



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA**  
**CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**ARTHUR SILVA BARBOSA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO**  
**DOPADOS COM NITROGÊNIO**

**FORTALEZA**

**2019**

ARTHUR SILVA BARBOSA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO  
DOPADOS COM NITROGÊNIO

Monografia apresentada ao Curso de Química Bacharelado dos Departamentos de Química Analítica e Físico-Química e de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antoninho Valentini

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- B195     Barbosa, Arthur Silva.  
          Síntese e caracterização de pontos quânticos de carbono dopados com nitrogênio / Arthur Silva Barbosa. –  
          2019.  
          50 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,  
          Curso de Química, Fortaleza, 2019.  
          Orientação: Prof. Dr. Valentini, Antoninho.
1. Óxido de grafeno. 2. Pontos quânticos. 3. Nanotecnologia. 4. Carbono. I. Título.

CDD 540

---

ARTHUR SILVA BARBOSA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO  
DOPADOS COM NITROGÊNIO

Monografia apresentada ao curso de Bacharelado em Química dos Departamentos de Química Analítica e Físico-Química e de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Aprovado em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Antoninho Valentini (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Msc. Francisco de Assis Rocha da Silva  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia (IFCE)

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Regina Cláudia Rodrigues dos Santos  
Universidade Estadual do Ceará (UECE)

À Deus.

Aos meus guias, Rei Tranca-Rua, Fada  
Beiraba, Princesa Tapuia, Rei Salomão e  
Rei Sete Flechas.

Aos meus pais.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus e a toda a encantaria pelo suporte nesse final de caminhada, me dando forças para encerrar esse ciclo da minha vida.

Também agradeço aos meus pais, Rosemir Gomes Barbosa e Maria das Graças Silva, por todo auxílio, emocional e financeiro, durante esses anos que se seguiram um pouco mais que o planejado.

Cito também os companheiros de graduação, colegas queridos. Aos que concluíram o curso. Aos que desistiram do curso. E a todos que estão se esforçando para concluir essa tão sofrida graduação.

E, por fim, agradeço aos meus professores. Em especial ao professor Antoninho Valentini e a seu grupo de pesquisa, Laboratório de Adsorção e Catálise.

Muito obrigado!

## RESUMO

Nano materiais de carbono, tais como os pontos quânticos de carbono e o óxido de grafeno, têm chamado a atenção da comunidade científica nos últimos anos. Suas propriedades físico-químicas, como solubilidade em água, baixa toxicidade, fotoluminescência sugere diversas aplicações na área tecnológica, tais como a preparação de dispositivos eletrônicos em nano escala e de biossensores. Diversos métodos de síntese de materiais a base de carbono têm sido explorados, porém alguns possuem alto custo. Neste trabalho, nano materiais a base de carbono foram preparados por simples carbonização do ácido cítrico através de tratamento térmico a 200 °C. A dopagem com nitrogênio foi feita empregando melamina juntamente com o ácido cítrico. A caracterização das amostras foi realizada por espectroscopia (UV-VIS, FT-IR, Emissão e Excitação), análise térmica (Termogravimetria e Análise Termodiferencial) e titulação potenciométrica. Os resultados mostram que a inserção de nitrogênio através da dopagem, promoveu aumento de intensidade na fotoluminescência das amostras. Por meio das técnicas de FT-IR e da titulação ácido-base, foi evidenciado a inserção de nitrogênio na estrutura carbonácea, com formação de grupos amida secundária. O número de sítios ácidos de cada amostra é de difícil determinação via titulação ácido-base devido a presença de grupos funcionais sujeitos a reação de hidrólise; o que afeta diretamente na determinação dos grupos ácidos. Embora a dopagem com nitrogênio possibilita a determinação do ponto de equivalência com maior exatidão.

**Palavras-chave:** Óxido de grafeno; Pontos quânticos; Nanotecnologia; Carbono

## ABSTRACT

Carbon nanomaterials, such as carbon quantum dots and graphene oxide, have received the attention of the scientific community in recent years. Its physical and chemical properties, such as water solubility, low toxicity, photoluminescence, suggest several applications in the technological area, such as the preparation of electronic devices at nanoscale and biosensors. Several methods of synthesis of carbon-based materials have been explored, but some have a high cost. In this work, carbon based nano materials were prepared by simple carbonization of citric acid by heat treatment at 200 °C. Nitrogen doping was done using melamine along with citric acid. The characterization of the samples was performed by spectroscopy (UV-VIS, FT-IR, Emission and Excitation), thermal analysis (Thermogravimetry and Thermofacial Analysis) and potentiometric titration. The results show that the insertion of nitrogen through doping promoted an increase in the intensity of photoluminescence of the samples. By means of the FT-IR and acid-base titration techniques, the insertion of nitrogen into the carbonaceous structure was evidenced, with the formation of secondary amide groups. The number of acid sites in each sample is difficult to determine via acid-base titration due to the presence of functional groups subject to the hydrolysis reaction; which directly affects the determination of acid groups. Although doping with nitrogen makes it possible to determine the equivalence point with greater accuracy.

**Keywords:** Graphene oxide; Quantum dots; Nanotechnology; Carbon

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Esquematização da síntese de pontos quânticos de carbono e de óxido de grafeno. ....	18
Figura 02: Espectro eletromagnético e fenômenos que ocorrem quando a luz é absorvida em cada região. ....	19
Figura 03: Esquematização do método de análise em um espectrofotômetro típico.....	21
Figura 04: Esquematização do método de análise para se obter espectros de emissão e de excitação.....	21
Figura 05: Esquematização do espectrofotômetro de transformada de Fourier. ....	23
Figura 06: Fluxograma da síntese das amostras. ....	28
Figura 07: Fluxograma da caracterização das amostras.....	29
Figura 08: Espectros vibracionais das amostras não dopadas, sintetizadas a 200 °C em vários períodos. ....	32
Figura 09: Espectros vibracionais das amostras dopadas com melamina, sintetizadas a 200°C em vários períodos. ....	33
Figura 10: Comparação dos espectros das amostras sintetizadas em 30 minutos. ....	35
Figura 11: Comparação dos espectros das amostras sintetizadas em duas horas ....	35
Figura 12: Comparação dos espectros das amostras sintetizadas em quatro horas. ....	36
Figura 13: Curvas de análise térmica (TGA) e termodiferencial (DTA) para as amostras após diferentes tempos de tratamento térmico a 200 °C. Amostras não dopadas (a, c e e), amostras dopadas com nitrogênio (b, d e f). ....	37
Figura 14: Curvas de titulação e suas respectivas primeiras derivadas (gráfico interno) para as amostras, tituladas com HCl 0,0102 mol L <sup>-1</sup> , após diferentes tempos de tratamento térmico a 200 °C. Amostras não dopadas (a, c e e), amostras dopadas com nitrogênio (b, d e f). ....	40
Figura 15: Espectros eletrônicos obtidos para as amostras não dopadas, em meio alcalino.....	44

<b>Figura 16: Espectros eletrônicos obtidos para as amostras dopadas, em meio alcalino.....</b>	<b>44</b>
<b>Figura 17: Espectros de emissão (<math>\lambda_{ex} = 365</math> nm) e de excitação (<math>\lambda_{em} = 480</math> nm) para as amostras de tratamento térmico (a) trinta minutos e (b) quatro horas.</b>	<b>45</b>
<b>Figura 18: Espectros de emissão para a amostra de N-óxido de grafeno concentrado e diluído.....</b>	<b>46</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Dados experimentais das amostras obtidas. ....	31
Tabela 02: Atribuição do modo vibracional associado ao respectivo número de onda.....	32
Tabela 03: Dados das amostras encontrados na titulação com ácido clorídrico 0,0102 mol L <sup>-1</sup> .....	42

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>16</b>
<b>2.1. Objetivo Geral</b> .....	<b>16</b>
<b>2.2. Objetivos Específicos</b> .....	<b>16</b>
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>17</b>
<b>3.1. Pontos quânticos de carbono e óxidos de Grafeno</b> .....	<b>17</b>
<b>3.2. Métodos de preparação de nano materiais a base de carbono</b> .....	<b>17</b>
<b>3.3. Caracterização</b> .....	<b>18</b>
<b>3.3.1. Espectroscopia</b> .....	<b>19</b>
<b>3.3.1.1. Espectroscopia UV-VIS</b> .....	<b>20</b>
<b>3.3.1.2. Espectroscopia de Emissão e de Excitação</b> .....	<b>21</b>
<b>3.3.1.3. Espectroscopia FT-IR</b> .....	<b>22</b>
<b>3.4. Potenciometria</b> .....	<b>24</b>
<b>3.4.1. Eletrodo de Vidro</b> .....	<b>24</b>
<b>3.4.2. Titulação Potenciométrica</b> .....	<b>25</b>
<b>3.5. Termogravimetria e análise termodiferencial</b> .....	<b>26</b>
<b>3.5.1. Termogravimetria</b> .....	<b>26</b>
<b>3.5.2. Análise termodiferencial</b> .....	<b>27</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>28</b>
<b>4.1. Síntese das amostras</b> .....	<b>28</b>
<b>4.2. Caracterização</b> .....	<b>28</b>
<b>4.2.1. Espectroscopia UV-VIS</b> .....	<b>29</b>
<b>4.3.2. Espectroscopia de Emissão e de Excitação</b> .....	<b>29</b>
<b>4.2.2. Espectroscopia FT-IR</b> .....	<b>30</b>
<b>4.3. Termogravimetria e análise termodiferencial</b> .....	<b>30</b>
<b>4.4. Titulação potenciométrica</b> .....	<b>30</b>

<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>31</b>
<b>5.1. Síntese das amostras</b> .....	<b>31</b>
<b>5.2. Caracterização</b> .....	<b>31</b>
<b>5.2.1. Espectroscopia FT-IR</b> .....	<b>31</b>
<b>5.2.2. Termogravimetria e análise termodiferencial</b> .....	<b>36</b>
<b>5.2.3. Titulação potenciométrica</b> .....	<b>40</b>
<b>5.2.4. Espectroscopia UV-VIS</b> .....	<b>44</b>
<b>5.2.5. Espectroscopia de Emissão e de Excitação</b> .....	<b>45</b>
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	<b>48</b>
<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>49</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento científico e tecnológico avançou muito nos últimos anos. Esse avanço está interligado diretamente com o desenvolvimento de novos materiais, compostos com partículas em escala nanométrica, que são capazes de realizar funções específicas (Araujo, 2016). A evolução da nanotecnologia e dos processos nano tecnológicos permitiram a manipulação atômica em certas estruturas e, então, a fabricação de materiais nano estruturados (Mamalis, 2007).

No século XXI, uma nova classe de nano materiais a base de carbono cujos tamanhos são inferiores a 10 nm despertou o interesse na comunidade científica, de modo geral. São eles os óxidos de grafeno e os pontos quânticos de carbono (Wang et al, 2014). Algumas propriedades desses materiais são sua baixa toxicidade, viabilidade econômica, biocompatibilidade, fotoluminescência, propriedades óticas e eletrônicas excepcionais e boa solubilidade em meio aquoso alcalino (Lim et al, 2018). Assim, se tornam materiais de interesse para aplicabilidade na biomedicina, biossensores e bio-imagem, dispositivos ótico eletrônicos, fotocatalise e sensores (Li et al, 2013). Esses materiais possuem um elevado confinamento quântico e efeitos de borda, o que os conferem propriedades químicas e físicas diversas, despertando ainda mais o interesse em suas pesquisas (Guzman et al, 2017).

A síntese de nano materiais a base de carbono inicialmente ocorreu, principalmente, através da exfoliação química do grafite. Porém, esse e outros métodos de síntese menos comuns, como rotas eletroquímicas, apresentavam certas desvantagens, como, por exemplo, o baixo rendimento, dificuldade de controlar a distribuição do tamanho dos produtos e a exigência de equipamentos especiais. Desse modo, devido ao crescente interesse científico-tecnológico nesses materiais, uma nova estratégia de síntese, mais simples e mais acessível, foi abordada por Yongqiang Dong e seus colaboradores (Dong et al, 2012). Esse grupo de cientistas preparou pontos quânticos de carbono e óxido de grafeno através de um precursor orgânico comum, o ácido cítrico.

Com a facilidade de síntese, o desenvolvimento de novos tipos de pontos quânticos de carbono e de óxido de grafeno dopando-os com heteroátomo, como nitrogênio e enxofre, cresceu. Ao introduzir esses átomos nas estruturas dos nano materiais, certas propriedades físicas e químicas podem ser alteradas e, como consequência, aumentar as suas aplicabilidades tecnológicas. Dentre as

propriedades que podem ser alteradas está a quantidade de grupos ácidos presentes no nano material.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Síntese e caracterização de pontos quânticos de carbono e óxido de grafeno, puros e dopados com nitrogênio, pelo método de baixo para cima (bottom-up), utilizando o ácido cítrico e melamina como precursores orgânicos.

### **2.2. Objetivos Específicos**

Preparar amostras de óxido de grafeno e de pontos quânticos de carbono a partir do tratamento térmico do ácido cítrico.

Preparar amostras de óxido de grafeno e de pontos quânticos de carbono dopados com nitrogênio a partir do tratamento térmico em mistura de ácido cítrico e melamina.

Caracterizar as amostras obtidas através técnicas espectroscópicas (UV-VIS, espectroscopia FT-IR e espectroscopia de fotoluminescência).

Realizar análises térmicas nas amostras obtidas.

Determinar o número de sítios ácidos de cada amostra, utilizando titulação potenciométrica.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1. Pontos quânticos de carbono e óxidos de Grafeno

Os pontos quânticos de carbono são estruturas de grafeno menores que 100 nm de diâmetro, que possuem baixa toxicidade e elevada luminescência (Dong et al, 2012). Estudos envolvendo esse material se intensificaram durante os primeiros anos do século XXI, devido suas propriedades com aplicabilidades tecnológicas em diferentes ramos do conhecimento, tais como nas áreas da eletrônica e da biomedicina (Guzman et al, 2017). Pontos quânticos de carbono são solúveis em água, porém, em meio alcalino, essa solubilidade cresce consideravelmente.

O óxido de grafeno é uma folha atômica fina de grafite que é, covalentemente, funcionalizado com grupos contendo oxigênio, seja no plano basal ou em suas bordas. Assim como os pontos quânticos de carbono, o óxido de Grafeno possui baixa toxicidade e propriedades luminescentes, além de aplicações práticas, como em dispositivos fotovoltaicos (Dong et al, 2012). Óxidos de Grafeno são solúveis em água, porém menos que os pontos quânticos de carbono, mas, ao alcalinizar o meio, a solubilidade aumenta.

#### 3.2. Métodos de preparação de nano materiais a base de carbono

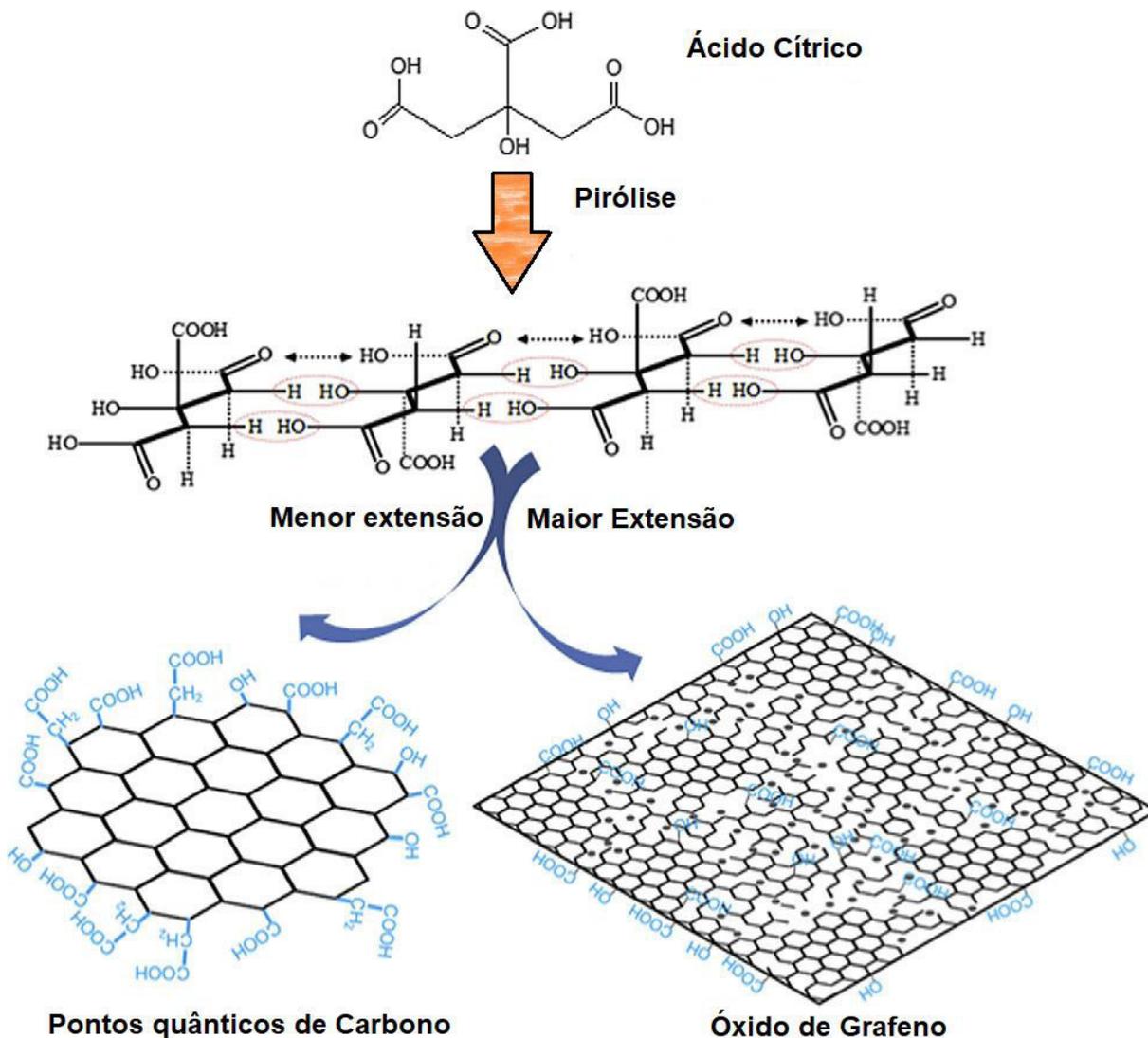
Os pontos quânticos de carbono e os óxidos de grafeno possuem propriedades de interesses tecnológicos. Com isso, houve um aumento considerável em estratégias para prepara-los. A síntese de nanomateriais, de modo geral, possuem dois métodos, sendo eles o método de “cima para baixo” (*Top-Down*) e o método de “baixo para cima” (*Bottom-Up*) (Wang et al, 2014). No presente trabalho utilizamos a metodologia de “Baixo para cima”.

A metodologia de “Baixo para cima” (*Bottom-Up*) utiliza interações intermoleculares específicas para sintetizar os nanomateriais, fazendo-os se montarem a si mesmos (Atkins, 2012). Essa metodologia utiliza, comumente, a carbonização de moléculas orgânicas precursoras que constroem os Pontos quânticos de carbono e os Óxidos de Grafeno, por exemplo, através de um tratamento térmico (Tam et al, 2014). Um dos precursores orgânicos que mais vem sendo utilizado para sintetizar tanto os pontos quânticos de carbono quanto o óxido de grafeno tem sido o ácido cítrico.

O tempo de carbonização do ácido cítrico durante o tratamento térmico, em uma determinada temperatura previamente definida, é o que determinará se o produto

da síntese será o ponto quântico de carbono ou o óxido de grafeno (Dong et al, 2012). Para um menor tempo de síntese, os pontos quânticos de carbono serão formados. Já para um maior tempo de síntese, a formação do óxido de grafeno é que será favorecida, devido a possíveis reações de condensação, de liberação de água, de monóxido de carbono e de dióxido de carbono.

Figura 01: Esquematização da síntese de pontos quânticos de carbono e de óxido de grafeno.



FONTE: Dong *et al*, 2012. Adaptado pelo autor.

### 3.3. Caracterização

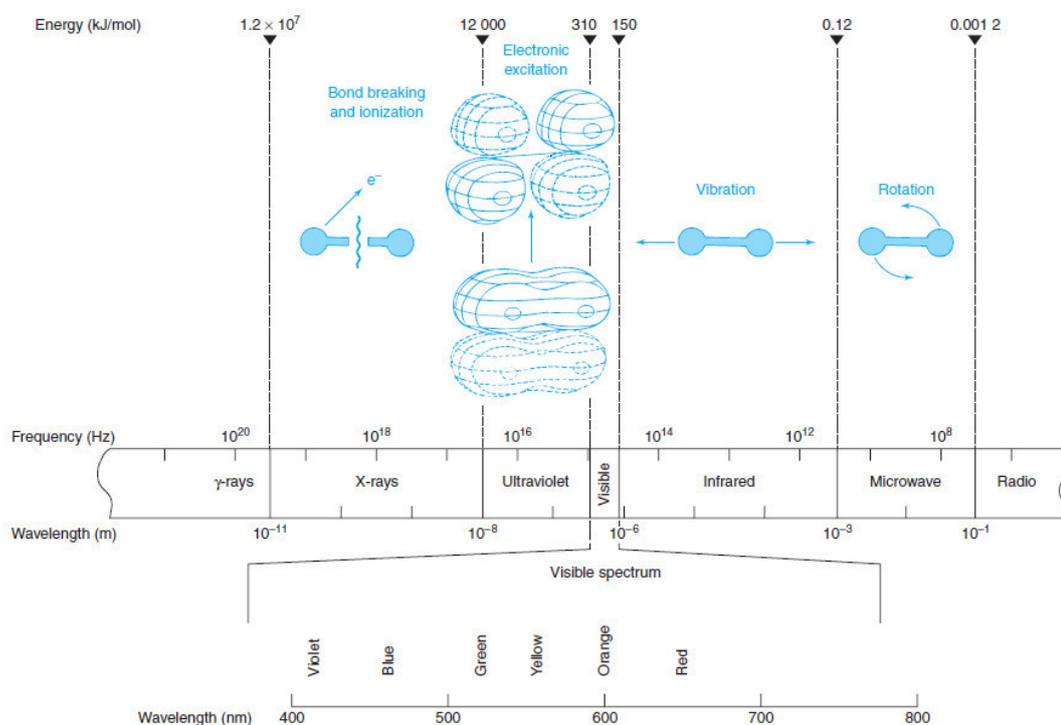
A caracterização de um material, feita com auxílio de aparelhos específicos, como espectrofotômetros e equipamentos de análise térmica, e utilizando metodologias diferentes, é uma etapa de grande importância para melhorar a

compreensão das características e as propriedades dos nano materiais a nível moléculas.

### 3.3.1. Espectroscopia

Espectroscopia pode ser definido como um conjunto de métodos para análise de amostras, baseado na análise de espectros de absorção ou emissão de radiação eletromagnética, a luz. Dependendo da faixa de absorção de radiação eletromagnética, um fenômeno físico-químico pode ocorrer. Chama-se de espectro eletromagnético uma escala da energia da radiação eletromagnética. Também pode ser apresentado em termos de comprimento de onda, número de onda ou frequência. Exemplo de um fenômeno devido a absorção de luz é a quebra de ligações química ao absorver radiação na faixa dos raios X. A figura 02 ilustra o espectro eletromagnético e alguns fenômenos moleculares que ocorrem ao absorverem luz dentro da região especificada.

Figura 02: Espectro eletromagnético e fenômenos que ocorrem quando a luz é absorvida em cada região.



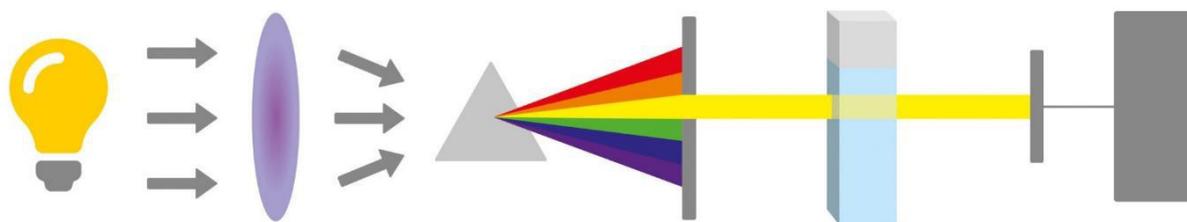
FONTE: Harris, 2013.

### 3.3.1.1. Espectroscopia UV-VIS

A espectroscopia UV-VIS, também chamada de espectroscopia eletrônica, é uma técnica que se baseia na natureza das excitações eletrônicas. Quando radiação eletromagnética na faixa do UV-VIS incide em uma amostra, parte de sua radiação pode ser absorvida. Como uma consequência dessa absorção de energia, os elétrons presentes nos átomos ou moléculas passam de um estado de menor energia, denominado estado fundamental, para um estado de maior energia, ou estado excitado. A diferença energética entre o estado excitado e o estado fundamental é igual a energia dos fótons absorvidos. A transição energética mais comum é do orbital ocupado de maior energia, HOMO, para o orbital desocupado de menor energia, LUMO. Todavia, devido às regras de seleção, nem todas as transições eletrônicas são permitidas. São elas a regra de seleção de Laporte e a regra de seleção de Spin (Pavia, 2010). A regra de seleção de Laporte afirma que transições entre estados de mesma paridade não podem ocorrer. Porém, devido o acoplamento vibrônico, essa regra pode ser relaxada (Miessler, 2014). A regra de seleção de Spin proíbe transições entre estados cujas multiplicidades de spin são diferentes, ou seja, apenas transições onde  $\Delta S=0$  são permitidas, onde S é o número quântico de momento angular de spin total. O acoplamento spin-órbita, fenômeno que ocorre quando os campos magnéticos dos momentos angulares orbitais e os dos spins de um elétron se acoplam um ao outro, originando o número quântico de momento angular total (J), é capaz de relaxar essa regra de seleção, pois mesmo que haja variação no momento angular de spin, a transição poderá ocorrer desde que  $\Delta J=0$ . Entretanto, ainda assim, suas bandas de absorção são comumente fracas, no espectro eletrônico (Eisberg, 1979).

A espectroscopia UV-VIS permite observar a absorção da luz (radiação eletromagnética) nas regiões do ultravioleta (380 a 1 nm) e do visível (380 a 750 nm) em um espectro eletromagnético. Espectros UV-VIS são obtidos através de instrumentos chamados espectrofotômetros. Normalmente, a amostra que será analisada é colocada em recipiente (cubeta) de material opticamente transparente, como o vidro ou o quartzo. A cubeta é colocada no feixe de uma fonte luminosa monocromática e a transmitância é medida por um detector (Shriver & Atkins, 2008). O método de análise está esquematizado na figura 03.

Figura 03: Esquematização do método de análise em um espectrofotômetro típico.

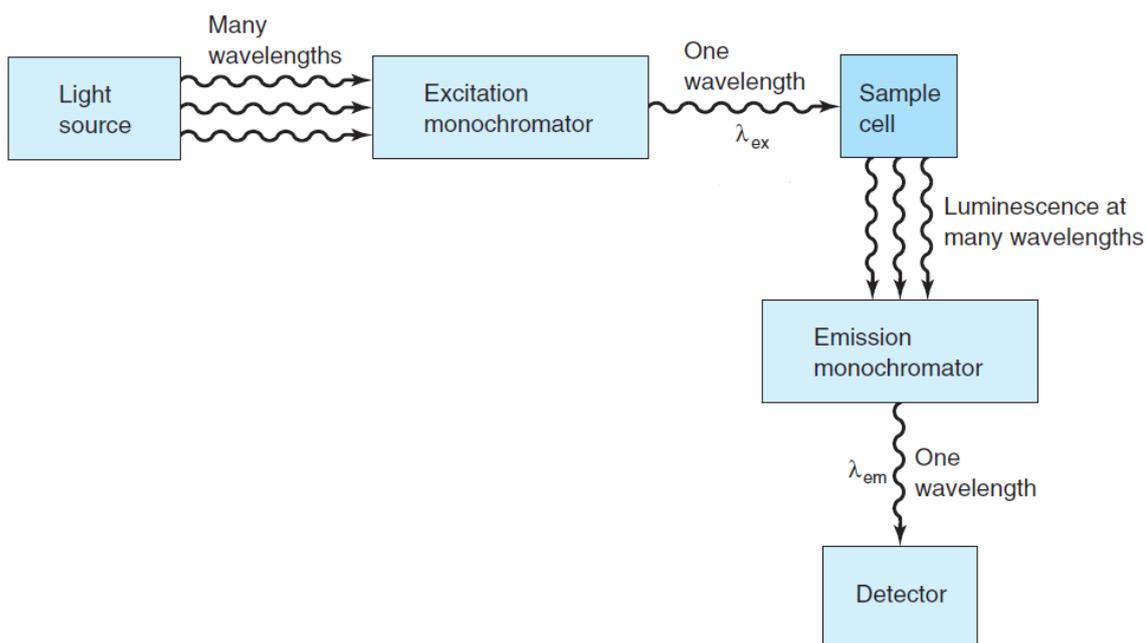


FONTE: Kasvi, 2018.

### 3.3.1.2. Espectroscopia de Emissão e de Excitação

A espectroscopia de emissão e de excitação é empregada em casos onde há luminescência na amostra. Luminescência é uma propriedade óptica no qual há a emissão de luz a partir de qualquer estado excitado de uma molécula (Chimenez, 2011). Para medir o espectro de emissão de uma amostra, é necessário selecionar um comprimento de onda de excitação constante, enquanto o equipamento faz uma varredura dos comprimentos de onda emitidos pela amostra, registrando a intensidade de emissão em cada ponto. Já para o espectro de excitação, deixa-se constante o comprimento de onda de emissão, enquanto a leitura é feita a partir da varredura dos comprimentos de onda de excitação, registrando a intensidade de excitação (Harris, 2013). A metodologia de análise para ambos os métodos está ilustrada na figura 04.

Figura 04: Esquematização do método de análise para se obter espectros de emissão e de excitação.



FONTE: Harris, 2013.

### 3.3.1.3. Espectroscopia FT-IR

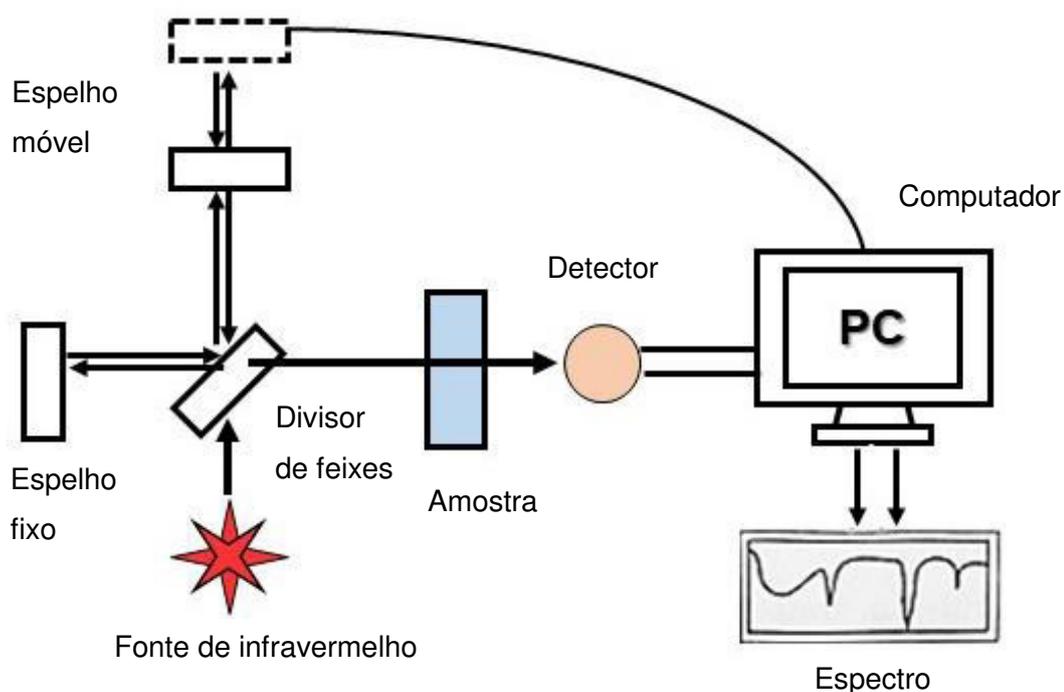
A espectroscopia infravermelha, técnica que trabalha em frequências menos energéticas que o método do UV-VIS, possibilita obter o espectro vibracional de um composto químico. Isso ocorre porque quando um composto absorve radiação infravermelha, a energia dessa radiação é capaz de promover excitações nos níveis vibracionais, que são excitações menos energéticas que a excitação eletrônica, promovida pela faixa UV-VIS do espectro eletromagnético. Ao ocorrer o fenômeno, a molécula absorve frequências de radiação na região do infravermelho equivalente às suas frequências vibracionais naturais, e a energia absorvida, então, aumenta a amplitude dos movimentos de vibração de suas ligações químicas. Entretanto, há uma regra de seleção para que a molécula seja capaz de absorver radiação no infravermelho. Em suma, a regra de seleção afirma que só haverá absorção no infravermelho se houver variação do momento de dipolo da ligação da molécula durante a sua vibração (Shriver & Atkins, 2008).

Os movimentos vibracionais de uma ligação química, ou modos vibracionais, podem ser divididos, de modo geral, em duas categorias, sendo estas os estiramentos e as deformações angulares, chamadas também de dobramentos. Esses são os modos vibracionais comumente ativos no infravermelho. Os modos típicos de dobramento, como as vibrações scissoring, rocking, wagging e twisting, ocorrem, normalmente, em números de onda menores, comumente localizadas entre 1400 e 500  $\text{cm}^{-1}$  em um espectro vibracional, em comparação aos modos de estiramento, que ficam em uma região de maior energia, entre 3500 a 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Genericamente, os estiramentos fornecem informações sobre os grupos funcionais presentes na molécula, enquanto os dobramentos ficam em uma região conhecida como região de impressão digital, onde o padrão dos picos varia mais de um composto para o outro, podendo diferir, então, diversas amostras químicas entre si (Pavia, 2010).

O espectro vibracional é obtido quando a amostra é analisada em um espectrofotômetro, cujo esquema é apresentado na figura 05. A amostra é colocada entre a saída de um aparelho chamado interferômetro e um detector. No interferômetro, a energia da fonte atravessa um divisor de feixes, que o separa em dois feixes perpendiculares. Um desses feixes segue seu caminho original e o outro é desviado em um ângulo de 90°. Esse último feixe é refletido, usando um espelho fixo, de volta para o divisor de feixes. O feixe que, originalmente, não foi defasado, também

sofre reflexão, através de um espelho móvel, e é refletido para o divisor de feixes. Devido ao movimento do espelho, a trajetória desse último feixe foi variada. Quando os dois feixes luminosos se reencontram no divisor de feixes, eles se recombinaem, mas a defasagem entre os dois feixes causa o fenômeno de interferência. Os padrões de interferência provenientes da combinação dos feixes originam o interferograma, que contém toda a informação sobre a energia originada da fonte, além de uma extensa faixa de frequência. Esse feixe atravessa a amostra, que absorve simultaneamente todos os comprimentos de onda. O sinal do interferograma modificado chega, então, a um detector, que processa as informações sobre a quantidade de energia absorvida pela amostra em cada frequência. Por meio da comparação entre o interferograma produzido com um interferograma de referência se obtêm um padrão de comparação. Por fim, no computador é aplicado o método matemático conhecido como transformada de Fourier para se obter as frequências individuais que foram absorvidas pela molécula no padrão de comparação e, então, se obtêm um gráfico de intensidade do sinal versus frequência, ou número de onda, sendo este o espectro vibracional (Harris, 2013). A figura 05 ilustra o método de análise.

Figura 05: Esquematização do espectrofotômetro de transformada de Fourier.



FONTE: Autor.

### 3.4. Potenciometria

Potenciometria é uma técnica no qual se utilizam eletrodos para se medir uma diferença de potencial elétrico em uma amostra e, assim, obter informações químicas. Uma vantagem da análise potenciométrica é que seus equipamentos necessários são relativamente simples e baratos. Entre os dispositivos necessários estão um eletrodo de referência, um eletrodo indicador e um aparelho capaz de medir o potencial elétrico entre os eletrodos. É bastante útil na análise de espécies eletroativas, ou seja, um composto que é capaz de doar ou de receber elétrons na interface eletrodo-eletrólito (Skoog, 2009).

O eletrodo indicador é aquele no qual se obtém a resposta eletroquímica do analito, ou seja, do componente que está sendo analisado. O eletrodo de referência, terminal que fecha o circuito eletroquímico, é aquele cujo potencial de eletrodo é constante pois a composição de seus constituintes é fixa. Como exemplos de eletrodos de referência podemos citar o eletrodo de Prata/Cloreto de prata, o eletrodo de Calomelano saturado, A diferença de potencial elétrico entre o eletrodo indicador e o eletrodo de referência é o dado que é capaz de fornecer informações sobre a espécie química analisada (Harris, 2013).

A fórmula matemática que relaciona a diferença de potencial elétrico com uma reação química é a equação de Nernst, formada por dois termos. O primeiro fornece a força eletromotriz sob condições padrão e o segundo ilustra a dependência do potencial elétrico em relação às concentrações dos reagentes. Os termos  $\Delta E$  e  $\Delta E^\circ$  representam a força eletromotriz da reação e a diferença de potencial padrão da reação, respectivamente. A temperatura do experimento (T) tem efeito sobre o processo, enquanto R e F representam, respectivamente, a constante dos gases ideais, em unidades de energia, e a constante de Faraday. O número de mols de elétrons envolvidos na equação é fornecido por n e  $c_i$  e  $u_i$  representam, respectivamente, a concentração da espécie i e o coeficiente estequiométrico de i.

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \prod C_i^{u_i} \quad (\text{Equação 01})$$

#### 3.4.1. Eletrodo de Vidro

Um dos eletrodos íon-seletivos, tipo de eletrodo que responde seletivamente a um determinado íon, mais utilizados em todo o mundo é o eletrodo

de vidro. Trata-se de um eletrodo seletivo a medidas de íons hidrônio,  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{Aq})$ . Em outras palavras, é um eletrodo capaz de mensurar a acidez de uma determinada amostra em meio aquoso e, conseqüentemente, fornecer seu pH. É comumente encontrado como um eletrodo combinado, onde contém no mesmo sistema o eletrodo indicador e o eletrodo de referência, normalmente de Prata/Cloreto de Prata. O eletrodo é acoplado a um aparelho laboratorial muito comum, chamado pHmetro, cuja função é converter os valores de potencial elétrico mensuradas pelo eletrodo em medidas de pH correspondentes (Harris, 2013).

Uma fórmula matemática genérica que correlaciona a diferença de potencial elétrico com a atividade da amostra a ser analisada, a 25 °C, para um eletrodo íon-seletivo está expressa na equação 02. As variáveis  $\Delta E$ ,  $n$  e  $a$  representam, respectivamente, a diferença de potencial elétrico para o eletrodo íon-seletivo, a carga do íon do analito e a atividade da solução a ser determinada.

$$\Delta E = \text{Constante} + \frac{0,05916}{n} \log a \quad (\text{Equação 02})$$

Pode-se adaptar a equação 02 para o eletrodo de vidro, de modo a correlacionar as variações da diferença de potencial elétrico com o pH da amostra analisada, como mostrado nas equações 03 e 04.

$$\Delta E = \text{Constante} + 0,05916 \log a_{(\text{H}^+)} \quad (\text{Equação 03})$$

$$\Delta E = \text{Constante} - 0,05916 \text{ pH} \quad (\text{Equação 04})$$

### 3.4.2. Titulação Potenciométrica

A titulação potenciométrica é um tipo de titulação cujo foco é a medida da diferença de potencial elétrico da solução após a adição de titulante. E, desse modo, se é capaz de construir uma curva de titulação, grafada pela diferença de potencial elétrico no eixo da ordenada versus volume de titulante adicionado no eixo da abcissa. Com esse gráfico, determina-se, facilmente o ponto de equivalência, devido a inflexão na curva de padrão sigmoideal. Como demonstrado anteriormente, na equação 04, há uma correlação linear entre a diferença de potencial elétrico mensurada e o potencial hidrogeniônico, ou pH, do analito determinado através de um eletrodo de vidro. Logo,

a curva de titulação, também pode ser grafada tendo pH em sua ordenada, em vez da tensão elétrica (Skoog, 2009).

Em certos casos, perceber o ponto de equivalência em uma curva de titulação não é tão simples. Para contornar esse contratempo, utiliza-se o método da primeira derivada. O método consiste em aplicar o operador diferencial de ordem um na curva de titulação, de modo a se obter um novo gráfico. Esse gráfico poderá conter pontos de máximo ou de mínimo. Tais pontos de inflexão indicam pontos de equivalência. Logo, se é capaz de extrair o volume de equivalência de uma análise pelo gráfico da primeira derivada e, sabendo esse volume, pode-se extrair qual o pH no ponto de equivalência diretamente da curva de titulação.

### **3.5. Termogravimetria e análise termodiferencial**

#### **3.5.1. Termogravimetria**

Termogravimetria é um método de análise térmica capaz de mensurar a variação mássica de uma amostra em função da temperatura e/ou do tempo, enquanto a amostra é submetida a uma taxa de aquecimento, sob fluxo de gás. Trata-se de um método capaz de mensurar as percas de massa provocadas em uma substância pelo aquecimento, permitindo estabelecer a faixa de temperatura que tais amostras obtêm composição química fixa, definida e constante, assim como a sua temperatura de decomposição. O método também permite acompanhar reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, entre outras transformações químicas que, de um modo ou de outro, há variação mássica via aquecimento, que depende do gás de arraste. As leituras de variação de massa em função da temperatura são feitas com o auxílio de uma termobalança, que permite a medida sob as mais diversas condições experimentais.

O método também pode ser refinado, de modo a se obter as informações mais facilmente visualizáveis, se obtendo a derivada primeira da curva de termogravimetria. Esse método, conhecido como termogravimetria derivada ou termogravimetria diferencial, simplesmente apresenta os dados de modo alternativo. Porém, em uma curva de termogravimetria diferencial, se é muito mais dedutivo visualizar qual a temperatura onde a taxa de variação mássica é máxima, e a área sob sua curva é proporcional à variação da massa.

### 3.5.2. Análise termodiferencial

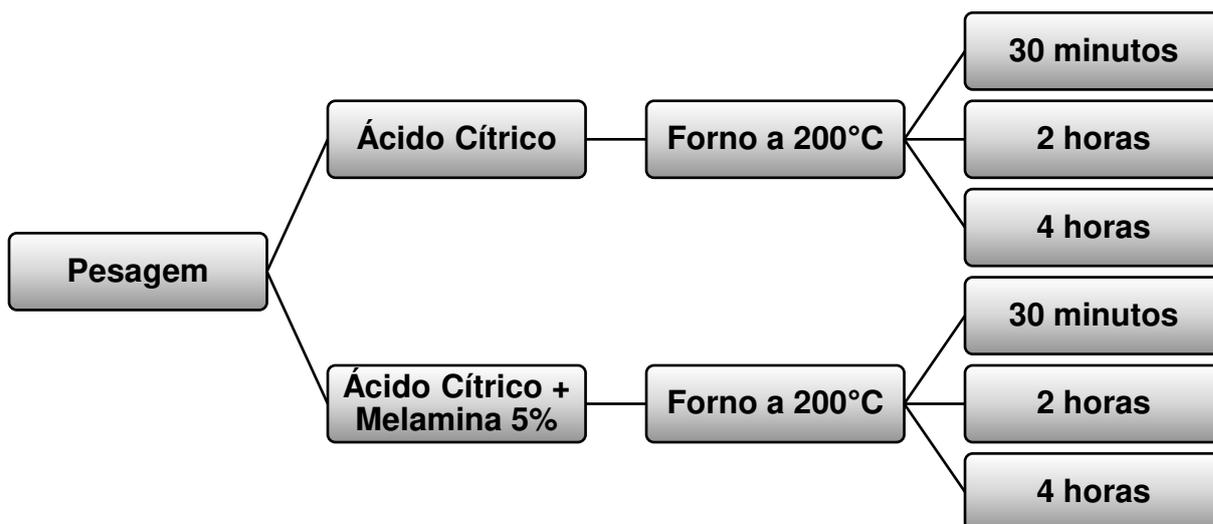
Na análise termodiferencial, ou análise térmica diferencial, se é medido a diferença de temperatura entre uma amostra e um material de referência em função da temperatura, enquanto ambos os materiais, contidos no mesmo sistema, são sujeitos a uma programação controlada de temperatura. Comumente se observa que todos os eventos registrados na termogravimetria também são registrados na análise termodiferencial, sendo indicados por picos exotérmicos ou endotérmicos. Em contrapartida, fenômenos que não envolvem perda de massa podem ser captados na análise termodiferencial e não ser evidenciado na termogravimetria. Como exemplos de alguns fenômenos endotérmicos que podem ocorrer, tem-se fusão, vaporização do solvente, dessorção, decomposição e reações de redução. Já no caso de fenômenos exotérmicos, são dignos de nota principalmente fenômenos de oxidação, degradação oxidativa e adsorção (Canevarolo, 2007).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Síntese das amostras

Pesou-se, em uma balança analítica eletrônica BIOPRECISA modelo FA2104N com quatro casas decimais, amostras de ácido cítrico VETEC anidro P.A.. Em certas amostras pesou-se, também, um pouco de melamina ALDRICH 99%, de modo que a mistura final tivesse 5% em massa de melamina. Tais amostras foram colocadas, individualmente, em um forno aquecedor previamente aquecido a 200°C. Cada amostra ficou diferentes períodos de tempo no forno aquecedor, sendo estes de trinta minutos, duas horas e quatro horas. Os procedimentos para a síntese estão simplificados no seguinte fluxograma.

Figura 06: Fluxograma da síntese das amostras.

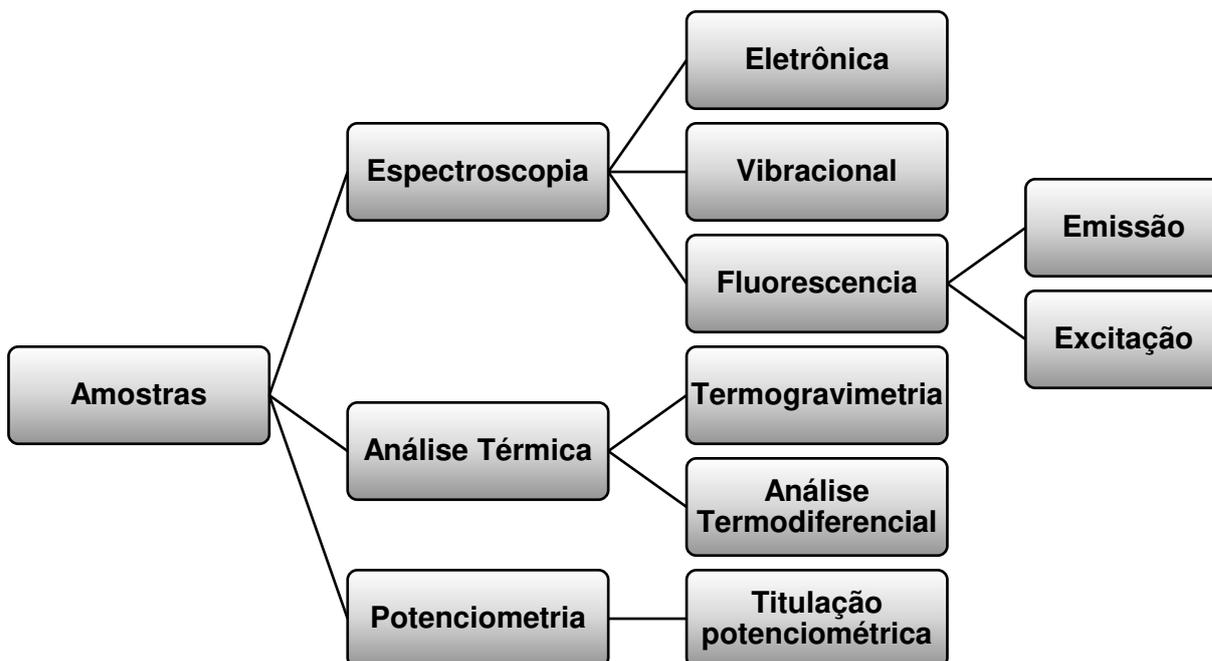


FONTE: Autor.

### 4.2. Caracterização

A caracterização das amostras, no presente trabalho, foi feita utilizando três métodos de análise, sendo eles espectroscopia (de absorção, de excitação, de emissão e vibracional), análises térmicas (termogravimetria e análise termodiferencial), e potenciometria (titulação potenciométrica).

Figura 07: Fluxograma da caracterização das amostras.



FONTE: Autor.

#### 4.2.1. Espectroscopia UV-VIS

Antes de se analisar as amostras, se colocou água na cubeta e realizou-se a leitura do branco, para o espectrofotômetro. Solubilizou-se uma ponta de espátula das amostras descritas anteriormente em água destilada e, utilizando-se de um espectrofotômetro GENESYS 10S UV-VIS, se fez uma análise individual destas. Depois, alcalinizou-se o meio de cada amostra com Hidróxido de Sódio de concentração aparente  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e novos espectros UV-VIS foram obtidos. Os espectros foram registrados entre 200 e 800 nm.

#### 4.3.2. Espectroscopia de Emissão e de Excitação

Foi feita a leitura do branco, com uma amostra de água em uma cubeta de quartzo, antes de realizar as análises. Colocou-se 2,0 mL de soluções das amostras, previamente preparadas, de concentração 0,4 mg/mL, na cubeta e, utilizando-se de um espectrofluorímetro Shimadzu modelo RF-6000, foram feitas as análises, de cada amostra, individualmente, tanto de emissão quanto de excitação. O comprimento de onda de excitação utilizado foi de 365 nm, para as análises de emissão. Para as análises de excitação, o comprimento de onda de emissão utilizado foi de 460 nm. Os

espectros de emissão foram registrados entre 380 e 600 nm. Os espectros de excitação foram registrados entre 200 e 350 nm.

#### **4.2.2. Espectroscopia FT-IR**

As amostras para a realização das medidas foram preparadas misturando-as em brometo de potássio (KBr) e, posteriormente, prensando-a para obter uma pastilha. Antes de fazer a medida, se fez uma leitura do branco, sendo este uma pastilha feita apenas com KBr. As amostras foram analisadas individualmente em um espectrofotômetro Shimadzu modelo IRTracer-100 e seus espectros vibracionais foram obtidos na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **4.3. Termogravimetria e análise termodiferencial**

Realizou-se a análise de termogravimetria em um analisador térmico 2100 Shimadzu DTG-60H. A massa de cada amostra utilizada durante as análises térmicas foi da ordem de 10 mg, utilizando dois cadinhos de alumina semelhantes, sendo um deles para realizar a experimentação e outro de referência. A atmosfera dinâmica para a análise foi de ar sintético, com vazão 40 mL/min. E a taxa de aquecimento fixa adotada durante todas as análises foi de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

#### **4.4. Titulação potenciométrica**

Pesou-se, em um béquer, individualmente, as amostras previamente produzidas, utilizando a balança analítica eletrônica BIOPRECISA modelo FA2104N com quatro casas decimais. Terminada a pesagem, adicionou-se água destilada e, com o auxílio de uma pipeta volumétrica, foi pipetado 2,0mL de solução padronizada de Hidróxido de Sódio 0,0962 mol  $\text{L}^{-1}$ . Agitou-se a amostra com um bastão de vidro para facilitar a solubilização e homogeneização do sistema. O recipiente foi colocado em cima de um agitador magnético e uma barra magnética foi introduzida no sistema. Um eletrodo de vidro foi inserido na solução, com o cuidado para que a junção líquida ficasse submersa. Posicionou-se uma bureta contendo solução aquosa de Ácido Clorídrico 0,0102 mol  $\text{L}^{-1}$  de modo a se realizar uma titulação potenciométrica. Os valores foram registrados, ponto a ponto, de modo a se construir a curva de titulação de cada amostra cuja análise foi realizada.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Síntese das amostras

As massas de cada amostra de ácido cítrico, o tempo de síntese, o produto obtido, assim como sua massa e o rendimento mássico estão mostrados na tabela 01.

Tabela 01: Dados experimentais das amostras obtidas.

Massa ácido cítrico (g)	Massa melamina (g)	Tempo (min)	Produto obtido	Massa Produto (g)	Rendimento mássico (%)
1,2542	-	30	PQC	0,5568	44,4
1,0776	-	120	OG – 2H	0,2051	19,0
1,0080	-	240	OG – 4H	0,1987	19,7
0,9667	0,0500	30	N-PQC	0,2596	25,5
0,9520	0,0500	120	N-OG – 2H	0,2300	23,0
0,9499	0,0514	240	N-OG – 4H	0,2274	22,7

Fonte: Autor, 2019.

Os dados evidenciam que o rendimento mássico das amostras de óxido de grafeno, tanto a não-dopada quanto a dopada, é menor que o das amostras de pontos quânticos de carbono. Isso pode ser explicado devido, no caso dos pontos quânticos de carbono, a carbonização ocorrer em menor extensão. Já no Óxido de Grafeno, a carbonização tende a ser maior (Dong *et al*, 2012), haja visto o maior período de tratamento térmico.

### 5.2. Caracterização

#### 5.2.1. Espectroscopia FT-IR

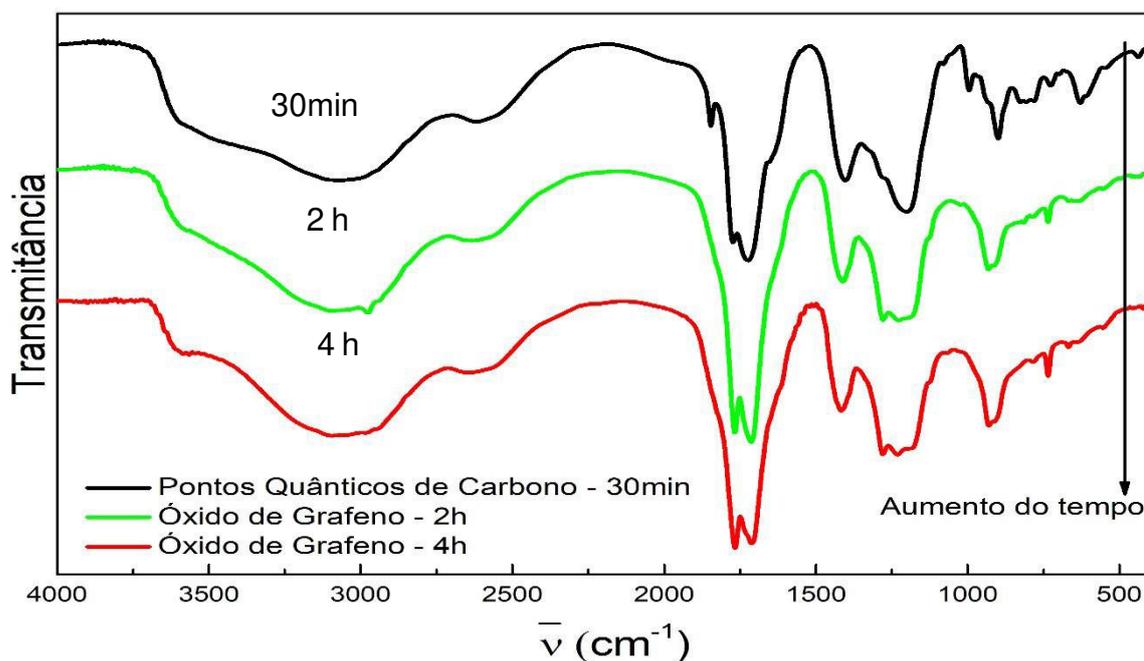
Os espectros vibracionais obtidos através da análise de espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier, fornecendo a transmitância versus o número de onda, em  $\text{cm}^{-1}$ , para as amostras estão representados nas Figuras 08 e 09, a seguir. A Figura 08 exhibe os espectros obtidos para as amostras não dopadas, enquanto a Figura 09 contém os espectros obtidos para as amostras dopadas com melamina. A Tabela 02 fornece as atribuições feitas a cada pico nos espectros.

Tabela 02: Atribuição do modo vibracional associado ao respectivo número de onda.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
3700 – 2300	Estiramento –OH
3430 – 3320	Estiramento N–H
2960	Estiramento C–H
2600	Banda associada às ligações de H
1767	Estiramento C=O Ésteres cíclicos
1713	Estiramento C=O Ácido carboxílico
1630	Estiramento C=O Amida
1547	Estiramento C=N
1542	Deformação angular N–H no plano
1400	Deformação angular C–OH no plano
1280	Estiramento C–O Éster
1200	Estiramento C–O Ácido carboxílico
930	Deformação angular –OH fora do plano
790	Banda de cadeia longa
634 –600	Deformação angular N–H fora do plano

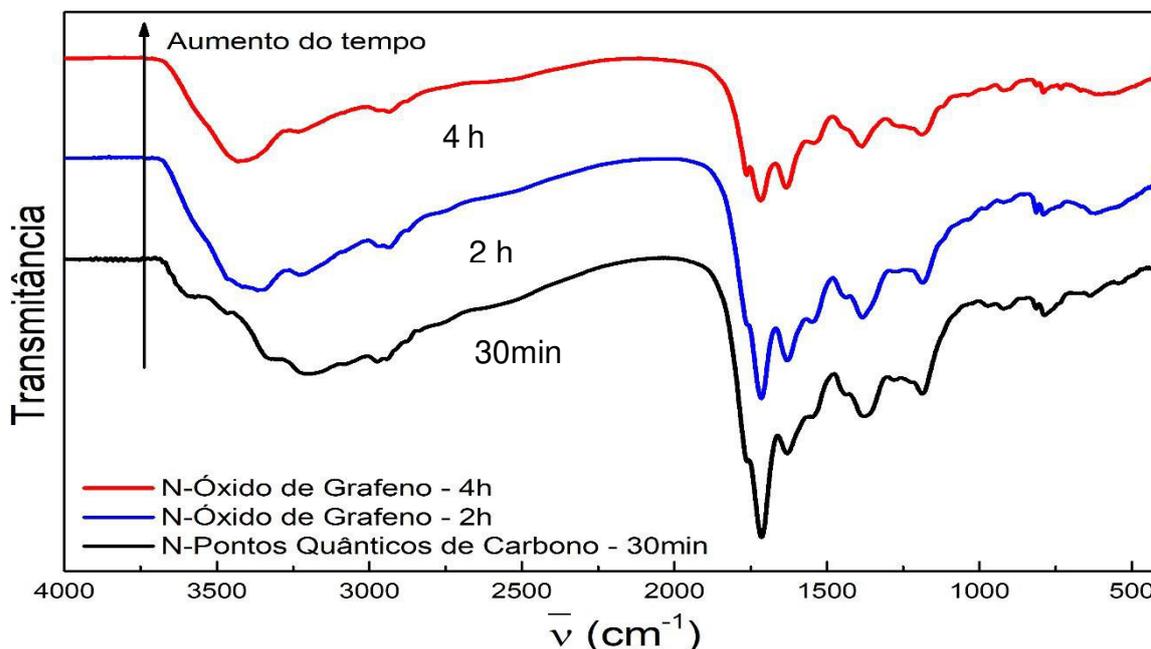
FONTE: Autor, 2019.

Figura 08: Espectros vibracionais das amostras não dopadas, sintetizadas a 200 °C em vários períodos.



FONTE: Autor.

Figura 09: Espectros vibracionais das amostras dopadas com melamina, sintetizadas a 200°C em vários períodos.



FONTE: Autor.

Nota-se, nas amostras não dopadas representadas na Figura 08, na região entre 3700 a 2300  $\text{cm}^{-1}$ , três bandas largas. Esse perfil é característico do estiramento O–H de ácido carboxílico. A complexidade das bandas se deve à presença de água, a qual também apresenta banda de absorção na mesma faixa. Adicionalmente, as amostras apresentam ligações de hidrogênio, cuja contribuição pode ser destacada com a presença da banda em 2600  $\text{cm}^{-1}$ .

Essas mesmas amostras têm em comum picos próximos a 1767  $\text{cm}^{-1}$  e a 1713  $\text{cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídos ao estiramento C=O de ésteres cíclicos e de ácidos carboxílicos. Sendo que a banda em 1713  $\text{cm}^{-1}$  se deve à formação de dímeros na estrutura. A banda em 1400  $\text{cm}^{-1}$  pode ser devido à deformação angular no plano do grupo C–OH. Os estiramentos entre 1280 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  evidenciam o estiramento C–O, presente tanto em grupos éster como em grupos ácidos carboxílico. Na região em 930  $\text{cm}^{-1}$ , observa-se picos que indicam a deformação angular de O–H fora do plano (Mensah, 2019). E em regiões nas proximidades de 730  $\text{cm}^{-1}$ , há a presença da banda de cadeia longa.

A adição de melamina resultou na obtenção de amostras com diferentes características. Na Figura 09, observa-se picos entre 3700 e 2300  $\text{cm}^{-1}$ , indicando a

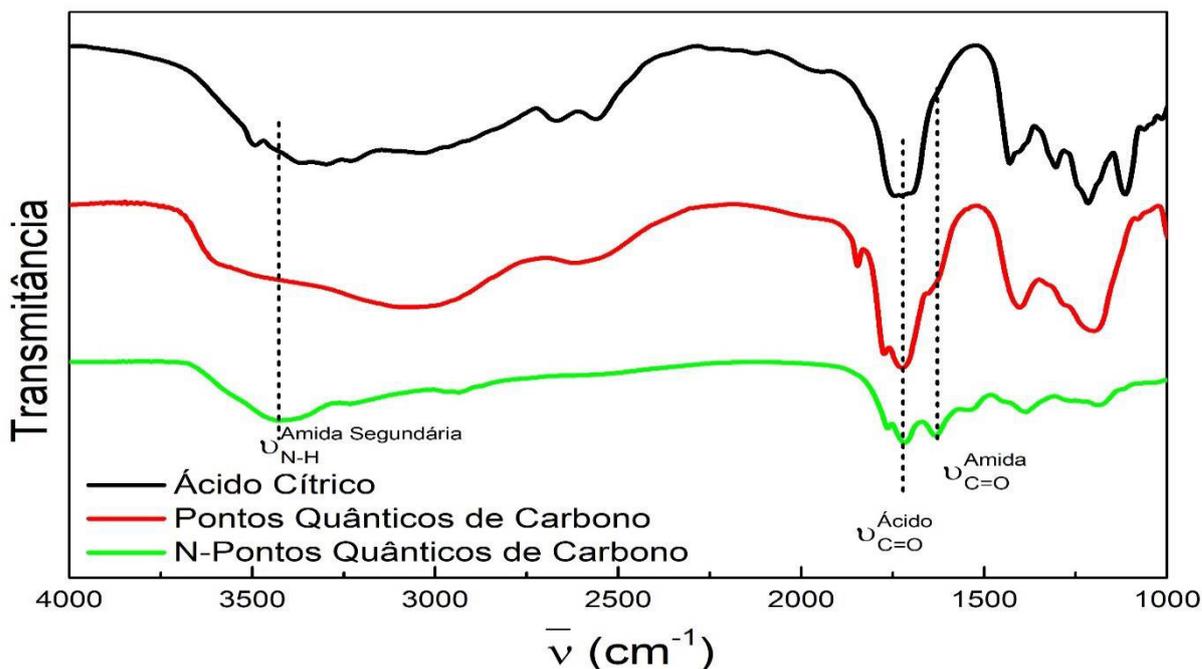
presença de grupos OH e de água. Porém, diferentemente das amostras anteriores, na Figura 08, observa-se picos entre 3700 e 2300  $\text{cm}^{-1}$  característicos do estiramento N–H, entre 3430 e 3319  $\text{cm}^{-1}$  (Barati, 2015). Como apresenta apenas um pico, e não dois, pode ser um indicativo de grupos amidas secundárias, concordando com o observado na termogravimetria. Todos os gráficos apresentam picos característicos da deformação axial de C–H na região de 2960  $\text{cm}^{-1}$ , caracterizando essas amostras como inferior teor de grupos ácido, visto que as mesmas não foram encobertas pelas bandas do O–H do ácido. Os três gráficos também apresentam picos na região de estiramento C=O característicos de ésteres cíclicos em 1760  $\text{cm}^{-1}$  (Silverstein, 2007). As três amostras também apresentam picos entre 1714 e 1718  $\text{cm}^{-1}$  que podem indicar tanto o estiramento C=O de grupos ácidos carboxílicos como o estiramento C=N, oriundos da melamina. Em 1630  $\text{cm}^{-1}$ , as três amostras apresentaram um pico característico do estiramento C=O do grupo amida (Tam, 2014). A presença de absorções entre 1542 e 1547  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídos tanto às deformações angulares N–H quanto ao estiramento C–N. Em 920  $\text{cm}^{-1}$ , observa-se a deformação angular O–H fora do plano, presente nas três amostras. Em regiões a aproximadamente 790  $\text{cm}^{-1}$ , observa-se a banda de cadeia longa e, em regiões entre 634 e 600  $\text{cm}^{-1}$ , observa-se um pico característico de deformação angular N–H fora do plano (Vijesh, 2019). O aparecimento de picos característicos de amostras nitrogenadas é um forte indício que a dopagem das amostras com melamina foi bem-sucedida.

Observa-se que há uma maior quantidade de picos em regiões abaixo de 1000  $\text{cm}^{-1}$  na amostra de pontos quânticos de carbono (trinta minutos), em comparação às amostras de óxido de grafeno (duas e quatro horas). Isso pode ser um indicativo que a amostra com tratamento térmico de trinta minutos sofreu apenas uma carbonização parcial, enquanto que após quatro horas têm-se uma carbonização mais acentuada do ácido cítrico (Dong *et al*, 2012). Dado consistente com o observado pela análise térmica. Nota-se que os gráficos das amostras com duas horas e com quatro horas de tratamento térmico, tanto para as amostras não-dopadas quanto para as amostras dopadas, possuem um perfil bastante similar. Pode-se inferir então que não ocorre diferenças estruturais significativas entre as duas amostras, ao crescer o tempo de tratamento térmico de duas para quatro horas. É digno de nota que, em relação às amostras dopadas, houve o desaparecimento da banda em 3588  $\text{cm}^{-1}$  ao

aumentar o tempo de síntese, possivelmente pela diminuição do teor de grupos ácidos.

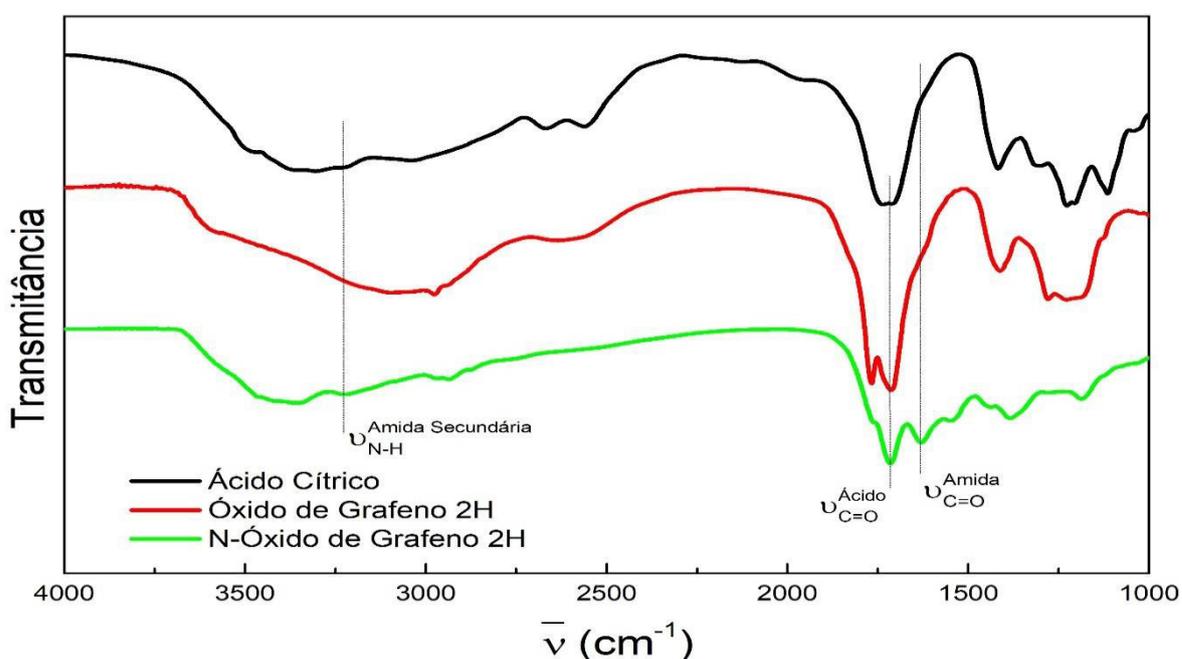
As Figuras 10, 11 e 12, abaixo, mostram um comparativo entre as amostras de cujas sínteses foram executadas em, respectivamente, trinta minutos, duas horas e quatro horas, em relação ao seu precursor, o ácido cítrico.

Figura 10: Comparação dos espectros das amostras sintetizadas em 30 minutos.



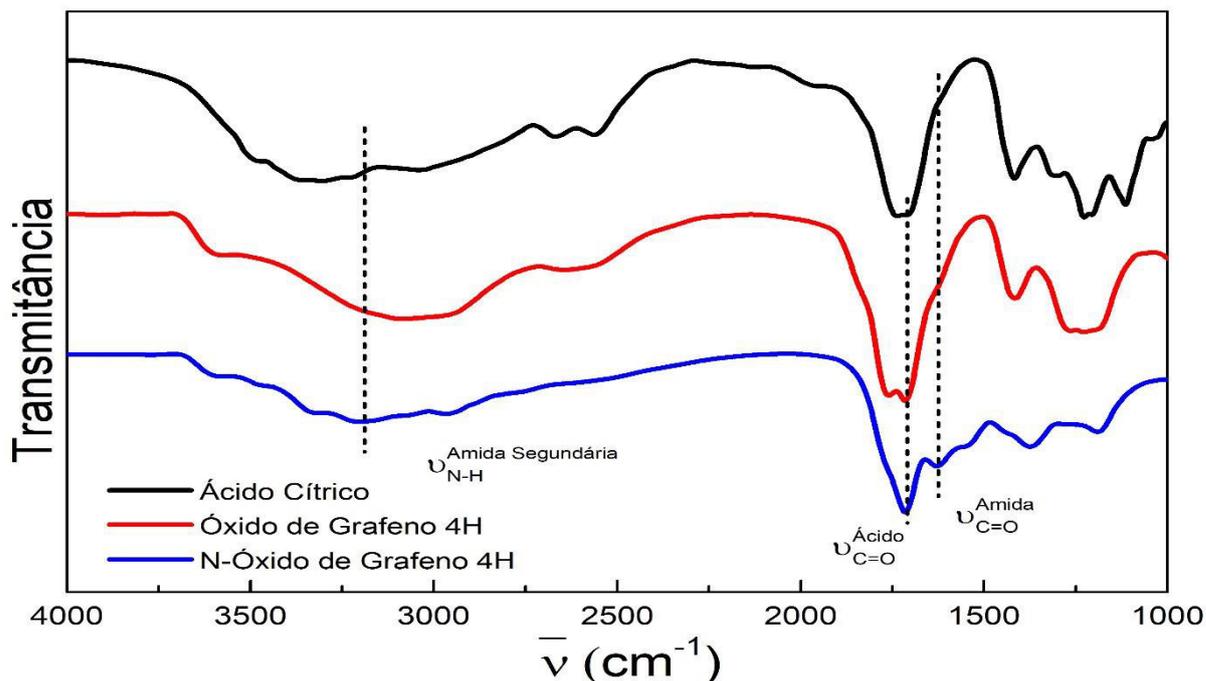
FONTE: Autor.

Figura 11: Comparação dos espectros das amostras sintetizadas em duas horas



FONTE: Autor.

Figura 12: Comparação dos espectros das amostras sintetizadas em quatro horas.



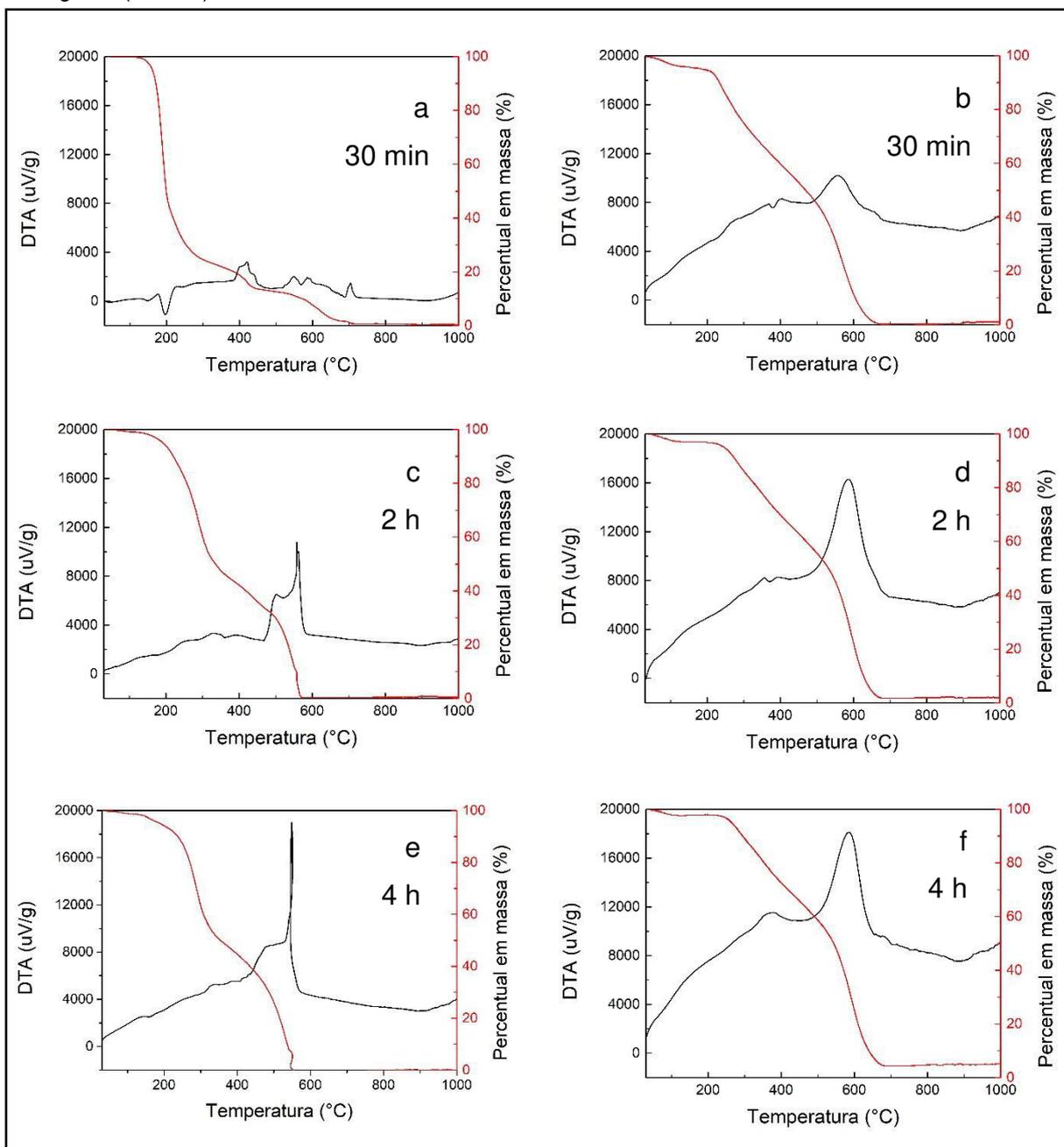
FONTE: Autor.

Analisando as comparações, pode-se ver de modo mais evidente as diferenças estruturais dentre as amostras e seu precursor. Vê-se, nas três Figuras, bandas correlacionadas às funções nitrogenadas, em especial o estiramento C=O do grupo funcional amida, para as amostras dopadas. Tal banda, em específico, não pode ser vista em nenhuma das amostras não dopadas, independentemente do tempo de síntese.

### 5.2.2. Termogravimetria e análise termodiferencial

Os dados obtidos através da análise térmica estão ilustrados na Figura 13, que mostra seis gráficos de termogravimetria e de análise térmica diferencial, onde cada um corresponde a uma amostra.

Figura 13: Curvas de análise térmica (TGA) e termodiferencial (DTA) para as amostras após diferentes tempos de tratamento térmico a 200 °C. Amostras não dopadas (a, c e e), amostras dopadas com nitrogênio (b, d e f).



FONTE: Autor.

Os perfis dos termogramas apresentam, basicamente, dois eventos de eliminação de matéria, para todas as amostras, com exceção do primeiro gráfico, que evidencia três regiões de perda de massa. No entanto, são observadas variações significativas devido a adição de melamina (Nitrogênio).

Para amostras não dopadas o primeiro evento é atribuído a decomposição térmica dos grupamentos ácidos, no qual ocorre entre 180 e 300 °C e a análise termodiferencial mostra um evento endotérmico (Pang, 1993). Observa-se, também, que o acréscimo do tempo de tratamento térmico, de trinta minutos para duas e quatro horas, promove deslocamento do ponto de inflexão de decomposição para temperaturas superiores. Sendo coerente com menor teor de grupamentos ácidos e/ou maior extensão de condensação das estruturas. O inferior teor de grupamentos ácidos é também coerente com o decréscimo da porcentagem de eliminação de matéria no primeiro evento, devido ao acréscimo do tempo de tratamento térmico. Com trinta minutos, observa-se 60% de eliminação, enquanto com duas horas tem-se 50%, e de 40% para quatro horas.

Pode-se associar esse fenômeno à carbonização incompleta das amostras: a carbonização é mais significativa quanto maior for o tempo de tratamento térmico. Nota-se que há uma diminuição da área dos picos de análise térmica diferencial para esse primeiro evento, comparando a amostra de menor tempo de síntese com as amostras de maior tempo de síntese. Como a área é um parâmetro relacionado ao calor envolvido durante a reação, esse dado é congruente com o observado em termogravimetria, já que para a maior variação mássica obteve maior área e a menor variação mássica, a menor área.

Para temperaturas superiores a 400 °C, o perfil da amostra obtida com trinta minutos de tratamento térmico apresenta dois eventos exotérmicos, o primeiro em 410 °C e o segundo em 600 °C. Para as amostras cujo tratamento térmico foi mais demorado, com tempo de duas e quatro horas, é observado um evento em 500 °C. Em ambos os casos, o sinal gerado na curva de análise térmica diferencial foram pontos de máximo, caracterizando tais fenômenos como exotérmicos. Caso se trate do mesmo fenômeno nas três curvas, observa-se que a temperatura que o fenômeno ocorre aumenta com o tempo de tratamento térmico. Diferentemente do fenômeno descrito anteriormente, o que se observa aqui é que a amostra cuja síntese foi mais rápida teve menor variação mássica e menor área na curva de análise termodiferencial. Já as amostras cujas sínteses foram mais prolongadas apresentaram maior variação mássica e maior área sob as curvas.

Portanto, esses dados apontam para maior condensação nas amostras obtidas com duas e quatro horas de tratamento térmico. Esse evento, exotérmico, é resultante da combustão do resíduo de carbono resultante do processo de

decomposição a 200 °C. A ocorrência de dois eventos exotérmicos para a amostra com trinta minutos, sugere a formação de estruturas carbonáceas de diferentes propriedades. Sendo o primeiro, em 420 °C, decorrente de estruturas com maior grau de defeitos, enquanto o segundo, em 620 °C, com estrutura mais densa (grafítico).

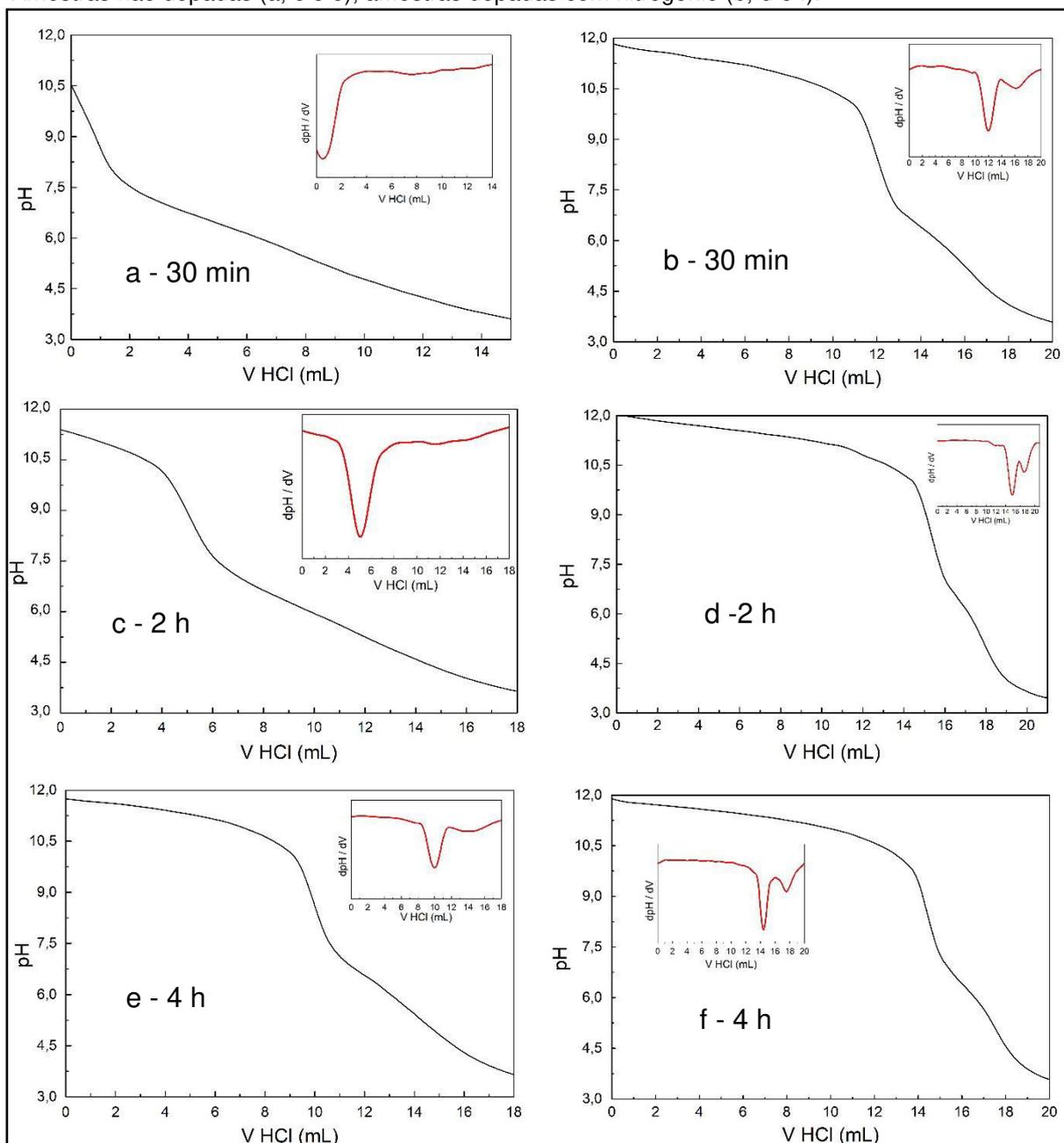
Para as amostras adicionadas de melamina (Figura 13. b, d e f), com períodos de tratamento térmico idênticos a série anterior, observa-se também dois eventos térmicos. No entanto, a faixa de temperatura é superior (de 210 a 400 °C), com variação mássica ligeiramente superior para a amostra submetida a 30 minutos de tratamento térmico, porém aproximadamente constante nas três curvas. A análise térmica diferencial indicou pequenas variações durante esse primeiro evento, apontando para decomposição térmica de grupos carboxílicos e possivelmente de aminas ou amidas, as quais, por sua vez, são seguidas de eventos exotérmicos com a evolução do número de oxidação. O evento exotérmico é evidente para a amostra com superior período de tratamento térmico. Portanto, se trata da temperatura de decomposição. Como houve um aumento na temperatura que se inicia da decomposição térmica em relação às amostras não dopadas, entende-se que, ao dopá-las com melamina, sua presença diminuiu significativamente o número de estruturas carbonáceas livres para decomposição, tornando as amostras mais estáveis termicamente. Porém, a indicação mais importante é de que a análise térmica indica a formação de estrutura funcionalizada com nitrogênio.

Uma segunda variação mássica é mostrada pela análise termogravimétrica, entre 500 e 650 °C para as três amostras. Observa-se que se trata de um fenômeno exotérmico e que, diferentemente da amostra não dopada, o tratamento térmico de tempo inferior (trinta minutos) não promove uma diferenciação em relação às demais. Possivelmente, esse fato se deve a superior condensação de grupamentos ácidos com a participação da melamina, devido sua reação química, promovendo a formação de amidas.

### 5.2.3. Titulação potenciométrica

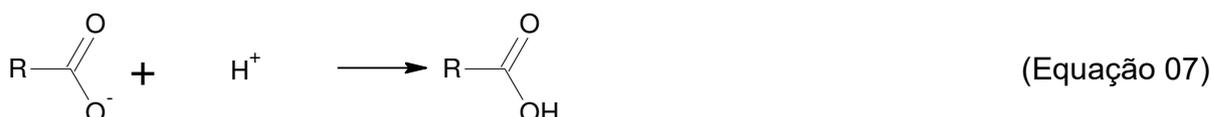
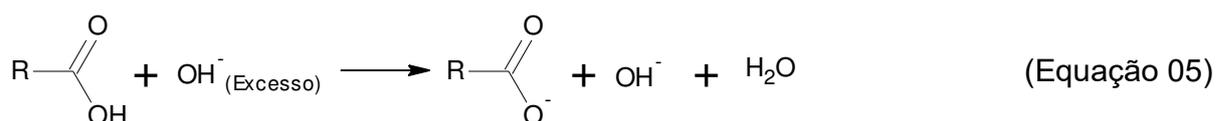
Ao utilizar o método de titulação potenciométrica, as curvas de titulação para as amostras individuais foram obtidas. O meio foi alcalinizado previamente para aumentar a solubilidade das amostras em meio aquoso. O titulante utilizado foi ácido clorídrico  $0,0102 \text{ mol L}^{-1}$ . As curvas de titulação para as amostras bem como os gráficos de suas primeiras derivadas estão ilustradas abaixo, na Figura 14.

Figura 14: Curvas de titulação e suas respectivas primeiras derivadas (gráfico interno) para as amostras, tituladas com HCl  $0,0102 \text{ mol L}^{-1}$ , após diferentes tempos de tratamento térmico a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Amostras não dopadas (a, c e e), amostras dopadas com nitrogênio (b, d e f).



FONTE: Autor.

Considerando que a estrutura das amostras sintetizadas é heterogênea quanto aos grupamentos acídicos, isso significa que as amostras são constituídas por sítios ácidos carboxílicos de diferentes valores de pKa. Portanto, a titulação ácido/base pode não apresentar um ponto de equivalência de fácil observação. Sendo assim, as amostras foram dissolvidas em solução de hidróxido de sódio em excesso (Equação 05) e, posteriormente, tituladas com solução de ácido clorídrico. Determinando-se o total de base livre (equação 06) a partir do primeiro ponto de equivalência, é possível, por diferença, estimar o número de sítios ácidos por massa de material. Uma vez neutralizada toda a base livre, o ácido do titulante reagirá com as bases conjugadas da amostra (Equação 07), o que resulta em um segundo ponto de equivalência, menos perceptível que o primeiro.



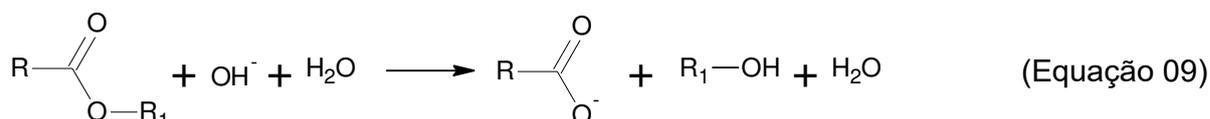
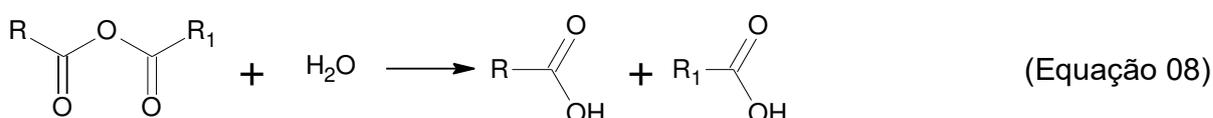
No entanto, os dados obtidos por esse meio e apresentados na tabela 03 indicam que o teor de sítios ácidos por grama de material passa por um mínimo com o tratamento térmico de duas horas, enquanto que com quatro horas o número é similar ao de trinta minutos de tratamento térmico. Esse resultado não é consistente com os dados da termogravimetria (Figuras 14.a, 14.c e 14.e). Por outro lado, os espectros de infravermelho (Figura 08) indicam um ombro próximo a  $1850 \text{ cm}^{-1}$ , o qual pode ser devido a presença de anidridos de ácido, além da presença de éster cíclico em  $1713 \text{ cm}^{-1}$ . O anidrido em presença de água pode sofrer hidrólise (equação 08), dando origem a dois grupos ácidos. Enquanto o éster cíclico, em meio básico, pode sofrer hidrólise (equação 09), consumindo uma hidroxila.

Os valores dos volumes de equivalência para os pontos de equivalência e a variação do volume entre esses dois pontos foram discriminados na tabela 03, que também fornece as massas pesadas de cada amostra utilizada nas titulações potenciométricas e o resultado do cálculo do número de sítios ácidos/bases conjugadas de cada amostra.

Tabela 03: Dados das amostras encontrados na titulação com ácido clorídrico 0,0102 mol L<sup>-1</sup>.

Amostra	Massa (g)	Volume (mL)	Nº de Sítios Ácidos (mmol g <sup>-1</sup> )	ΔV (mL)	Nº de base conjugada (mmol g <sup>-1</sup> )
PQG	0,0132	00,6101	14,1043	06,7622	05,2253
		07,3723	08,8790		
OG – 2H	0,0119	05,0811	11,8123	06,6306	05,6834
		11,7117	06,1289		
OG – 4H	0,0067	09,9249	13,6068	04,2733	06,5056
		14,1982	07,1012		
N-PQG	0,0076	11,9920	09,2212	04,1842	05,6156
		16,1762	03,6056		
N-OG – 2H	0,0046	15,3243	07,8461	02,5015	05,5468
		17,8258	02,2993		
N-OG – 4H	0,0048	14,4344	09,4102	03,1231	06,6366
		17,5575	02,7736		

Fonte: Autor, 2019.

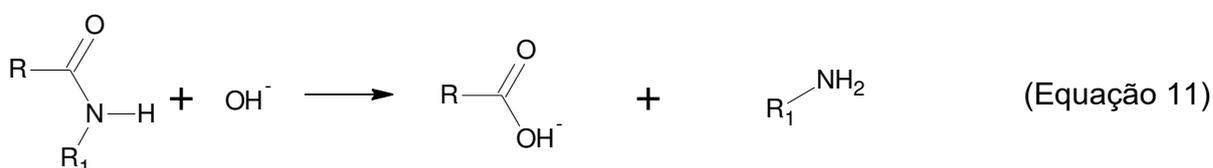
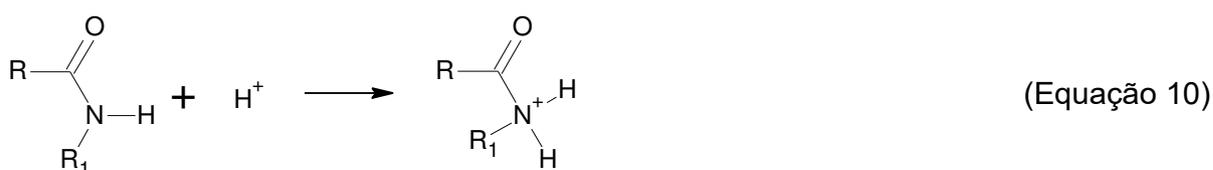


A presença desses grupos pode justificar o elevado teor de sítios ácidos determinados para as amostras submetidas ao tratamento térmico. Portanto, pelo método de determinação da quantidade de hidróxido livre, os valores de sítios ácidos podem estar superestimados. Essa superestimação pode ser confirmada, pois se

usarmos uma grama de ácido cítrico, por exemplo, a quantidade de sítios ácidos seria de aproximadamente  $15,6 \text{ mmol g}^{-1}$ . Porém, a Tabela 01 mostra que o tratamento térmico promoveu perda de massa entre 60 e 80%.

Como uma alternativa, porém não livre dos efeitos das reações 08 e 09, pode ser utilizada a diferença de volume entre os pontos de equivalência, apesar de o segundo ponto não ser de fácil determinação para algumas amostras. Como pode ser observado na Tabela 03, empregando-se a diferença entre os pontos de equivalência ainda assim não se foi capaz de observar um decréscimo do número de sítios ácidos determinados via titulação em função do acréscimo do tempo de tratamento térmico. O que sugere que as reações 08 e 09 afetam o equilíbrio. Entretanto, o número de sítios ácidos calculados por esse método é inferior ao determinado anteriormente, sendo, por tanto, consistente com o processo de decomposição térmica do ácido cítrico.

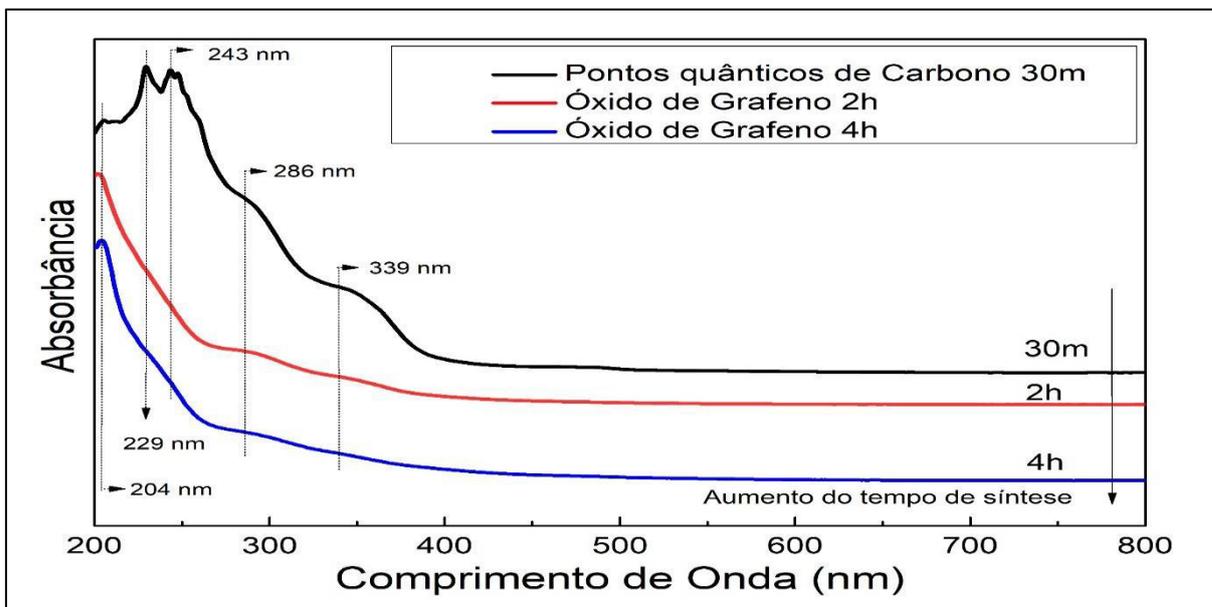
A adição de melamina, por outro lado, resultou na obtenção de um segundo ponto de equivalência melhor definido. Porém, nessas amostras, temos a predominância de grupos de amidas secundárias, a qual é classificada como sítio básico. O primeiro ponto de equivalência corresponde a neutralização do  $\text{OH}^-_{(\text{Aq})}$  livre, enquanto o segundo corresponde, majoritariamente, a protonação da amida (equação 10) ou a hidrólise da amida em meio básico (equação 11).



### 5.2.4. Espectroscopia UV-VIS

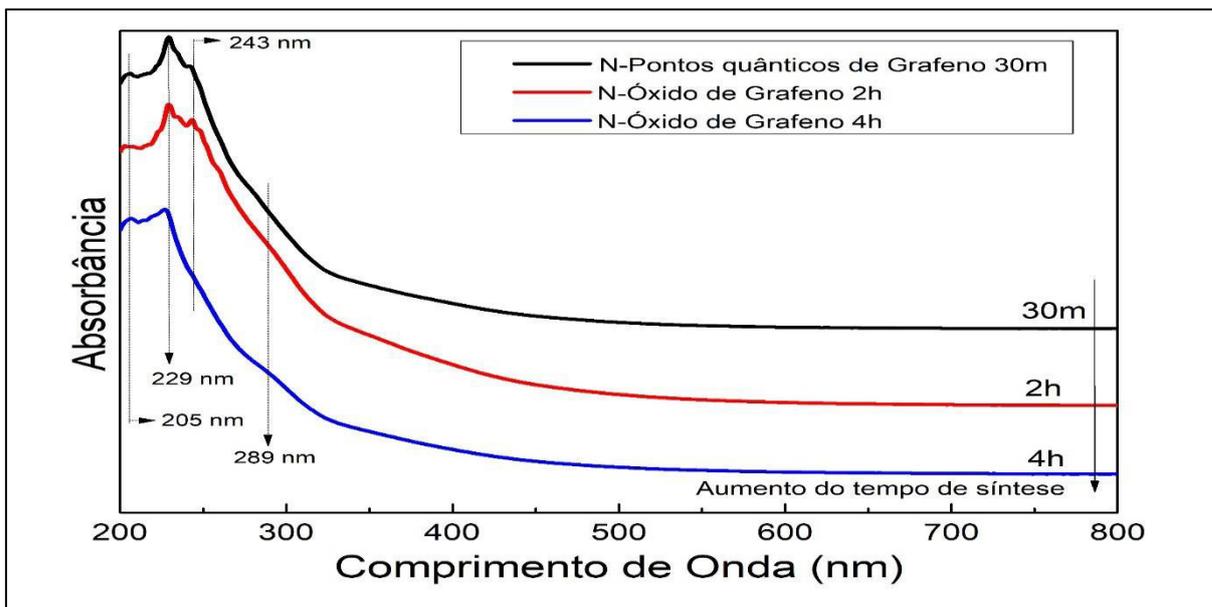
Os espectros eletrônicos obtidos para as amostras dopadas e não dopadas estão representados, respectivamente, nas figuras 15 e 16, a seguir.

Figura 15: Espectros eletrônicos obtidos para as amostras não dopadas, em meio alcalino.



FONTE: Autor.

Figura 16: Espectros eletrônicos obtidos para as amostras dopadas, em meio alcalino.



Fonte: Autor.

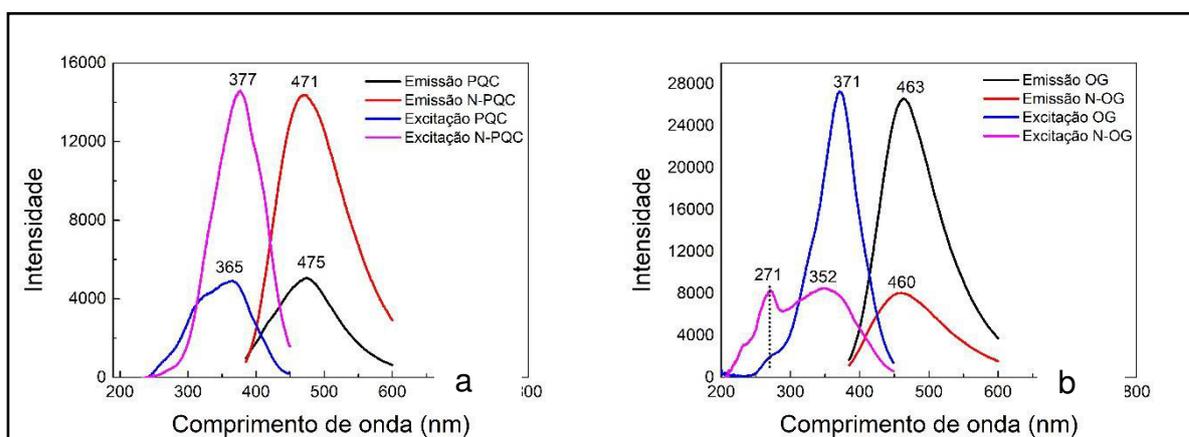
As bandas em 204 e 229 nm são referentes à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  de ligações C=C. Porém, enquanto a banda em 204 nm se refere a C=C de carbono, a banda em 229 nm indica o efeito de substituinte  $-\text{OH}$  ou  $-\text{COOH}$  (Gupta, 2017). A banda em 339 nm sugere a presença de grupo ácido ( $-\text{COOH}$ ) com insaturações conjugadas, a qual também é afetada pelo tempo de tratamento térmico. A banda observada em 286 nm, na figura 15, pode ser atribuída à transição  $n \rightarrow \pi^*$  do cromóforo C=O (Villar-Rodil, 2009). Nota-se que a intensidade dessa banda diminui com o aumento do tempo de síntese.

Para as amostras dopadas, vê-se que as bandas que antes podiam ser notadas em 286 e 339 nm se apresentam bem menos intensas no espectro. É digno de nota que, como pode se observar comparando as imagens supracitadas, as transições eletrônicas em regiões de maior energia não são afetadas pela adição de melamina. Ou seja, a banda em 229 nm,  $\pi \rightarrow \pi^*$  de ligações C=C (Yu, 2012) de estrutura funcionalizada, não é suprimida como na amostra sem nitrogênio, o que sugere a inserção de nitrogênio na estrutura carbonácea.

### 5.2.5. Espectroscopia de Emissão e de Excitação

Os espectros de emissão e de excitação para as amostras, dopadas e não dopadas, cujo tratamento térmico foi de trinta minutos e de quatro horas estão representados na Figura 17.

Figura 17: Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ ) e de excitação ( $\lambda_{\text{em}} = 480 \text{ nm}$ ) para as amostras de tratamento térmico (a) trinta minutos e (b) quatro horas.



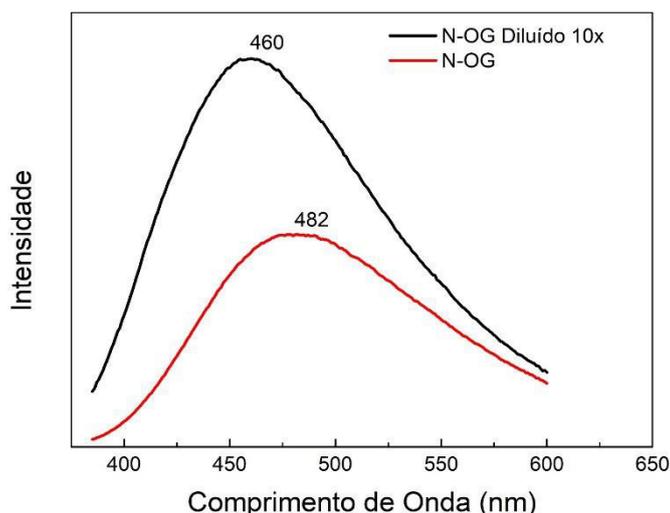
FONTE: Autor.

Analisando os espectros de emissão, nota-se que todas as amostras emitem luz azul, cuja faixa no espectro eletromagnético fica entre 440 a 485 nm, quando comprimento de onda de excitação foi 365 nm.

No caso das amostras cujo tratamento térmico foi de trinta minutos, observa-se que, para as amostras dopadas, há um aumento na intensidade dos picos, tanto de excitação quanto de emissão, em relação às não dopadas, devido a mudança na estrutura eletrônica ao incorporar nitrogênio no composto (Tam et al, 2014).

Para as amostras sintetizadas em quatro horas, há um decréscimo da intensidade dos picos nos espectros de excitação e de emissão ao introduzir nitrogênio na estrutura. Acredita-se que esse fenômeno, oposto ao que ocorre nas amostras com menor tempo de tratamento térmico, ocorre devido ao efeito de filtro interno, que causa a extinção da emissão devido a autoabsorção da energia de emissão e de excitação pelas moléculas da amostra em solução (Harris, 2013). Esse fenômeno indica que, após a dopagem com nitrogênio, os efeitos luminescentes nas amostras com maior tempo de tratamento térmico podem ser mais intensos que em relação às amostras com menor tempo de síntese. O fenômeno foi comprovado ao diluir a amostra dez vezes e refazer o espectro de emissão, como evidencia a figura 18.

Figura 18: Espectros de emissão para a amostra de N-óxido de grafeno concentrado e diluído.



Fonte: Autor.

Os dados supracitados evidenciam, em concordância com as medidas de termogravimetria e de potenciometria, o sucesso dopagem com nitrogênio,

proveniente da melamina, tanto para as amostras sintetizadas em trinta minutos quanto para as sintetizadas em quatro horas.

## 6. CONCLUSÕES

Utilizando o método baixo-para-cima, preparou-se amostras de pontos quânticos de carbono e de óxido de grafeno, não dopado e dopado com nitrogênio. As propriedades estruturais são afetadas pelo tempo de tratamento térmico aplicada. O efeito do tempo de tratamento térmico ficou evidenciado pelos resultados obtidos por análise térmica e espectroscopia UV-VIS, FT-IR e de fotoluminescência. A espectroscopia UV-VIS mostrou o decréscimo de intensidade de bandas características de óxido de grafeno funcionalizado devido ao acréscimo do tempo. A espectrofluorimetria mostrou que há um aumento da intensidade, tanto da emissão quanto da excitação, ao funcionalizar as amostras com nitrogênio. Enquanto a termogravimetria indicou o decréscimo da fração mássica eliminada via decomposição térmica. A funcionalização também foi observada na análise térmica.

A titulação potenciométrica das amostras para determinação do número de sítios ácidos por grama do material apontou para a ocorrência de reações químicas que o óxido de grafeno pode apresentar com a água ou com hidroxila. Deste modo, a determinação do número de sítios fica prejudicada. No entanto, observa-se que o número de sítios ácidos também é afetado pelo tempo de tratamento térmico. Sendo coerente com o maior grau de condensação. Por outro lado, a titulação potenciométrica também aponta para o sucesso na funcionalização do óxido de grafeno com nitrogênio, por meio de um ponto de equivalência bem definido, correspondente à protonação da base ou sua hidrólise.

## 7. REFERÊNCIAS

ARAUJO, Eduardo Viana. Síntese, caracterização e estudo das propriedades dielétricas de ferritas  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , 2016.

ATKINS, P. W., JONES, L., **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. Bookman Editora, 2012.

BARATI, A. et. al. Synthesis of biocompatible and highly photoluminescent nitrogen doped carbon dots from lime: Analytical applications and optimization using response surface methodology. **Materials Science and Engineering C**, v.47, 325-332, 2015.

CANEVAROLO, S. et. Al. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 1. Ed. Artliber Editora, 2007.

CAREY, F., **Química Orgânica. Vol. 1**. 7. Ed. Editora McGraw Hill, 2011.

CHIMENEZ, Tiago Andrade. Espectroscopia de fluorescência como ferramenta para caracterização de biodiesel e monitoramento de processos de degradação, 2011.

DIMIEV, A. et. al. Graphene oxide. Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model. **ACS Nano**, v. 07, 576-588, 2013.

DONG, Y. et al. Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid. **Carbon**, v. 50, 4738-4743, 2012.

DREYER, D. et. al. The chemistry of graphene oxide. **Chemistry Society Review**, v. 39, 228-240, 2010.

EISBERG, R., RESNICK, R. **Física quântica**. Editora Campus, 1974.

GUPTA, V. et. al. Synthesis and characterization of Graphene Oxide. **Optik**, v. 143, 115-124, 2017.

GUZMAN, P. et. al. Advances on synthesis of highly luminescent carbon quantum dots by citric acid carbonization. **14<sup>th</sup> International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control**, 20-22, 2017.

HARRIS, D. **Análise Química Quantitativa**. 8. Ed. LTC Editora, 2013.

HOLLER, F. J., SKOOG, D. A., CROUCH, S. R., **Princípios de análise instrumental**. Bookman, 2009.

LI, L. et. al. Focusing on luminescent graphene quantum dots: current status and future perspectives. **Nanoscale**, 4015-4039, 2013.

LIM, H. et. al. Facile synthesis and characterization of carbon quantum dots and photovoltaic applications. **Thin solid films**, v. 660, 672-677, 2018.

LIU, R. et. al. Bottom-Up fabrication of photoluminescent graphene quantum dots with uniform morphology. **Journal of the American Chemical Society**, v.133, 15221-15223, 2011.

MAMALIS, A. G. Recent advances in nanotechnology. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 181, n. 1, p. 52-58, 2007.

MENSAH, B. et. al. A comparative study on vulcanization behavior of acrylonitrile-butadiene rubber reinforced with graphene oxide and reduced graphene oxide as fillers. **Polymer Testing**, v.76, 127-137, 2019.

MESSLER, G. L., FISCHER, P. L., TARR, D. A., **Química Inorgânica**. 5. Ed. Pearson, 2014.

PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., VYVYAN, J. R., **Introdução à Espectroscopia**. Cengage Learning, 2010.

PANG, L, et. al. Thermogravimetric analysis of carbon nanotubes and nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n° 27, 1993.

SHRIVER, D. F., ATKINS, P. W., **Química Inorgânica**. 4. ed. Bookman, 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 7a ed., Livros Técnicos e Científicos, 2007.

TAM, T. V. et al. One-pot synthesis of N-doped graphene quantum dots as a fluorescent sensing platform for Fe<sup>3+</sup> ions detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 202, p. 568-573, 2014.

VIJESH, K. et. al. Carbon dots decorated graphene oxide nanosheets prepared by a novel technique with enhanced nonlinear optical properties. **AIP Advances**, v. 9, 1-8, 2019.

VILLAR-RODIL, S. et. al. Preparation of graphene dispersions and graphene-polymer composites in organic media. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, 3591-3593, 2009.

WANG, S. et al. Structural evolution of graphene quantum dots during thermal decomposition of citric acid and the corresponding photoluminescence. **Carbon**, v. 82, 304-313, 2015.

WANG, Y. et. al. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 02, 6921-6939, 2014.

YU, P. et. al. Temperature-dependent fluorescence on carbon dots. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 116, 25552-25557, 2012.

<https://kasvi.com.br/espectrofotometria-analise-concentracao-solucoes/> - Acesso dia 09.06.2019

<https://pt.vwr.com/store/product/2323366/espectrofotometros-uv-vis-genesys-10s> - Acesso dia 12.06.2019

<https://www.ebah.com.br/content/ABAAAFiCoAD/titulacao-potenciometrica-neutralizacao> - Acesso dia 12.06.2019