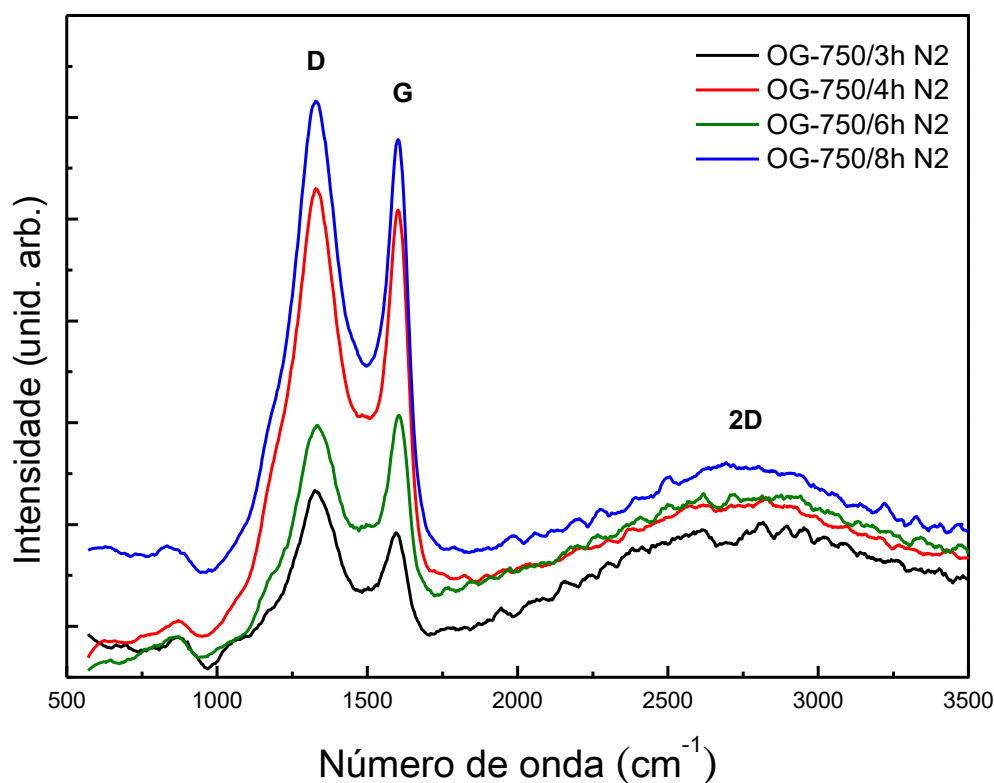


Figura 5.2.7 - Comparação do espectro Raman das amostras em 750 °C excitadas em 633 nm.

5.2.4 Amostra obtida a 950 °C/4 h em N₂

Introduzindo uma temperatura mais alta de tratamento térmico podemos analisar as seguintes características adquiridas pelo óxido de grafeno, a intensidade da banda D em comparação com a da banda G é desproporcional o que indica presença intensa de defeitos estruturais provenientes de grupos funcionais oxigenados nas bordas das estruturas com aspectos planares sp².

A banda 2D possui pico de intensidade ao redor de 2700 cm⁻¹, porém o alargamento presente aponta uma distribuição na forma de múltiplas camadas agregadas nos planos de óxido de grafeno. Também pôde ser acentuado uma banda D+G que surgiu com o acréscimo de intensidade da banda D, ou seja, da desordem nas ligações estruturais do óxido de grafeno.

O acréscimo de temperatura contribuiu para melhor definição das bandas estudadas, porém o custo dessa definição foi o aumento na desordem estrutural dos óxidos de grafeno formados no material, evidenciado pela intensidade da banda D.

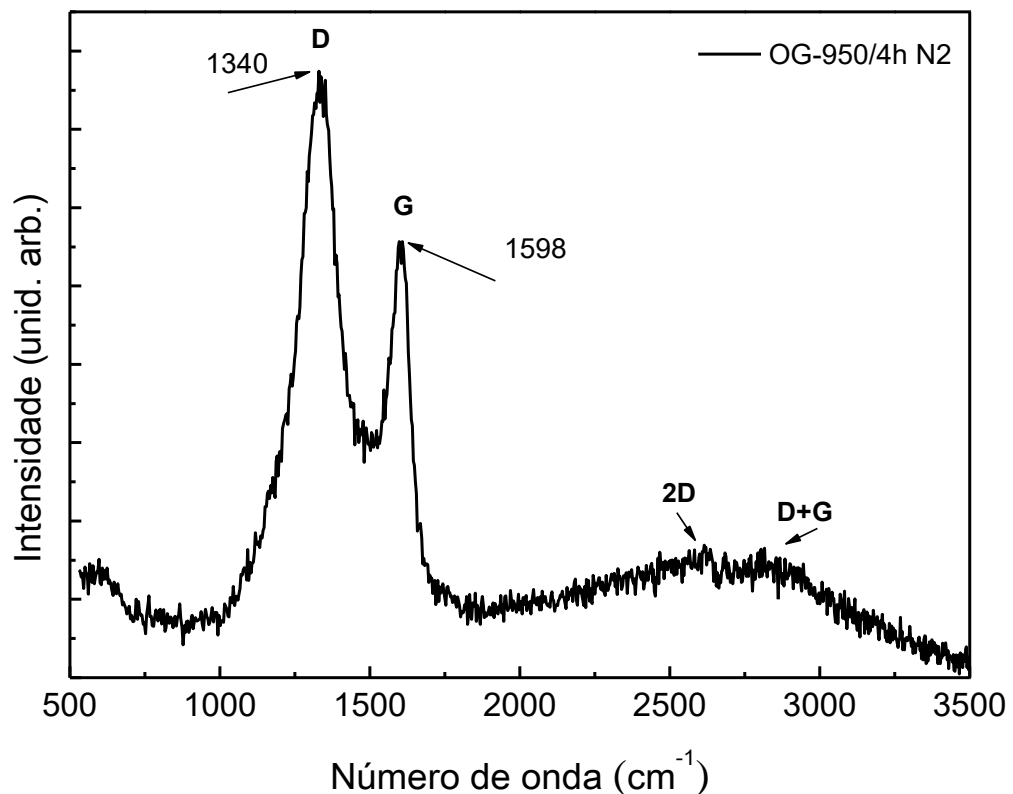


Figura 5.2.8 - Espectro Raman da amostra OG-950/4h N2 excitada em 633 nm.

5.2.5 Comparação de amostras preparadas em atmosfera aberta e atmosfera inerte de N₂

Munindo-se da Figura 5.2.9 para esclarecer atributos adquiridos pelas amostras durante os procedimentos de síntese é possível destacar os seguintes resultados, o processo de pirólise em atmosfera controlada de gás inerte de N₂ foi efetivo em aumentar a concentração de óxido de grafeno, podemos fazer tal afirmação observando o estreitamento das bandas D e G nas amostras submetidas a pirólise em atmosfera de N₂. Outro resultado qualitativo obtido é como a relação de intensidade das bandas D e G se alterou para diferentes procedimentos, obtendo seu melhor desempenho com a amostra OG-550/4h N₂.

Os picos de intensidade das bandas D e G gerados pelos espectros de Raman de todas as amostras mostram um alinhamento em um número de onda em torno de 1350 cm⁻¹ e 1600 cm⁻¹, tal resultado do indício da presença de óxido de grafeno em todas as amostras sintetizadas.

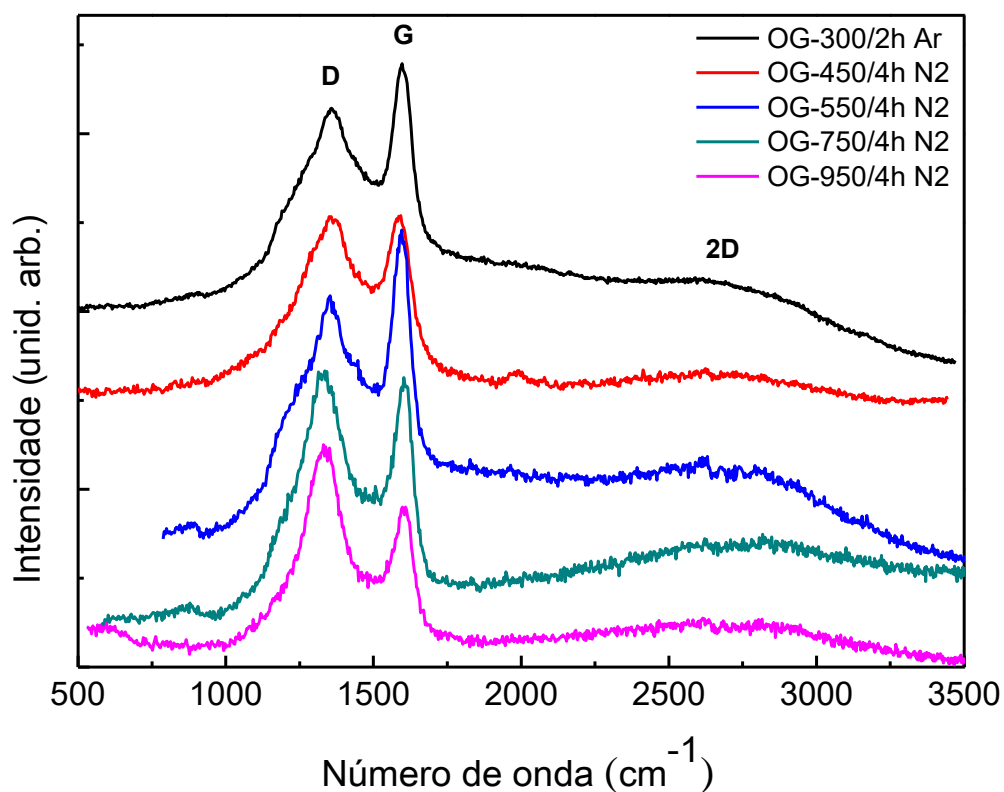


Figura 5.2.9 - Comparação dos Espectros Raman das amostras em atmosfera aberta e controlada, todas excitadas em 633 nm.

No que se refere a banda D podemos examinar um processo de definição na posição do seu pico, essa observação implica que a pirólise em atmosfera inerte de gás de N_2 também diminuiu a imprecisão para a localização da banda D, com isso é possível estabelecer que houve um aumento de ligações sp^3 estrutura do óxido de grafeno.

6. Conclusão

A introdução do controle de atmosfera durante o processo de síntese de óxido de grafeno, utilizando como base o ácido cítrico, apresentou-se como um fator importante para o aumento da síntese de óxidos de grafeno. Nas amostras submetidas a uma atmosfera inerte de nitrogênio, os resultados obtidos demonstraram que para diferentes temperaturas e/ou tempos de tratamento térmico temos alterações significativas na composição estrutural do óxido de grafeno.

Nas amostras sintetizadas em atmosfera aberta, as amostras OG-250/2h Ar e OG-400/2h Ar apresentaram interferências que inviabilizaram a análise completa do espectro Raman, a primeira devido a falta de síntese do ácido cítrico e a segunda devido ao possível início do processo de combustão do ácido cítrico que possivelmente resultou na degradação dos óxidos de grafeno formados. A amostra OG-300/2h Ar foi a que melhor apresentou as bandas D, G e 2D e por isso foi escolhida para a síntese em atmosfera inerte de nitrogênio. A amostra OG-450/4h N₂ houve um crescimento da intensidade da banda D e o alargamento geral do espectro, portanto a amostra não apresentou um processo de síntese satisfatório tendo suas qualidades degradadas para com a amostra OG-300/2h Ar.

O melhor desempenho foi de OG-550/4h N₂ que demonstrou uma relação de intensidade entre as bandas D e G (I_D/I_G) menor que um, demonstrando assim uma diminuição nos defeitos estruturais. A posição da banda G da amostra OG-550/4h N₂ em 1596 cm^{-1} é semelhante à do grafeno, tal fato demonstra a aparição de extensos planos de configuração eletrônica sp^2 e acompanhado do deslocamento do pico da banda 2D para 2622 cm^{-1} com um alargamento da banda indicando agregação na forma de múltiplas camadas dos planos de óxido de grafeno.

Em relação ao tempo de patamar para as amostras, conferimos que a mesma não produz efeitos grandes alterações nas bandas do material, mas ainda sim produz efeitos. Acima de 4 horas de patamar foi observado na amostra OG-750/6h N₂ que a banda G obteve intensidade maior que a banda D, já na amostra OG-750/8h N₂ observamos novamente uma banda D com intensidade maior acompanhada de um estreitamento da banda 2D em 2700 cm^{-1} , estabelecendo o início de uma padronização para a quantidade de camadas nos óxidos de grafeno, mas com um alargamento ainda presente na banda.

Com a amostra OG-950/4h N₂ foi possível analisar o processo de síntese de

óxidos de óxido de grafeno em altas temperaturas, o grande aumento na intensidade da banda D junto com estreitamento de todas as bandas do espectro, estabelece que apesar de aumentar a concentração de óxidos de grafeno presentes no material a 950 °C síntese contribui para a desordem da estrutura dos óxidos de grafeno quebrando as ligações sp^2 no material. Na banda 2D foi possível observar que apesar de alargada a banda tem pequenos picos em sua distribuição ao redor de 2700 cm^{-1} , estabelecendo um pequeno pico de intensidade que da melhor definição a banda, em conjunto a banda D+G também pôde ser apontada graças ao aumento na intensidade da banda D, fazendo com que a banda 2D tenha um pico mais acentuado apesar de pequeno.

7. Referências

- [1] Juliato, F. B.. ***Síntese e caracterização de compósito areia/ácido cítrico aplicado na filtração de água***. Trabalho de Conclusão de Curso, Departamento de Física, IGCE, Universidade Estadual Paulista (Unesp), Rio Claro-SP, 2019. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/235243>>.
- [2] Y. Dong, J. Shao, C. Chen, H. Li, R. Wang, Y. Chi, X. Lin, G. Chen, ***Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid***, Carbon, 50 (12) (2012) 4738-4743.
- [3] Mandal, P., Saha, M. ***Low-temperature synthesis of graphene derivatives: mechanism and characterization***. Chem. Pap. 73, 1997–2006 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11696-019-00756-3>.
- [4] Stephen Wakeland, Ricardo Martinez, John K. Grey, Claudia C. Luhrs, ***Production of graphene from graphite oxide using urea as expansion–reduction agent***, Carbon, Volume 48, Issue 12, (2010) Pages 3463-3470, ISSN 0008-6223. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.05.043>.
- [5] S. Sagadevan, K. Pal, Z. Z. Chowdhury, M. Foley, ***Controllable synthesis of Graphene/ZnO-nanocomposite for novel switching***, Journal of Alloys and Compounds **728** (2017) 645 -654.
- [6] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, ***Raman spectroscopy in graphene***, Physics Reports, Volume 473, Issues 5–6, (2009) Pages 51-87, ISSN 0370-1573, <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>.
- [7] Edinburgh instruments. ***Raman Microscopy of Graphene***. Disponível em: “<https://www.edinst.com/us/application-note-raman-microscopy-of-graphene/>”.
- [8] Bîru, E. I., & Iovu, H. (2018). ***Graphene Nanocomposites Studied by Raman Spectroscopy***. Raman Spectroscopy. doi:10.5772/intechopen.73487
- [9] Geim, A., Novoselov, K. ***The rise of graphene***. Nature Mater 6, (2007) 183–191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- [10] A. K. Geim, ***Graphene: Status and prospects***. Science 324, (2009) 1530–1534. [10.1126/science.1158877](https://doi.org/10.1126/science.1158877)
- [11] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V.

Grigorieva, A. A. Firsov, **Electric field effect in atomically thin carbon films.** Science 306, (2004) 666–669.

- [12] Heyong He, Thomas Riedl, Anton Lerf, and Jacek Klinowski, **Solid-State NMR Studies of the Structure of Graphite Oxide**, The Journal of Physical Chemistry, 100 (51), (1996) 19954-19958. DOI: 10.1021/jp961563t
- [13] Zhang, Yan, Wu, Congyu, Guo, Shouwu and Zhang, Jingyan. **"Interactions of graphene and graphene oxide with proteins and peptides"** Nanotechnology Reviews, vol. 2, no. 1, (2013) pp. 27-45. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2012-0078>
- [14] Songfeng Pei, Hui-Ming Cheng, The reduction of graphene oxide, Carbon, 50,9, (2012) 3210-3228, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>.
- [15] Edinburg instruments. **Raman scattering in fluorescence emission spectra - common errors in fluorescence spectroscopy.** Disponível em: "<https://www.edinst.com/blog/raman-scattering-blog/>". Acessado em 13 set. 2022.
- [16] Ewen Smith, Geoffrey Dent **Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach**, 1–21 (2004) John Wiley & Sons, Ltd doi:10.1002/0470011831.ch1
- [17] Spectroscopy & Imaging GmbH. Disponível em "<https://www.s-and-i.de/>". Acessado em: 07 nov. 2022.