Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
06 a 10 de Novembro de 2022 | Águas de Lindóia – SP – Brasil

SÍNTESES E CARACTERIZAÇÃO DA CINZA DE CAPIM ANNONI POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X E ESPECTROSCOPIA RAMAN

Alex E. Dalosto[1], Gabriella C. Kurtz[1], Eliana W. de Menezes[2], Jacson W. de Menezes[1], Chiara Valsecchi[1], Rafaella C. Dornelles[1] e Luis E. G. Armas[1*]

1- Grupo Óptica Micro e Nanofabricação de Dispositivos-GOMNDI, Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA), Programa de Pós-graduação em Engenharia - PPENg, Alegrete, RS.
2 - Departamento de Laboratório de Sólidos e Superfícies, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, CP 15051, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil.
luisarmas@unipampa.com.br

RESUMO

Atualmente o capim annoni é considerado uma praga invasora dos campos agrícolas brasileiros, razão pela qual resulta interessante saber se poderia ser utilizado para produção de grafeno. Este trabalho relata a síntese e caracterização da cinza de capim anoni (CCpA), queimada em diferentes temperaturas (300, 400 e 500 ^oC) e tempos de carbonização (30, 60, 90 e 120 min), por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) e espectroscopia Raman. A FRX permitiu verificar que o dióxido de Silício (SiO_2), oxido de potássio (K_2O), oxido de cálcio (CaO), oxido de fósforo (P_2O_5) e Carbono (C) são os componentes químicos em maior quantidade na CCpA, e variam de acordo com a temperatura e tempo de carbonização. Por exemplo, a 300 ^oC e 500 ^oC, o SiO_2 aumenta à medida que aumenta o tempo de carbonização; para 300 ^oC o K_2O diminui à medida que o tempo de carbonização aumenta e é quase constante a 500 ^oC; o CaO é menor a 300 ^oC (~ 4,2) do que a 500 ^oC (~ 5,8), finalmente o teor de carbono estimado é maior a 300 e 500 ^oC do que a 400 ^oC. A partir das medidas Raman foi analisado o desordem, a qual é definida como a razão entre as intensidades integradas das bandas D=DS+DA, G=GS+GA, DA e GA (I_D/I_G, I_{DA}/I_{GA}). Observou-se que para 300 e 500 ^oC a relação I_D/I_G é maior em 30 e 60 min do que em 90 e 120 min, enquanto que para 400 ^oC essa relação é menor em 60 min. Por outro lado, a relação I_{DA}/I_{GA} é menor a 300 ^oC do que a 400 e 500 ^oC. Portanto, podemos inferir que 400 ^oC/60 min podem ser parâmetros de queima interessantes para produzir, posteriormente, grafeno.

Palavras-chave: *Capim annoni, espectroscopia Raman, fluorescência, desordem.*

INTRODUÇÃO

Visando a crescente busca por materiais alternativos com baixo impacto ambiental, bem como a grande demanda e desenvolvimento acelerado de novas tecnologias, surge a necessidade de explorar novas matérias-primas para a produção de novos materiais e dispositivos. Assim, torna-se interessante desenvolver estudos que visem caracterizar a cinza do capim annoni (CCpA), o qual é atualmente considerado uma praga invasora nos campos agrícolas nacionais, como uma provável fonte precursora de nanoestruturas carbonosas, grafeno por exemplo.

Atualmente, muitos pesquisadores estão tentando produzir grafeno a partir de diversos tipos de biomassa, tais como a cinza de casca de arroz (CCA)[1], serragem de madeira[2], resíduos agrícolas ou resíduos industriais[3], devido à sua grande abundância, baixo custo e sustentabilidade. Além disso, a transformação de um material descartável em um material moderno, como o grafeno, resulta ser altamente interessante, desenvolver processos que reduzam o uso de materiais agressivos ao meio ambiente e reduzam os custos de produção em massa. Até agora, a CCA é o precursor de biomassa mais utilizado para a produção de grafeno, com parâmetros bem conhecidos e definidos de temperatura e tempos de queima[4, 5]. Por exemplo, Muramatsu et al.[4] queimaram a casca de arroz a 500 ºC para produzir a CCA, a qual foi usada para produzir grafeno a uma temperatura e tempo de 850 ºC/120 min.
Tendo em conta o exposto, com o intuito de conhecer, se o capim annoni (CA) seria adequado para produzir grafeno. No desenvolvimento deste trabalho o CA foi queimado em diferentes temperaturas (300, 400 e 500 ºC) e tempos (30, 60, 90 e 120 min), produzindo diversas amostras de CCpA com diferentes teores de Carbono. Estas amostras foram caracterizadas por espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX) e Raman confocal, com a finalidade de ter informação dos componentes químicos e desordem dos átomos de Carbono em cada amostra. Resultados deste trabalho mostram que seria possível usar a CCpA como fonte precursora de grafeno.

MATERIAIS E MÉTODOS

Processo de limpeza e queima da palha de capim annoni

Primeiramente, o capim annoni (CA) foi coletado e passado por um processo de seleção, em seguida foi exposto a céu aberto através de exposição à luz solar para obter uma palha seca desidratada, tal como mostrado na Fig. 1(a). Posteriormente, a palha foi picada manualmente com uma tesoura, logo após, lavada em agua proveniente da rede pública e também com água destilada para retirar suas impurezas e posto a secar em uma estufa a 100 ºC por 24 horas. Posteriormente, foi iniciado o processo de queima da palha em forno mufla (Fig. 1(b)). As queimas, neste forno, foram realizadas em triplicata nas temperaturas de 300, 400 e 500 ºC e nos tempos de 30, 60, 90 e 120 minutos para cada uma das temperaturas. Iniciando a queima na temperatura de 300º C e 30 min e as seguintes em ordem crescente. Após a cada queima, a cinza do CCpA (Fig. 1(c)) passou por uma uma moagem em almofariz até ser reduzida a pó, tal como mostrado na Fig. 1(d), o qual foi caracterizado por espectroscopia FRX e Raman confocal.

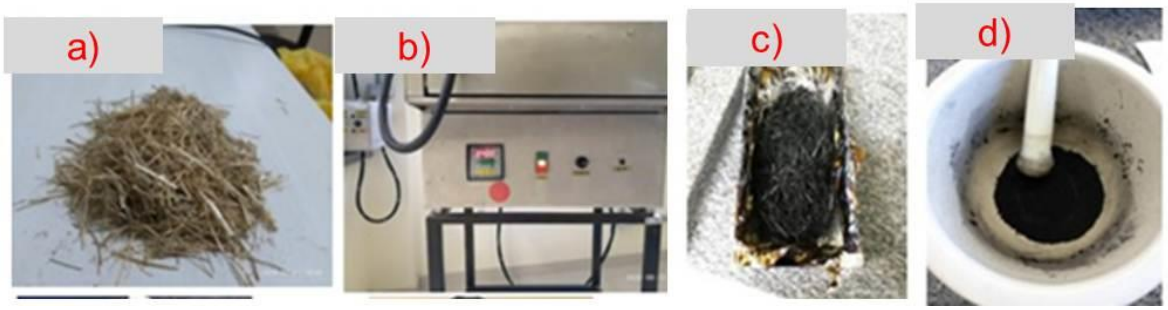

Figura 1: **(a)** Palha limpa do CA; **(b)** forno mufla usado na queima do CA; **(c)** CCpA após a queima; **(d)** pó da CCpA após a moagem.

Após a CCpA estar na forma de pó, esta foi depositada sobre a superfície de substratos de SiO_2, usando o método de esfoliação micromecânica, com a finalidade de ser caracterizadas por espectroscopia Raman.

Medidas de fluorescência de raios-X e Raman confocal

As amostras da CCpA foram caracterizadas utilizando um espectrofotômetro FRX, localizado na Universidade Federal do Pampa, campus Caçapava do Sul, da marca BRUKER, modelo Turbo SD, propriedade do laboratório de Lavra, Planejamento e Tratamento de Minérios – LATRAM. FRX é uma técnica não destrutiva que estabelece a análise quantitativa da composição química do material, e devido a limitações do equipamento, os elementos com número atômico menor ou igual 12 (Z=12) não foram detectados, tais como: Carbono (C), Hidrogênio (H) e Oxigênio (O_2). Razão pela qual a estimativa de C foi realizada através da diferença entre o valor total da composição e a soma total de elementos presentes.
Por outro lado, as medidas de espectroscopia Raman confocal foram realizadas usando o microscópio da marca Horiba, modelo X-plora plus, usando o laser com comprimento de onda de 532 nm, tempo de aquisição de 2 s e 3 acumulações e uma lente objetiva de x100 para coletar os espectros. A potência do laser foi mantida em 20 mW a fim de evitar danos térmicos irreversíveis nas amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fluorescência de raios-X

Na Tabela 1 e 2 são listados todos os materiais detectados em maior quantidade na CCpA, com seus respectivos valores para cada uma das temperaturas e tempos. Nota-se que o SiO_2, K_2O, CaO, P_2O5 e o carbono estimado são os elementos presentes em maior quantidade na CCpA. Sendo, que o SiO_2 aumenta com o aumento da temperatura, em particular no tempo de 120 min; o K_2O, CaO e MgO estão presentes em maior quantidade na temperatura de 400 ºC e tempo de 30 min para K_2O e 60 min para CaO e MgO. O elemento estimado em maior quantidade é o Carbono, na temperatura de 500 ºC/30 min. O aumento do SiO_2 e C com o aumento da temperatura também foi reportado na CCA e serragem de madeira[6, 7].

Tabela 1: Lista de elementos e compostos químicos presentes na CCpA.

Composição	Formula molecular	Composição	Formula molecular
Óxido de Silício	SiO_2	Enxofre	S
Óxido de Potássio	K_2O	Cloro	Cl
Óxido de Cálcio	CaO	Zinco	Zn
Oxido de Magnésio	MgO	Rubídio	Rb
Óxido de Fósforo	P_2O5	Estrôncio	Sr
Óxido Manganês	MnO	Ródio	Rh
Oxido de Ferro	Fe_2O_3	Cádmio	Cd
		Carbono estimado	C

Tabela 2: Composição química detectada na CCpA nas diferentes temperaturas e tempos.

Composição (%)	Ensaios											
	300 ºC				400 ºC				500 ºC			
	30	60	90	120	30	60	90	120	30	60	90	120
SiO_2	12.90	12.8	9.44	14.55	19.50	17.30	21.90	20.30	14.50	19.00	17.00	26.20
K_2O	6.50	5.34	1.97	2.64	6.95	3.55	3.41	2.94	2.27	2.82	2.50	3.49

CaO	4.22	3.98	4.49	5.90	4.92	6.72	7.41	6.90	5.14	6.35	5.80	7.16
MgO	0.70	1.00	3.51	2.83	2.31	2.34	1.40	2.00	2.40	1.50	1.20	0.70
P_2O5	0.90	0.90	0.4	0.60	1.30	0.90	1.00	0.80	0.70	1.00	0.80	1.30
MnO	0.19	0.17	0.08	0.09	0.22	0.11	0.12	0.11	0.05	0.06	0.00	0.08
Fe2O3	0.28	0.24	0.23	0.22	0.33	0.26	0.62	0.33	0.30	0.24	0.20	0.28
S	0.41	0.37	0.22	0.32	0.51	0.29	0.33	0.28	0.20	0.26	0.20	0.37
Cl	0.11	0.11	0.07	0.07	0.09	0.07	0.05	0.05	0.08	0.09	0.08	0.08
Zn	0.07	0.07	0.03	0.04	0.07	0.05	0.05	0.04	0.02	0.02	0.00	0.03
Rb	0.05	0.05	0.01	0.02	0.05	0.03	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
Sr	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.04	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
Rh	0.36	0.40	0.43	0.40	0.28	0.04	0.35	0.03	0.66	0.72	0.70	0.55
Cd	0.22	0.23	0.25	0.26	0.18	0.25	0.23	0.21	0.11	0.13	0.11	0.13
Total	26.95	25.64	27.96	27.96	36.76	31.97	36.83	33.98	26.42	32.14	28.74	40.33
C	73.00	74.36	72.04	72.04	63.24	68.03	63.17	66.02	73.58	67.86	71.26	59.67

Medidas de Raman confocal

Com a finalidade de estimar a desordem dos átomos de C na CCpA, nas diversas temperaturas e tempos, as bandas D e G foram ajustadas usando quatro bandas Gaussianas, nomeadas DA, GA, DS e GS e suas respectivas intensidades integradas foram comparadas. Na Fig. 3 mostram-se as quatro bandas da CCpA queimadas nas temperaturas de 300 (a), 400 (b) e 500 ^oC (c) e tempo de 30 min para todas as temperaturas. As bandas DA e GA (linhas sólidas azuis e verdes) são as bandas principais relacionadas às bandas tradicionais D (~1350 cm^{-1}) e G (~1580 cm^{-1}), entanto que as bandas DS e GS (linhas tracejadas rosa e verde) estão relacionados com a desordem na estrutura cristalina e são importantes a serem consideradas especialmente quando a amostra apresenta pequenos tamanhos de cristalitos[8]. De acordo com Smith et al.[9], a banda DS (1150 – 1200 cm^{-1}) é devida à vibração de anéis com 7 ou mais carbonos, com modos de Kekulé em anéis de benzeno adjacentes, e modos de vibração de anéis de benzeno adjacentes a defeitos de heteroátomos; por outro lado, a banda GS (1480 – 1550 cm^{-1}) é uma mistura de respiro e modos vibracionais de estiramento assimétrico devido a defeitos na deformação plana de átomos de carbono de geometria trigonal. Defeitos de heteroátomos tendem a causar maior deslocamento a maior comprimento de onda.

A partir dos espectros Raman (mostrados na Fig. 3 e outros não mostrados) foi analisado a desordem nas diversas temperaturas e tempos de queima. A desordem é definida como a razão entre as intensidades integradas das bandas D=DS+DA, G=GS+GA, DA e GA (I_D/I_G, I_{DA}/I_{GA}), tal como mostrado na Fig. 4. Nesta figura observa-se que para 300 e 500 ^oC a razão I_D/I_G é maior em 30 e 60 min do que em 90 e 120 min, enquanto que em 400 ^oC, esta razão é menor em 60 min. Por outro lado, a razão I_{DA}/I_{GA} é menor a 300 ^oC do que a 400 e 500 ^oC, aumentando levemente com o tempo na temperatura de 400 ^oC. Deve-se ressaltar que os valores das razões I_D/I_G e I_{DA}/I_{GA} é próximo de ~ 1.3 na temperatura de 400 ^oC/60 min. Assim como também com o C estimado através das medidas de FRX na temperatura de 400 ^oC/60

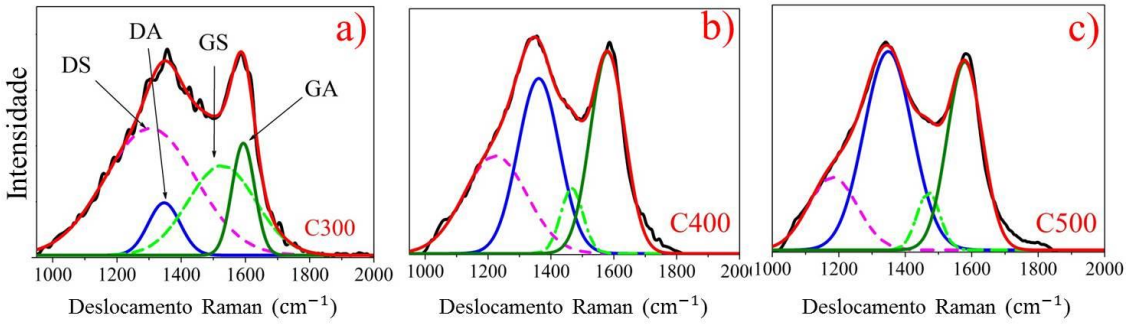

Figura 3: Ajuste dos espectros Raman da CCpA, queimadas nas temperaturas de 300 (a), 400 (b) e 500 ºC e tempo de 30 min, usando quatro bandas gaussianas (DA, GA, DS e GS).

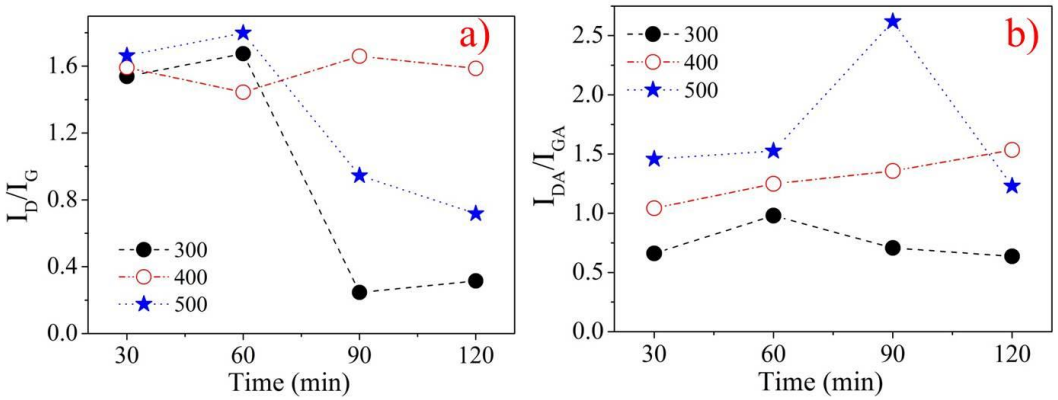

Figura 4: Comparação entre as razões I_D/I_G (a) e I_{DA}/I_{GA} (b) da CCpA queimada nas temperaturas de 300, 400 e 500 ºC e diversos tempos (30, 60, 90 e 120 min).

min, o qual é ~ 68,03. Deve-se ressaltar que, embora a temperatura de 300 ºC apresente um valor maior valor de C estimado, nesta temperatura ainda existe celulose e hemicelulose, cuja quantidade varia de biomassa para biomassa. Portanto, de acordo a estes resultados podemos inferir que 400 ºC/60 min podem ser parâmetros de queima interessantes para produzir, posteriormente, grafeno.

CONCLUSÕES

Medidas de espectroscopia de fluorescência de raios X permitiram identificar que o SiO_2, K_2O, CaO, P_2O5 são os elementos químicos presentes na CCpA em maior quantidade, assim como o carbono (estimado), e que estes variam com a temperatura e tempo de queima. Por outro lado, medidas de espectroscopia Raman confocal, através da análise da razão entre as intensidades integradas, mostraram que a desordem dos átomos de C depende da temperatura e tempo de queima, sendo menor na temperatura e tempo de 400 ºC/60 min. Razão pela qual estes parâmetros seriam adequados para posteriormente produzir grafeno.

AGRADECIMENTOS

À Unipampa pelas facilidades experimentais e ao PPEng pela auxilio financeiro à Gabriella Chagas Kurtz.

REFERÊNCIAS

1. PURKAIT, T.; SINGH, G.; SINGH, M.; KUMAR, D.; SUNDAR DE R. Large area few-layer graphene with scalable preparation from waste biomass for high-performance supercapacitor. Sci. Rep., v. 7, p. 15239, 2017.
2. SEVERO, L. S.; RODRIGUES, J. B.; CAMPANELLI, D. A.; PEREIRA, V. M.; MENEZES, J. W.; MENZES, E. W.; VALSECCHI, C.; VASCONCELLOS, Marcos A. Z.; ARMAS, L. E. G. Synthesis and Raman characterization of wood sawdust ash, and wood sawdust ash-derived graphene. Diamond and Related Mat., v.117, p.108496, 2021.
3. JACOB, M. V.; RAWAT, R. S.; OUYANG, B.; BAZAKA, K.; KUMAR, D.S; TAGUCHI, D.; IWAMOTO, M.; NEUPANE, R.; VARGUESE, O. K. Catalyst-Free Plasma Enhanced Growth of Graphene from Sustainable Sources. Nano. Lett. V. 15, p. 5702-5708, 2015.
4. MURAMATS, H.; KIM, Y. A.; YANG, K. S.; SILVA, R. C.; TODA, I.; YAMADA, T.; TERRONES, M.; ENDO, M.; HAYASHI, T.; SAITOH, H., Rice Husk-Derived Graphene with Nano-Sized Domains Clean Edges, Small. V. 10, p. 2766-277, 2014.
5. SINGH, P.; BAHADUR, J.; PAL, K. One-Step One Chemical Synthesis Process of Graphene from Rice Husk for Energy Storage Applications, Graphene, V. 6, p. 61-71, 2017.
6. PEREZ, D. Casca de arroz como precursora de carbon para obtenção de grafeno. 2019, 102p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)-Universidade Federal do Pampa, Campus Alegrete, Alegrete.
7. SEVERO, L. Sínteses e caracterização de grafeno produzido a partir da serragem de madeira. 2020, 82p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)-Universidade Federal do Pampa, Campus Alegrete, Alegrete.
8. MENDOÇA, F. G.; CUNHA, I.T.; SOARES, R.R.; TRISTÃO, J. C.; LAGOA, R.M. Tuning the surface properties of biochar by thermal treatment, Bioresour. Technol., v 246, p. 28-33, 2017.
9. SMITH, M. W.; DALLMEYER, I.; JONHSON, T. J.; BRAUER, C.S; McEWEN. J-S.; ESPINAL, J.F.; GARCIA PEREZ, M.; Structural analysis of char by Raman spectroscopy: Improving band assignments through computational calculations from first principles, Carbon. p. 678-692, 2016.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CAPIM ANNONI GRASS ASH BY X-RAY FLUORESCENCE AND RAMAN SPECTROSCOPY

ABSTRACT

Nowadays annoni grass is considered an invasive pest of the Brazilian agricultural fields, then it would be interesting to know if it could be used for graphene production. This work reports the synthesis and characterization of the annoni grass ash (AGA) burnt at different temperatures (300, 400 and 500 ^oC) and carbonization times (30, 60, 90 and 120 min) by x - ray fluorescence spectroscopy (XRF) and Raman spectroscopy. XRF allowed us to verify that Silicon dioxide (SiO_2), Potassium Oxide (K_2O), Calcium Oxide (CaO), Phosphorus Oxide (P_2O_5) and Carbon (C) are the chemical components in most quantity on the AGA, and vary according to the temperature and carbonization time. For instance at 300 oC and 500 ^oC, the SiO_2 increases as the carbonization time increases; for 300 ^oC the K2O decreases as the carbonization time increases and is almost constant at 500 oC; the CaO is lower at 300 ^oC (~ 4.2) than at 500 ^oC (~ 5.8), finally the estimated carbon content is higher at 300 and 500 ^oC than at 400 ^oC. From Raman measurements the disorder, which is defined as the ratio between the integrated intensities of the D=DS+DA, G=GS+GA, DA and GA bands (I_D/I_G, I_{DA}/I_{GA}), was analyzed. It was observed that for 300 and 500 ^oC the I_D/I_G ratio is higher at 30 and 60 min than at 90 and 120 min, whereas, for 400 ^oC this ratio is lower at 60 min. On the other hand, the I_{DA}/I_{GA} ratio is lower at 300 ^oC than at 400 and 500 ^oC. Therefore, we can infer that 400 ^oC/60 min could be interesting burning parameters to produce, subsequently, graphene.

Keywords: *Annoni grass ash, Raman spectroscopy, fluorescence, disorder.*