

Pontos Quânticos em Matriz de Sílica Produzidos em Alta Pressão

Jackeline Barbosa Brito

Tese de Doutorado

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Pontos Quânticos em Matriz de Sílica Produzidos em Alta Pressão

Jackeline Barbosa Brito

Tese de doutorado realizada sob a orientação da Prof^a. Dr^a. Naira Maria Balzaretta apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, Maio de 2017

*Aprendi que se depende sempre
De tanta, muita, diferente gente
Toda pessoa sempre é as marcas
Das lições diárias de outras tantas
pessoas
E é tão bonito quando a gente entende
Que a gente é tanta gente onde quer que
a gente vá
E é tão bonito quando a gente sente
Que nunca está sozinho por mais que
pense estar.*

Caminhos do Coração – Gonzaguinha

AGRADECIMENTOS

Se você está lendo esta página é porque eu consegui. E não foi fácil chegar até aqui, por isso inicio meus agradecimentos a Deus, que me deu forças para nunca desistir e me colocou num grupo com pessoas muito especiais, sem as quais certamente não teria dado conta. É muito difícil transformar sentimentos em palavras, mas sou eternamente grata a todas as pessoas que se preocuparam, foram solidárias e que torceram por mim.

*Agradeço a minha orientadora e exemplo de profissional Dra. **Naira Maria Balzaretti**, que me recebeu de braços abertos, mesmo não me conhecendo, sempre muito prestativa e atenciosa. Agradeço pelo empenho, sabedoria, compreensão, paciência e a cordialidade com que sempre me recebeu. Busquei em ti inspirações para dar continuidade a pesquisa e nas horas que o cansaço parecia me abater, lembrava da tua resposta ao e-mail que enviei solicitando orientação: “que notícia maravilhosa para uma segunda-feira”. É, contigo aprendi que, se o desafio era enorme, as motivações eram gigantescas. Agradeço a essa orientação que ultrapassa a tese. Tenho orgulho em dizer que fui orientada por ti.*

*Aos professores que colaboraram com o progresso desta pesquisa. Agradeço a Dra. **Tânia Maria Haas Costa**, pelos ensinamentos e por sempre estar à disposição esclarecendo dúvidas, mas, sobretudo, pelas inspirações divinas que muito contribuíram. Ao Dr. **Fabiano Severo Rodembusch**, cujo conhecimento iluminador e entusiasmo contagiante foram fundamentais para este trabalho. Ao Dr. **João Alziro Herz da Jornada**, pela competência científica e pelos preciosos conselhos e sugestões relevantes feitas durante este processo.*

*Aos meus amigos de laboratório. Agradeço a **Andreia, Águeda e Maria Alexandra**, amigas sempre dispostas a ajudar, obrigada também pelo ouvido que escutou tantas reclamações, mas principalmente, obrigada pelas risadas que tornaram mais leves o stress diário. **Pablo, Ítalo, Israel, Alvaro, Silvio e Anthony**, obrigado pela parceria, incentivo, amizade e bom humor.*

*Aos professores: Dr. **Ricardo Rego Bordalo Correia**, Dra. **Maria do Carmo Martins Alves** e Dr. **Ado Jório de Vasconcelos**, membros da banca de qualificação, obrigada por atender o convite, dispondo seu tempo e conhecimento na análise deste trabalho.*

*Ao Dr. **Roberto Reis**, meus agradecimentos pela colaboração e disposição para discutir os resultados.*

*Aos professores e funcionários do instituto de Física. Senhor **Otelo João Machado** pelos ensinamentos e pela amizade que sempre adoçou nosso café forte. A galera da oficina, **Ezequiel e Geraldo** por atender gentilmente nossas solicitações.*

*Aos amigos da Rua Euclides da Cunha: **Alex, Rejane, Iara, Thais Santos, Thais Ferreira, Natalia, Chuck (Thaís)**, por sempre estar junto, dividindo as tristezas e somando as alegrias. A **Mara**, pela preocupação e companheirismo, também agradeço pelos momentos de descontração tão importantes para meu equilíbrio, és uma irmã para mim.*

*A família, que sempre me estimularam a crescer científica e pessoalmente. Agradeço pela compreensão e ternura sempre manifestada, apesar da falta de atenção e ausência. Aos meus pais, **Denivaldo e Angélica** por confiar nas minhas capacidades, pelo ensino dos valores mais importantes e por se orgulharem da pessoa que me tornei. As minhas irmãs **Jéssika e Jhenifer** por me apoiarem nos momentos de devaneio, de dificuldade e de dor. Aos meus avós **José e Maria** que me carregaram sempre em pensamentos e orações.*

*A minha amiga de infância **Raquel**, que sempre esteve presente, SEMPRE! Uma amiga imprescindível na minha vida.*

A Evonik por gentilmente fornecer todos os Aerosis apresentados neste trabalho.

A CAPES, pelo suporte financeiro.

DIVULGAÇÃO

As comunicações realizadas nesse período foram:

Artigo Publicado

J. B. BRITO, T. M. H. COSTA, F. S. RODEMBUSCH, A. S. KONOWALOW, R. M. S. dos REIS, N. M. BALZARETTI. *Blue–green luminescent carbon nanodots produced in a silica matrix*. **Carbon**, p. 234-240. 2015 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2015.04.062>).

Artigo Aceito para Publicação

J. B. BRITO, T. M. H. COSTA, F. S. RODEMBUSCH, N. M. BALZARETTI. *Photoluminescence of silica monoliths prepared from cold sintering of nanometric aerosil precursors under high pressure*. **Journal of Luminescence**, 2017. (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.03.013>)

Artigo em Preparação

- 1) **J. B. BRITO**, T. M. H. COSTA, F. S. RODEMBUSCH, N. M. BALZARETTI.
Effect of High Pressure on the Mechanical Properties Silica Matrix

- 2) **J. B. BRITO** T. M. H. COSTA, F. S. RODEMBUSCH, N. M. BALZARETTI.
Effect of the Atmosphere on the Formation of C-dots in Silica Matrix

Participação em Congresso

J. B. BRITO, N. M. BALZARETTI, J. A. H. JORNADA, A. E. L. VILLANUEVA. *Nanographite formation under high pressures and temperatures*. XII SBPMAT, Campos do Jordão, 2013.

N. M. BALZARETTI, **J. B. BRITO**; J. A. H. JORNADA, A. E. L. VILLANUEVA. *Annealing effect on nanographite*. Carbon, Rio de Janeiro, 2013.

J. B. BRITO, A. F. SILVA, M. A. P. MEDINA, T. M. H. COSTA, J. A. H. JORNADA, F. S. RODEMBUSCH, R. REIS, N. M. BALZARETTI. *Producing Luminescent Carbon Nanodots in Silica Matrix*. XIV SBPMAT, Rio de Janeiro 2015.

SUMÁRIO

Resumo.....	i
Abstract.....	ii
Lista de Figuras.....	iii
Lista de Tabelas.....	viii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 MÉTODOS DE SÍNTESE DE <i>C-DOTS</i>	7
2.1.1 Síntese por Rota Química.....	7
2.1.2 Síntese por Rota Física.....	10
2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS <i>C-DOTS</i>	23
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	27
3.1 MATERIAIS.....	27
3.2 PROCESSAMENTO EM ALTAS PRESSÕES.....	30
3.2.1 Calibração de Pressão.....	33
3.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	35
3.3.1 Análise Térmica.....	35
3.3.2 Medidas de Fotoluminescência e Absorção.....	35
3.3.3 Medidas de Absorção no Infravermelho.....	36
3.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	36
3.3.5 Espectrometria de Massas.....	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.1 ANÁLISE TÉRMICA DAS AMOSTRAS DE PARTIDA.....	28
4.2 SINTERIZAÇÃO A FRIO EM ALTA PRESSÃO.....	30
4.3 TRATAMENTO TÉRMICO.....	35
4.4 FOTOLUMINESCÊNCIA.....	41

4.4.1 Fotoluminescência na Sílica.....	44
4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	48
4.6 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE CARBONO NO MATERIAL DE PARTIDA.....	51
4.6.1 EFEITO DA ATMOSFERA DURANTE A PIRÓLISE.....	58
4.7 PIRÓLISE EM ALTAS PRESSÕES.....	60
5. CONCLUSÕES.....	68
5.1 PERSPECTIVAS DE CONTINUAÇÃO DO TRABALHO.....	69
6. REFERÊNCIAS.....	70

PONTOS QUÂNTICOS EM MATRIZ DE SÍLICA PRODUZIDOS EM ALTA PRESSÃO

RESUMO

Pontos quânticos de carbono (*C-dots*) luminescentes na região do azul-verde aprisionados em matriz de sílica foram produzidos por um processo novo, baseado na pirólise de grupos contendo carbono dispersos nas bordas dos grãos de dimensões nanométricas de sílica (AEROSIL) previamente sinterizados a frio sob alta pressão, onde nenhuma técnica de passivação foi exigida. A análise de difração de elétrons de área selecionada (SAED – *Selected Area Electron Diffraction*) e espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS – *Electron Energy Loss Spectroscopy*) confirmaram a formação de *C-dots* contendo átomos de carbono com ligações do tipo sp^2 .

Foram investigados diferentes valores de pressão (2,5, 4 e 7,7 GPa) para sinterização a frio e diferentes temperaturas de pirólise, a partir de 500 até 900°C. Resultados de análise térmica revelaram pequena perda de massa durante a pirólise das amostras, praticamente independente da pressão utilizada na sinterização. Espectroscopia na faixa do infravermelho revelou alterações nas bandas de absorção na faixa correspondente aos modos de vibração de CH_2 e CH_3 , dependentes da temperatura e da pressão utilizadas.

Os espectros de fotoluminescência (*FL*) foram fortemente dependentes do comprimento de onda de excitação e observou-se uma intensidade de emissão mais elevada no intervalo entre 500-550 nm para a amostra sinterizada a frio em 7,7 GPa e tratada termicamente a 800°C para excitação em 460 nm. Também foi investigado a contribuição da matriz de sílica após a sinterização.

Palavras Chave: *C-dots*, altas pressões, altas temperaturas, luminescência.

PONTOS QUÂNTICOS EM MATRIZ DE SÍLICA PROUZIDOS EM ALTA PRESSÃO

ABSTRACT

Quantum dots in the blue-green region embedded in a silica matrix were produced by a new process based on the pyrolysis of groups containing carbon dispersed on the edges of the grain of nanosized silica (AEROSIL) previously sintered under high pressure, where no passivation technique was required. The Selected Area Electron Diffraction (SAED) and Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) confirmed the formation of *C-dots* containing carbon atoms with sp^2 bonds.

Different pressure values (2,5, 4 and 7,7 GPa) were investigated for cold sintering and the pyrolysis was in the temperature range from 500 to 900°C. Results of thermal analysis revealed a small loss of mass during the pyrolysis of the samples, practically independent of the sintering pressure. Infrared spectroscopy revealed changes in the absorption bands in the range corresponding to the CH_2 and CH_3 vibration modes, depending on the temperature and pressure conditions.

Photoluminescence (PL) spectra were strongly dependent on the excitation wavelength and a higher emission intensity was observed in the range 500-550 nm for the sample sintered at 7.7 GPa and pyrolysed at 800°C for excitation at 460 nm. The contribution of the silica matrix after sintering was also investigated.

Keywords: *C-dots*, high pressures, high temperatures, luminescence.

LISTA DE FIGURAS

<i>Fig.1</i>	<i>Estruturas esquemáticas de materiais de carbono.....</i>	<i>2</i>
<i>Fig.2</i>	<i>Representação esquemática de três tipos de C-dots com diferentes grupos superficiais.....</i>	<i>3</i>
<i>Fig.3</i>	<i>Número de artigos sobre C-dots registrados na Web of Science no período de 2008 a 2016.....</i>	<i>5</i>
<i>Fig.4</i>	<i>Publicações envolvendo C-dots por país durante 2008-2014.....</i>	<i>6</i>
<i>Fig.5</i>	<i>Ilustração esquemática da preparação de C-dots via top-down e bottom-up e modificação incluindo funcionalização e dopagem.....</i>	<i>7</i>
<i>Fig.6</i>	<i>Representação esquemática da síntese e passivação dos C-dots luminescentes.....</i>	<i>8</i>
<i>Fig.7</i>	<i>Esquema da formação dos C-dots a partir do tratamento hidrotérmico de suco de laranja.....</i>	<i>9</i>
<i>Fig.8</i>	<i>Etapas para a formação de C-dots utilizando como precursor a glicina e método eletroquímico.....</i>	<i>9</i>
<i>Fig.9</i>	<i>Perfil eletroforético dos C-dots demonstrando a banda altamente luminescente sob UV 365nm.....</i>	<i>11</i>
<i>Fig.10</i>	<i>Mapa esquemático da síntese por etapa única de C-dots produzidos por PEG_{200N} (polietileno glicol) via ablação a laser.....</i>	<i>11</i>
<i>Fig.11</i>	<i>Espectro de absorção e emissão da FL dos C-dots (produzidos a partir de grãos de café) com o aumento do comprimento de onda de excitação...</i>	<i>13</i>
<i>Fig.12</i>	<i>Espectro de emissão de C-dots preparados a partir de glicose antes (a) e após (b) a passivação com TTDDA. No detalhe, a imagem da solução de C-dots sob luz ambiente e luz UV de 365 nm.....</i>	<i>14</i>

Fig.13	Representação estrutural de Aerosil R974, R816 e R812.....	16
Fig.14	(a) Esquema de produção do Aerosil hidrofílico A200 e (b) reação química durante a hidrólise em chama do tetracloreto de silício.....	17
Fig.15	Aerosil hidrofílico (A200, A300 e A380) e os demais grupos de superfície hidrofóbica.....	18
Fig.16	Representação esquemática do perfil de pistões e câmaras de altas pressões utilizados neste trabalho.....	19
Fig.17	Foto da Prensa de 400Tonf, da câmara e da gaxeta (ao centro) utilizados nos processamentos de alta pressão.....	20
Fig.18	Esquema da configuração utilizada nos procesamentos.....	21
Fig.19	Foto de gaxetas prontas para processamento.....	22
Fig.20	Representação esquemática da calibração de pressão (a) e detalhe do isolamento elétrico do calibrante.....	23
Fig.21	Variação do potencial elétrico no bismuto durante a calibração de pressão	24
Fig.22	Termograma das amostras virgens de Aerosil: A200 (0%C), R974 (0,7-1,3 %C), R816 (1,2-2,2%C) e R812 (3-4%C) com taxa de aquecimento de 10 ⁰ C/min e fluxo de argônio.....	28
Fig.23	Espectros de transmissão no infravermelho no intervalo 400-1500 cm ⁻¹ para as amostras de AEROSIL [®] antes (linha sólida) e depois (linha tracejada) do processo de sinterização a frio a 7,7 GPa.....	30
Fig.24	Espectros de transmissão no infravermelho no intervalo 2300-4000 cm ⁻¹ para as amostras de AEROSIL [®] antes (linha sólida) e depois (linha tracejada) do processo de sinterização a frio a 7,7 GPa.....	32
Fig.25	Representação esquemática da preparação dos monolitos de sílica a partir da sinterização a frio de precursores nanométricos de AEROSIL [®] a 7,7 GPa.....	33
Fig.26	Fotografias das amostras de R974 processadas em 2,5, 4 e 7,7 GPa e tratadas termicamente nas temperaturas entre 500 a 900 °C em fluxo de argônio.....	34
Fig.27	Termograma das amostras de R974 em pó e após a sinterização a frio em 2,5, 4,0 e 7,7 GPa. No detalhe, a quantidade total de perda de massa após tratamento até 800 °C em atmosfera de argônio e taxa de aquecimento de 10 °C/min.....	36

- Fig.28 *Espectros de absorção no infravermelho para a amostra de R974 virgem e após aquecimento a 800 °C sem ter sido previamente sinterizada a frio em alta pressão.....* 37
- Fig.29 *Espectros de absorção no infravermelho de Aerosil R974 na região das bandas de absorção CH_n para as amostras sinterizadas a frio em 4 GPa (esquerda) e 7,7 GPa (direita): (a) pó de partida, (b) sinterizado a frio em alta pressão, e (c) pirólise a 800°C, após sinterização a frio em alta pressão.....* 38
- Fig.30 *Espectros de fotoluminescência de Aerosil R974 após sinterização a frio a 7,7 GPa seguido por um tratamento térmico a 500°C (à esquerda) e 800°C (à direita), para distintos comprimentos de onda de excitação identificados por cores distintas. Os espectros de absorbância das amostras aquecida a 500°C e 800°C também são mostrados (no detalhe)* 40
- Fig.31 *Espectro de fotoluminescência das amostras R974 em 2.5, 4 e 7.7GPa para o comprimento de onda de 380.....* 41
- Fig.32 *Espectros de fotoluminescência dos monolitos obtidos através de sinterização a frio a 7,7 GPa de (a) AEROSIL[®] A200 medicos para diferentes energias de excitação, (b) e (c) AEROSIL[®] R974, R816 e R812 comparados com A200 sob excitação a 3.44 eV e 3.26 eV, respectivamente.....* 43
- Fig.33 *Monolito produzido a partir de pó nanométrico de AEROSIL R974 processado a 7,7 GPa durante 2 min à temperatura ambiente.....* 45
- Fig.34 *Análise de TEM da amostra R974 processada a 7,7 GPa seguida de tratamento térmico (pirólise) a 800°C, após a remoção da matriz de sílica por ataque com ácido fluorídrico. À esquerda está uma micrografia de baixa resolução que mostra a distribuição total de nanopartículas e, à direita está um histograma referente ao tamanho das nanoestruturas, com valor médio de 6,75nm.....* 46
- Fig.35 *À esquerda está o padrão de difração de elétrons em área selecionada, com os respectivos planos grafíticos; à direita está uma imagem com maior ampliação contendo grãos arredondados e facetados.....* 47

Fig.36	Espectro de EELS das nanoestruturas que mostram a presença das transições de bordas sp^2 (π^*) e sp^3 (σ^*), com picos em 285 eV e 290 eV, respectivamente.....	48
Fig.37	Resultados de análise térmica para os quatro precursores investigados em pó e após sinterização a 7,7 GPa.....	49
Fig.38	Espectros de massas para a amostra R974, R816, R812 e A200 correspondentes a $M = 2$ (H_2), $M = 16$ (CH_4) e $M = 18$ (H_2O) para amostras em pó (painel a esquerda) e após a compactação em 7,7GPa (painel a direita). Na curva em vermelho é apresentado o termograma correspondente.....	51
Fig.39	Fotografias das amostras de R816 sinterizadas em 2,5, 4 e 7,7 GPa e pirolisadas entre 500 a 900 °C em fluxo de argônio.....	53
Fig.40	Fotografias das amostras de R812 sinterizadas em 2,5, 4 e 7,7 GPa e pirolisadas entre 500 a 900 °C em fluxo de argônio.....	54
Fig.41	Espectros de absorção no infravermelho para o precursor Aerosil R816 após sinterização a frio a 7,7 GPa e pirólise nas diferentes temperaturas indicadas na figura.....	55
Fig.42	Espectros de absorção no infravermelho para o precursor Aerosil R812 após sinterização a frio a 7,7 GPa e pirólise nas diferentes temperaturas indicadas na figura.....	55
Fig.43	Fotografia dos precursores em pó tratados termicamente até 800 ⁰ C: (a) em fluxo de argônio, e (b) em atmosfera inerte de argônio ultrapuro. (c) Fotografia dos monolitos sinterizados a 7.7GPa e aquecidos até 800 °C em fluxo de argônio.....	56
Fig.44	Luminescência das amostras pirolisadas em fluxo de argônio.....	57
Fig.45	Impressões de ponteira Vickers nas amostras processadas a 2,5 GPa e 1000 °C durante 1 min: (a) A200, (b) R974, (c) R 816 e (d) R 812.....	59
Fig.46	Dureza Vickers para as amostras R974, R816 R812 e A200. Os valores para sílica e quartzo foram incluídos para efeitos de comparação.....	60
Fig.47	Espectro Raman das amostras A200, R974, R816 e R812 após pirolise a 1000 °C em 2,5 GPa durante 1 min.....	61
Fig.48	Fotografia da amostra R974 pirolisada in situ por 15 min em 500 °C....	62

- Fig.49 Espectro Raman da amostra R974 pirolisada in situ a 500 °C por 15 min: à esquerda está o espectro da região escura da Fig. 48 e, à direita, o espectro da região amarelada, luminescente..... 62*
- Fig.50 Fotografia da amostra R974 pirolisada em 7,7 GPa a 700°C por 15 minutos..... 63*
- Fig.51 Espectro Raman da amostra R974 pirolisada a 7,7 GPa em 700 °C por 15 minutos. À esquerda está o espectro correspondente à região escura e, à direita, o espectro da região branca da Fig. 50..... 63*

LISTA DE TABELAS

<i>Tab.1</i>	<i>Características de alguns dos métodos de síntese por rota química para produção de C-dots.....</i>	<i>10</i>
<i>Tab.2</i>	<i>Características de alguns dos métodos de síntese por rota física para produção de C-dots.....</i>	<i>12</i>
<i>Tab.3</i>	<i>Tamanho de grão, concentração de carbono, área superficial e grupos presentes na superfície das amostras de Aeorosil (Evonik, Inc) investigadas.....</i>	<i>17</i>
<i>Tab.4</i>	<i>Pressão na qual ocorre transição de fase para alguns elementos ou compostos utilizados para calibração de alta pressão.....</i>	<i>23</i>
<i>Tab.5</i>	<i>Percentual de perda de massa as amostras de Aerosil de partida aquecidas até 800 °C em fluxo de argônio com taxa de aquecimento de 10⁰ C/min e fluxo de argônio.....</i>	<i>30</i>

1 - INTRODUÇÃO

Os pontos quânticos de carbono luminescentes (*C-dots*) são estruturas emergentes que tem sido intensivamente estudada nos últimos anos devido a sua grande eficiência na emissão de fluorescência, biocompatibilidade, baixo custo e baixa toxicidade [1, 2] [ENREF_1](#). Foram descobertas acidentalmente por Xiaoyou Xu et al. em 2004 enquanto purificavam nanotubos de carbono (SWCNTs) fabricados pelo método de descarga por arco [3]. O termo “*C-dots*” é comumente usado para materiais carbogênicos fluorescentes com um revestimento externo composto de carboxila ou outro grupo funcional químico e um núcleo de grafite, contendo eventualmente ligações covalentes de oxigênio e átomos de nitrogênio [2].

Quando comparados com pontos quânticos inorgânicos, os *C-dots* possuem as mesmas dimensões típicas, inferiores a 10nm, também apresentam luminescência dependente do comprimento de onda de excitação e são igualmente resistentes à fotodegradação. As vantagens dos *C-dots* estão relacionadas aos processos de produção envolvendo rotas mais simples e de baixo custo e, principalmente, à baixa toxicidade quando comparados aos nanocristais de semicondutores que contém, por exemplo, selênio, enxofre e/ou cádmio nas suas estruturas [1, 4, 5].

A natureza dos *C-dots* vem sendo intensivamente investigada por espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), ressonância nuclear magnética com ^{13}C (RMN), espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e difração de elétrons em área selecionada (SAED) [1, 4]. O conjunto de resultados disponíveis indica que os *C-dots* são tipicamente nanopartículas quasi-esféricas e consistem principalmente de carbono com hibridização sp^2 com espaçamento entre planos compatível com grafite turbostrático [1, 4, 5], que

pode conter grupos polares na superfície. Estes grupos são introduzidos durante ou após a síntese destas nanopartículas, possibilitando a solução das nanopartículas em solventes polares, incluindo água. Normalmente, eles possuem grupos carboxílicos na superfície com um teor de oxigênio que varia de 5-50% [1]. A Fig. 1 compara algumas estruturas de materiais à base de carbono, incluindo os *C-dots* [5].

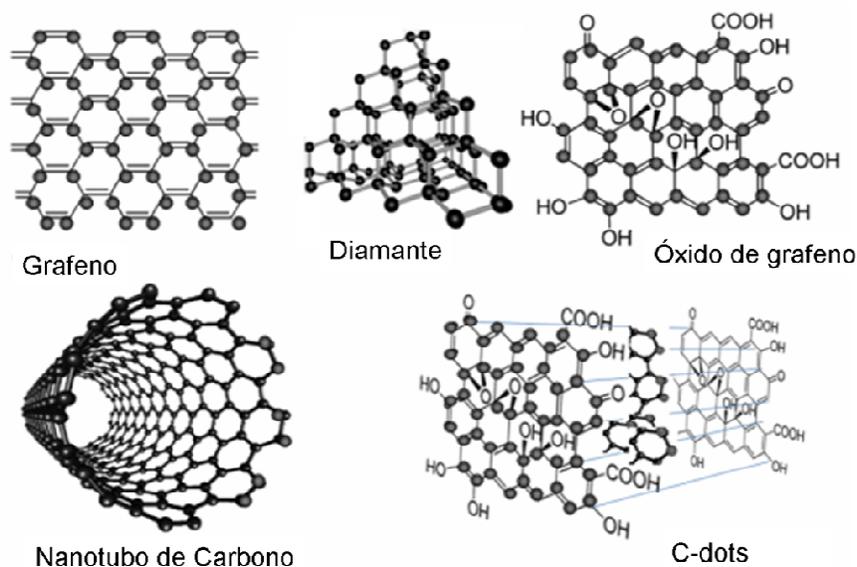


Figura 1: Estruturas esquemáticas de materiais de carbono [5].

Em relação às propriedades fotofísicas dos *C-dots*, estes materiais apresentam banda intensa de absorção na região do ultravioleta (UV) (a partir de 270 nm) e o espectro de fotoluminescência (*FL*) depende do comprimento de onda de excitação. A origem da *FL* dos *C-dots* ainda não é completamente compreendida, mas provavelmente está relacionada com o efeito de confinamento quântico devido ao tamanho nanométrico das partículas ou a diferentes armadilhas emissivas que aderem à superfície dos *C-dots* [1, 2, 4, 6-11]. A Fig. 2 compara algumas estruturas de *C-dots* com diferentes grupos funcionais na superfície e a respectiva coloração luminescente.

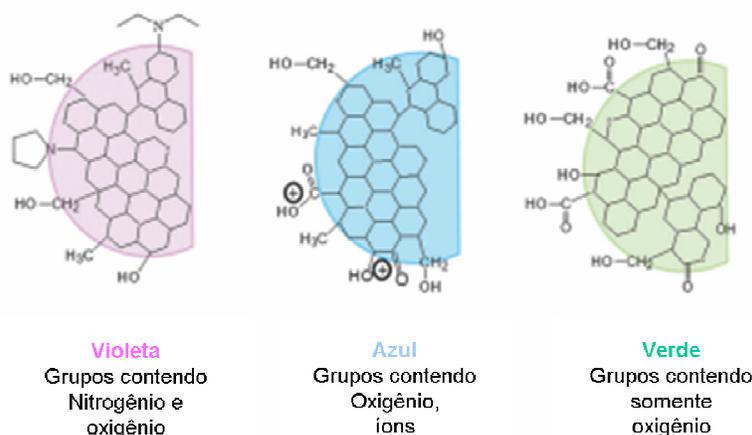


Figura 2: Representação esquemática de três tipos de *C-dots* com diferentes grupos superficiais [12].

C, H e O são os três constituintes fundamentais dos *C-dots* com concentrações variáveis. A introdução de heteroátomos tem sido estudada para sintonizar a emissão luminescente. Por exemplo, o rendimento quântico (RQ) dos *C-dots* pode ser significativamente melhorado através da incorporação de N, enquanto que a incorporação de S aumenta a largura da banda de emissão [4, 13].

Em um trabalho anterior realizado no nosso Grupo [14], estruturas nanométricas de grafite, com dimensões entre 20 e 40 nm, foram produzidas através da pirólise em alta pressão de grupos metálicos dispersos na superfície de partículas nanométricas de sílica (AEROSIL hidrofóbico). O nanocompósito resultante, de aparência vítrea preta, consistia de sílica sinterizada em alta pressão e alta temperatura contendo menos de 3% em peso de nanopartículas de grafite bem dispersas. Na presente Tese, foi investigado o efeito da pirólise realizada em pressão ambiente de amostras de aerosil hidrofóbico previamente sinterizado a frio em altas pressões (de 2,5 a 7,7 GPa). O material produzido através desta rota de síntese também possui aparência vítrea, porém com coloração amarelada. O objetivo principal desta Tese é investigar a natureza e a estrutura das nanopartículas de carbono responsáveis pela luminescência observada. Os objetivos específicos são:

1. Comparar o efeito da pirólise realizadas em amostras previamente sinterizadas a frio em altas pressões em aerosis contendo diferentes concentrações de carbono atômicamente dispersos na superfície das

nanopartículas de sílica: R812 (~3% de carbono), R816 (~2% de carbono) e R974 (~1% de carbono). Amostras de aerosil puro (sílica) A200 serão utilizadas para fins de comparação;

2. Comparar o efeito da pressão de sinterização na luminescência observada nas diferentes amostras. Serão comparados resultados para processamentos em 2,5, 4 e 7,7 GPa;
3. Comparar o efeito da temperatura de pirólise para as diferentes amostras e pressões investigadas, considerando a faixa de 500 a 900°C;
4. Caracterizar as nanoestruturas de carbono por fotoluminescência, espectroscopia de absorção no infravermelho, análise e microscopia eletrônica de alta resolução;
5. Avaliar as propriedades mecânicas dos nanocompósitos formados após a pirólise.

Os nanocompósitos luminescentes obtidos podem ser muito apropriados para dispositivos de iluminação, uma vez que requerem excitação na região visível e o encapsulamento em matriz de sílica é ambientalmente favorável, além de apresentar boas propriedades mecânicas e térmicas.

No capítulo dois será apresentada uma revisão bibliográfica sobre os pontos quânticos de carbono, suas rotas de síntese e caracterização. O capítulo três descreve as técnicas de processamento e análise utilizadas. No capítulo quatro são apresentados os resultados e discussões e o capítulo cinco contém as principais conclusões desta Tese.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O avanço nas pesquisas envolvendo *C-dots* tem aumentado significativamente nos últimos anos, conforme mostra a Fig. 3 com dados obtidos da *Web of Science* [4].

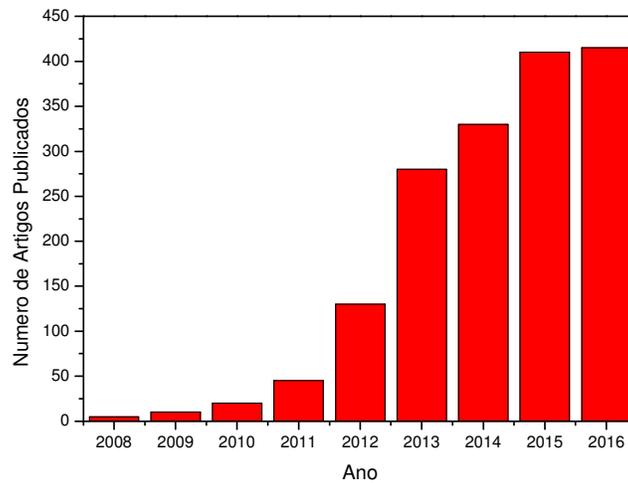


Figura 3: Número de artigos sobre *C-dots* registrados na *Web of Science* no período de 2008 a 2016.

Junqing e colaboradores pesquisaram a origem dos artigos envolvendo *C-dots* e observaram que, até 2014, autores chineses contribuíram com 47% do total de publicações e o restante das publicações está distribuído em outros países, como mostra a Figura 4 [9].

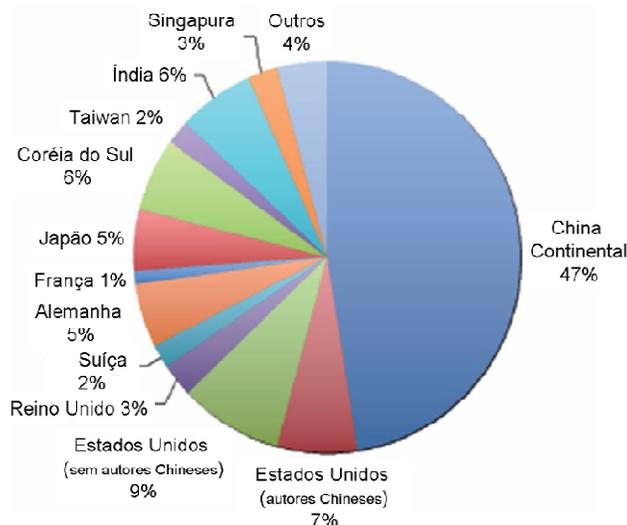


Figura 4: Publicações envolvendo *C-dots* por país durante 2008-2014 [15].

O interesse nos estudos envolvendo nanodiamantes e pontos quânticos de carbono (*C-dots*) está baseado nas propriedades fluorescentes, com alta emissão estável na faixa do visível [1]. O termo “ponto” vem da dimensionalidade do nanomaterial de carbono, que possui estrutura esférica (ou quase esférica) sendo, geralmente, considerado zero dimensional.

Baker e Baker [1] apresentaram um estudo abrangente sobre as propriedades desses nanomateriais e sobre as rotas sintéticas para produzi-los. Geralmente estas estruturas contem alto teor de oxigênio e mostram uma ampla emissão de fotoluminescência (*FL*), fortemente dependente do comprimento de onda de excitação. Estes *C-dots* estão sendo sintetizados por duas rotas: *top-down* (de cima para baixo) e *bottom-up* (de baixo para cima) [1, 4, 16-18] (Fig. 5). Em ambos os casos a superfície dos *C-dots* são passivadas por oxigênio e/ou nitrogênio e necessitam de técnicas de purificação/separação, tais como centrifugação, diálise ou eletroforese [11, 19]. Na abordagem *top-down*, os *C-dots* têm sido produzidos, por exemplo, por descarga de arco [3], ablação por laser [6, 7, 20-23] ou oxidação eletroquímica [8, 24-26] a partir de um precursor de carbono. Nos processos *bottom-up*, *C-dots* tem sido produzidos a partir de precursores moleculares (como ácido cítrico e glicose) utilizando métodos de ativação térmica ou química. A utilização de diferentes agentes de passivação de superfície faz com que seja possível o aumento da solubilidade dos *C-dots* em solventes não aquosos

[1, 16, 17]. Abordagens como a passivação e a dopagem são aplicadas para melhorar a fotoluminescência dos *C-dots*.

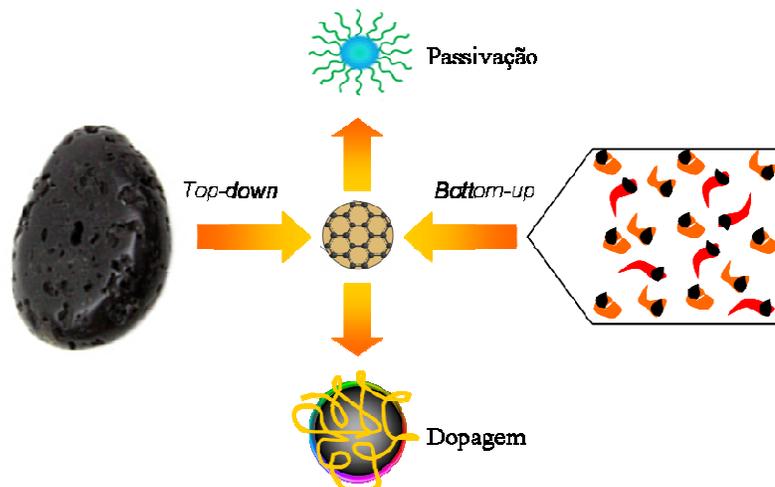


Figura 5: Ilustração esquemática da preparação de *C-dots* via *top-down* e *bottom-up* e modificação incluindo funcionalização e dopagem.

2.1 MÉTODOS DE SÍNTESE DE *C-DOTS*

Há vários métodos de síntese para produção de *C-dots*, classificados em químicos e físicos. Os químicos incluem síntese eletroquímica [8, 26], ablação química [17], tratamento hidrotérmico [27], dentre outros. Os métodos físicos incluem descarga por arco [3], ablação por laser [6, 7, 20-23] e tratamento de plasma [28]. Em especial, o método de passivação é muito utilizado para aumentar o rendimento quântico do material, uma vez que os defeitos da superfície aprisionam os elétrons, buracos e éxcitons (sistema ligado elétron-buraco) diminuindo a recombinação radiativa.

2.1.1 Síntese por Rota Química

Nesta sessão serão apresentados alguns exemplos utilizando métodos químicos para obtenção de *C-dots*.

Ablação Química – Neste método o material de partida pode sofrer condições adversas e processos drásticos, isso por que ácidos oxidantes fortes são utilizados como parte das etapas do método. Peng e colaboradores, por exemplo, produziram *C-dots* usando carboidratos como material de partida (Fig. 6). Em resumo, os carboidratos foram desidratados usando ácido sulfúrico para produzir materiais carbonáceos e em seguida foi utilizado ácido nítrico para promover a divisão das nanopartículas de *C-dots*. Esse procedimento foi finalizado com a passivação utilizando compostos terminados em amina. Estes compostos, juntamente com as nanopartículas de carbono, foram submetidas a um aquecimento de 120°C por 72h sob atmosfera de nitrogênio, produzindo os *C-dots* (também chamado pelos autores de pontos carbogênicos luminescentes, devido ao seu teor de oxigênio).

Após a passivação os autores observaram um aumento na intensidade da fotoluminescência que foi confirmado pelos resultados de rendimento quântico, passando de 0,01 para 0,13% [17, 29].

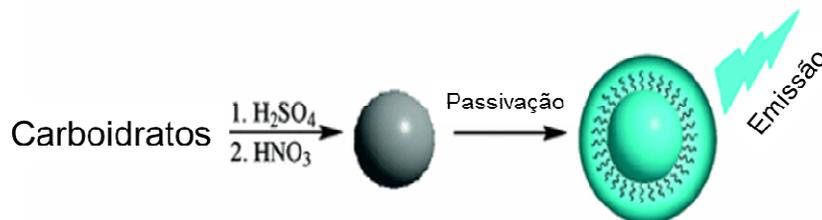


Figura 6: Representação esquemática da síntese e passivação dos *C-dots* luminescentes [29].

Tratamento Hidrotérmico – Neste método uma solução de precursor orgânico é primeiramente selada e posteriormente reage num reator hidrotérmico à alta temperatura. Sahu e colaboradores encontraram *C-dots* altamente luminescentes com um rendimento quântico de 26% em etapa única pela técnica de tratamento hidrotérmico de suco de laranja (Fig. 7) durante 2,5h a 120°C. A purificação foi promovida pela centrifugação em duas fases: 3.000 e 10.000 rpm. Após a primeira fase, os autores

encontraram *C-dots* com tamanho da ordem de 30-50 nm e, após a segunda, *C-dots* altamente fluorescentes com tamanho médio de 1,5 - 4,5 nm [17, 27].

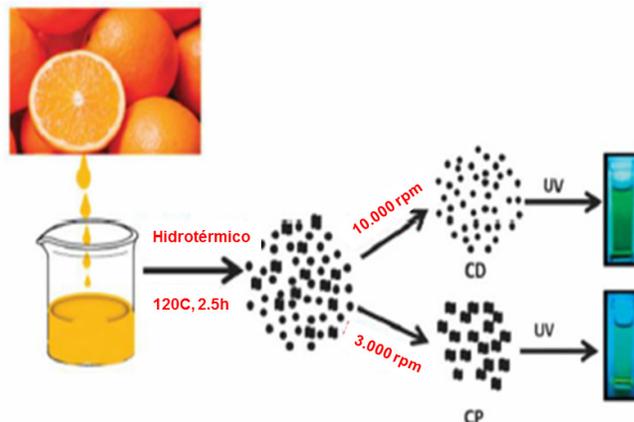


Figura 7: Esquema da formação dos *C-dots* a partir do tratamento hidrotérmico de suco de laranja [27].

Carbonização Eletroquímica – Este é um método poderoso para produzir *C-dots* utilizando materiais volumétricos de carbono como precursores, embora também existam alguns poucos relatos de carbonização eletroquímica de pequenas moléculas. A partir do método eletroquímico Wang e colaboradores promoveram a síntese de *C-dots* com rendimento quântico maior, chegando a 55% utilizando como precursor a glicina e solução aquosa à temperatura ambiente. A sequência de etapas foi: oxidação da glicina [através da aplicação de 10 V entre dois eletrodos de platina formando íons amônio ($\text{CH}_2[\text{NH}_2]\text{CONHCH}_2^-$)]; logo após, esses íons foram submetidos à eletropolimerização, carbonização e passivação (Fig. 8), alcançando um tamanho médio de $2,4 \pm 0,4$ nm [30].



Figura 8: Etapas para a formação de *C-dots* utilizando como precursor a glicina e método eletroquímico [30].

Acima foram apresentados os principais métodos químicos para obtenção de *C-dots*, cujas vantagens e desvantagens estão destacadas na tabela 1 [17].

Tabela1: Características de alguns dos métodos de síntese por rota química para produção de *C-dots*.

Método	Vantagem	Desvantagem
Ablação Química	Mais acessível/ várias fontes	Condições drásticas/ processos drásticos/ várias etapas/ pouco controle de tamanho
Tratamento Hidrotérmico	Baixo custo/ ecologicamente amigável/ não tóxico	pouco controle de tamanho
Carbonização Eletroquímica	Tamanho e nanoestruturas são controláveis/ estável/ etapa única	Poucos precursores de moléculas pequenas

2.1.2 Síntese por Rota Física

Nesta sessão serão apresentados alguns métodos físicos para obtenção de *C-dots*.

Descarga por Arco - A origem dos *C-dots* se deu por uma rota física: durante a purificação de nanotubos de carbono derivados da fuligem pelo processo de descarga por arco, Xu e colaboradores descobriram que também haviam isolado um desconhecido nanomaterial de carbono fluorescente. Neste processo eles primeiro introduziram grupos funcionais carboxilos para melhorar a hidrofiliabilidade e em seguida a solução suspensa foi separada por eletroforese em gel. Eles observaram a formação de três bandas eletroforéticas (fig. 9) que, após excitação em 365 nm, emitia verde-azul, amarelo e laranja, variando de acordo com o tamanho [1, 3].

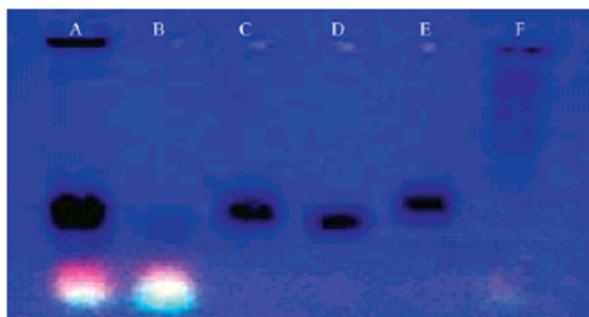


Figura 9: Perfil eletroforético dos *C-dots* demonstrando a banda altamente luminescente sob UV 365nm [3].

Ablação a Laser - Já a técnica de ablação a laser foi primeiramente apresentada em 2008 por Sun e colaboradores para produção de *C-dots* (Fig.10), utilizando pó de grafite como material de partida, a amostra foi irradiada por laser pulsado com comprimento de onda de 1064 μm por 2h. Ultrassom foi utilizado durante esse processo com intuito de acelerar o movimento das partículas de carbono. Após a irradiação a laser, a centrifugação foi usada para precipitar o pó de carbono residual enquanto os fragmentos de *C-dots* permaneceram suspensos no sobrenadante. Nesta etapa, os *C-dots* produzidos variaram de 3-10 nm de tamanho e, após passivação, essa variação passou para 4-5 nm exibindo um rendimento quântico de 20% com excitação em 440 nm [1, 16, 21].

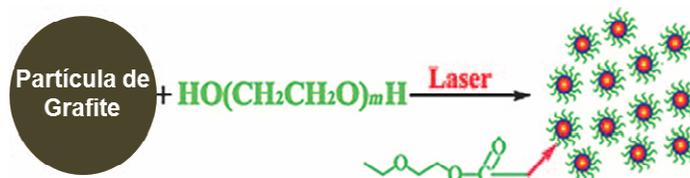


Figura 10: Mapa esquemático da síntese por etapa única de *C-dots* produzidos por PEG_{200N} (polietileno glicol) via ablação a laser [1, 21].

A tabela 2 apresenta as vantagens e desvantagens do uso dos métodos físicos apresentados acima.

Tabela2: Características de alguns dos métodos de síntese por rota física para produção de *C-dots*.

Método	Vantagem	Desvantagem
Descarga por Arco	Produção de <i>C-dots</i> em ampla variedade de gases	Várias etapas
Ablação a Laser	Produção de <i>C-dots</i> compatíveis para aplicações bioanalíticas	Procedimentos complexos/ várias etapas/ processo longo

No intuito de reduzir as desvantagens dos métodos de sínteses, novos métodos para produção de *C-dots* estão sendo desenvolvidos. Li e colaboradores, por exemplo, produziram *C-dots* com tamanhos menores que 5 nm através de irradiação ultrassônica (a partir de glicose), encontrando rendimento quântico de 7% [31]. Utilizando o mesmo método e modificando o precursor (polietileno glicol – PEG-400), Kumar e colaboradores encontraram 17% de rendimento quântico com nanopartículas entre 2-9 nm [32]. Chandra e colaboradores, partindo da sacarose como fonte de carbono e ácido fosfórico como oxidante, produziram *C-dots* com *FL* intimamente relacionada com o tempo de irradiação via micro-ondas [33].

2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS *C-DOTS*

As técnicas mais utilizadas para caracterização estrutural de *C-dots* são espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). Essas técnicas combinadas auxiliam na identificação do tipo de ligação que os átomos de carbono estão realizando, bem como os grupos funcionais contidos na superfície. Sabe-se que os *C-dots* possuem maior teor em oxigênio e isso se deve, em parte, à presença de grupos carbonila, confirmados pela presença de um estiramento C=O em 1721 cm⁻¹ por FTIR [4]. A presença de oxigênio em alta quantidade também é destacada em vários artigos com distintos métodos sintéticos [4, 10, 21, 34, 35], porém por análise elementar observou-se diferentes composições elementares de C, H, N e O justamente pela

dependência com o material de partida [4]. Resultados de RMN de C^{13} permitiram identificar três tipos de sinais do carbono: C=C de ligações externas, C=C de ligações internas e C=O, não tendo sido encontradas evidências de carbono com hibridização sp^3 [1, 4].

A estrutura dos *C-dots* pode ser verificada pelos padrões de difração de raio X (DRX) com exibição de duas bandas, (para excitação com tubo de cobre) uma em $\sim 18^\circ$ e uma em $\sim 23^\circ$, correspondentes à estrutura gráfica desordenada [4, 36]. Os espectros Raman dos *C-dots* exibem bandas D e G características de estruturas de carbono contendo defeitos [4]. O padrão de difração de elétrons em área selecionada (SAED) também pode ser utilizado com a finalidade de analisar as nanoestruturas [1]. A morfologia e dimensões dos *C-dots* podem ser identificadas por meio de imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM).

Uma manifestação do confinamento quântico em nanoestruturas é a observação de propriedades de fotoluminescência dependentes do tamanho das nanopartículas [4]. No caso dos *C-dots*, o espectro de absorção tem um perfil muito semelhante, independente do processo de produção das nanopartículas.

Absorção - Tipicamente, os *C-dots* são conhecidos por apresentarem uma forte absorção óptica na região do UV com uma cauda que se estende para a região do visível (fig. 11). O espectro de emissão, por sua vez, apresenta dependência com o comprimento de onda de excitação [1]. Como observado na figura 11, pode haver um ombro de absorção centrado em 250-300 nm, atribuído à transição $\pi-\pi^*$ das ligações de C=C, à transição $n-\pi^*$ de ligações C=O e/ou outras transições [4, 17].

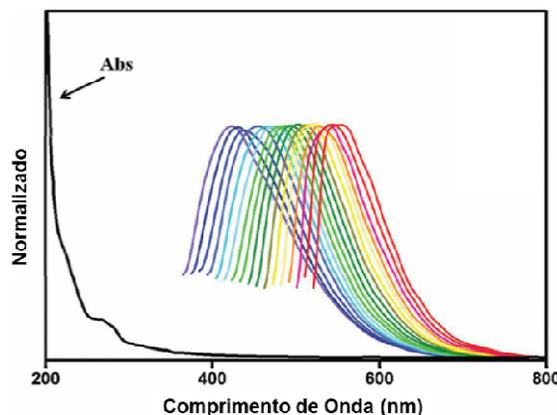


Figura 11: Espectro de absorção e emissão da *FL* dos *C-dots* (produzidos a partir de grãos de café) com o aumento do comprimento de onda de excitação[37].

Fotoluminescência – Uma das características mais fascinantes dos *C-dots* em perspectiva de aplicação é a sua *FL*. A origem dessa propriedade ainda não é completamente conhecida, mas especula-se que seja consequência do efeito quântico de confinamento ou a diferentes armadilhas emissivas na superfície das nanopartículas ou, ainda, à recombinação de éxcitons, que são pares elétron-lacuna [1, 16].

A intensidade da luminescência varia consideravelmente, dependendo dos grupos funcionais usados para passivação da superfície das nanopartículas e dos dopantes eventualmente utilizados. Segundo Peng e colaboradores a intensidade da fotoluminescência dos *C-dots* aumenta significativamente depois de passivados com TTDDA (4,7,10trioxi-1,13tridecanediamina), como pode ser observado na fig. 12. A intensa luminescência observada foi atribuída a armadilhas de superfície introduzidas pela passivação[29]. Liu e colaboradores observaram efeito semelhante relacionado à passivação da superfície dos *C-dots* [9].

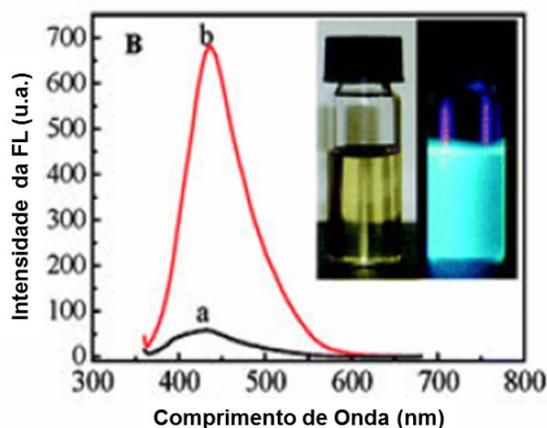


Figura 12: Espectro de emissão de *C-dots* preparados a partir de glicose antes (a) e após (b) a passivação com TTDDA. No detalhe, a imagem da solução de *C-dots* sob luz ambiente e luz UV de 365 nm [29].

Por outro lado, Zhou e colaboradores, por exemplo, produziram *C-dots* pelo método de oxidação eletroquímica utilizando nanotubos de carbono multicamadas como material precursor sem uso de passivação [26].

O rendimento quântico de fluorescência, ϕ , é uma propriedade intrínseca e importante para a caracterização de novas sondas fluorescentes, sendo a razão entre a taxa de emissão radiativa pela soma das taxas de emissão radiativa e não radiativa. A

determinação do rendimento quântico de fluorescência pode ser realizada através de uma substância padrão, com rendimento quântico de fluorescência conhecido.

Os pontos quânticos inorgânicos, apesar da toxicidade, possuem valores de ϕ muito maiores que os observados para os *C-dots*. Métodos de passivação e de dopagem dos *C-dots* tem sido investigados com o objetivo de aumentar o rendimento quântico destas nanoestruturas.

Neste contexto, esta Tese está dedicada ao desenvolvimento de uma rota nova de produção de *C-dots* com bom rendimento quântico, que não necessita de passivação ou dopagem. Nesta rota, os *C-dots* são produzidos confinados em uma matriz de sílica, que é ambientalmente amigável e apresenta boa resistência mecânica e térmica. No próximo capítulo serão apresentadas às técnicas experimentais utilizadas neste trabalho para a produção e caracterização dos *C-dots*.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

O material selecionado para este trabalho foi a sílica comercial, Aerosil hidrofóbico (Evonik, Ind) com três concentrações diferentes de carbono, como apresentado na Tabela 3. Este material consiste em grãos nanométricos de sílica contendo radicais de carbono quimicamente dispersos na superfície, de forma conhecida controlada [38]. Uma representação esquemática da estrutura de cada amostra de Aerosil é apresentada na Figura 13.

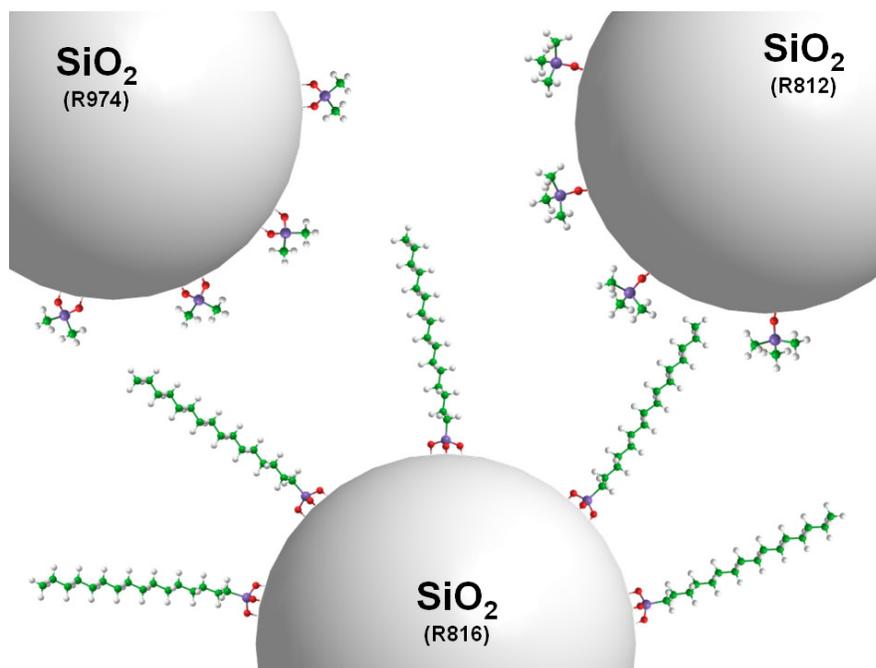


Figura 13: Representação estrutural de Aerosil R974, R816 e R812.

Tabela 3: Tamanho de grão, concentração de carbono, área superficial e grupos presentes na superfície das amostras de Aerosil (Evonik, Inc) investigadas.

	A200	R974	R816	R812
Tamanho médio de grão (nm)	12	12	12	7
Concentração de carbono (% em peso)	0	0,7-1,3	1,2-2,2	3,0-4,0
Área superficial (m²/g)	200 ± 25	170 ± 20	170 ± 25	200 ± 25
Terminação na superfície	OH	Grupos metil	Grupos hexadecil	Grupos trimetil

O processo de produção do Aerosil hidrofílico (A200) esquematizado na Fig. 14 pode ser descrito essencialmente como a hidrólise em chama do tetracloreto de silício (SiCl₄). Durante esse processo, SiCl₄ é convertido em fase gasosa e em seguida reage espontaneamente com oxigênio e hidrogênio, formando o dióxido de silício. Dessa reação sobra como subproduto o ácido clorídrico gasoso que é separado da sílica pirogênica sólida [38]. O ácido clorídrico pode ser reutilizado para produção de CHCl₃ e ou SiCl₄ de acordo com a equação:

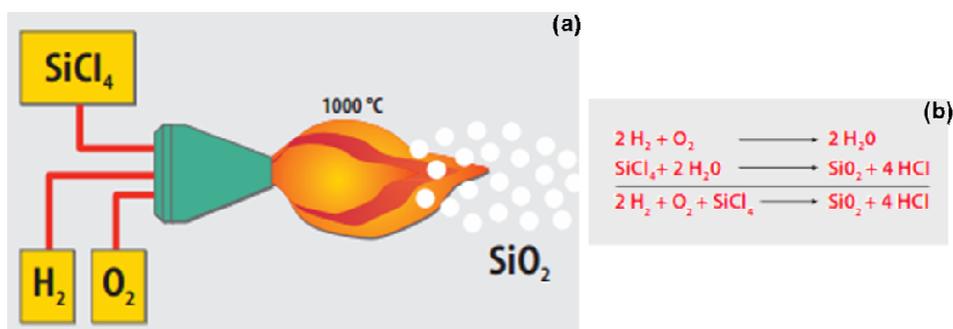
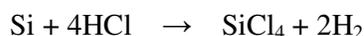


Figura 14: (a) Esquema de produção do Aerosil hidrofílico A200 e (b) reação química durante a hidrólise em chama do tetracloreto de silício [38].

Variando a concentração dos reagentes, a temperatura da chama e o tempo de permanência da sílica na câmara de combustão, é possível influenciar o tamanho da partícula, a superfície específica e as propriedades de superfície da sílica dentro de limites amplos [38].

Para produzir os aerossis hidrofóbicos (R974, R816 e R812) é necessário mais uma etapa, chamada de pós-tratamento que resulta da funcionalização homogênea e eficaz para cada sílica modificada para aplicações especiais. Os grupos silanóis são irreversivelmente substituídos numa reação química por resíduos orgânicos, como exemplo, grupos metílicos. Esta funcionalização da superfície da sílica é realizada com silanos, alcoxisilanos, siloxanos, dentre outros. A figura 15 apresenta as terminações dos quatro utilizados neste trabalho, sendo que o A200 é o Aerosil hidrofílico sem carbono na superfície e os demais apresentam grupos contendo carbono, como destacado na tabela 3.

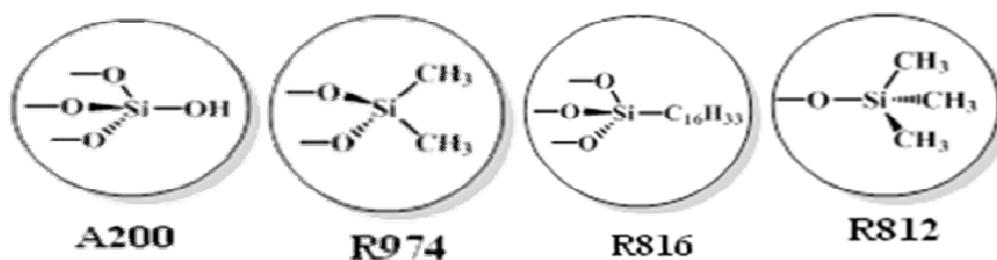


Figura 15: Aerosil hidrofílico A200 e os demais grupos de superfície hidrofóbica.

A amostra de A200 serviu como referência “branca” para comparação do efeito dos processamentos em altas pressões e temperaturas na formação de nanoestruturas de carbono a partir das amostras hidrofóbicas contendo grupos terminais carbonáceos na superfície.

3.2 PROCESSAMENTO EM ALTAS PRESSÕES

A metodologia proposta neste trabalho consiste no processamento das amostras de Aerosil em altas pressões à temperatura ambiente, com o objetivo de promover a aproximação dos grupos contendo carbono, dispersos na superfície dos grãos nanométricos de sílica. As pressões utilizadas foram de 2,5, 4 e 7,7 GPa devido aos pontos fixos de calibração, conforme será descrito a seguir, e a duração dos

processamentos foi de 2 minutos, tempo considerado suficiente para promover uma compactação homogênea e sinterização a frio do pó inicial. Após a compactação a frio, as amostras foram processadas a altas temperaturas, até 900°C, em atmosfera inerte, para promover a eliminação de átomos de hidrogênio através da pirólise dos grupos terminais, favorecendo a formação dos pontos quânticos de carbono.

Para geração de altas pressões, foram utilizadas câmaras do tipo toroidal acionadas por prensa hidráulica de 400 tonf, disponíveis no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) do Instituto de Física da UFRGS. Estas câmaras consistem, basicamente, de dois pistões de metal duro com um cintamento de anéis concêntricos de aço (figura 16). Estes pistões possuem uma reentrância no centro formando uma calota esférica. Essa geometria fornece uma distribuição mais homogênea da pressão dentro da câmara, que permite atingir pressões de até 8 GPa [39]. A figura 17 apresenta uma foto da prensa e da câmara utilizadas nos processamentos.

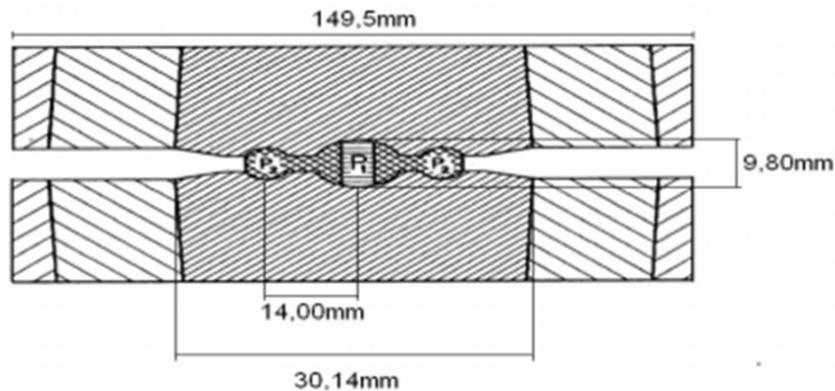


Figura 16: Representação esquemática do perfil de pistões e câmaras de altas pressões utilizados neste trabalho [39].

Antes de pressionadas (figura 17), as amostras são pré-compactadas utilizando um dispositivo do tipo pistão-cilindro com diâmetro de 3 mm no qual é aplicada uma pressão de 0,2 GPa. As amostras pré-compactadas tem o formato de uma pastilha de 3 mm de diâmetro e 2,6 mm de altura, adequados para processamentos na prensa de 400 tonf.

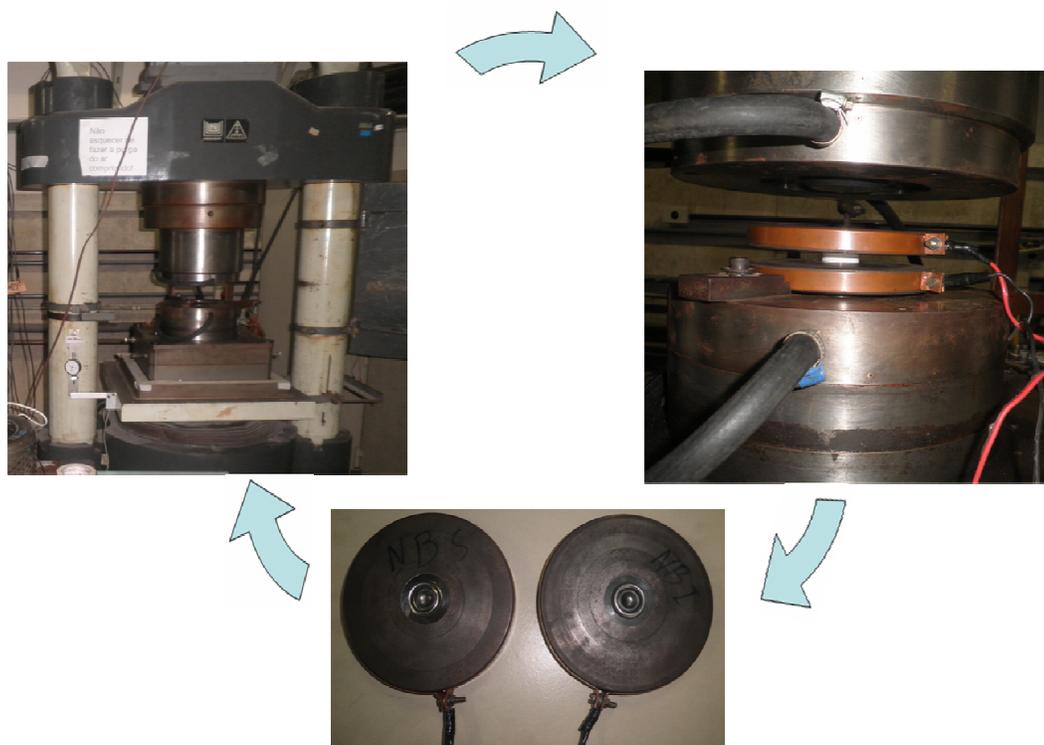


Figura 17: Foto da Prensa de 400Tonf, da câmara e da gaxeta (ao centro) utilizados nos processamentos de alta pressão.

Esta pastilha é acomodada em uma configuração que permite a transmissão da pressão para a amostra de maneira isotrópica. A figura 18 apresenta os detalhes desta configuração: (a) cilindro oco com tampas circulares de grafite, utilizado para o aquecimento de amostras através da passagem de corrente elétrica. No presente trabalho ele foi utilizado apenas como elemento estrutural na configuração; (b) tampas de pirofilite são colocadas em contato com as tampas de grafite, que servem como elementos estruturais isolantes elétricos e térmicos; (c) cilindro oco de h-BN (nitreto de boro hexagonal) com tampas, no interior do qual é colocada a pastilha de amostra. O hBN é um sólido macio, atuando como meio transmissor de pressão, além de ser isolante elétrico e apresentar boa inércia química.

Esta configuração, montada como mostra a Figura 18, é acondicionada em uma gaxeta cerâmica que, por sua vez, é colocada entre as duas partes da câmara toroidal, como mostra a Figura 17.

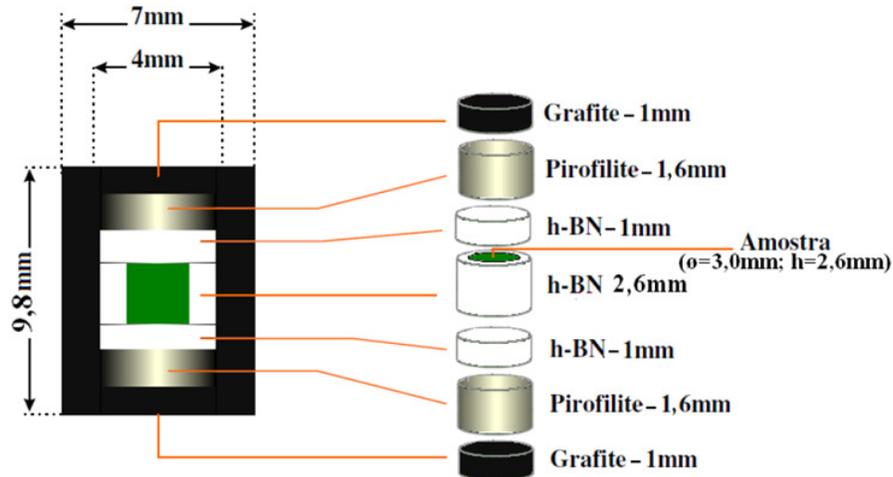


Figura 18: Esquema da configuração utilizada nos procesamentos [39].

Esta gaxeta cerâmica é um dispositivo fabricado no LAPMA, baseado nos trabalhos de P. W. Bridgman com bigornas, que por sua vez tem as funções básicas de: transmitir e distribuir a força externa aplicada e atuar como selo mecânico e fornecimento de suporte lateral para as bigornas [39]. O formato da gaxeta se encaixa perfeitamente na geometria das câmaras de alta pressão. Nela a configuração (figura 19) é confinada, incluindo a amostra e é capaz de deformar-se plasticamente suportando as pressões e temperaturas aplicadas. É fabricada com CaCO_3 , ao qual é adicionado 15% de alumina (Al_2O_3) e PVA (Polivinilacetato) em solução aquosa com concentração de 10%. Essa mistura é seca com temperatura controlada de 60°C até atingir 4% de umidade em relação à massa da matéria seca contida na solução. Após esta etapa o pó está pronto para a compactação e formação das gaxetas com o auxílio de um *bushing* de aço assumindo um valor padrão de 9,8 mm de altura para a configuração utilizada. A pressão utilizada é de 0,2 GPa. Depois desse passo as gaxetas são aquecidas por 1 hora a 100°C e assumem o formato final observado na figura 19.



Figura 19: Foto de gaxetas prontas para processamento.

3.2.1 Calibração de Pressão

Devido à geometria das câmaras a medida de pressão não é simplesmente a razão entre força e área aplicada. Para isso é feita a calibração através de materiais apropriados que formam parte da configuração para o processamento. Esses materiais sofrem transformações de fase em pressões bem definidas, assim é possível fazer uma correlação entre a força aplicada e a pressão gerada no interior da câmara. Esse valor é utilizado em cada lote de gaxetas. Para cada novo lote são feitas novas calibrações.

A tabela 4 apresenta valores de mudança de fase para alguns materiais utilizados na calibração de pressão [39, 40]. Para os processamentos apresentados neste trabalho foram utilizados bismuto para calibrações em 2,5 e 7,7GPa e itérbio para a calibração em 4,0GPa.

Tabela 4: Pressão na qual ocorre transição de fase para alguns elementos ou compostos utilizados para calibração de alta pressão.

Composto	Pressão GPa
Bi I – II	2,5 ±0,01
Bi II – III	2,67
Tálio	3,66 ±0,03
Itérbio	4,0
Seleneto de Chumbo	4,33 ±0,2
Telureno de Chumbo	5,1 ±0,2
Bário	5,5 ±0,1
Bi V - VII	7,7 ±0,3

Para calibrar a pressão, a configuração utilizada é basicamente a mesma descrita na figura 18. A diferença está em dois itens: o cilindro de grafite é seccionado em duas partes, uma com 3,6mm e a outra com 6,2mm (Fig. 20a). Essas duas partes do grafite servirão como eletrodos para a medida elétrica, pois sendo o calibrante um condutor é necessário construir um sistema de medida isolado eletricamente com dois terminais de cobre para o contato com o cilindro de grafite (figura 20b) [39].

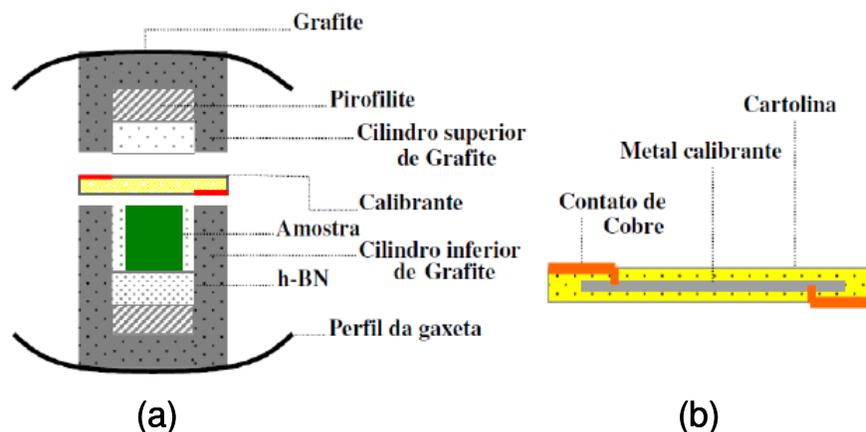


Figura 20: Representação esquemática da calibração de pressão (a) e detalhe do isolamento elétrico do calibrante [39].

A Fig.21 apresenta o comportamento da curva de calibração de pressão. No espectro, a variação do potencial elétrico do bismuto em função da força aplicada gera duas transições de fases, que após calculado o ponto médio de cada transição, estes valores são usadas para processamentos em 2,5 e 7,7GPa.

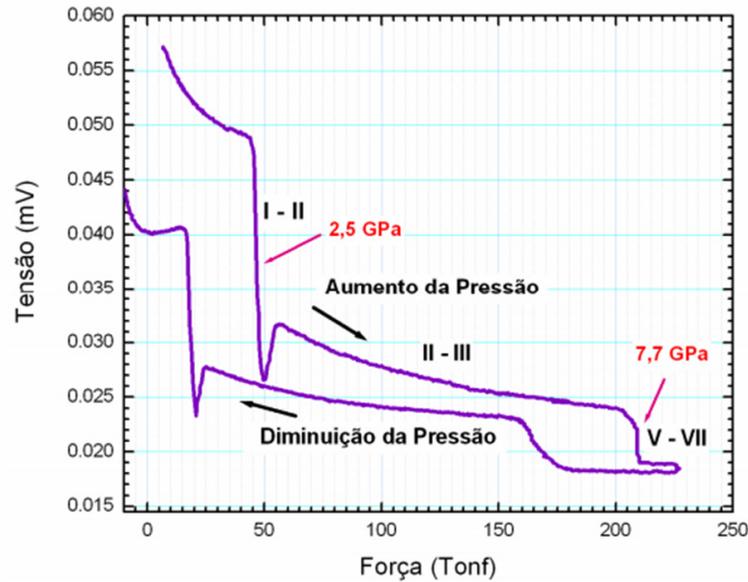


Figura 21: Variação do potencial elétrico no bismuto durante a calibração de pressão [39].

Logo após a compactação da pastilha em altas pressões, a amostra é retirada do interior da configuração e processada em alta temperatura em atmosfera inerte, à pressão ambiente, para promoção da pirólise e formação das nanoestruturas de carbono.

3.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS

Nesta seção serão apresentadas as técnicas utilizadas para caracterizar as amostras processadas em alta pressão e alta temperatura com o objetivo de produzir pontos quânticos de carbono.

3.3.1 Análise Térmica

A análise termogravimétrica (TGA) mede a mudança de massa do material em função da temperatura e o resultado depende de:

- **fatores instrumentais** – taxa de aquecimento do forno, atmosfera utilizada, geometria do suporte e do forno;
- **características da amostra** – tamanho, quantidade, natureza, compactação e condutividade térmica.

Medidas de análise termogravimétrica foram realizadas utilizando um analisador Shimadzu TGA50 até 900°C a uma taxa de 10°C/min, em atmosfera de argônio. O objetivo desta análise foi determinar a temperatura a partir da qual a pirólise dos grupos terminais contendo carbono inicia. Estas medidas foram realizadas nas amostras em pó e nas pastilhas compactadas em altas pressões.

3.3.2 Medidas de Fotoluminescência e Absorção

Os espectros de fotoluminescência e absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) das amostras compactadas em altas pressões após tratamento térmico à pressão ambiente foram medidos com um espectrofotômetro Shimadzu UV2450PC usando uma esfera integradora ISR-2200. As experiências foram realizadas à temperatura ambiente e a linha de base no estado sólido foi obtida utilizando como referência o BaSO₄ (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). Os espectros de fluorescência foram medidos com um espectrofluorímetro Shimadzu RF5301PC. O objetivo destas medidas foi a caracterização da luminescência das nanoestruturas de carbono produzidas. Para cada análise foram utilizadas 60mg de amostra.

3.3.3 Medidas de Absorção no Infravermelho

Medidas de absorção na faixa do infravermelho foram realizadas com espectrômetro FTIR Bomem MB 100 com uma resolução de 4 cm⁻¹, com 32 varreduras. O objetivo destas medidas foi acompanhar a evolução dos grupos

terminais contendo carbono, originalmente presentes na superfície dos grãos nanométricos de sílica, em função dos tratamentos em altas pressões e altas temperaturas.

Para esta análise as amostras foram moídas e misturadas em KBr ultra seco, na proporção de: 5% amostra e 95% KBr.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão Carl Zeiss Libra 120kV operando a 80kV para a caracterização morfológica das nanoestruturas de carbono. Para esta análise, as amostras monolíticas luminescentes foram imersas numa solução de HF para remover a matriz de SiO₂. Depois disso, a solução foi lavada com álcool isopropílico e uma gota da dispersão foi colocada numa grade de cobre revestida com carbono. A espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS - *Electron Energy Loss Spectroscopy*) e a análise de difração de elétrons em área selecionada (SAED - *Selected Area Electron Diffraction*) também foram realizadas no mesmo microscópio para investigar a natureza química das partículas sintetizadas. Para estas análises as amostras foram inicialmente dissolvidas utilizando ácido fluorídrico (2ml) para remoção da matriz de sílica, em seguida ela é neutralizada com amônia. Uma gota do sobrenadante é então depositada no gride e após a completa secagem é feito a análise via MET.

3.3.5 Espectrometria de Massas

Os resultados de espectrometria de massas das amostras em pó e compactadas foram medidos com um analisador térmico simultâneo (STA) acoplado a um espectrômetro de massas quadrupolar Netzsch QMS 403 C Aelos. As análises foram realizadas em atmosfera de argônio no Instituto de Materiais Cerâmicos da Universidade de Caxias do Sul.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos considerando a estabilidade térmica das amostras e o efeito dos processamentos em altas pressões (de 2,5 a 7,7 GPa) e altas temperaturas (até 800°C) na microestrutura e nas propriedades luminescentes das amostras produzidas.

4.1 ANÁLISE TÉRMICA DAS AMOSTRAS DE PARTIDA

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para investigar a estabilidade térmica das diferentes amostras de partida, uma vez que o objetivo principal deste trabalho foi a obtenção de nanoestruturas de carbono a partir da pirólise de grupos orgânicos altamente dispersos. A Fig. 22 apresenta os termogramas para as diferentes amostras virgens de Aerosil, contendo diferentes concentrações de carbono, para aquecimento até 800°C com taxa de aquecimento de 10⁰C/min e fluxo de argônio. Os respectivos valores de perda de massa estão discriminados na tabela 5.

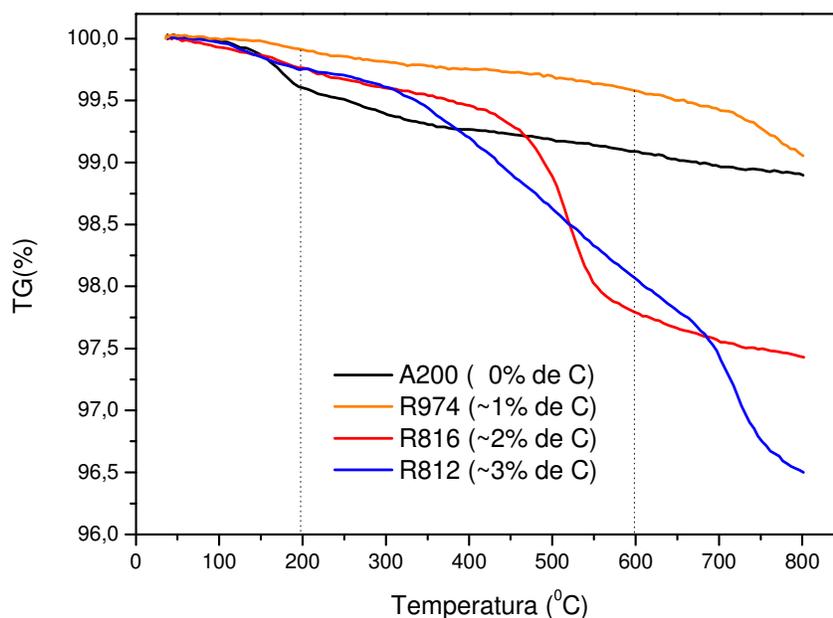


Figura 22: Termograma das amostras virgens de Aerosil: A200 (0%C), R974 (0,7-1,3 %C), R816 (1,2-2,2%C) e R812 (3-4%C) com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e fluxo de argônio.

É esperado que o tratamento térmico induza a liberação de água e dos grupos orgânicos presentes nas amostras. A desidratação (água adsorvida) ocorre até $\sim 200^{\circ}\text{C}$ onde a perda de massa é similar para os quatro materiais de partida, com um valor máximo de 0,4% observado para a amostra hidrofílica (A200) que não possui grupos orgânicos na superfície. Esta amostra foi utilizada para fins de comparação. A decomposição dos grupos orgânicos é observada no intervalo de $200\text{-}800^{\circ}\text{C}$, com perdas de massa totais próximas à concentração inicial de carbono para cada amostra. Para a amostra hidrofílica a contínua perda de massa está relacionada à desidroxilação devida à reação entre as superfícies de grãos vizinhos, formando ligações de hidrogênio, promovendo a liberação de moléculas de água.

Tabela 5: Percentual de perda de massa as amostras de Aerosil de partida aquecidas até 800°C em fluxo de argônio com taxa de aquecimento de 10⁰C/min e fluxo de argônio.

TGA	25-200C (%) desidratação	200-600 (%) Desidroxilação e decomposição dos grupos CH's	600-800 (%)	Total (%)
A200	0,4	0,5	0,2	1,1
R974	0,1	0,4	0,5	1,0
R816	0,2	2,1	0,4	2,7
R812	0,2	1,6	1,6	3,4

A amostra Aerosil R974, por conter a menor concentração de carbono inicial e, portanto, ser a que teria a maior probabilidade de produzir as menores nanoestruturas de carbono, foi estudada de forma mais abrangente e aprofundada. As demais amostras de Aerosil foram utilizadas para investigar a influência da concentração de carbono em alguns dos resultados obtidos.

4.2 SINTERIZAÇÃO A FRIO EM ALTA PRESSÃO

Inicialmente os pós pré-compactados das amostras de partida foram sinterizados a frio nas pressões de 2,5, 4 e 7,7 GPa com a intenção de obter amostras monolíticas contendo grupos orgânicos altamente dispersos, originalmente presentes na superfícies dos nano grãos de Aerosil. Foi possível obter monolitos em todas as situações. As Figs. 23 e 24 comparam os espectros de absorção no infravermelho para as 4 amostras de Aerosil antes e após a sinterização a frio a 7,7 GPa.

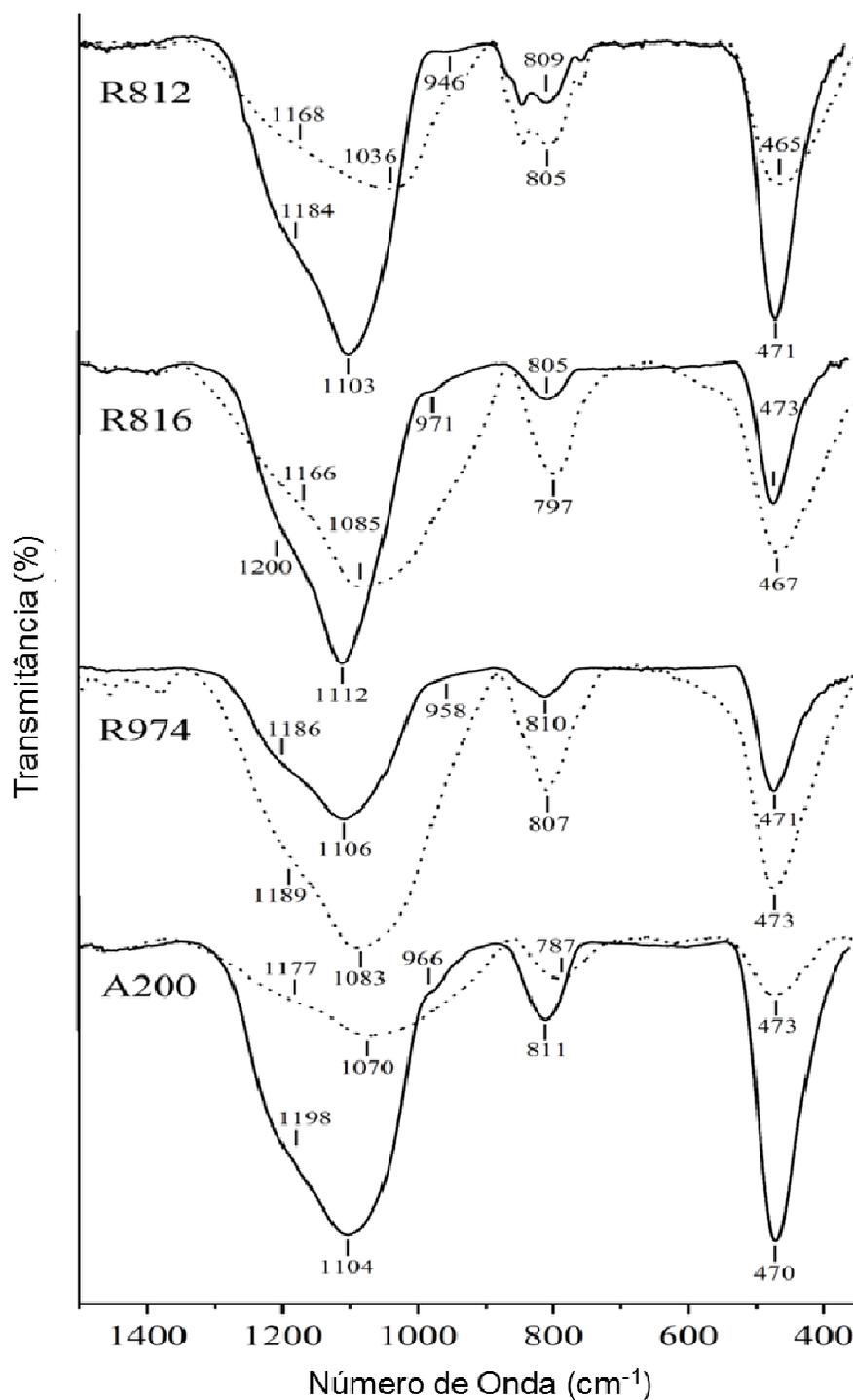


Figura 23: Espectros de transmissão no infravermelho no intervalo 400-1500 cm⁻¹ para as amostras de AEROSIL[®] antes (linha sólida) e depois (linha tracejada) do processo de sinterização a frio a 7,7 GPa [41].

É possível constatar que a sinterização a frio provoca alterações significativas nos espectros de transmissão no infravermelho. A banda em torno de 1100 cm^{-1} está relacionada a frequências de estiramento triplamente degeneradas das unidades estruturais tetraédricas de SiO_4 . A banda em $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ é devida a modos de flexão de ligações Si-O-Si e a banda em torno de 470 cm^{-1} é devida à flexão de O-Si-O [42]. O ombro pronunciado na região de 950 cm^{-1} , relacionado à vibração de oxigênios não ligados, aparece em todas as amostras após a sinterização a frio indicando um aumento considerável na densidade deste tipo de defeito após o processamento em alta pressão, independente da presença de grupos orgânicos na superfície dos grãos nanométricos de sílica. A banda em $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ está relacionada ao estiramento simétrico de átomos de oxigênio em ligações Si-O-Si e, também, a vibrações de ligações CH_2 e CH_3 . A intensidade relativa desta banda aumenta para todas as amostras após a sinterização a frio, corroborando a ideia de formação de ligações adicionais entre Si-O-Si induzidas pela alta pressão (maior proximidade entre as superfícies dos nano grãos). Este processo está representado esquematicamente na Fig. 25.

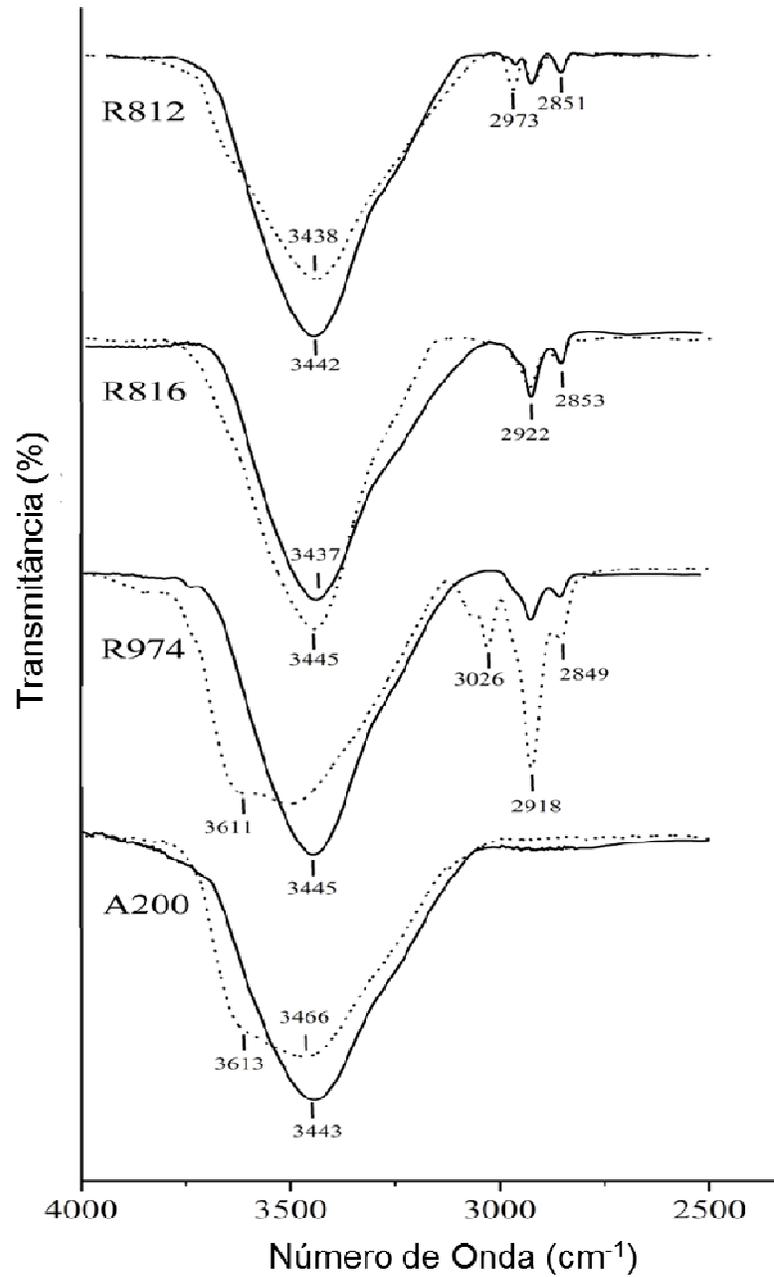


Figura 24: Espectros de transmissão no infravermelho no intervalo 2300-4000 cm⁻¹ para as amostras de AEROSIL[®] antes (linha sólida) e depois (linha tracejada) do processo de sinterização a frio a 7,7 GPa [41].

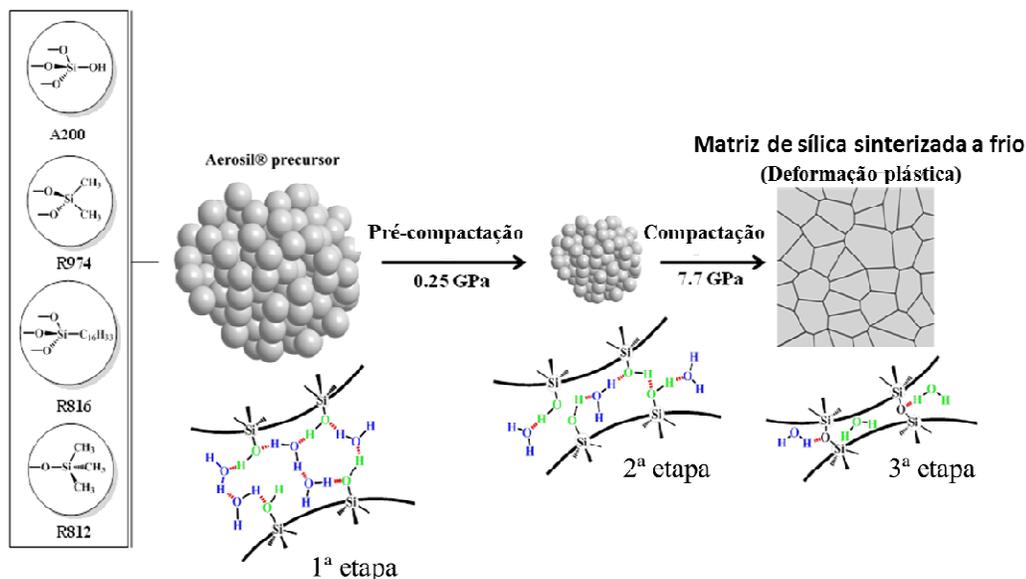


Figura 25. Representação esquemática da preparação dos monólitos de sílica a partir da sinterização a frio de precursores nanométricos de AEROSIL® a 7,7 GPa [41].

Os espectros de infravermelho na região entre 2300 e 4000 cm^{-1} antes e após a sinterização em alta pressão, mostram que os grupos orgânicos relacionados a vibrações CH correspondente à região próxima a 2900 cm^{-1} permanecem após o processamento a 7,7 GPa, como deveria ser esperado. A banda relacionada aos grupos OH na região de 3400 cm^{-1} pode ser relacionada a moléculas de água adsorvidas na superfície da sílica, mesmo para as amostras hidrofóbicas. Depois da sinterização a frio, ocorrem ligações de hidrogênio promovendo a desidroxilação, que ocasiona um significativo aumento na largura da banda correspondente, principalmente para a amostra hidrofílica A200 e para a amostra R974 que contém a menor proporção de átomos de carbono na superfície dos nano grãos de partida.

Estas modificações observadas nos espectros de infravermelho mostram que a sinterização a frio induz alterações significativas na matriz de sílica comparando ao material de partida.

4.3 TRATAMENTO TÉRMICO

Os monólitos produzidos por sinterização a frio em altas pressões foram posteriormente aquecidos no intervalo de $500\text{-}900^{\circ}\text{C}$ para promoção da pirólise dos grupos

orgânicos, tendo como referência os resultados de análise térmica apresentados na sessão 4.1. O tratamento térmico foi aplicado para cada amostra numa taxa de $10^0\text{C}/\text{min}$ em fluxo de argônio, sempre partindo de uma nova amostra para cada temperatura investigada. A Fig. 26 mostra fotografias das amostras obtidas a partir do Aerosil R974, pressionadas e aquecidas para diferentes valores de pressão e temperatura, sob iluminação de luz branca. Estas imagens já evidenciam a mudança visual na coloração das amostras, passando de translúcidas para amareladas com tonalidades dependentes da temperatura e da pressão.

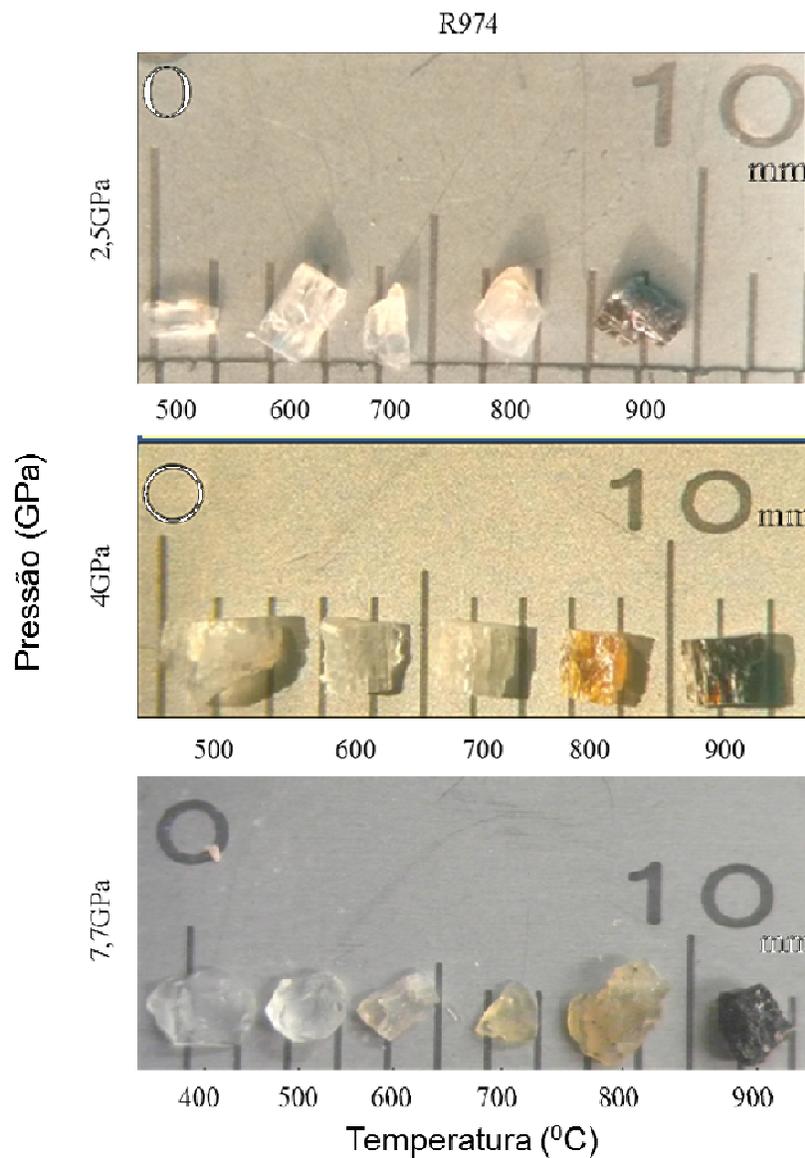


Figura 26: Fotografias das amostras de R974 processadas em 2,5, 4 e 7,7 GPa e tratadas termicamente nas temperaturas entre 500 a 900°C em fluxo de argônio.

Para a amostra de R974 sinterizada a frio a 2,5GPa, nenhuma mudança visual significativa de cor foi observada após tratamento térmico até 800°C. Neste caso, o valor da pressão provavelmente não foi suficiente para promover uma boa densificação da amostra e, durante o aquecimento, houve eliminação de praticamente todo o material orgânico de partida, restando em sílica translúcida. Entretanto, para este valor de pressão e tratamento térmico a 900°C, a amostra passou de translúcida para escura, indicando que os poucos átomos de carbono ainda remanescentes, por difusão formaram estrutura grafítica.

Para a amostra sinterizada a frio em 4,0 GPa ocorre uma mudança visual de coloração significativa para a pirólise realizada a 800°C. Para 900°C a amostra é heterogênea, contendo regiões alaranjadas e regiões escuras. O aumento no valor da pressão provavelmente conduziu a uma maior densificação destas amostras, dificultando a saída dos átomos de carbono com o aumento da temperatura e, provavelmente, conduzindo à formação de nanoestruturas de carbono responsáveis pela coloração observada. Para a maior temperatura de tratamento, a difusão é facilitada e, novamente, estruturas grafíticas maiores devem ser formadas.

Para sinterização a frio em 7,7 GPa a coloração amarelo alaranjada é visualmente observada para temperaturas mais baixas, a partir de 600°C. Neste caso, o valor mais elevado de pressão deve promover uma maior proximidade entre as superfícies dos nano grãos e, portanto, dos grupos orgânicos, facilitando a formação de nanoestruturas de carbono. É de se esperar que, neste caso, a difusão do carbono seja mais dificultada em comparação com as amostras sinterizadas em pressões menores. Desta forma, durante o aquecimento, os grupos orgânicos estariam mais próximos, a saída do hidrogênio continuaria possível, porém a de carbono seria inibida pela proximidade dos grãos.

Na figura 27 são apresentados os termogramas das amostras de R974 sinterizadas a frio nas diferentes pressões investigadas, comparados com o termograma da amostra de partida, em pó. Os comportamentos das amostras sinterizadas são semelhantes entre si, porém distintos do comportamento da amostra em pó, revelando a importância do papel do grau de densificação durante a pirólise, consistente com os resultados de absorção no infravermelho apresentados. As amostras sinterizadas em 4 e 7,7 GPa apresentaram o maior percentual de perda de massa total, o que pode ser explicado pela maior proximidade entre as superfícies dos grãos, favorecendo as ligações de hidrogênio e o processo de

desidroxilação. Estes resultados, entretanto, não revelam se os grupos orgânicos permanecem ou são removidos durante o tratamento térmico. Para esta análise, foram realizadas medidas de absorção no infravermelho, apresentados a seguir.

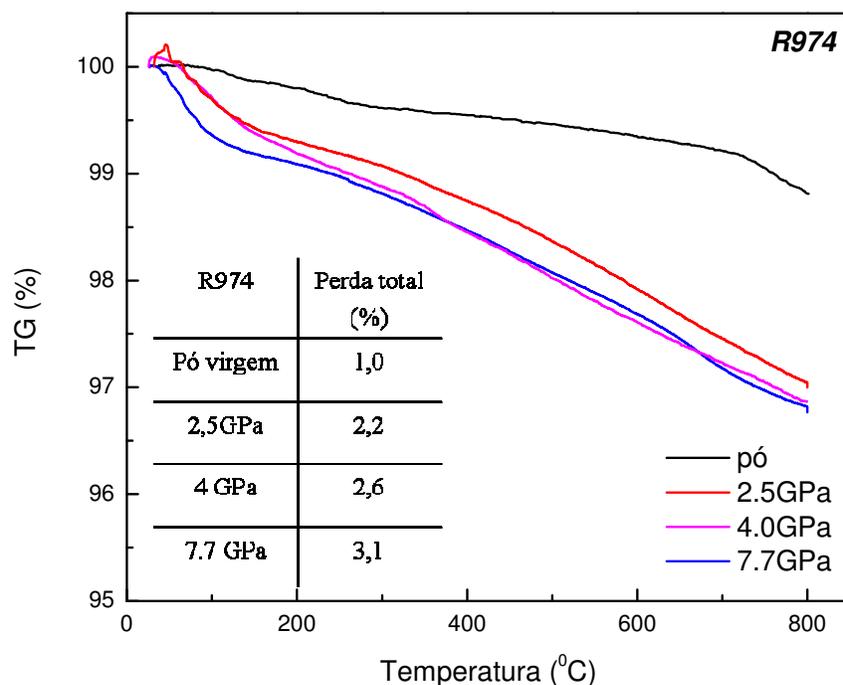


Figura 27: Termograma das amostras de R974 em pó e após a sinterização a frio em 2,5, 4,0 e 7,7 GPa. No detalhe, a quantidade total de perda de massa após tratamento até 800°C em atmosfera de argônio e taxa de aquecimento de 10°C/min.

A Fig. 28 mostra os espectros FTIR referentes à amostra de R974 em pó e após processamento a 800°C à pressão ambiente, sem ter sido previamente compactada em alta pressão. A comparação dos espectros mostrados revela que o tratamento térmico do pó virgem a 800°C em fluxo de argônio também promove modificações significativas: a banda relativa a ligações OH alarga consideravelmente após tratamento térmico como resultado da ligação promovida entre os grãos (hidroxilação), conforme observado para o efeito da sinterização a frio (Fig. 24) e, na região das ligações CH, observa-se uma diminuição considerável na intensidade das bandas correspondentes. A superposição com a banda OH impede a confirmação de que os grupos orgânicos foram totalmente eliminados,

porém houve uma redução significativa na quantidade destes grupos após o tratamento térmico. A coloração da amostra após este tratamento é gelo translúcido.

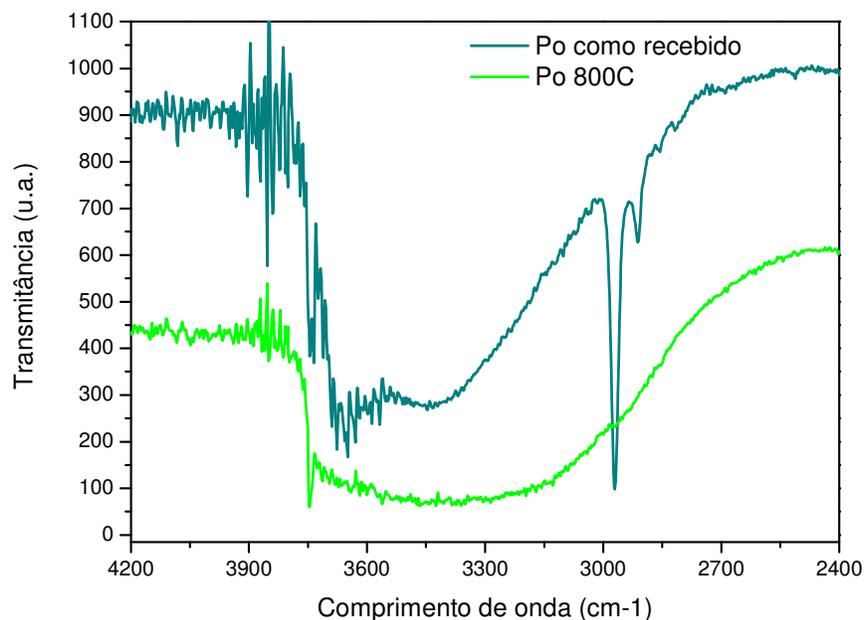


Figura 28: Espectros de absorção no infravermelho para a amostra de R974 virgem e após aquecimento a 800°C sem ter sido previamente sinterizada a frio em alta pressão.

A Fig. 29 compara os espectros de absorção no infravermelho para a amostra R974 virgem com os espectros de amostras processadas a 4,0 e a 7,7 GPa e, subsequentemente, tratadas a 800°C. A sinterização a frio a 7,7 GPa induz modificações nos modos vibracionais dos grupos CH (faixa de 2900-3000 cm^{-1}). Após tratamento térmico, alguns grupos CH permanecem na amostra.

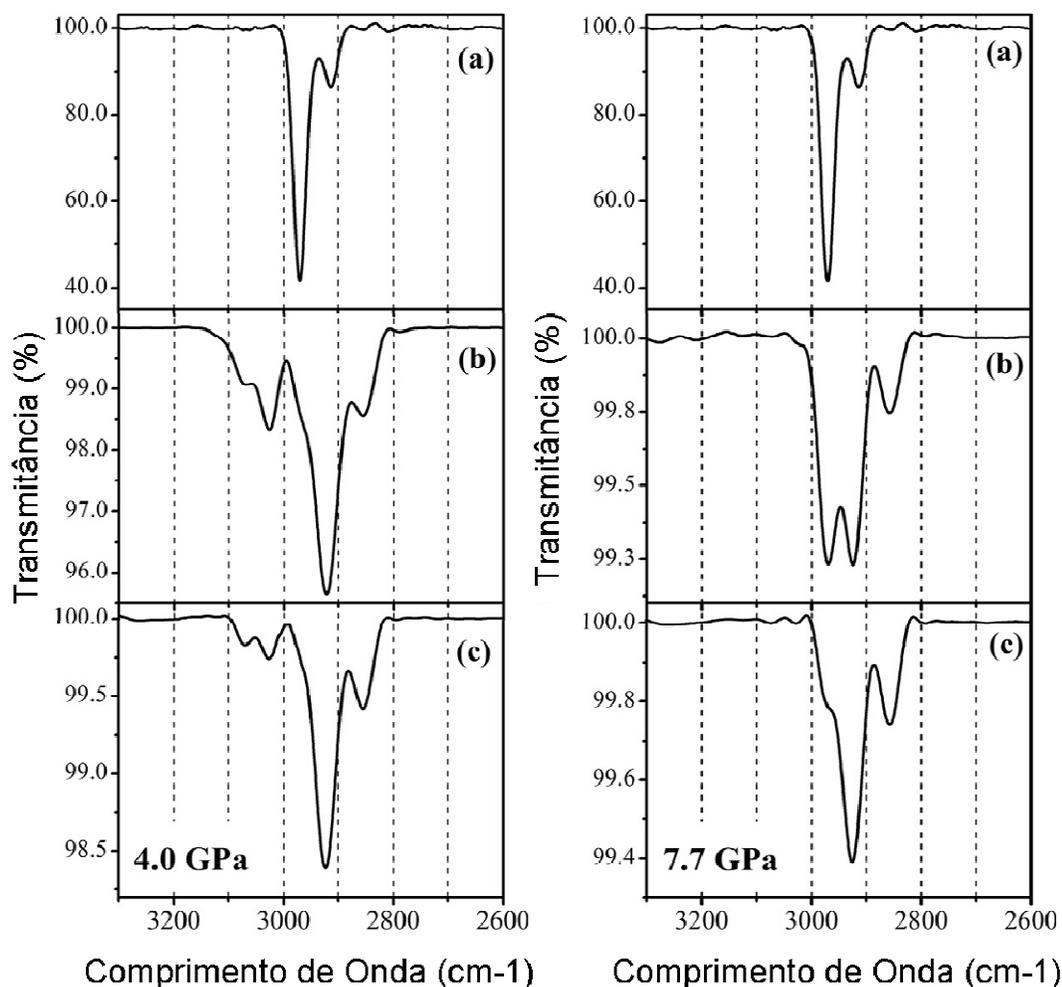


Figura 29: Espectros de absorção no infravermelho de Aerosil R974 na região das bandas de absorção CH_n para as amostras sinterizadas a frio em 4 GPa (esquerda) e 7,7 GPa (direita): (a) pó de partida, (b) sinterizado a frio em alta pressão, e (c) pirólise a 800°C , após sinterização a frio em alta pressão [43].

Analisando a Fig. 29a, observa-se que o espectro da amostra de partida de Aerosil R974 contém bandas de absorção relacionadas aos estiramentos assimétrico (2970 cm^{-1}) e simétrico (2920 cm^{-1}) de ligações C-H. A sinterização a frio a 4 e a 7,7 GPa induziu uma drástica diminuição na intensidade das bandas de absorção na região de ligações CH_n e o surgimento de novas bandas (Fig. 29b). Depois da pirólise a 800°C (Fig. 29c), as intensidades das bandas permaneceram pequenas e houve alterações comparando com os espectros após a sinterização a frio.

De acordo com Costa et al. [44], a sinterização em alta pressão à temperatura ambiente poderia promover interações químicas entre as superfícies dos nano grãos de sílica, formando uma estrutura rígida com poros fechados contendo grupos CH_n dispersos, conforme representado esquematicamente na Fig. 25. Deve ser esperado que quanto mais elevada for a pressão, maior será a interação entre os grãos e mais rígida seria a estrutura. A formação das nanopartículas de carbono durante o tratamento térmico estaria relacionada com rearranjos químicos na superfície dos nano grãos de sílica contendo átomos de carbono no interior dos poros fechados. De fato, Kober et al. [45] já ressaltaram que a sinterização a frio de sílica sob alta pressão é um método muito eficiente e uma alternativa para produzir compactos duros com poros fechados.

A pirólise de grupos metila aprisionados neste tipo de estrutura, com poros fechados, pode viabilizar a eliminação de átomos de hidrogênio devido ao seu tamanho diminuto, porém reter os átomos de carbono. A difusão dos átomos de carbono ficaria reduzida em função das ligações entre os grãos de sílica, potencializando a formação de nanoestruturas de carbono durante o tratamento térmico. Os espectros de FTIR são consistentes com a possibilidade de formação de nanoestruturas de carbono no interior da matriz de sílica após a pirólise.

4.4 FOTOLUMINESCÊNCIA

A Fig. 26 revelou a alteração na coloração das amostras em função da pressão utilizada na sinterização a frio e da temperatura de pirólise. A Fig. 30 mostra o espectro de fotoluminescência para a amostra R974 sinterizada a 7.7 GPa e após tratamento térmico de 500 (esquerda) e a 800°C (direita) sob fluxo de argônio para diferentes comprimentos de onda de excitação.

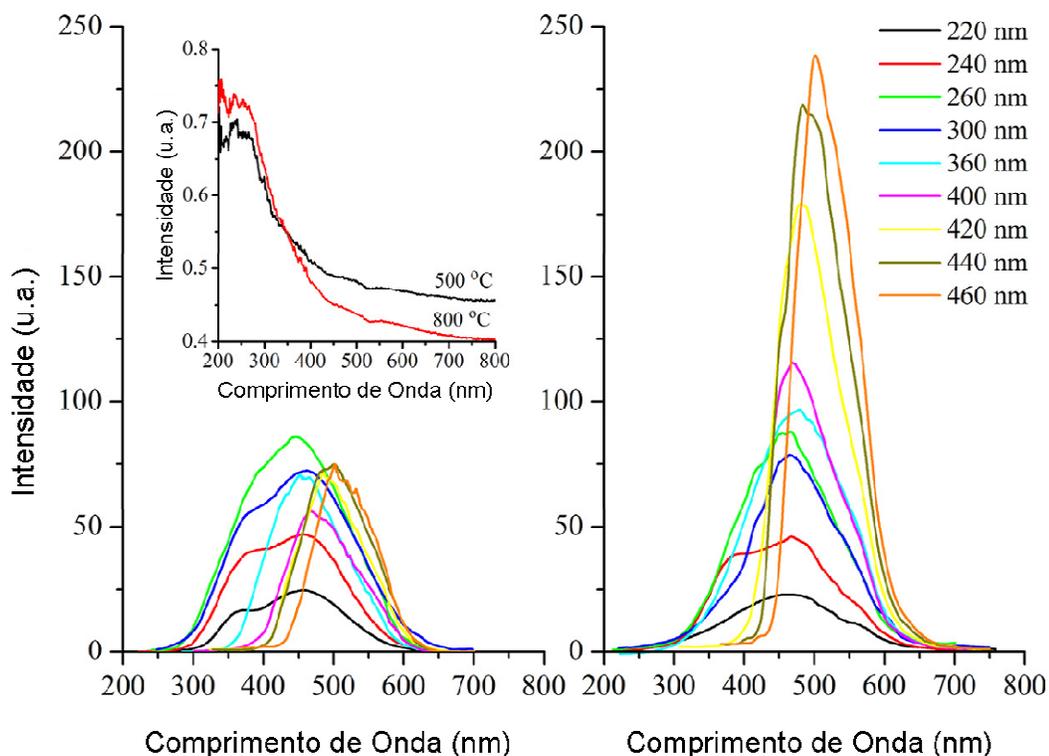


Figura 30: Espectros de fotoluminescência de Aerosil R974 após sinterização a frio a 7,7 GPa seguido por um tratamento térmico a 500°C (à esquerda) e 800°C (à direita), para distintos comprimentos de onda de excitação identificados por cores distintas. Os espectros de absorbância das amostras aquecida a 500°C e 800°C também são mostrados (no detalhe) [43].

Como pode ser visto, a intensidade e o amplo espectro de fotoluminescência dependem do comprimento de onda de excitação, característica típica dos *C-dots* [1, 5, 12, 16, 17, 43], bem como o perfil do espectro de absorbância, principalmente da amostra pirolisada a 800°C. Além disso, a intensidade dos espectros também depende fortemente da temperatura utilizada para o tratamento térmico. A maior intensidade foi observada para o tratamento térmico a 800°C após a sinterização a frio a 7,7 GPa, para os comprimentos de onda de excitação próximos de 460 nm (Fig. 30). Os espectros apresentam uma banda larga na região do ultravioleta (centrada em ~350 nm) excitada para comprimentos de onda menores do que 400 nm, e uma outra banda larga centrada na faixa do visível (entre 450 e 550 nm), muito conveniente para aplicações de iluminação. A intensidade desta banda no visível é maior para comprimentos de onda de excitação maiores que 400 nm e o comprimento de onda correspondente ao máximo, bem como a intensidade da banda,

aumentam à medida que diminui a energia de excitação. Essas mudanças não foram observadas para a banda na faixa de UV, a qual será discutida na próxima sessão.

Comparando os espectros das amostras tratadas a 500°C e 800°C, a principal diferença está relacionada com a intensidade das bandas: a amostra que foi aquecida a 800°C mostrou maiores intensidades para maiores comprimentos de onda de excitação enquanto que a amostra aquecida a 500°C mostrou o comportamento oposto. A dependência dos espectros com a temperatura utilizada na pirólise deve estar relacionada com a difusão dos átomos de carbono necessária para formar as nanoestruturas de carbono encapsuladas no interior dos poros fechados da matriz de sílica. A liberação de hidrogênio e a difusão dos átomos de carbono seria menos eficiente para menores temperaturas.

Os espectros de fotoluminescência para as amostras R974 sinterizadas a 2,5 e 4,0 GPa (fig.31) mostraram características espectrais semelhantes mas intensidades muito menores quando comparadas com a amostra sinterizada a 7,7 GPa, todos na temperatura de 700°C.

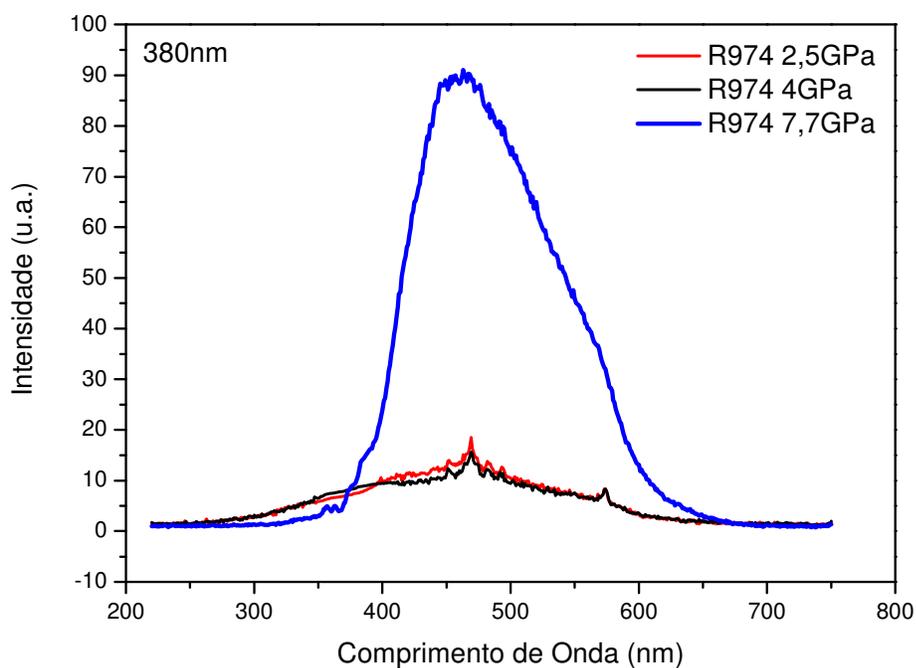


Figura 31: Espectro de fotoluminescência das amostras R974 em 2.5, 4 e 7.7GPa para o comprimento de onda de 380nm.

4.4.1 Fotoluminescência na Sílica

Nesta sessão serão apresentados resultados referentes à contribuição da matriz de sílica para a fotoluminescência observada. O vidro de sílica é totalmente transparente na faixa do visível (banda proibida de energia de ~11 eV). Entretanto, defeitos atômicos estruturais são responsáveis por centros luminescentes sob excitação na faixa do ultravioleta, como oxigênios não ligados, vacâncias de oxigênio e outros radicais [46-50]. É esperado que o efeito destes defeitos seja amplificado para materiais nanométricos, como é o caso da matriz de sílica produzida neste trabalho a partir da sinterização a frio de pós nanométricos de sílica. O efeito de reações na fase sólida de sílica do tipo Aerosil sinterizada em altas temperaturas nas propriedades luminescentes tem sido investigado na última década. Yamada e colaboradores [51] observaram que a intensidade da luminescência de pó nanométrico de sílica tratado a 980°C durante 168 h era muito menor que a intensidade da luminescência de um monolito do mesmo precursor, tratado nas mesmas condições, o que sugeriu que a luminescência observada não estaria relacionada a impurezas ou contaminações, mas a defeitos intrínsecos gerados durante a sinterização em altas temperaturas por um tempo bastante longo. De acordo com estes autores, a reação de desidroxilação da sílica nanométrica durante a sinterização em alta temperatura produziria unidades tetraédricas de SiO₄ com vértices compartilhados, gerando uma tensão local relativamente elevada. O tratamento térmico não seria suficiente para relaxar estes arranjos estruturais locais e a fonte da luminescência seriam estas regiões com alta densidade de defeitos. Estas ideias foram reforçadas por um trabalho subsequente do mesmo grupo de autores, os quais propuseram um processo de fotoluminescência quasi-contínuo relacionado à alta densidade de defeitos na superfície dos grãos de sílica [52]. Uchino e colaboradores [53] mostraram que a formação de um defeito metaestável constituído pelo par =SiO₂ e =Si: durante a reação de desidroxilação de pó nanométrico de sílica em alta temperatura deveria explicar a banda de luminescência excitada em 330-360 nm, considerando a boa concordância entre resultados experimentais e cálculos utilizando a Teoria do Funcional Densidade.

Como as amostras produzidas neste trabalho utilizaram pós nanométricos de sílica como material de partida e como estes pós foram submetidos à sinterização a frio, é de se esperar que a densidade de defeitos produzida pelas reações em estado sólido, envolvendo desidroxilação [44, 45, 54], deva ser consideravelmente maior do que a

produzida pela sinterização em alta temperatura, investigada por diferentes autores [52, 53, 55-57].

A Fig. 32a mostra os espectros de luminescência dos monolitos obtidos através da sinterização a frio da amostra hidrofílica A200 (sem grupos orgânicos) processada a 7,7 GPa para diferentes energias de excitação. As Figs. 32b e c mostram os espectros de luminescência das amostras contendo grupos orgânicos comparados ao espectro A200 sob excitação de 3.44 e 3.26 eV, respectivamente.

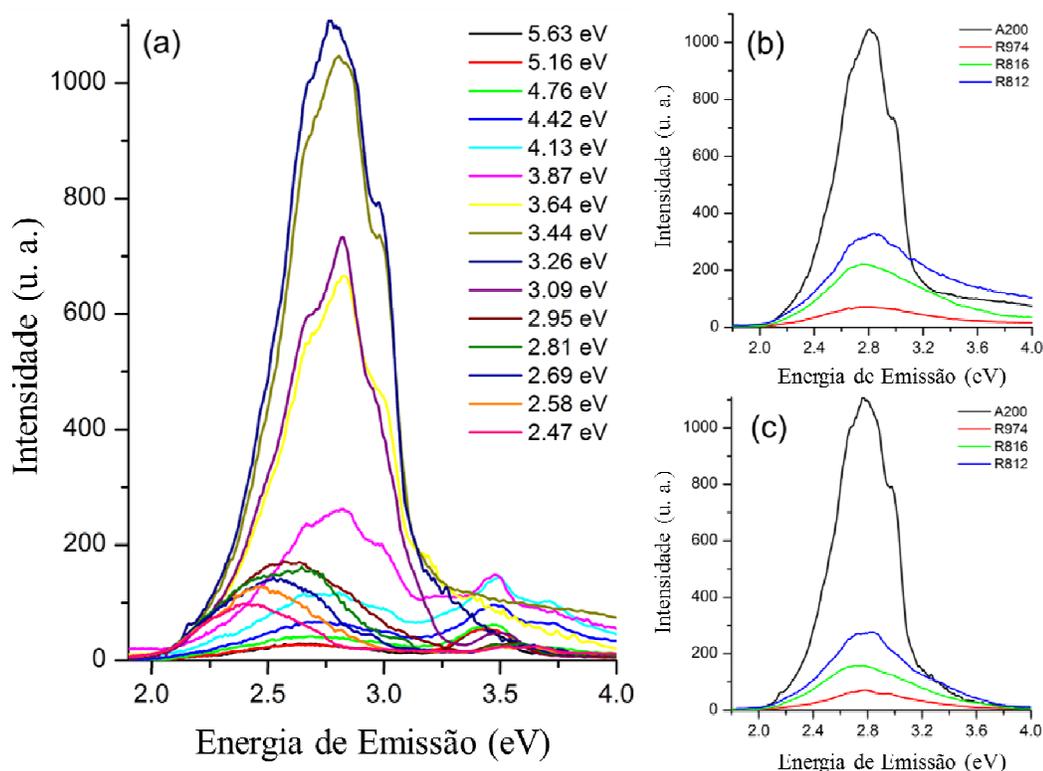


Figura 32. Espectros de fotoluminescência dos monolitos obtidos através de sinterização a frio a 7,7 GPa de (a) AEROSIL® A200 medidos para diferentes energias de excitação, (b) e (c) AEROSIL® R974, R816 e R812 comparados com A200 sob excitação a 3.44 eV e 3.26 eV, respectivamente [41].

Os espectros de luminescência se estendem na faixa de 2 a 3,7 eV, o que corresponde a comprimentos de onda de 330 a 620 nm, muito semelhante à faixa espectral de emissão observada para a amostra R974 sinterizada a 7,7 GPa e tratada termicamente a 500°C (Fig. 30). A intensidade da luminescência é consideravelmente maior para a amostra sem grupos orgânicos (A200), porém a posição da banda é praticamente a mesma

(Figs. 32b e c). A sinterização a frio promove a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos silanóis (reação em estado sólido) e induz um elevado grau de deformação plástica (elevada energia interna associada aos defeitos estruturais produzidos), de acordo com Costa et. Al. [44]. É razoável assumir que a densidade deste tipo de ligação e defeitos seria menor para os precursores hidrofóbicos devido à presença dos grupos orgânicos na superfície dos nano grãos de partida comparado à amostra de sílica pura, A200. Assim, a densidade de defeitos estruturais gerados em alta pressão, assim como a extensão da deformação plástica resultante, estariam relacionadas à habilidade de formação de ligações entre grupos silanóis, o que se refletiria na intensidade da fotoluminescência. É importante ressaltar que a intensidade da luminescência dos pós de partida é muito baixa, o que sugere que não são os grupos funcionais presentes na superfície dos nano grãos os responsáveis pela luminescência, mas os defeitos gerados durante a sinterização a frio, de acordo com o observado para as amostras produzidas em alta temperatura, discutidas no início desta sessão [52, 53, 55-57]. De fato, a excitação da intensidade da máxima luminescência ocorre para energias entre 3,26 e 3,44 eV, que correspondem a 360-380 nm, coincidindo com o observado por Uchino e colaboradores [53] para amostras de sílica nanométrica sinterizadas a 980°C durante 168 h. Os autores associaram este espectro à formação de defeitos metaestáveis constituídos pelo par $=\text{SiO}_2$ e $=\text{Si}$: durante a reação de desidroxilação do pó nanométrico de sílica em alta temperatura.

A semelhança entre os resultados obtidos neste trabalho e os obtidos para amostras sinterizadas em alta temperatura [52, 53, 55-57] indica que a sinterização a frio produz defeitos semelhantes aos descritos por Uchino et al. [53], responsáveis pela luminescência observada, porém gerados em um tempo de 2 min em alta pressão, comparado a 168 h a 980°C. Além disso, a presença dos grupos funcionais estaria dificultando a reação entre os grupos silanóis e, portanto, reduzindo a densidade de defeitos responsáveis pela luminescência na região do ultravioleta, característica da matriz de sílica sinterizada. Cabe ressaltar que todas estas amostras ficaram translúcidas sem nenhuma coloração amarelada, como mostra a Fig. 33.

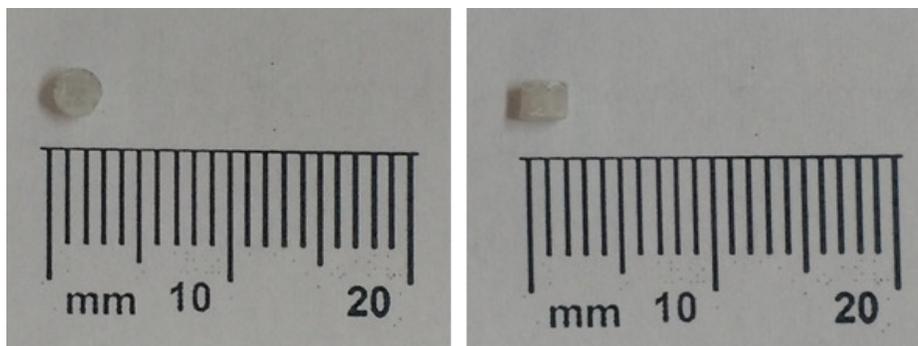


Figura 33. Monolito produzido a partir de pó nanométrico de AEROSIL R974 processado a 7,7 GPa durante 2 min à temperatura ambiente.

Os espectros de luminescência apresentados na Fig.30 para a amostra pirolisada a 500°C são, portanto, provavelmente devido apenas à matriz de sílica, já que coincidem com o observado para as amostras sinterizadas que não sofreram tratamento térmico. Até este valor de temperatura houve liberação de massa, de acordo com os resultados de análise térmica mostrados na Fig. 27, porém provavelmente não houve energia suficiente para formação de uma densidade suficiente de nanoestruturas de carbono para detecção da luminescência correspondente a elas. O espectro de luminescência das amostras pirolisadas a 800°C, por outro lado, contém a contribuição da matriz de sílica no ultravioleta, associada a uma intensa banda na faixa do visível (azul), que estaria relacionada à possível formação dos pontos quânticos de carbono, sugerindo que a cinética, para esta temperatura, seria suficiente para esta formação.

Na próxima sessão serão apresentadas as nanoestruturas de carbono observadas por microscopia eletrônica de transmissão.

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

A Figura 34 apresenta uma análise realizada em microscópio eletrônico de transmissão (TEM) da amostra R974 sinterizada a 7,7 GPa e pirolisada a 800°C, após remoção da matriz de sílica com ácido fluorídrico, conforme descrito na metodologia experimental. À esquerda está uma micrografia com baixa resolução contendo as nanoestruturas bem dispersas com um tamanho médio de cerca de 6,8 nm, consistente com o tamanho típico de *C-dots* [1]. Este valor foi obtido de uma estatística utilizando o

histograma apresentado à direita nesta figura. Foram contados 403 grãos na micrografia, sendo que 85% deles apresentaram tamanho entre 4,5 e 9 nm.

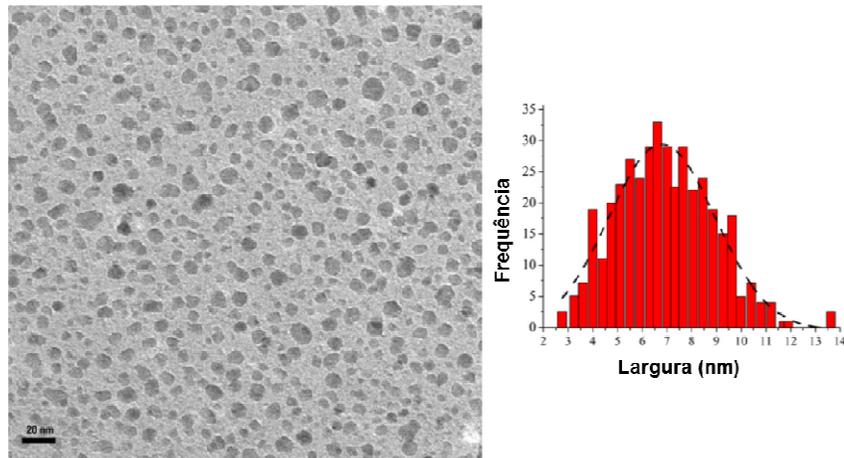


Figura 34: Análise de TEM da amostra R974 processada a 7,7 GPa seguida de tratamento térmico (pirólise) a 800°C, após a remoção da matriz de sílica por ataque com ácido fluorídrico. À esquerda está uma micrografia de baixa resolução que mostra a distribuição total de nanopartículas e, à direita está um histograma referente ao tamanho das nanoestruturas, com valor médio de 6,8nm [43].

A análise de difração de elétrons em área selecionada (SAED) foi utilizada para demonstrar a natureza cristalina das nanoestruturas, conforme resultado apresentado na Fig. 35 à esquerda. A área selecionada corresponde a uma abertura circular de 200 nm. Os valores medidos para as distâncias interplanares foram de 2,094 Å (100), 1,762 Å (102) e 1,526 Å (103) e estão de acordo com os valores teóricos para a estrutura hexagonal grafite (grupo espacial: $P 6_3/mmc$) [16]. Uma visão ampliada da amostra é apresentada à direita na Fig. 35, revelando formas arredondadas e facetadas. A distribuição de tamanho de grão das partículas não é homogênea e compreende nanopartículas na faixa de 1-2 nm até 40-50 nm. Esta distribuição deve ser consequência dos processos difusivos diferenciados que ocorrem nas diferentes regiões da amostra: é de se esperar que as condições no centro da amostra monolítica sejam distintas em comparação às condições nas proximidades da superfície, tanto durante a sinterização a frio como durante o tratamento térmico.

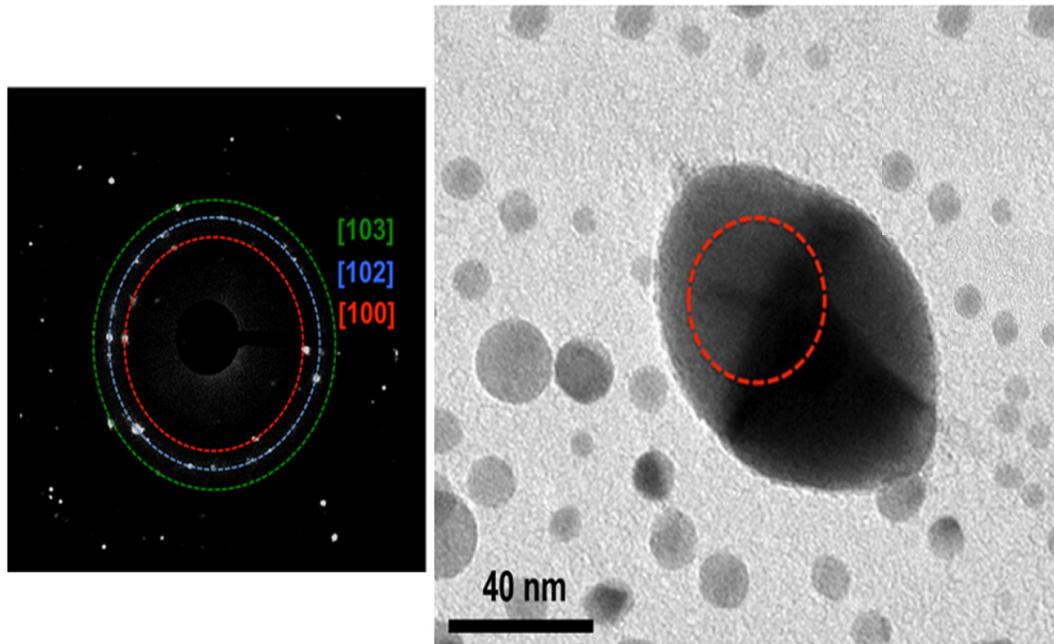


Figura 35: À esquerda está o padrão de difração de elétrons em área selecionada, com os respectivos planos grafíticos; à direita está uma imagem com maior ampliação contendo grãos arredondados e facetados.

O espectro de EELS (Fig. 36), tomado a partir de uma região com alta densidade de nanoestruturas, confirmou que estas nanoestruturas eram constituídas por carbono, mostrando a presença de transições $1s-\pi^*$, com um pico a 285 eV típico de estruturas grafíticas e um pico em ~ 290 eV devido à absorção pelos estados σ^* [16].

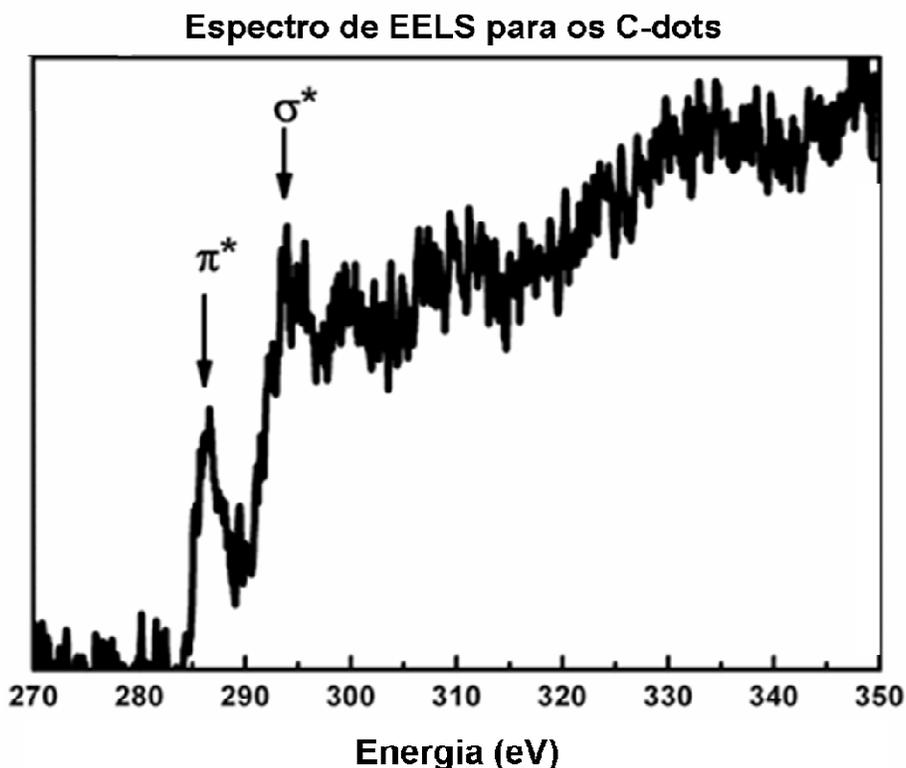


Figura 36: Espectro de EELS das nanoestruturas que mostram a presença das transições de bordas sp^2 (π^*) e sp^3 (σ^*), com picos em 285 eV e 290 eV, respectivamente [16].

Esta análise demonstra que, de fato, o resultado da pirólise dos grupos metila encapsulados na matriz de sílica, são nanoestruturas de carbono. Considerando a constituição química, o tamanho médio observado e os espectros de luminescência e de absorção, pode-se afirmar que se trata de pontos quânticos de carbono, os *C-dots*, produzidos por uma rota alternativa, original, que os preserva confinados em uma matriz transparente de sílica, sem a necessidade de passivação da superfície. Estes pontos quânticos seriam os responsáveis pela componente do espectro de fotoluminescência na faixa do visível (azul).

4.6 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE CARBONO NO MATERIAL DE PARTIDA

Nesta sessão serão apresentados alguns resultados sobre o efeito da pirólise das amostras sinterizadas a frio em altas pressões considerando precursores contendo diferentes concentrações de carbono (R816 e R812), apresentados esquematicamente na Fig. 25.

A Fig. 37 compara os termogramas dos quatro precursores em pó e após sinterizados a 7,7 GPa, evidenciando, para todos, uma maior perda de massa após a sinterização. Novamente, a pressão favoreceu o processo de desidroxilação através da aproximação dos grupos silanóis vizinhos facilitando a formação de ligações de hidrogênio, independente da concentração de grupos orgânicos. Além disso, também foi observado um comportamento muito semelhante de perda de massa das amostras sinterizadas em 2,5, 4 e 7,7 GPa em todo o intervalo de temperatura (Fig. 27).

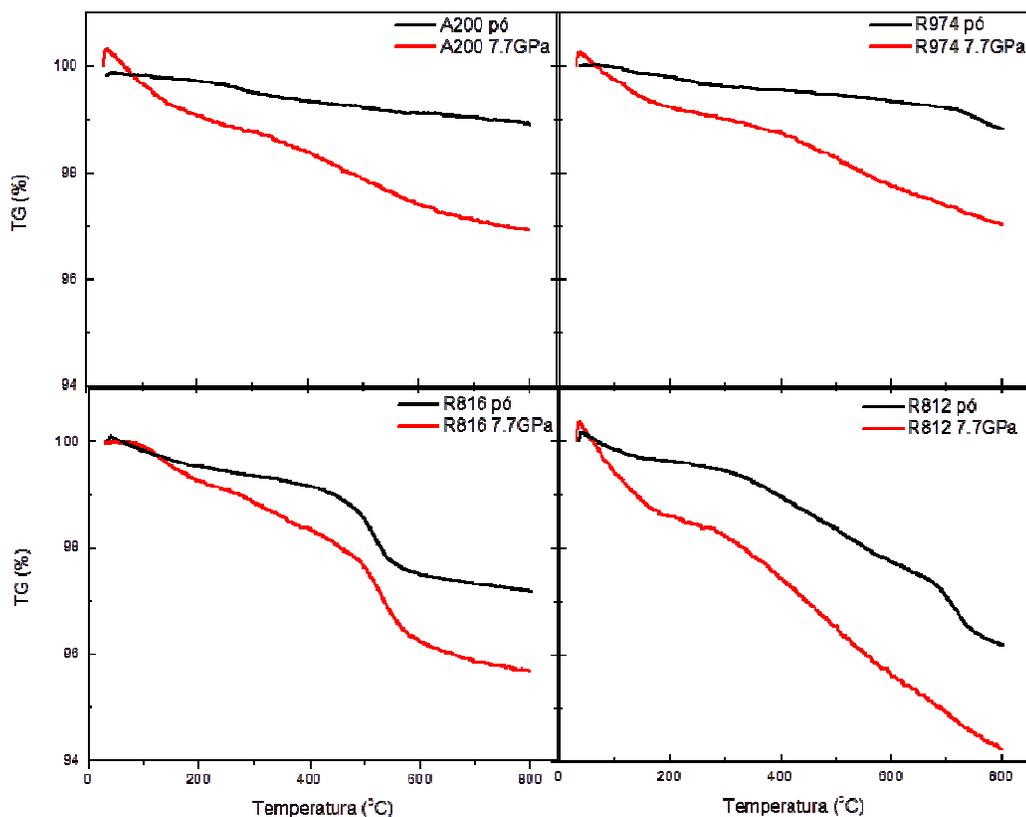


Figura 37: Resultados de análise térmica para os quatro precursores investigados em pó e após sinterização a 7,7 GPa.

Na fig. 38 são apresentados os espectros de massas para as quatro amostras estudadas na forma de pó como recebido e pressionadas em 7,7 GPa. A curva em vermelho é o termograma já apresentado na Fig. 37, inserido apenas como guia para melhor visualizar as perdas de massa de acordo com o aumento da temperatura. Nas três amostras hidrofóbicas em pó (R974, R816 e R812) os espectros de massa $M = 2$, que corresponde à saída de H_2 , apresentaram dois picos, sendo o primeiro de menor intensidade abaixo de 200 °C e um segundo, mais intenso, acima de 400 °C. Esses dois picos podem estar relacionados à desidroxilação proveniente da superfície dos grãos vizinhos que formam ligações de hidrogênio em menor quantidade à baixa temperatura (< 200 °C) e em quantidades bem maiores em altas temperaturas (> 400 °C), razoável devido ao aumento de energia cinética. Para as amostras sinterizadas a frio a 7,7 GPa, a intensidade dos picos diminui, principalmente daquele em menor temperatura, provavelmente pela inibição da difusão induzida pela sinterização (a compactação leva à diminuição considerável de caminhos de difusão). Em temperaturas mais elevadas, o processo de difusão é favorecido, porém com menor eficiência comparado ao caso das amostras em pó. Para a amostra hidrofílica, A200, não há picos referentes a $M = 2$, provavelmente porque a perda de massa se dá, principalmente, pela liberação de água ($M = 18$).

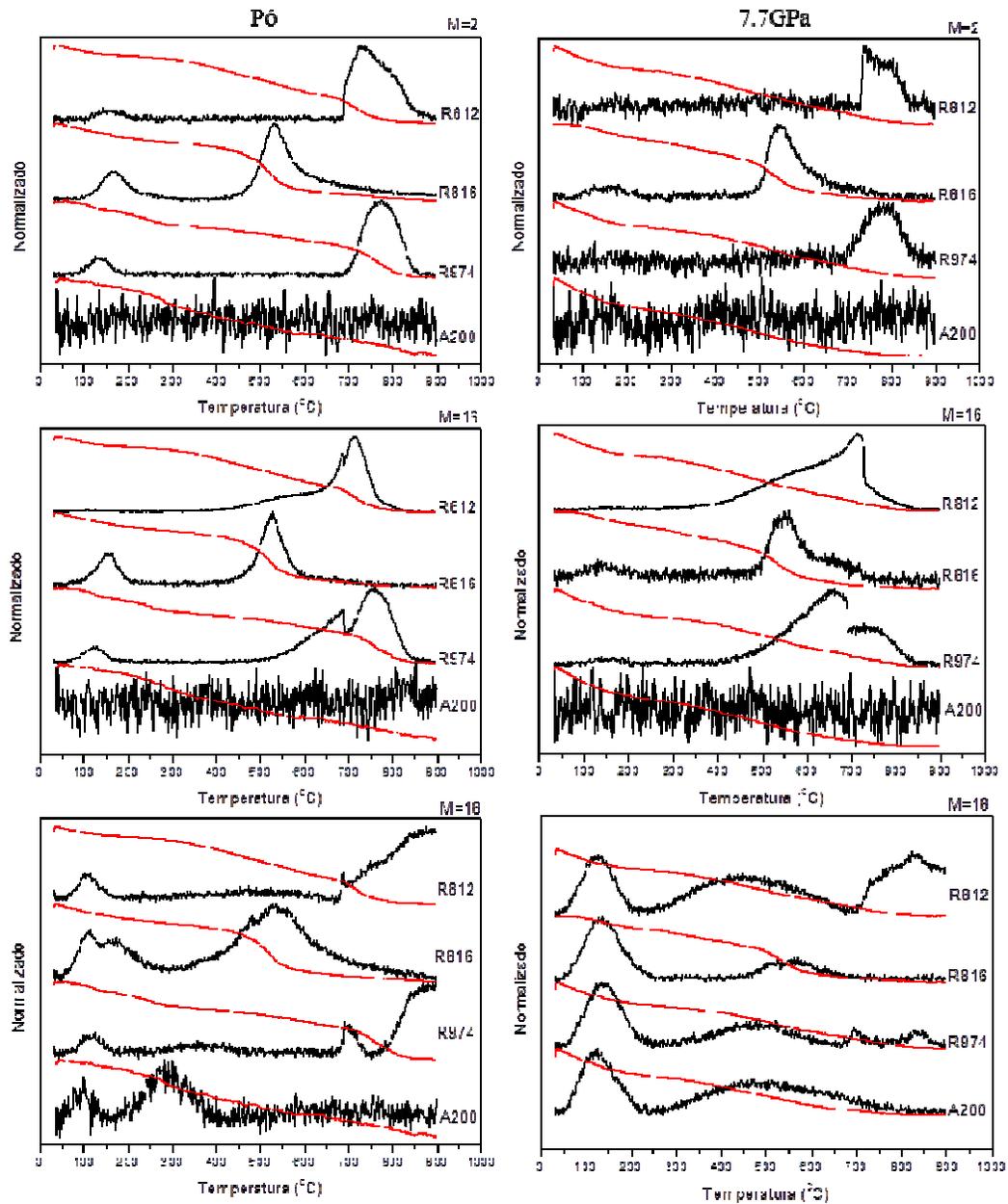


Figura 38: Espectros de massas para a amostra R974, R816, R812 e A200 correspondentes a $M = 2$ (H_2), $M = 16$ (CH_4) e $M = 18$ (H_2O) para amostras em pó (painel a esquerda) e após a compactação em 7,7GPa (painel a direita). Na curva em vermelho é apresentado o termograma correspondente.

Para $M = 16$, que corresponde à saída de grupos orgânicos, não há picos para a amostra A200 (Fig. 38), como é esperado. As demais amostras hidrofóbicas apresentaram um pico intenso de perda de massa a partir de 400 °C, tanto para amostras em pó como

para as amostras pressionadas em 7,7 GPa, condizente com o termograma apresentado na seção 4.1. Os perfis dos espectros de massas para as amostras R974 e R812 foram semelhantes, apesar da diferença no percentual de carbono entre elas, provavelmente pela presença exclusiva de grupos metila. O perfil do espectro da amostra R816 é distinto, provavelmente pela diferente cinética necessária para decomposição do grupo orgânico correspondente. Um pico abaixo de 200 °C também é observado com maior intensidade para as amostras R974 e R816 em pó, provenientes dos grupos presentes na superfície. A sinterização inibe esta difusão.

Para $M = 18$, que corresponde à saída de H_2O , o espectro para a amostra A200 em pó apresenta picos pouco intensos referentes à desidratação para temperaturas próximas a 200 °C, provavelmente devido à umidade adsorvida. Após sinterização a frio, o perfil de liberação de água é alterado e a intensidade aumenta consideravelmente comparado à amostra em pó, uma vez que a sinterização promove a formação das ligações de hidrogênio e a formação de moléculas de água. O comportamento das amostras R974, R812 e R816 após sinterização é semelhante ao da amostra A200, igualmente resultante do favorecimento das ligações de hidrogênio durante a compactação. É importante ressaltar que os espectros correspondentes a $M = 16$ e $M = 18$ podem conter informações superpostas, considerando a incapacidade de discriminação entre valores próximos de massas como, por exemplo, o que se observa nos espectros $M = 16$ e $M = 18$ para a amostra R816 em pó.

As Fig. 39 e 40 apresentam fotografias das amostras monolíticas de Aerosil R812 e R816 após sinterização a 2,5, 4 e 7,7 GPa e pirólise para temperaturas no intervalo de 500 a 900°C. De maneira semelhante ao observado para a amostra de R974, as amostras sinterizadas a 2,5 GPa não apresentaram nenhuma mudança significativa de coloração até 800°C. Para pirólise a 900°C as amostras também tornaram-se escuras, provavelmente devido à formação de estruturas gráficas durante a difusão dos átomos de carbono, agora em maior quantidade.

Para as amostras sinterizadas a 4,0 GPa o comportamento da amostra R812 é muito similar ao observado para a amostra R974, passando de translúcida para amarela quando aquecida em 800°C. Estes dois precursores contém grupos metila na superfície dos nano grãos de sílica, sendo 1 grupo por ligação para o R974 e 3 grupos por ligação para o R812. Estes mesmos precursores, quando sinterizados a 7,7 GPa, tornaram-se amarelados em temperaturas mais baixas de pirólise, 600°C, e a intensidade da coloração se intensificou

após pirólise a 800°C. Para o precursor R816 sinterizado a 4 GPa a mudança de coloração já ocorreu à 600°C, uma vez que este precursor contém grupos hexadecil, favorecendo a aproximação dos átomos de carbono e, portanto, a formação das nanoestruturas.

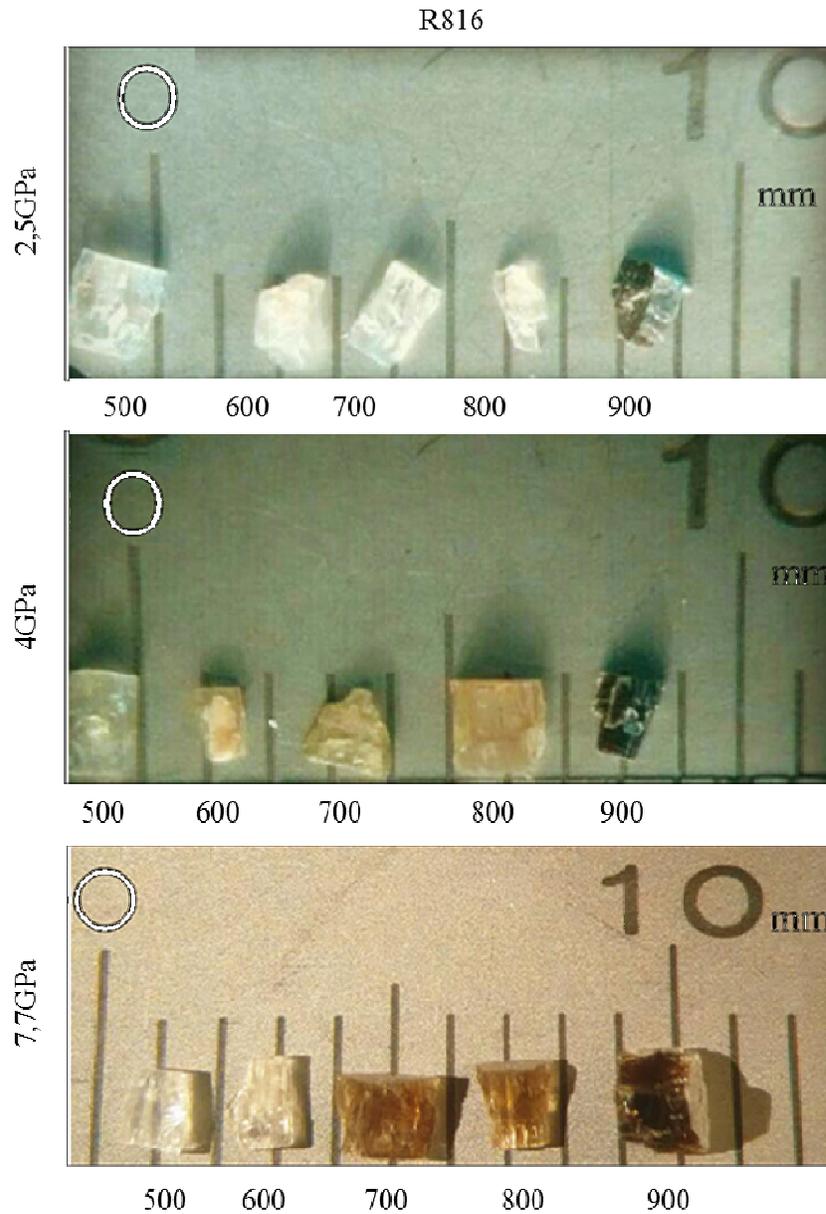


Figura 39: Fotografias das amostras de R816 sinterizadas em 2,5, 4 e 7,7 GPa e pirolisadas entre 500 a 900°C em fluxo de argônio.

R812

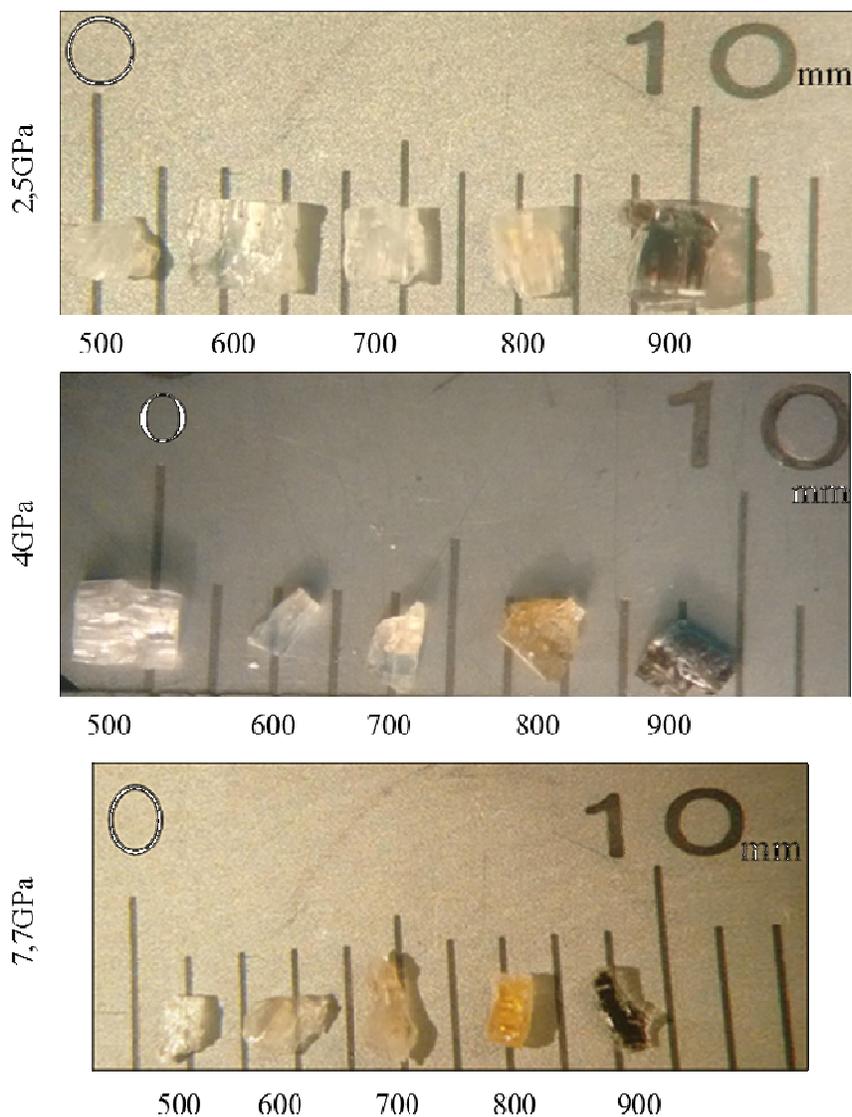


Figura 40: Fotografias das amostras de R812 sinterizadas em 2,5, 4 e 7,7 GPa e pirolisadas entre 500 a 900°C em fluxo de argônio.

As Figs. 41 e 42 mostram os resultados de espectroscopia no infravermelho na região dos modos vibracionais dos grupos CH ($2900-3000\text{ cm}^{-1}$) para os precursores contendo 2 e 3% de carbono após sinterização a frio em 7,7 GPa, respectivamente, e pirolisados em diferentes valores de temperatura. À semelhança do observado para o precursor R974 (fig.29), mesmo após a pirólise a 900°C, sobrevivem ligações CH nas amostras, provavelmente vinculadas às terminações das nanoestruturas de carbono. O

comportamento é semelhante, independente da concentração de carbono ou da natureza do grupo orgânico (grupo metil ou hexadecil).

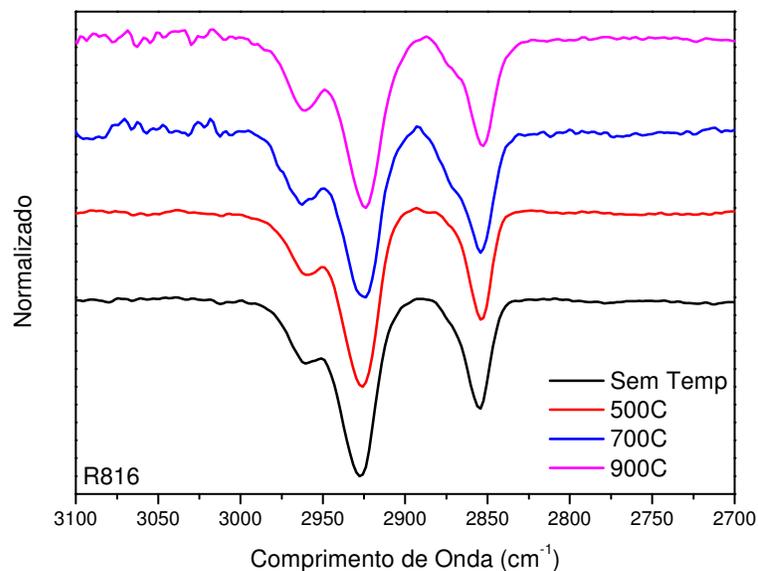


Figura 41: Espectros de absorção no infravermelho para o precursor Aerosil R816 após sinterização a frio a 7,7 GPa e pirólise nas diferentes temperaturas indicadas na figura.

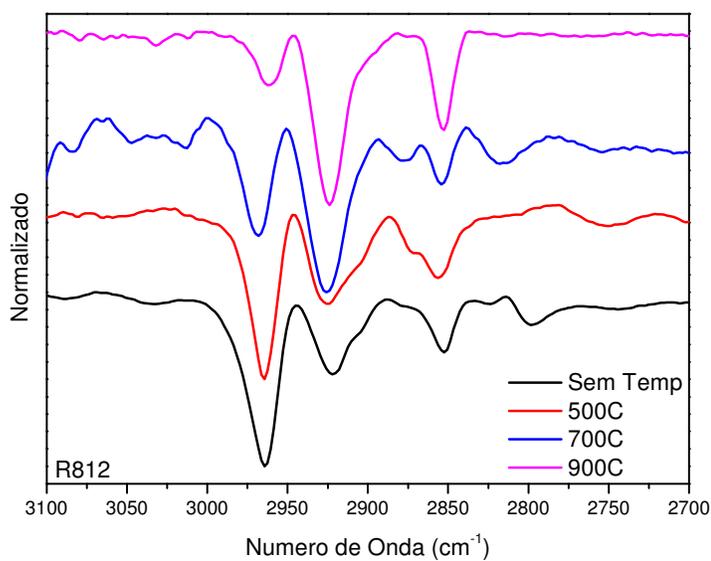


Figura 42: Espectros de absorção no infravermelho para o precursor Aerosil R812 após sinterização a frio a 7,7 GPa e pirólise nas diferentes temperaturas indicadas na figura.

4.6.1 EFEITO DA ATMOSFERA DURANTE A PIRÓLISE

Considerando a presença de grupos orgânicos nos precursores hidrofóbicos, foi investigado o efeito da atmosfera durante a pirólise das amostras de partida, em pó. Um conjunto de amostras foi pirolisada em fluxo de argônio (como em todos os processamentos realizados neste trabalho) e um segundo conjunto de amostras foi pirolisado em ambiente de argônio ultrapuro, com a mesma taxa de aquecimento. Para este conjunto, antes da pirólise foi feito vácuo na câmara, a qual foi preenchida com argônio e o processo foi repetido 3 vezes antes da pirólise.

A Fig. 43a mostra que não houve mudança de coloração nas amostras em pó aquecidas até 800°C em fluxo de argônio, enquanto a Fig. 43b mostra que houve mudanças significativas de coloração para as amostras em pó aquecidas até esta mesma temperatura, porém em ambiente livre de oxigênio. A Fig. 43c mostra as amostras previamente sinterizadas a 7,7 GPa e aquecidas até 800°C.

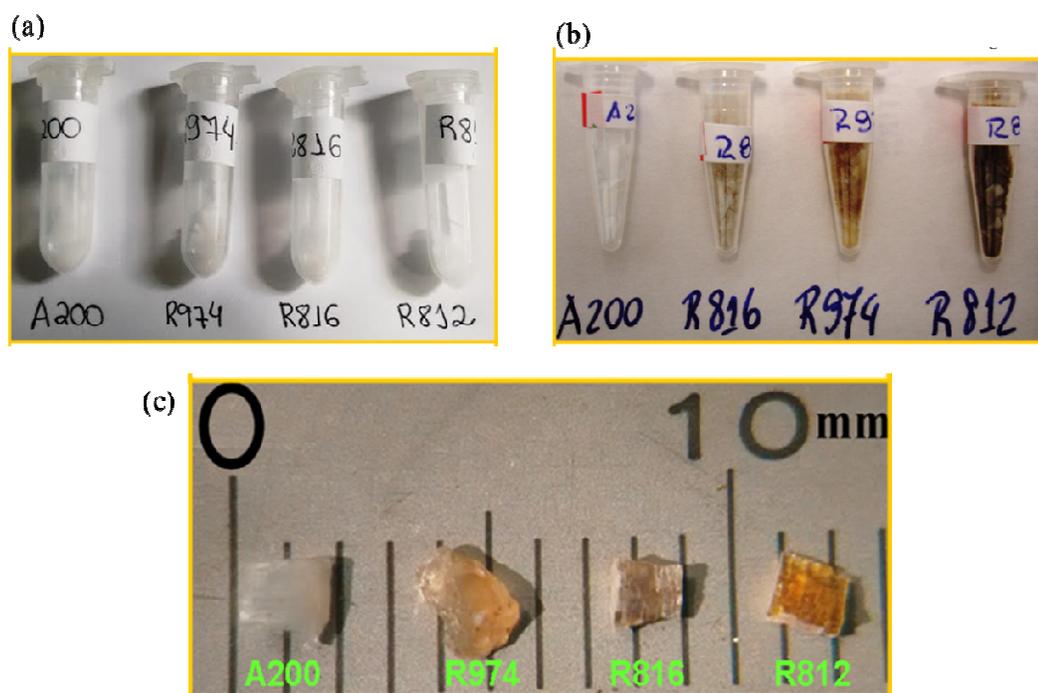


Figura 43: Fotografia dos precursores em pó tratados termicamente até 800°C: (a) em fluxo de argônio, e (b) em atmosfera inerte de argônio ultrapuro. (c) Fotografia dos monolitos sinterizados a 7.7GPa e aquecidos até 800°C em fluxo de argônio.

A ausência de oxigênio durante o tratamento térmico dos precursores em pó permitiu a formação de estruturas luminescentes provavelmente pela difusão dos átomos de carbono e de hidrogênio durante a dissolução dos grupos orgânicos. Cabe ressaltar que, devido ao curto intervalo de tempo do tratamento térmico, não foi observada a sinterização das amostras em pó, o que sugere uma baixa eficiência na formação de ligações entre grupos silanóis. Os espectros de luminescência destas amostras estão apresentados na Fig. 44.

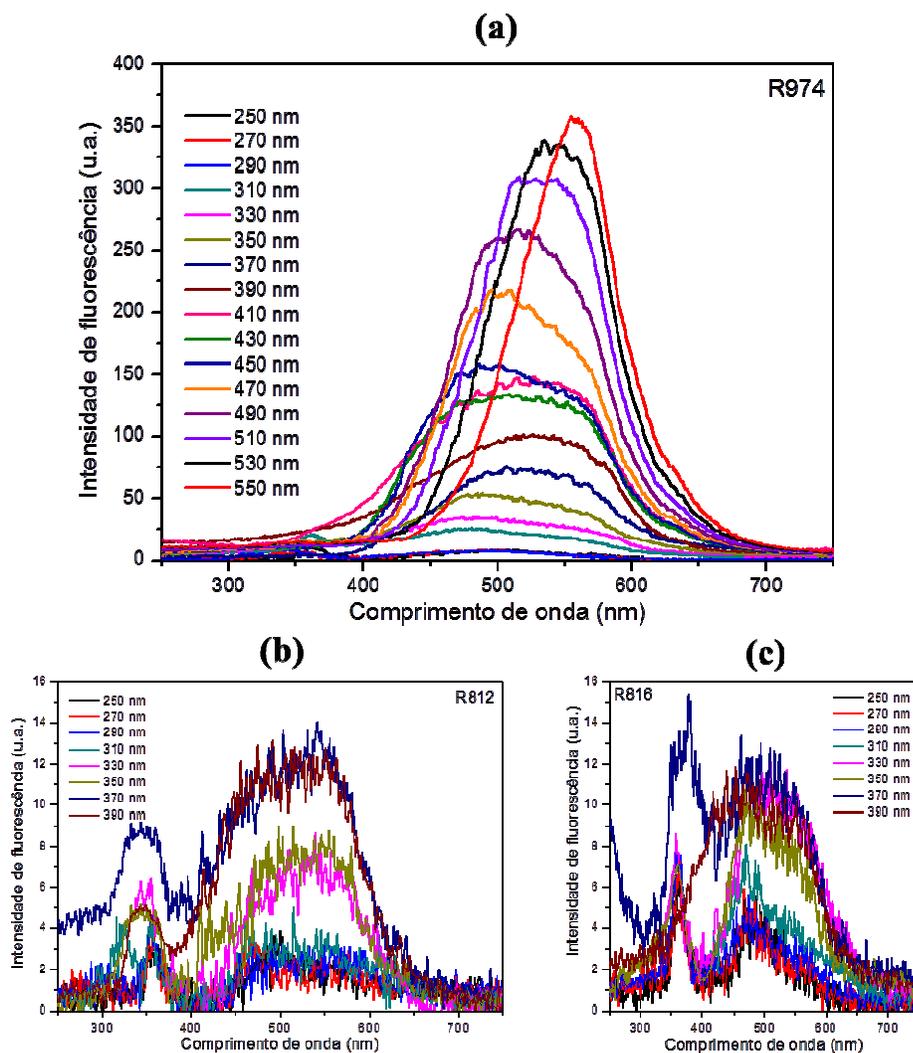


Figura 44: Luminescência das amostras pirolisadas em fluxo de argônio. Fig. 43b.

Para as amostras pirolisadas em ambiente de argônio ultrapuro, apenas a amostra R974 apresentou característica luminescente, como observado na Fig. 44,

4.7 PIRÓLISE EM ALTAS PRESSÕES

Villanueva [14, 39] investigou sistematicamente o efeito da pirólise em altas pressões do precursor R812 utilizando a mesma infraestrutura do LAPMA, porém com temperaturas acima de 900°C. Neste caso, para a pressão de 2,5 GPa, as amostras tornam-se vítreas e totalmente pretas, formando nanocompósitos de sílica com nanoestruturas grafíticas (20-100 nm) dispersas.

No presente trabalho, foram investigadas as propriedades mecânicas destes nanocompósitos, uma vez que a tenacidade da matriz vítrea poderia ser ampliada com a presença das nanopartículas de grafite.

Quando é feito o tratamento térmico nas amostras em alta pressão, antes desse processamento é necessário fazer a calibração da temperatura, para tanto é inserido um termopar tipo Pt-PtRh13% diametralmente no interior do conjunto de configurações já apresentados. Com o intuito de garantir o isolamento elétrico, este termopar é inserido num tubo fino de alumina, e assim a tensão gerada pelo termopar permite a relação entre a potência elétrica fornecida pela equipamento e temperatura na região central da amostra.

Foram preparados nanocompósitos com as três amostras hidrofóbicas a partir da pirólise em 2,5GPa e 1000 °C por 1 minuto. O efeito da concentração de carbono nas propriedades mecânicas foi investigado e os resultados foram comparados aos obtidos para a matriz de sílica pura (A200).

As amostras processadas foram embutidas em resina acrílica e polidas para medidas de dureza com ponteira Vickers [58]. Foram realizadas 20 endentações em cada amostra utilizando uma carga de 100 gf aplicada durante 15 s. A Fig. 45 mostra as imagens representativas das impressões geradas nas amostras.

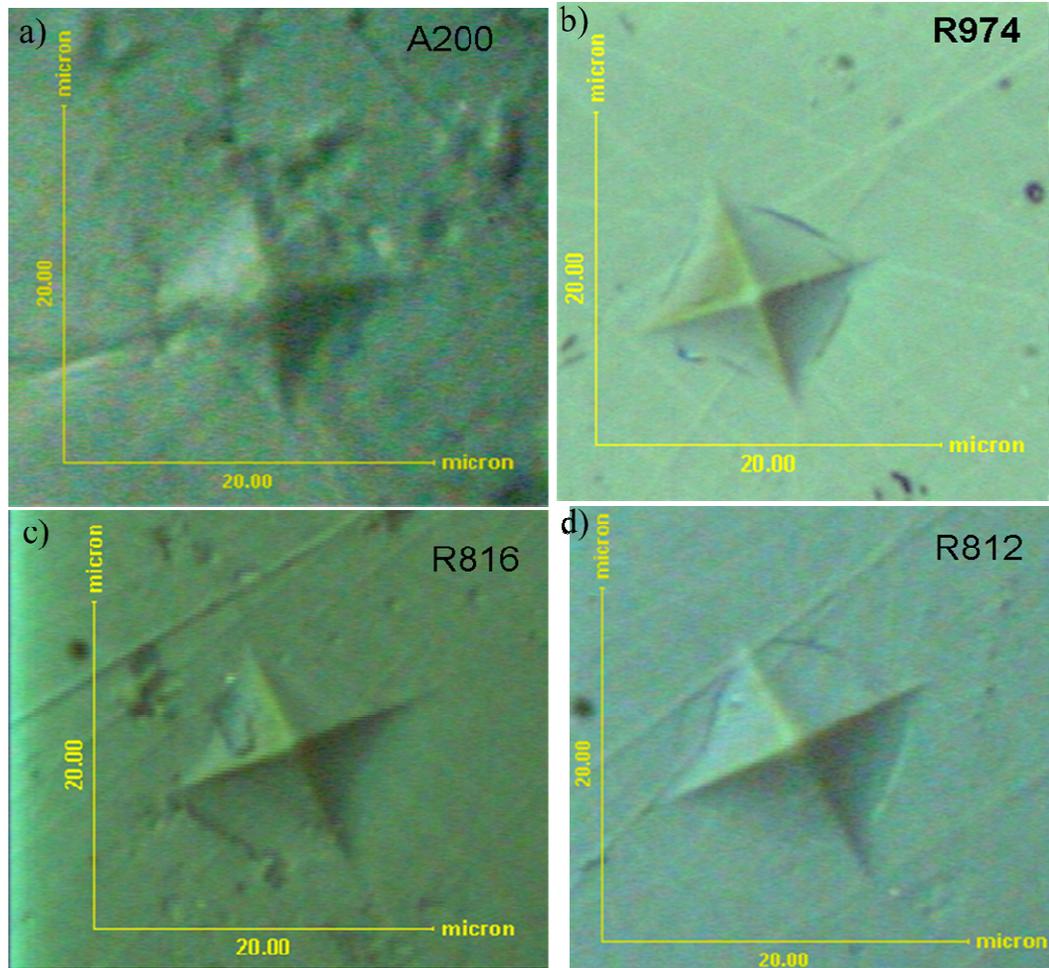


Figura 45: Impressões de ponteira Vickers nas amostras processadas a 2,5 GPa e 1000 °C durante 1 min: (a) A200, (b) R974, (c) R 816 e (d) R 812.

Trincas radiais são aquelas que provêm dos vértices das endentações [59] e indicam o grau de fragilidade da amostra. Elas são observadas com maior extensão na amostra de sílica pura, A200 (Fig.45a), que é, de fato, mais quebradiça que as demais. Nas amostras contendo carbono a marca da impressão é bem mais nítida e as trincas são consideravelmente menores, revelando maior tenacidade. Nas amostras R812 e R816 foram observadas algumas trincas laterais.

A Fig. 46 apresenta os valores obtidos para a dureza Vickers para as quatro amostras, comparados aos valores da sílica [58] e do quartzo [60] obtidos na literatura.

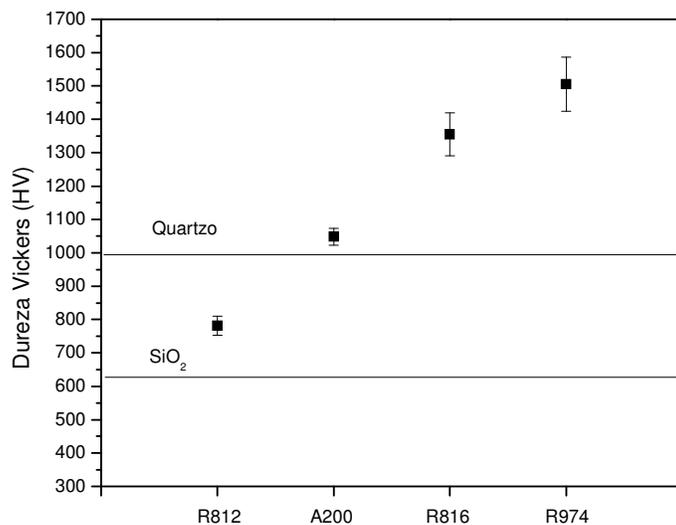


Figura 46: Dureza Vickers para as amostras R974, R816 R812 e A200. Os valores para sílica e quartzo foram incluídos para efeitos de comparação.

Os nanocompósitos produzidos com as amostras R974 e R816 apresentam dureza superior a do quartzo, enquanto a amostra A200 processada em alta pressão e alta temperatura adquiriu dureza semelhante a do quartzo, conforme esperado. A amostra que contém maior concentração de carbono (R812) apresentou um valor abaixo do quartzo e, para entender esse resultado, medidas de espectroscopia Raman foram utilizadas.

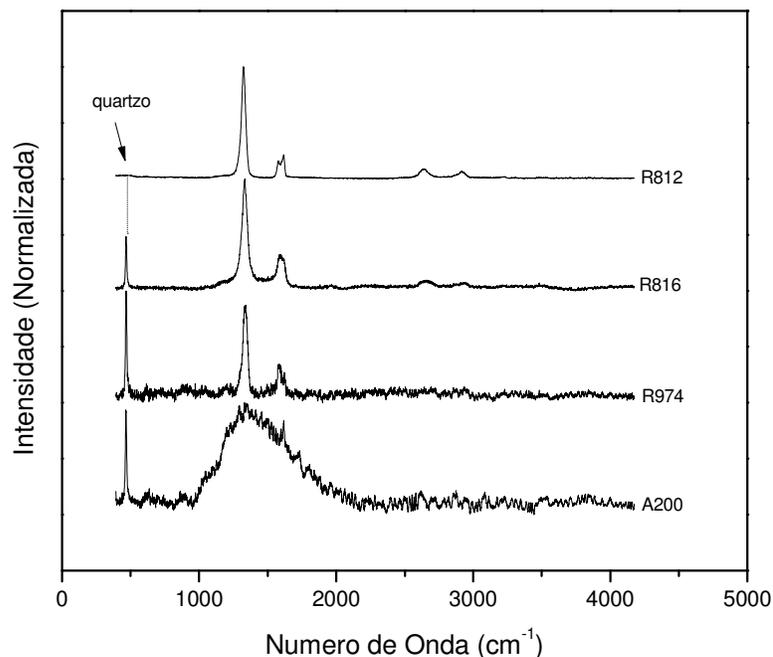


Figura 47: Espectro Raman das amostras A200, R974, R816 e R812 após pirolise a 1000 °C em 2,5 GPa durante 1 min.

Os espectros Raman apresentados na Fig. 47 exibem um pico intenso referente ao quartzo (480 cm^{-1}) para amostras R816, R974 e A200, confirmando a cristalização induzida pela pressão e temperatura. Além disso, os picos D e G correspondentes às nanoestruturas gráficas estão claramente presentes para as amostras contendo carbono. Estes resultados indicam que a amostra A200 transforma-se em quartzo, consistente com o valor de dureza apresentado na Fig. 46. Para as amostras R974 e R816 formou-se um nanocompósito de quartzo e nanoestruturas gráficas, permitindo atingir valores mais elevados de dureza do que o quartzo. Já a amostra R812 apresentou a formação de nanoestruturas gráficas, porém não houve cristalização da sílica. Provavelmente o elevado teor de carbono impediu a cristalização da matriz e o compósito formado seria formado de sílica e nanoestruturas de grafite, que apresenta dureza superior a da matriz pura de sílica.

A pirólise *in situ* a 7,7 GPa resultou em amostras heterogêneas. A Fig. 48 é uma fotografia da amostra R974 pressionada em 7,7 GPa e aquecida *in situ* a 500 °C por 15

minutos. Nesta condição a amostra apresentou uma mudança de cor passando de gelo translúcido para amarelada, semelhante ao que acontece com aquecimento após a sinterização a frio. No interior dessa amostra foram observados pontos pretos provenientes do início da formação de grafite constatado pelo espectro de Raman (Fig. 49 à esquerda). O espectro Raman luminescente na região amarela sugere que foram produzidas nanoestruturas de carbono nessas condições também. Vale ressaltar que em temperaturas menores para pirólise *in situ* nenhuma mudança de cor foi observada.

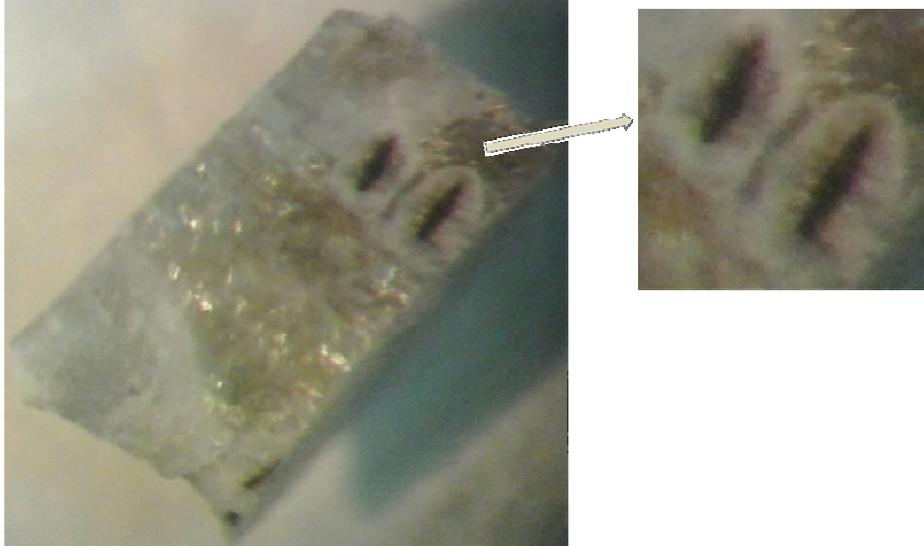


Figura 48: Fotografia da amostra R974 pirolisada *in situ* por 15 min em 500 °C.

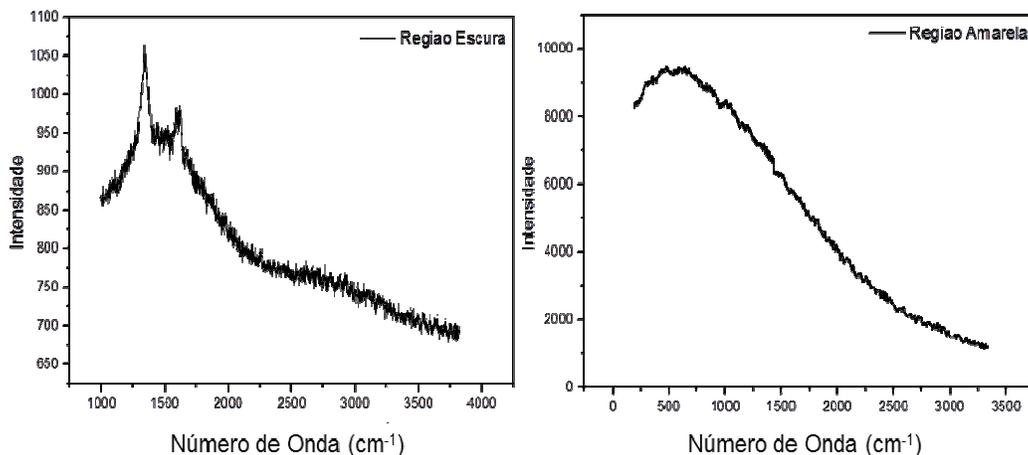


Figura 49: Espectro Raman da amostra R974 pirolisada *in situ* a 500 °C por 15 min: à esquerda está o espectro da região escura da Fig. 48 e, à direita, o espectro da região amarelada, luminescente.

Já para temperaturas maiores, a amostra ficou branca com o centro escuro. A Fig. 50 apresenta uma fotografia da amostra R974 pirolisada em 7,7 GPa e 700°C por 15 minutos. Na Fig. 51 estão os espectros Raman da parte escura, à esquerda, correspondente a nanoestruturas de grafite, e da parte branca, à direita, luminescente.

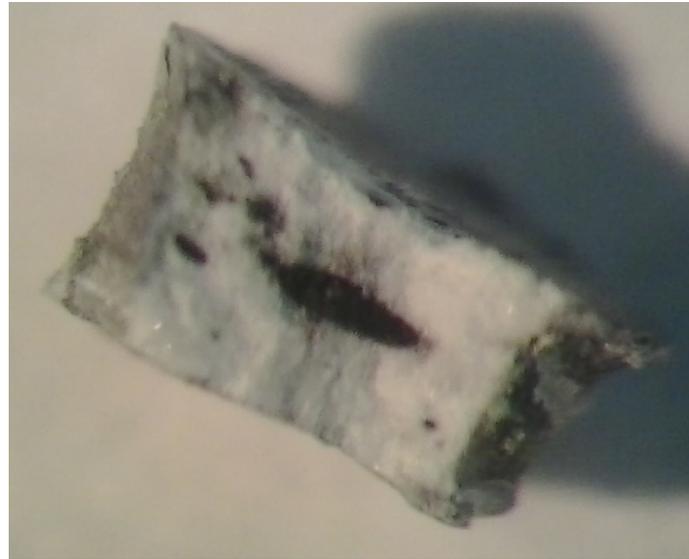


Figura 50: Fotografia da amostra R974 pirolisada em 7,7 GPa a 700 °C por 15 minutos.

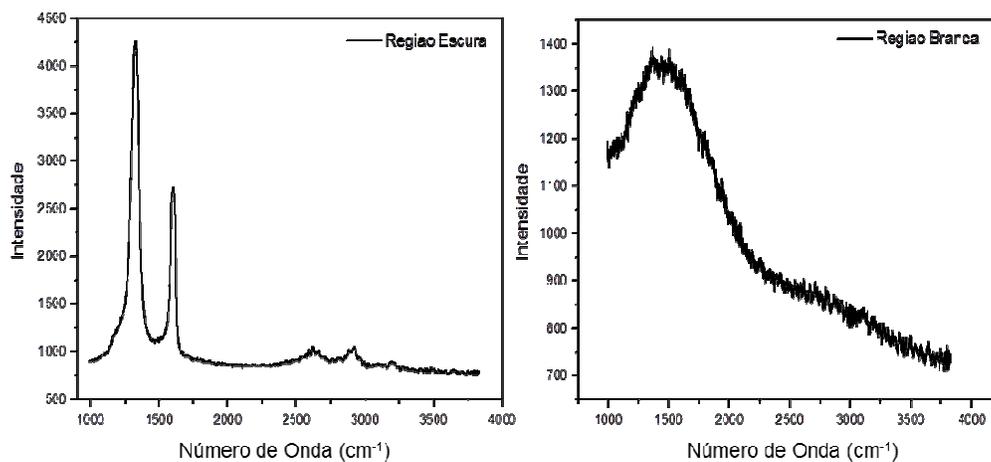


Figura 51: Espectro Raman da amostra R974 pirolisada a 7,7 GPa em 700 °C por 15 minutos. À esquerda está o espectro correspondente à região escura e, à direita, o espectro da região branca da Fig. 50.

5 – CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesta pesquisa permitem concluir que é possível produzir pontos quânticos de carbono a partir da pirólise de precursores carbonáceos altamente dispersos em matriz inerte. A sinterização em altas pressões é condição necessária para inibir a difusão de átomos de carbono e, portanto, o crescimento das nanoestruturas durante o tratamento térmico em altas temperaturas. Também foi compreendido que a matriz de aerossil com grupos metila é altamente conveniente para a produção de *C-dots* devido à dispersão em nível atômico.

Os *C-dots* produzidos apresentam intensa luminescência na faixa do visível para excitação com comprimento de onda acima de 400 nm. Os *C-dots* produzidos estão dispersos e encapsulados em matriz de sílica, que apresenta propriedades mecânicas convenientes para potenciais aplicações em iluminação, não sendo necessária nenhuma etapa de passivação dos *C-dots* produzidos.

Foi possível formar nanoestruturas de carbono luminescentes (pontos quânticos) altamente dispersos em matriz de sílica. O espectro de luminescência abrange desde a faixa do ultravioleta, devido à contribuição da matriz de sílica, quanto a faixa do visível devido à contribuição das nanoestruturas de carbono. O papel da sinterização em alta pressão foi fundamental para dificultar a difusão dos átomos de carbono, que permaneceram dispersos na matriz de sílica. O tamanho das nanoestruturas pode, eventualmente, ser controlado pela concentração e natureza dos grupos orgânicos aderidos quimicamente aos nano grãos de sílica. A matriz de sílica revelou-se muito conveniente por viabilizar a reação em estado sólido dos grupos silanóis, aprisionando as nanoestruturas de carbono dispersas, além de

ser ambientalmente amigável. Além disso, é transparente na faixa do visível e pode ser facilmente removida por ataque ácido, liberando os pontos quânticos. Nenhum processo adicional de passivação dos pontos quânticos foi necessário.

PERSPECTIVAS DE CONTINUAÇÃO DO TRABALHO

- Obter mais dados e investigar a formação de *C-dots* nas amostras com maior percentual de carbono, verificar o efeito da concentração nos espectros de luminescência e no tamanho médio dos *C-dots*.

REFERÊNCIAS

- [1] Baker S.N., Baker GA. Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights. *Angew Chem* 2010;49:6726-44.
- [2] Hola K, Zhang Y, Wang Y, Giannelis EP, Zboril R, Rogach AL. Carbon dots—Emerging light emitters for bioimaging, cancer therapy and optoelectronics. *Nano Today* 2014;9:590-603.
- [3] Xu X, Ray R Fau - Gu Y, Gu Y Fau - Ploehn HJ, Ploehn HJ Fau - Gearheart L, Gearheart L Fau - Raker K, Raker K Fau - Scrivens WA, et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments.
- [4] Machado CE, del-Rei UFdSJ. Pontos Quânticos de Carbono: Síntese Química, Propriedades e Aplicações: SBQ; 2015.
- [5] Alexander PD, Mariia OD. Novel fluorescent carbonic nanomaterials for sensing and imaging. *Methods and Applications in Fluorescence* 2013;1:042001.
- [6] Sun YP, Wang X Fau - Lu F, Lu F Fau - Cao L, Cao L Fau - Mezziani MJ, Mezziani Mj Fau - Luo PG, Luo Pg Fau - Gu L, et al. Doped Carbon Nanoparticles as a New Platform for Highly Photoluminescent Dots.
- [7] Sun YP, Zhou B Fau - Lin Y, Lin Y Fau - Wang W, Wang W Fau - Fernando KAS, Fernando Ka Fau - Pathak P, Pathak P Fau - Mezziani MJ, et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence.
- [8] Lu J, Yang Jx Fau - Wang J, Wang J Fau - Lim A, Lim A Fau - Wang S, Wang S Fau - Loh KP, Loh KP. One-pot synthesis of fluorescent carbon nanoribbons, nanoparticles, and graphene by the exfoliation of graphite in ionic liquids.
- [9] Liu R, Wu D Fau - Liu S, Liu S Fau - Koynov K, Koynov K Fau - Knoll W, Knoll W Fau - Li Q, Li Q. An aqueous route to multicolor photoluminescent carbon dots using silica spheres as carriers.

- [10] Zhu H, Wang X Fau - Li Y, Li Y Fau - Wang Z, Wang Z Fau - Yang F, Yang F Fau - Yang X, Yang X. Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties.
- [11] Dong Y, Pang H Fau - Yang HB, Yang Hb Fau - Guo C, Guo C Fau - Shao J, Shao J Fau - Chi Y, Chi Y Fau - Li CM, et al. Carbon-based dots co-doped with nitrogen and sulfur for high quantum yield and excitation-independent emission.
- [12] Dekaliuk MO, Viagin O, Malyukin YV, Demchenko AP. Fluorescent carbon nanomaterials: "quantum dots" or nanoclusters? *Physical Chemistry Chemical Physics* 2014;16:16075-84.
- [13] Wei W, Xu C, Wu L, Wang J, Ren J, Qu X. Non-enzymatic-browning-reaction: a versatile route for production of nitrogen-doped carbon dots with tunable multicolor luminescent display.
- [14] Villanueva AEL, Balzaretto NM, da Jornada JAH. Carbon nanostructures produced by pyrolysis under high pressure inside a nanosize silica matrix. *Journal of Raman Spectroscopy* 2012;43:1029-34.
- [15] Wang J, Choi HS, Wang Y-XJ. Exponential growth of publications on carbon nanodots by Chinese authors. *Journal of Thoracic Disease* 2015;7:E201-E5.
- [16] Li H, Kang Z, Liu Y, Lee S-T. Carbon nanodots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry* 2012;22:24230-53.
- [17] Wang Y, Hu A. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C* 2014;2:6921-39.
- [18] Osman K, Yan J, Shou-Nian D. Recent Advances in Luminescent Carbon Dots. *Current Analytical Chemistry* 2015;11:4-21.
- [19] Dong Y, Pang H, Yang H, Jiang J, Chi Y, Yu T. Nitrogen-doped carbon-based dots prepared by dehydrating EDTA with hot sulfuric acid and their electrocatalysis for oxygen reduction reaction. *RSC Advances* 2014;4:32791-5.
- [20] Cao L, Wang X Fau - Meziani MJ, Meziani Mj Fau - Lu F, Lu F Fau - Wang H, Wang H Fau - Luo PG, Luo Pg Fau - Lin Y, et al. Carbon dots for multiphoton bioimaging.
- [21] Hu S-L, Niu K-Y, Sun J, Yang J, Zhao N-Q, Du X-W. One-step synthesis of fluorescent carbon nanoparticles by laser irradiation. *Journal of Materials Chemistry* 2009;19:484-8.
- [22] Wang X, Cao L, Lu F, Meziani MJ, Li H, Qi G, et al. Photoinduced electron transfers with carbon dots. *Chemical communications (Cambridge, England)* 2009:3774-6.
- [23] Yang S-T, Wang X, Wang H, Lu F, Luo PG, Cao L, et al. Carbon Dots as Nontoxic and High-Performance Fluorescence Imaging Agents. *The Journal of Physical Chemistry C* 2009;113:18110-4.
- [24] Zhao QL, Zhang Zl Fau - Huang B-H, Huang Bh Fau - Peng J, Peng J Fau - Zhang M, Zhang M Fau - Pang D-W, Pang DW. Facile preparation of low cytotoxicity fluorescent carbon nanocrystals by electrooxidation of graphite.
- [25] Zheng L, Chi Y Fau - Dong Y, Dong Y Fau - Lin J, Lin J Fau - Wang B, Wang B. Electrochemiluminescence of water-soluble carbon nanocrystals released electrochemically from graphite.

- [26] Zhou J, Booker C Fau - Li R, Li R Fau - Zhou X, Zhou X Fau - Sham T-K, Sham Tk Fau - Sun X, Sun X Fau - Ding Z, et al. An electrochemical avenue to blue luminescent nanocrystals from multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs).
- [27] Sahu S, Behera B Fau - Maiti TK, Maiti Tk Fau - Mohapatra S, Mohapatra S. Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents.
- [28] Gokus T, Nair RR, Bonetti A, Böhmler M, Lombardo A, Novoselov KS, et al. Making Graphene Luminescent by Oxygen Plasma Treatment. *ACS Nano* 2009;3:3963-8.
- [29] Peng H, Travas-Sejdic J. Simple Aqueous Solution Route to Luminescent Carbogenic Dots from Carbohydrates. *Chemistry of Materials* 2009;21:5563-5.
- [30] Wang C-I, Wu W-C, Periasamy AP, Chang H-T. Electrochemical synthesis of photoluminescent carbon nanodots from glycine for highly sensitive detection of hemoglobin. *Green Chemistry* 2014;16:2509-14.
- [31] Li H, He X, Liu Y, Huang H, Lian S, Lee S-T, et al. One-step ultrasonic synthesis of water-soluble carbon nanoparticles with excellent photoluminescent properties. *Carbon* 2011;49:605-9.
- [32] Kumar VB, Porat Ze, Gedanken A. Facile one-step sonochemical synthesis of ultrafine and stable fluorescent C-dots. *Ultrasonics Sonochemistry* 2016;28:367-75.
- [33] Mitra S, Chandra S, Kundu T, Banerjee R, Pramanik P, Goswami A. Rapid microwave synthesis of fluorescent hydrophobic carbon dots. *RSC Advances* 2012;2:12129-31.
- [34] Ray SC, Saha A, Jana NR, Sarkar R. Fluorescent Carbon Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Bioimaging Application. *The Journal of Physical Chemistry C* 2009;113:18546-51.
- [35] Hsu P-C, Chang H-T. Synthesis of high-quality carbon nanodots from hydrophilic compounds: role of functional groups. *Chemical Communications* 2012;48:3984-6.
- [36] Yang Y, Cui J, Zheng M, Hu C, Tan S, Xiao Y, et al. One-step synthesis of amino-functionalized fluorescent carbon nanoparticles by hydrothermal carbonization of chitosan. *Chemical Communications* 2012;48:380-2.
- [37] Hsu P-C, Shih Z-Y, Lee C-H, Chang H-T. Synthesis and analytical applications of photoluminescent carbon nanodots. *Green Chemistry* 2012;14:917-20.
- [38] Industries E. Basic Characteristics and Applications of AEROSIL® products. 2006:70.
- [39] López Villanueva AE. Produção de fases nanoestruturadas de carbono a partir da pirólise em altas pressões de precursores carbonáceos dispersos em matrizes inertes: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2012.
- [40] Rovani PR. Correlação entre processos de amorfização induzida por pressão e decomposição cineticamente limitada em estruturas poliedrais abertas: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2015.
- [41] Jackeline Barbosa Brito TMHC, Fabiano Severo Rodembusch, Naira Maria Balzaretto. Photoluminescence of silica monoliths prepared from cold sintering of nanometric aerosil precursors under high pressure. *Journal of Luminescence* 2017.
- [42] Wood DL, Rabinovich EM. Study of Alkoxide Silica Gels by Infrared Spectroscopy. *Appl Spectrosc* 1989;43:263-7.
- [43] Brito JB, Costa TMH, Rodembusch FS, Konowalow AS, dos Reis RMS, Balzaretto NM, et al. Blue-green luminescent carbon nanodots produced in a silica matrix. *Carbon* 2015;91:234-40.

- [44] Costa TMH, Gallas MR, Benvenuti EV, da Jornada JAH. Infrared and thermogravimetric study of high pressure consolidation in alkoxide silica gel powders. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1997;220:195-201.
- [45] Kober UA, Campo LF, Costa TMH, Stefani V, Ramminger GdO, Gallas MR. Fluorescence behavior of powders and high-pressure compacts of silica containing silyl-functionalized benzazole dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2007;186:24-8.
- [46] Glinka YD, Lin S-H, Hwang L-P, Chen Y-T. Photoluminescence Spectroscopy of Silica-Based Mesoporous Materials. *The Journal of Physical Chemistry B* 2000;104:8652-63.
- [47] Itoh CFAUT, Tanimura KFAUI, Itoh NFAUI, Itoh M. Threshold energy for photogeneration of self-trapped excitons in SiO₂.
- [48] Gianfranco Pacchioni GI, Antonio M. Márquez. Optical Absorption and Nonradiative Decay Mechanism of E' Center in Silica. *Physical Review Letters* 1998;81:377-80
- [49] Radzig VA, Bagratashvili VN, Tsympina SI, Chernov PV, Rybaltovskii AO. Photoinduced Reactions of Oxygen-Deficient Centers with Molecular Hydrogen in Silica Glasses. *The Journal of Physical Chemistry* 1995;99:6640-7.
- [50] L. Skuja BG. Detection of interstitial oxygen molecules in SiO₂ glass by a direct photoexcitation of the infrared luminescence of singlet O₂. *Physical Review Letters* 1996;77:2093-6.
- [51] Ted A. Laurence JDB, Nan Shen, Theodore Feldman, Philip E. Miller, William A. Steele, and Tayyab Suratwala. Metallic-like photoluminescence and absorption in fused silica surface flaws. *Applied Physics Letters* 2009;94:151114.
- [52] Ted A. Laurence JDB, Nan Shen, William A. Steele, and Sonny Ly. Quasi-continuum photoluminescence: Unusual broad spectral and temporal characteristics found in defective surfaces of silica and other materials. *Journal of Applied Physics* 2014;115:083501.
- [53] Uchino T, Kurumoto N, Sagawa N. Structure and formation mechanism of blue-light-emitting centers in silicon and silica-based nanostructured materials. *Physical Review B* 2006;73:233203.
- [54] Moraes SVMd, Laranjo MT, Zat M, Costa TMH, Gallas MR, Benvenuti EV. High-pressure effects on nanometric hybrid xerogels, p-phenylenediamine/silica and p-anisidine/silica. *Applied Physics A* 2005;81:1053-7.
- [55] Yamada T, Nakajima M, Suemoto T, Uchino T. Formation and Photoluminescence Characterization of Transparent Silica Glass Prepared by Solid-Phase Reaction of Nanometer-Sized Silica Particles. *The Journal of Physical Chemistry C* 2007;111:12973-9.
- [56] Spallino L, Vaccaro L Fau - Sciortino L, Sciortino L Fau - Agnello S, Agnello S Fau - Buscarino G, Buscarino G Fau - Cannas M, Cannas M Fau - Gelardi FM, et al. Visible-ultraviolet vibronic emission of silica nanoparticles.
- [57] Vaccaro L, Cannas M, Cangialosi C, Spallino L, Gelardi FM. Visible luminescence peculiar to sintered silica nanoparticles: Spectral and decay properties. *Journal of Luminescence* 2015;166:123-9.
- [58] Yamane M, Mackenzie JD. Vicker's Hardness of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1974;15:153-64.
- [59] Buchner S. Efeito de altas pressões na estrutura e nas propriedades da vitrocerâmica dissilicato de lítio: Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Física; 2011.

[60] Nakano FP, Ribeiro RB, Rosa SJL, Bernal WG, Queiroz CM, Taguchi SP. Análise microestrutural, composicional e dureza das cerâmicas indígenas do sítio arqueológico Caninhas, SP. *Cerâmica* 2010;56:123-8.