



DESENVOLVIMENTO DE ROTAS SINTÉTICAS PARA PRODUÇÃO DE GRAFENO DOPADO COM DIFERENTES HETEROÁTOMOS PARA ESTUDOS DE CONVERSÃO DE ENERGIA

Palavras-chave: GRAFENO, GRAPENO DOPADO COM HETEROÁTOMO, AZUL DA PRÚSSIA

Autora:

GIOVANA FERNANDES MACEDO, IQ – UNICAMP

Prof. Dr. JULIANO ALVES BONACIN (orientador), IQ – UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Grafeno é uma folha plana de carbonos em ligação sp² em um hexagonal bidimensional (2D) que possui espessura de um átomo de carbono com propriedades como leveza, flexibilidade, resistência, versatilidade e excelente semicondutor.

Contudo, a substituição dos átomos de carbono por outros átomos é considerada um tipo de defeito, que pode ser classificado como dopagem química. A dopagem química é uma alternativa bastante explorada para modular a estrutura de bandas eletrônica e as propriedades físico-químicas de materiais à base de carbono e através da substituição controlada de uma fração dos átomos de carbono do material por outros elementos com um número diferente de elétrons. Especificamente, no caso de materiais do tipo grafeno, os átomos de Boro (B) e Nitrogênio (N) são preferencialmente utilizados como dopantes devido à similaridade em tamanho e massa desses átomos com relação ao carbono, sendo assim, tem-se por objetivo avaliar como a dopagem com diferentes heteroátomos podem influenciar na estrutura e nas propriedades do grafeno, podendo ser utilizados para preparar catalisadores para estudos de oxidação de água.

METODOLOGIA:

1. Síntese do Óxido de Grafeno- GO

O óxido de grafeno foi sintetizado a partir de pó de grafite pelo Método de Hummer. Adicionou-se uma mistura de H₂SO₄/H₃PO₄ concentrado (180:20 mL) que foi adicionado em um balão de fundo arredondado (500mL) em banho de gelo-água com 1,5g de grafite pó sob

forte agitação. Em seguida, 9g de KMnO_4 foram adicionados lentamente com temperatura controlada ($<50\text{ }^\circ\text{C}$). Em seguida, a reação foi aquecida a $50\text{ }^\circ\text{C}$ e agitado por 48h.



Imagem 1: Balão com os reagentes em agitação sob temperatura controlada

Em seguida, a mistura foi resfriada até a temperatura ambiente em gelo, então foi adicionado lentamente $\sim 100\text{ mL}$ de 30% H_2O_2 para parar a reação de oxidação. A suspensão marrom obtida foi centrifugada (10.000 rpm em 2h) e lavados sucessivamente com 100 mL de água destilada 100 mL de HCl a 5% (v/v) e 100 mL de etanol.

Em seguida, a suspensão foi lavada com água até o pH chegar próximo a 6. Por último, o material foi deixado em água e colocado nas membranas celulares para um processo de diálise durante 7 dias, trocando a água todo dia, para remover o restante das impurezas. Por fim, o óxido de grafite foi obtido, a concentração final da suspensão de óxido de grafite foi de 1,134mg/mL que varia de cada tubo, pois a diálise foi feita em duas etapas, sendo que alguns tubos contém a concentração de 0,867mg/mL. Para obter essa concentração, colocou-se a solução para secar em placas de petri e deixou-se evaporar a água sob temperatura ambiente, processo que demorou 3 dias.

Para a redução do GO, foi realizado com a radiação UV 385nm por 24h, sendo preparado a uma concentração de 0,2 mg/mL.

DOPAGEM COM NITROGÊNIO E BORO

1.1 DOPAGEM COM NITROGÊNIO

Na preparação de grafeno dopado com nitrogênio, utilizou-se 12 mL de grafeno em uma concentração de 1,134mg/mL que foi submetido ao banho de ultrassom por 1 hora. Após esse período, adicionou-se 4mL de NH_4OH e agitou por mais 1 hora. Em seguida, a mistura foi submetida em banho de ultrassom por 10 minutos e transferida para um reator de 25 mL para reação hidrotérmica a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 24h. Por fim, esse sólido foi centrifugado e lavado 3 vezes com água desionizada e HCl a 5% (v/v). Ademais, esse sólido foi novamente centrifugado e lavado com água por mais 3 vezes até o pH atingir próximo de 6,0 e deixado para secar a $65\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12h.

1.2 DOPAGEM COM BORO

Para realizar a dopagem com Boro, utilizou-se 43mL de solução de óxido de grafeno e água destilada a uma concentração de 3,9mg/mL previamente agitada manualmente por 2 minutos e em seguida foi esfoliada no banho ultrassônico por 30 minutos para homogeneizar a

solução. Em seguida, adicionou-se 0,5 mL da solução de Borano tetrahidrofurano (Borano THF) a um balão previamente montado em um processo de refluxo usando um condensador de bolas para evitar a evaporação da solução devido ao Borano THF ser muito volátil.



O esquema de refluxo é demonstrado na figura ao lado, sendo a solução mantida em refluxo por quatro dias a uma temperatura em torno de 90°C que após esse período, evaporou-se o solvente, deixando o balão aberto por alguns minutos dentro da capela e a solução foi colocada em um reator e levada a uma estufa a vácuo com temperatura de 100°C por um período de três horas e deixado aberto por algumas horas para secagem.

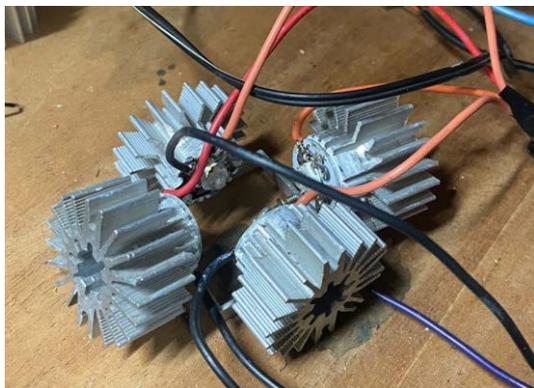
Imagem 2: Balão e sistema de condensador com os reagentes em agitação sob temperatura controlada

DOPAGEM COM AZUL DA PRÚSSIA

Para preparar óxido de grafeno reduzido fotoquimicamente, obteve-se azul da Prússia a partir do nitroprussiato de sódio ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, SNP), utilizando um pequeno fotorreator produzido no laboratório contendo quatro diodos emissores de luz (LED) modelo UV.

Para a produção de azul da prússia, grafeno reduzido fotoquimicamente (conforme figura 3) e a posterior dopagem de grafeno com azul da prússia, utilizou-se uma cubeta de quartzo com os 4 lados lisos, para ser irradiado durante 24h cada solução.

Para isso, a primeira cubeta (3-4mL) contendo GO a uma concentração de 1,0mg/mL



foi irradiada pelo sistema de 4 LED's por 24 horas. Em seguida, a solução de nitroprussiato de sódio com 0,01mol/L também foi irradiada por 24horas. Por fim, a solução de rGO (óxido de grafeno reduzido) e azul da prússia foram preparados e submetidos a irradiação em uma mistura (1:1 v/ v) por mais 24 horas.

Imagem 3: Pequeno fotorreator produzido no laboratório contendo quatro diodos emissores de luz (LED) modelo UV

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Constatou-se que o grafeno é um material térmico que combinado com Azul da Prússia, pode ter propriedades interessantes para a indústria de análises farmacêuticas, além disso, observou-se que é necessário desenvolver uma metodologia mais eficaz para caracterização do rGO uma vez que análise por UV-vis não foi tão eficaz. O RAMAN do rGO pode ser observado na imagem a seguir com as diferentes metodologias aplicadas para a redução, sendo que a mais eficiente foi por meio do UV a 385nm por 24h, pois a cristalinidade da estrutura gráfica é inversamente proporcional a relação ID/IG, ou seja, quanto maior a ID/IG, ter-se um

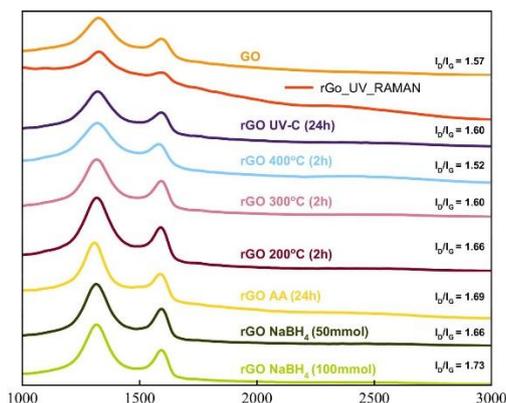


Imagem 4: Relações de Intensidade de bandas Id e Ig de cada metodologia comparadas ao GO sem redução.

aumento na quantidade de defeitos estruturais, por fim isso pode indicar que a adição de defeitos leva a uma estrutura mais amorfa e a mudança na hibridação de sp³ para sp². Sendo assim, após a redução por UV, o ID/IG diminuiu de 1,57 (GO) para 1,52 (rGO UV-C), sendo o padrão rGO-UV ter um valor aumentado por possivelmente conter impureza. (Figura 4)

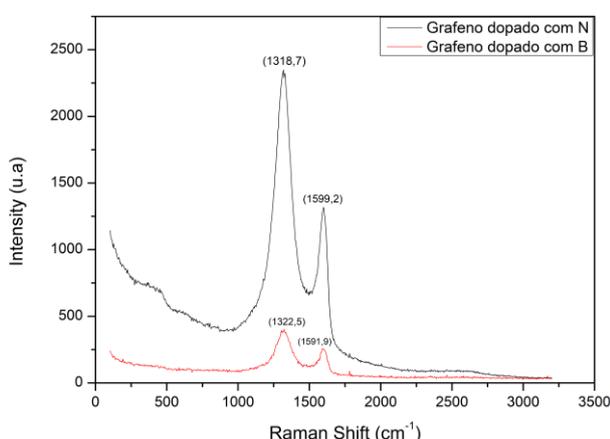


Imagem 5: Relações de Intensidade de bandas Id e Ig do Espectro de Raman para Grafeno dopado com Nitrogênio e Boro

Ao comparar a relação ID/IG observada nos espectros de rGO dopado com Nitrogênio (0,82) e rGO dopado com Boro (0,83), observa-se uma pequena diferença em valores, mas sugerindo que o rGO dopado com Nitrogênio apresentou uma redução mais eficiente.

CONCLUSÕES:

Conclui-se então que o óxido de grafeno possui melhor performance ao ser dopado com nitrogênio, dado o método de análise utilizado. Além disso, o grafeno dopado com azul da prússia por método fotoquímico permitiu a produção bem-sucedida de azul da Prússia usando apenas nitroprussiato como material de partida e o sistema de 4 LED's se mostrou o suficiente e eficiente na produção de grafeno dopado com azul da prússia no maior nível de potência, provavelmente devido a sua intensa emissão próxima à banda MLCT do nitroprussiato. Além disso, o mesmo sistema de LED foi usado para reduzir fotoquimicamente o óxido de grafeno sem a necessidade de fotocatalisadores, resultando em níveis controlados de redução e propriedades eletroquímicas desejáveis.

BIBLIOGRAFIA

F. Creutzig, P. Agoston, J. C. Goldschmidt, G. Luderer, G. Nemet, R. C. Pietzcker, *Nat. Energy* 2017, 2, 17140.

R. L. Germscheidt, D. E. B. Moreira, R.G. Yoshimura, N. P. Gasbarro, E. Datti, P. L. dos Santos, J. A. Bonacin; *Adv. Energy Sustainability Res.* 2021, 2, 2100093

Abe, R. Development of a New System for Photocatalytic Water Splitting into H₂ and O₂ under Visible Light Irradiation. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 84, 1000–1030 (2011)

SANTOS, Pãmyla Layene dos. Photochemical preparation of a blue-based nanocomposite from prussia and reduced graphene oxide. 2015. 77 f. Dissertation (Master) - Chemistry Course, Inorganic Chemistry, Unicamp, Campinas, 2015.

18. Somanathan, T., Prasad, K., Ostrikov, K., Saravanan, A. & Krishna, V. Graphene Oxide Synthesis from Agro Waste. *Nanomaterials* 5, 826–834 (2015).

Santos, P.; Katic, V.; Loureiro, H.; Santos, M.; Santos, D.; Formiga, A.; Bonacin, J. *Sens. Actua.: B. Chem.* 2019, 281, 837-848.