

Projeto para o Programa PIBIC/CNPEM

Nanocompósitos de materiais grafênicos de carbono obtidos a partir de biomoléculas (açúcares e aminoácidos) suportados em hidróxidos duplos lamelares

Dr. Mathias Strauss - Laboratório de Materiais Nanoestruturados/LMN-LNNano

INTRODUÇÃO E ESTADO DA ARTE

Materiais baseados em grafeno, que foi isolado primeiramente por Novoselov e Geim^[1,2], tem tido grande destaque na última década tanto do ponto de vista do entendimento de suas propriedades básicas em estudos fundamentais, como na proposição de aplicações dos mesmos nos mais diferentes campos. Estes materiais têm encontrado importantes aplicações como eletrodos transparentes condutivos, sensores, armazenamento de energia, armazenamento de hidrogênio e materiais compósitos.^[3-6]

Diversas destas aplicações fazem uso das estruturas de carbono suportadas em materiais mesoporosos, lamelares, fibrosos entre outros. E é neste contexto que o presente projeto se alinha, em que a proposta principal é a preparação de nanocompósitos de carbono grafênico suportados em materiais lamelares. O material lamelar suporte escolhido são os hidróxidos duplos lamelares (HDL) do tipo hidrotalcitas, que são materiais bidimensionais da família das argilas aniônicas. Nestes tipos de materiais cátions metálicos divalentes M^{2+} ocupam o centro de octaedros em que os vértices são ânions hidroxila os octaedros são unidos pelos vértices formando as lamelas. Quando ocorre a substituição isomórfica de um M^{2+} por um metal trivalente M^{3+} há a geração de uma carga positiva na lamela que é contrabalaneada por um ânion no espaço interlamelar, tal qual mostrado na Figura 1a.^[7]

Para a preparação dos carbonos grafênicos suportados nos HDL será utilizada uma rota sintética adaptada dos procedimentos explorados anteriormente por Hitzky e colaboradores^[8-10]. Primeiramente realiza-se a caramelização de açúcar na presença do HDL com aquecimento por micro-ondas, nesta etapa ocorre a formação de diversos produtos da reação (hidroximetilfurfural, melanoidinas, etc) tanto no espaço interlamelar como na parte externa das partículas de HDL (Figura 1b). Estes produtos são então responsáveis pela formação das estruturas de carbono grafênico durante a etapa de pirólise dos materiais (Figura 1c).

Uma rota semelhante a esta será utilizada para a preparação de estruturas grafênicas de carbono dopadas com N. Neste caso a reação de caramelização será substituída pela reação de Maillard entre um açúcar redutor e aminoácidos, responsável por exemplo pelo aspecto dourado das carnes após assadas, que levam a formação de diversos compostos orgânicos nitrogenados (acrilamida por exemplo). Estes compostos nitrogenados serão então responsáveis pela formação de estruturas de carbono dopadas com N.

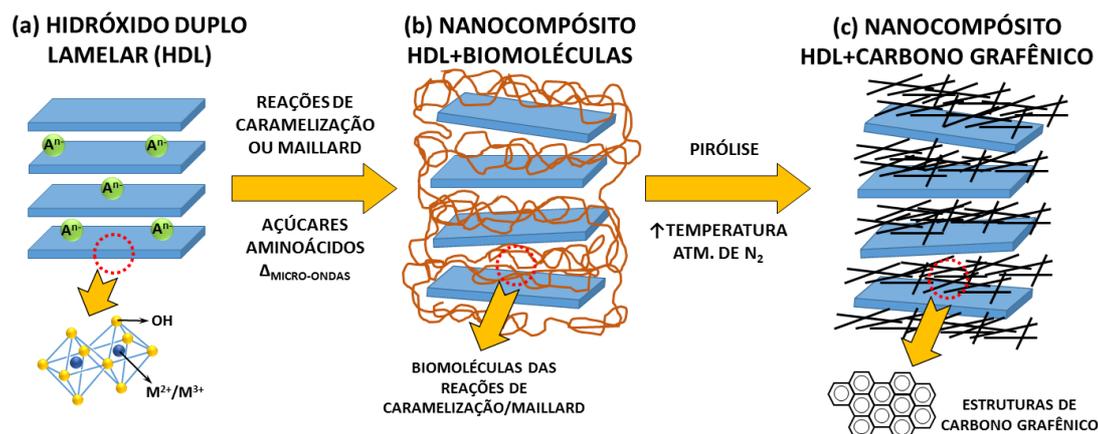


Figura 1. Esquema genérico do protocolo de síntese que será empregado na preparação dos nanocompósitos de carbono grafênico. a) HDL, b) HDL após a caramelização ou reação de Maillard *in situ*, e c) nanocompósito HDL+carbono grafênico.

OBJETIVOS

Este projeto pretende estudar a preparação e propriedades de nanocompósitos de hidrotalcitas (hidróxidos duplos lamelares, HDL) de materiais grafênicos de carbono e carbono dopado com N preparados a partir de reações de caramelização e reações de Maillard usando açúcares e aminoácidos como biomoléculas precursoras.

METODOLOGIA

Os HDL serão preparados pelo método de co-precipitação em pH variável com composições contendo Mg e Al ou Zn e Al. De maneira geral, em um balão contendo cloretos dos metais (Mg/Al ou Zn/Al) é adicionada gota a gota uma solução de NaOH sob agitação vigorosa, temperatura controlada e sob atmosfera de N₂. Depois desta etapa nota-se a formação de massa pastosa, que é deixada envelhecer a temperatura controlada por 24h. Terminado o tempo de envelhecimento o sólido é recuperado por centrifugação

e lavado com água deionizada (sólido úmido). Por fim os sólidos são secos ao ar, triturados e peneirados (sólido seco).[7]

A preparação dos materiais grafênicos de carbono nos HDL serão realizados pela caramelização de açúcar na presença do suporte lamelar e posterior pirólise.[8-10] Enquanto que os materiais de carbono dopado com N serão preparados via reação de Maillard entre um açúcar redutor e um aminoácido e posterior pirólise. Tanto para a caramelização como para a reação de Maillard misturas físicas entre HDL (úmido ou seco), água e biomoléculas (açúcares e aminoácidos) serão submetidos a micro-ondas por tempos e potência determinados. A mistura formada será então submetida a um processo de pirólise em forno tubular sob atmosfera de N₂ para a formação das estruturas grafíticas.

Os HDL terão o seu espaço interlamelar calculado a partir de difratogramas de raios-X (XRD), a morfologia e composição química será adquirida por microscopia eletrônica de varredura (SEM) acoplada a um espectrômetro EDS, e a área superficial destes materiais será obtida a partir de isotermas de fissiorção de N₂. Os fenômenos de desagregação ou deslaminação dos suportes lamelares nas etapas de preparação dos materiais grafênicos será acompanhada por XRD. O comportamento térmico dos nanocompósitos será avaliado por termogravimetria (TG). A composição química será calculada a partir de resultados de EDS, espectroscopia de fotoelétrons excitados (XPS) e análise elementar CHN, enquanto que a morfologia dos materiais será obtida por análises de SEM e microscopias de sonda (AFM/KFM). As estruturas grafêmicas serão estudadas por espectroscopia Raman. Serão obtidas também informações acerca da área superficial destes materiais a partir de isotermas de fissiorção de N₂

REFERÊNCIAS

- [1] K. S. Novoselov, *et al.*, Science (2004) 306, 666.
- [2] K. S. Novoselov, *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. (2005) 102, 10451.
- [3] A. Martín, *et al.*, Trends Anal. Chem. (2014) 56, 13.
- [4] F. Bonaccorso, *et al.*, Science (2015) 347, 6217.
- [5] S. Gadipelli, *et al.*, Prog. Mater. Sci. (2015) 69, 1.
- [6] K. K. Sadasivuni, *et al.*, Prog. Polym. Sci. (2014) 39, 749.
- [7] O. P. Ferreira, Desenvolvimento de Materiais Porosos Bidimensionais à base de Al³⁺ e M²⁺, para uso na remediação de Efluentes Industriais Têxteis, Dissertação de Mestrado, 2011, IQ/UNICAMP.
- [8] Ruiz-Garcia, C., *et al.*, J. Mater. Chem. A (2014) 2, 2009.
- [9] Ruiz-Garcia, C., *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. (2013) 15, 18635.
- [10] A. Gómez-Avilés, *et al.*, Appl. Clay Sci. (2010) 47, 203.