

Estudo da síntese de Quantum Dots de Grafeno (GQDs) a partir do ácido cítrico através de reações oxidativas avançadas (POAs)

Isabela Vicente

Dra. Daniele Cristina Ferreira

Prof^a Dra. Paola Corio

Instituto de Química da Universidade de São Paulo

isabela.vic@usp.br

Objetivos

Os objetivos deste trabalho são o estudo da síntese de GQDs a partir do ácido cítrico pirolisado, utilizando metodologias de oxidação química avançada, sobretudo a fotocatalise com dióxido de titânio e peróxido de hidrogênio em meio levemente ácido (pH ~ 4). Há também o estudo sistemático da correlação entre as metodologias de síntese e as características óticas, sobretudo, de fotoluminescência dos GQDs dada sua dopagem com nitrogênio advindo da Ureia.

Quantum Dots de Grafeno (GQDs) são nanocristais semicondutores, cujas dimensões são da ordem de 100 nm ou menores; dessa forma, são considerados materiais zero-dimensionais^[1]. A presença de carbono do tipo sp² nas bordas e nos planos das folhas de grafeno melhora significativamente as propriedades elétricas deste material ^[2] e podem ser facilmente manipulados, visto que o comprimento de onda emitido depende dos defeitos das bordas ou outros átomos ligados aos carbonos.

Métodos e Procedimentos

No presente trabalho, investigamos a oxidação de ácido cítrico pirolisado por meio da fotocatalise com TiO₂ e H₂O₂ baseadas no estudo de Nakata *et al.*^[3]. Neste estudo os autores investigaram as propriedades fotocatalítica do dióxido de titânio (TiO₂), que em meio de H₂O₂ forma radical OH•, espécie responsável por oxidar o carbono sp³ presente na superfície dos quantum dots de grafeno.

Posteriormente, uma parte da amostra (agora denominada GQD) foi submetida a aquecimento em mufla por 11h à 150°C com ureia realizando assim, uma dopagem com nitrogênio (N-GQD), o que possibilitou estudar as propriedades condutoras e de fluorescência do material.

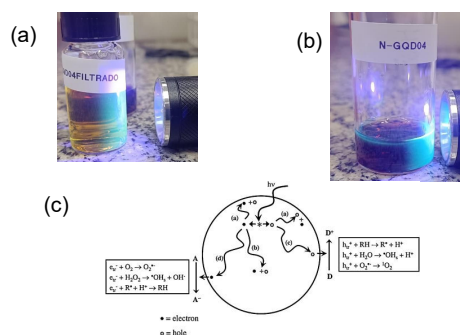


Figura 1: (a) Fluorescência do GQD; (b) Fluorescência do N-GQD (c) Esquema reacional da fotocatalise. Fonte: Nakata *et al.* ^[3].

As propriedades óticas e vibracionais do material foram estudadas por meio de espectroscopia de fluorescência, UV-Vis, Raman e infravermelho ^[4, 5] que continuam sendo caracterizadas por tais métodos até o presente momento.

Resultados

É observado um decréscimo progressivo da absorbância do ultravioleta em direção ao visível que é característico dos GQDs, refletindo tanto as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ da cadeia sp² quanto as $n \rightarrow \pi^*$ associadas a grupos oxigenados ou nitrogenados na superfície ^[6]. A amostra N-GQD apresenta absorbância mais

elevada que a GQD na faixa de ~300–500 nm, resultado compatível com o surgimento de centros eletrônicos adicionais (C–N/C=N) introduzidos pela dopagem com ureia. Os valores de bandgap são praticamente coincidentes, sugerindo que a introdução de nitrogênio não modificou o bandgap intrínseco do núcleo grafítico. A principal diferença está na maior presença de estados eletrônicos de superfície/defeitos, que se refletem na cauda de absorção. O FTIR evidencia bandas mais intensas nas regiões de C=N e C-N na amostra N-GQD, indicando que o nitrogênio se encontra principalmente em grupos funcionais de superfície e possivelmente em posições substitucionais na rede do grafeno. A fluorescência do GQD reforça esse quadro: o material apresenta forte emissão na região do azul (~440–470 nm), com intensidade máxima quando excitado a 350 nm. Essa dependência da emissão em relação ao comprimento de onda de excitação é típica de GQDs e resulta da presença de múltiplos estados emissivos de superfície.

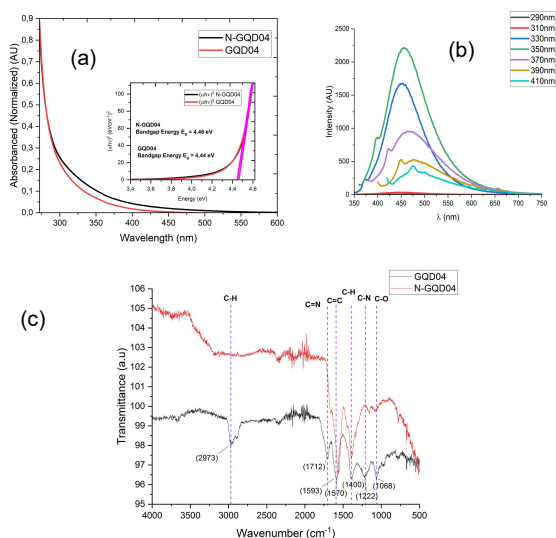


Figura 2: (a) Espectros UV-Vis da amostra de quantum dots de grafeno, como preparada e funcionalizada com N. Inset: Energia de bandgap obtida por meio do plot de Tauc; (b) Espectro de fluorescência da amostra de GQD; (c) Espectro infravermelho das amostras de GQD e N-GQD.

Conclusão

Os resultados mostram que a dopagem com nitrogênio não altera significativamente o bandgap dos GQDs (4,44 eV para GQD e 4,46

eV para N-GQD), mas modifica sua superfície, aumentando a densidade de estados eletrônicos associados a grupos C–N e C=N. O FTIR confirma essa incorporação, enquanto a fotoluminescência do GQD, com emissão azul dependente da excitação, evidencia a contribuição de estados de borda oxigenados. Assim, a funcionalização com nitrogênio se destaca como estratégia eficaz para modular as propriedades ópticas dos Quantum Dots de Grafeno sem alterar sua estrutura fundamental.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPESP e CNPq por financiar esse projeto, sendo um grande incentivo para continuarmos em busca de aplicações úteis (ambientalmente e biologicamente) enquanto respeitando os princípios da Química Verde.

Referências

- [1] S. H. Lee, D. Y. Kim, J. Lee, S. B. Lee, H. Han, Y. Y. Kim, S. C. Mun, S. H. Im, T. Kim, O. O. Park, Synthesis of Single-Crystalline Hexagonal Graphene Quantum Dots from Solution Chemistry, *Nano Lett.* 19 (2019) 5437–5442.
- [2] NAIK, Jaya Prakash; SUTRADHAR, Prasanta; SAHA, Mitali. Molecular scale rapid synthesis of graphene quantum dots (GQDs). *Journal of Nanostructure in Chemistry*, v. 7, p. 85-89, 2017.
- [3] NAKATA, Kazuya; FUJISHIMA, Akira. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 13, n. 3, p. 169-189, 2012.
- [4] PAVONI, J. F. et al. Uma montagem experimental para a medida de fluorescência. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 36, p. 4501, 2014.
- [5] PICOLLO, Marcello; ACETO, Maurizio; VITORINO, Tatiana. UV-Vis spectroscopy. *Physical sciences reviews*, v. 4, n. 4, p. 20180008, 2019.
- [6] GU, Siyong et al. Fluorescence of functionalized graphene quantum dots prepared from infrared-assisted pyrolysis of citric acid and urea. *Journal of Luminescence*, v. 217, p. 116774, 2020.