

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE GRAFENO DOPADOS COM NITROGÊNIO A PARTIR DA SACAROSE

DAVINSON MARIANO DA SILVA¹

¹Fatec São Paulo - Departamento de Ensino Geral

davinson.silva@fatec.sp.gov.br

Synthesis and Characterization of Nitrogen-doped Graphene Quantum Dots from Sucrose.

Eixo Tecnológico: *Produção Industrial*

Resumo

Pontos quânticos de grafeno (PQGs) são nanomateriais compostos por pequenos domínios de grafeno com propriedades ópticas notáveis, como emissão de fluorescência ajustável, alta eficiência quântica e baixa toxicidade, o que os torna promissores para aplicações em sensores fotônicos e dispositivos emissores de luz. Este trabalho tem como objetivo apresentar os resultados preliminares da síntese e caracterização de PQGs obtidos a partir da sacarose, um precursor de baixo custo e alta disponibilidade no Brasil. A metodologia consistiu na carbonização da sacarose por adição de ácido sulfúrico, seguida de purificação, moagem e dopagem com nitrogênio por meio de tratamento com ácido nítrico azeotrópico. As amostras foram analisadas por espectroscopia Raman e FTIR, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia de fluorescência. As análises FTIR indicaram a presença de grupos funcionais oxigenados e nitrogenados, favorecendo a dispersão em solventes polares. O espectro Raman revelou as bandas D e G do grafeno, com razão ID/IG de aproximadamente 0,77, indicando moderado grau de desordem estrutural. As imagens de HRTEM e AFM mostraram partículas com morfologia aproximadamente circular e diâmetro entre 3 e 7 nm, com múltiplas camadas e espaçamento interplanar de 0,33 nm, característico do grafeno. Mapas de emissão vs excitação demonstraram comportamento dependente do comprimento de onda de excitação, com deslocamento da emissão para o vermelho conforme o aumento de λ , enquanto o diagrama de cromaticidade CIE 1931 revelou emissão abrangendo ampla faixa do espectro visível. Os resultados confirmam que os PQGs obtidos apresentam características estruturais e ópticas adequadas para aplicação futura em sensores fotônicos e lasers aleatórios, com potencial para incorporação em matrizes vítreas ou poliméricas.

Palavras-chave: *Pontos quânticos de Grafeno, Sensores fotônicos, Materiais à base de carbono, luminescência.*

Abstract

Graphene quantum dots (GQDs) are nanomaterials composed of small graphene domains with remarkable optical properties such as tunable fluorescence, high quantum efficiency, and low toxicity, making them promising candidates for applications in photonic sensors and light-emitting devices. This work aims to present preliminary results on the synthesis and characterization of GQDs produced from sucrose, a low-cost and widely available precursor in Brazil. The methodology involved carbonizing sucrose through the addition of sulfuric acid, followed by purification, grinding, and nitrogen doping via treatment with azeotropic nitric acid. The samples were analyzed using Raman and FTIR spectroscopy, high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), atomic force microscopy (AFM), and fluorescence spectroscopy. FTIR analysis indicated the presence of oxygen- and nitrogen-containing functional groups, enhancing dispersion in polar solvents. The Raman spectra revealed the D and G bands of graphene, with an ID/IG ratio of approximately 0.77, indicating a moderate degree of structural disorder. HRTEM and AFM images showed particles with approximately circular morphology and diameters ranging from 3 to 7 nm, consisting of multiple layers with an interlayer spacing of 0.33 nm, characteristic of graphene. Excitation-emission maps demonstrated wavelength-dependent emission behavior, with a redshift of the emission band as the excitation wavelength increased. The CIE 1931 chromaticity diagram showed luminescence covering a broad range of the visible spectrum. The results confirm that the synthesized GQDs exhibit structural and optical features suitable for future applications in photonic sensors and random lasers, with potential for incorporation into glass or polymer matrices.

Key-words: *Graphene quantum dots, Photonics Sensors, Carbon-based Materials, Luminescence.*

1. Introdução

Os Pontos quânticos de grafeno (PQGs) são compostos por pequenos fragmentos de grafeno, com tamanhos laterais variando de 1-30 nm com uma ou poucas camadas [1]. A luminescência dos pontos quânticos à base de carbono está entre as características mais interessantes desses materiais. Existem muitas variáveis que podem desempenhar um papel importante na sintonia da FL a partir dos PQGs, como o tamanho das partículas, o tamanho médio dos domínios sp^2 (também chamados de domínios π conjugados), a presença de heteroátomos e como eles se ligam à estrutura da nanopartícula, além do ambiente hospedeiro [2]. Em geral, os PQGs podem apresentar FL ajustável entre as regiões ultravioleta, visível e infravermelho próximo. Os PQGs também possuem bandas largas de absorção e, dependendo do processo de síntese, PQGs com eficiência quântica superior a 70% podem ser obtidos [3].

Dentre as principais aplicações para os PQGs, destacam-se a possibilidade de obtenção de marcadores biológicos, fotocatalisadores, LEDs e displays e em sensores fotônicos, entre outros [2,4]. O presente trabalho visa apresentar os resultados preliminares referentes à produção e caracterização de PQGs tendo em vista a fabricação de sensores fotônicos e a geração e caracterização de lasers aleatórios. Os sensores baseados em PQGs obtidos a partir da sacarose poderão apresentar baixo custo e baixa toxicidade, possibilitando sua aplicação em meios biológicos e poderão ser incorporados em matrizes sólidas, como vidros de sílica e membranas poliméricas, de forma a ampliar a gama de aplicações dos referidos materiais.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

Para a síntese dos PQGs foi utilizada sacarose comercial (Açúcar UNIÃO), água deionizada, ácido sulfúrico P.A. e ácido nítrico azeotrópico. Para as análises estruturais, foram utilizados os seguintes equipamentos: espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectrômetro Raman, Microscópio Eletrônico de Transmissão de alta resolução (HRTEM), Microscópio de Força atômica (AFM) e um espectrofluorímetro.

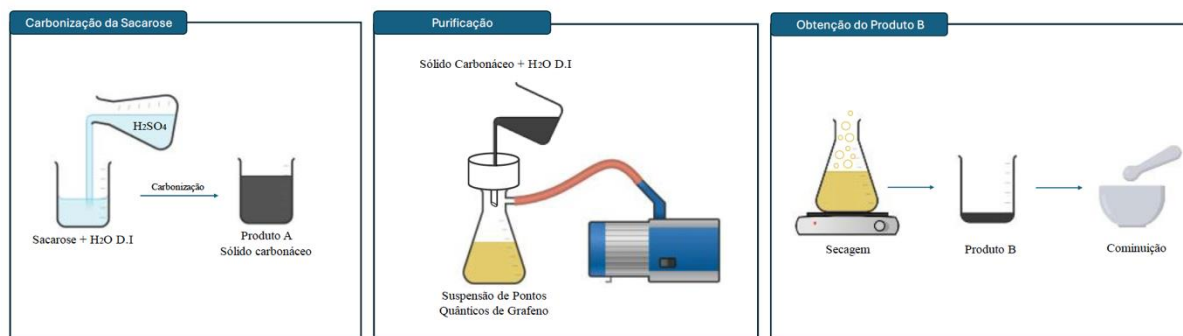
2.2. Metodologia

O precursor utilizado na obtenção dos PQGs foi a sacarose. Este precursor foi escolhido com o intuito de atribuir mais valor agregado ao açúcar refinado comercial, um produto de baixo custo e em abundância no Brasil.

Para a síntese, inicialmente foi preparada uma solução aquosa de sacarose (1g/mL) e sua carbonização foi promovida através da adição de ácido sulfúrico concentrado na proporção de 2mL:1mL, à temperatura ambiente. Ao final dessa reação, foi obtido um sólido carbonáceo (Produto A) que consiste na mistura de glicose, frutose e uminas (substâncias oligoméricas/poliméricas compostas por carbono, hidrogênio e oxigênio).

A purificação desse material foi realizada por meio da lavagem com água deionizada (DI) associada com filtragem a vácuo. O líquido filtrado foi seco com auxílio de uma chapa aquecedora, promovendo a sedimentação dos PQGs. O sólido residual (Produto B) foi submetido à cominuição em um almofariz de ágata. A Figura 1 ilustra os estágios da metodologia descrita.

Fig. 1 - Etapas de processo empregadas para a síntese dos PQGs.



Fonte: Autoria Própria.

Para a obtenção de N-PQG, 3g do Produto A foram adicionados a 10 mL de ácido nítrico azeotrópico (solução aquosa de ponto de ebulição constante, contendo 68% de ácido nítrico). A mistura foi refluxada por 4 horas com auxílio de um condensador de bolas e sua temperatura mantida em 60° C através do banho-maria em glicerina. Em seguida, evaporou-se o ácido nítrico e obteve-se um pó sólido (Produto C). Durante a dopagem, uma solução de NaOH foi utilizada para a neutralização dos gases provenientes da reação, a fim de tornar esse processo menos poluente ao meio ambiente.

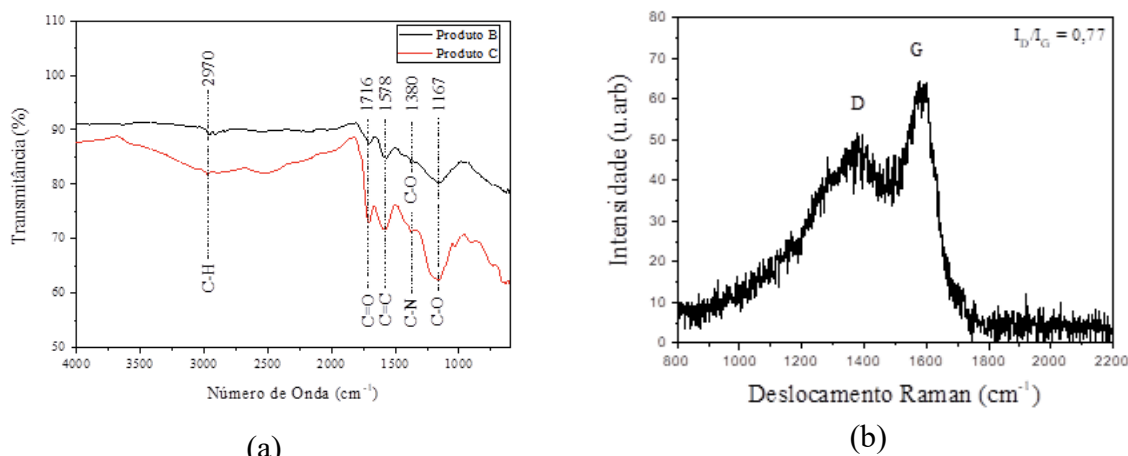
As amostras obtidas foram analisadas por espectroscopia Raman, FTIR, HRTEM e AFM. Os espectros de emissão das amostras foram obtidos com auxílio de um espectrofluorímetro.

3. Resultados e Discussão

Os espectros FTIR dos Produtos B e C, mostrados na Figura 2(a) são bastante semelhantes. Em ambos é possível observar uma banda de absorção centrada em $\sim 1578 \text{ cm}^{-1}$, relacionada às ligações C=C dos anéis aromáticos que formam a estrutura base do PQG [5]; as bandas na região entre 1200 e 800 cm^{-1} são associadas às vibrações de grupos funcionais contendo oxigênio [5]; a banda localizada em $\sim 1167 \text{ cm}^{-1}$ é atrelada ao alongamento da ligação (C-O) em ácidos carboxílicos [5], comum para os óxidos de grafeno. Já a banda localizada em $\sim 1716 \text{ cm}^{-1}$ está associada à presença de grupos carbonila (-C=O) na estrutura dos PQGs [1] e a banda de absorção em $\sim 2970 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao alongamento da ligação (-CH) de grupos alcanos ligados às superfícies de nanopartículas de grafeno [1]. Nos espectros também é possível observar uma banda de absorção em $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$, que pode ser relacionada tanto ao alongamento das ligações dos grupos epóxi presentes nos PQGs (C-O-C) [1,5], quanto a deformações da ligação (C-N) em grupos amina em PQG dopados com nitrogênio [1,5]. Essa banda é mais evidente na curva do Produto C porque o material foi submetido ao processo de dopagem com nitrogênio.

O espectro Raman obtido para os PQGs dopados com nitrogênio (Produto C) são mostrados na Figura 2(b). Observa-se uma banda de espalhamento centrada em $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$, associada a banda G do grafeno, e outra banda de espalhamento centrada em $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$, referente a banda D do grafeno. A banda G está presente em todos os materiais compostos por carbonos de hibridização sp^2 ; defeitos presentes nesses materiais dão origem à banda D. A razão ID/IG foi de $\sim 0,77$. Em geral, razões ID/IG menores que 1,0 indicam que o material apresenta baixo grau de desordem, embora seja esperado que a presença heteroátomos aumente a razão ID/IG no grafeno.

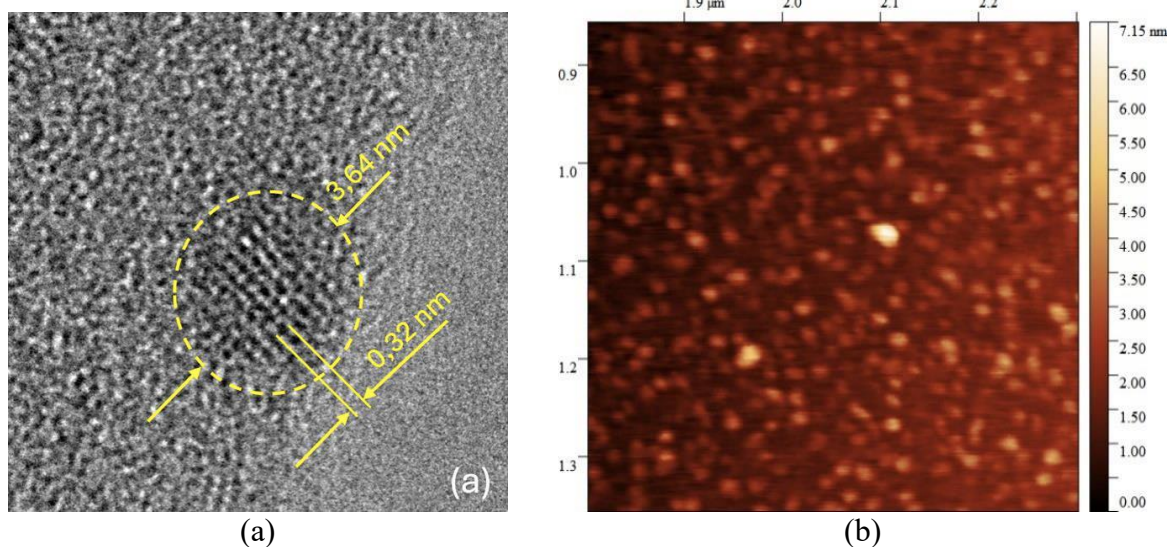
Fig. 2 – (a) Espectro de FTIR dos PQG sem dopagem (Produto B) e (b) após a dopagem com nitrogênio (Produto C).



Fonte: Autoria Própria.

Imagens de HRTEM e AFM dos PQGs dopados com nitrogênio estão mostrados na Figura 3. As partículas analisadas apresentaram morfologia aproximadamente circular com diâmetros variando entre 3 e 7 nm. Foram identificadas cerca de 10 folhas de grafeno em cada partícula, com espaçamento lamelar de aproximadamente 0,33 nm, distância característica dos planos de rede (002) do grafite e do grafeno de múltiplas camadas [1].

Fig. 3 – Imagem de HRTEM (a) e AFM (b) dos PQG dopados com nitrogênio.



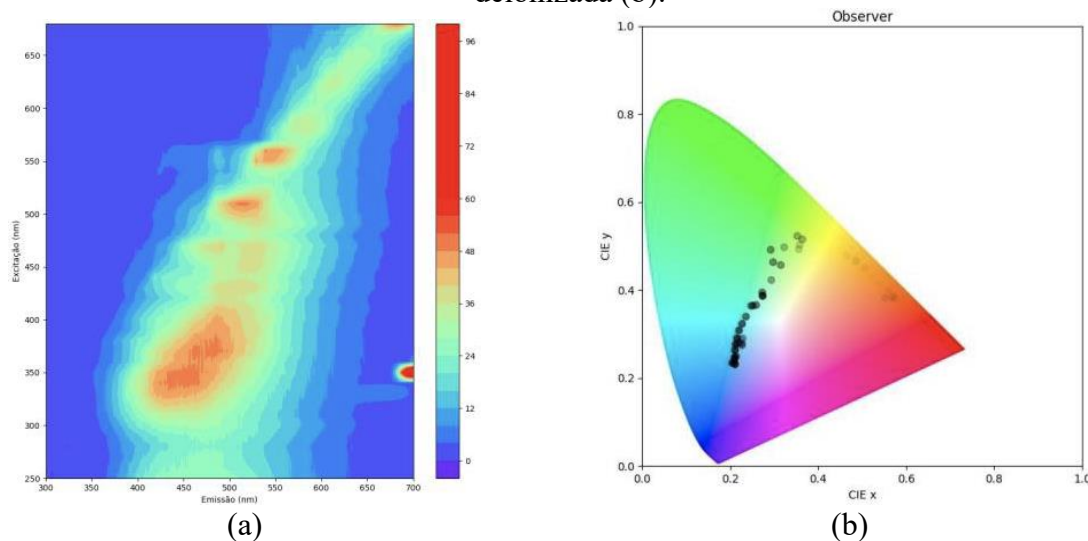
Fonte: Autoria Própria.

Os mapas de excitação vs emissão dos PQGs dopados com nitrogênio dispersos em água deionizada estão mostrados na Figura 4(a). De modo geral, as suspensões de PQGs apresentaram emissão luminescente para uma ampla faixa de comprimentos de onda de excitação. Houve deslocamento do centro da banda de emissão e variação de sua intensidade

em função do λ de excitação utilizado. Verificou-se ainda que a FL foi desviada para o vermelho quando a amostra foi bombeada por λ de excitação maiores.

A Figura 4(b) apresenta os diagramas de cromaticidade do espaço de cores CIE 1931 obtidos para os PQGs dispersos em água deionizada. Os pontos marcados no diagrama indicam como a cor de emissão luminescente é percebida fisiologicamente pela visão humana. As coordenadas utilizadas foram calculadas a partir do espectro de emissão, conforme metodologia indicada pela comissão internacional de luz.

Fig. 4 – Mapa emissão vs excitação dos PQGs dopados com nitrogênio dispersos em água deionizada (a). Diagrama de cromaticidade dos PQGs dopados com nitrogênio em água deionizada (b).



Fonte: Autoria Própria.

4. Considerações finais

Constatou-se através dos resultados obtidos nesse trabalho, que a metodologia proposta viabilizou a obtenção de PQGs de múltiplas camadas através da carbonização controlada da sacarose e posterior dopagem com ácido nítrico.

As análises estruturais indicaram que a morfologia dos PQGs elaborados é aproximadamente circular, com diâmetros que variam entre 3 e 7 nm. Os espectros de FTIR indicaram a presença de grupos oxigenados nos PQGs, o que pode auxiliar na sua dispersão em solventes polares, como a água. O mapa de emissão vs excitação da amostra indicou que as suspensões aquosas de PQGs dopados com nitrogênio são capazes de emitir luz desde o ultravioleta até o infravermelho próximo.

Os resultados obtidos neste trabalho nortearão novos estudos envolvendo a aplicação dos PQGs em sensores luminescentes.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro do CNPq/INCT por meio do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Fotônica (Processo 465.763/2014) e da FAPESP (Processo: 2023/08033-7).

Referências

- [1] A. P. de M. Rocha, M. I. Alayo, and D. M. da Silva, Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots from Sucrose Carbonization, **Applied Sciences** 12, 8686 (2022).
- [2] M. A. Sk, A. Ananthanarayanan, L. Huang, K. H. Lim, and P. Chen, Revealing the tunable photoluminescence properties of graphene quantum dots, **J Mater Chem C Mater** 2, 6954 (2014).
- [3] T. Gao, X. Wang, L. Y. Yang, H. He, X. X. Ba, J. Zhao, F. L. Jiang, and Y. Liu, Red, Yellow, and Blue Luminescence by Graphene Quantum Dots: Syntheses, Mechanism, and Cellular Imaging, **ACS Appl Mater Interfaces** 9, 24846 (2017).
- [4] M. Li, T. Chen, J. J. Gooding, and J. Liu, Review of Carbon and Graphene Quantum Dots for Sensing, **ACS Sens** 4, 1732 (2019).
- [5] V. Țucureanu, A. Matei, and A. M. Avram, FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study, **Crit Rev Anal Chem** 46, 502 (2016).