



Preparação de Pontos de Carbono Multicoloridos com comportamento solvatocrômico a partir do 1,3,6 trinitropireno

Flávia Santos da Silva* (PG) e Marco Antônio Schiavon (PQ)

Grupo de Pesquisa em Química de Materiais (GPQM) da Universidade Federal de São João del-Rei,
São João del-Rei – MG, CEP 36301-160
flavia.qmc@gmail.com; schiavon@ufsj.edu.br

RESUMO

Os Pontos de Carbono (PCs) são nanomateriais fluorescentes que possuem características físicas, químicas e ópticas interessantes para aplicação em várias áreas, como biomédicas, ambientais e conversão de energia. Neste trabalho, foi realizada a síntese de PCs a partir do 1,3,6 – Trinitropireno, pelo método solvotérmico, utilizando dimetilformamida como solvente, em diferentes tempos de síntese (2, 6 e 12h). Foi realizada a caracterização estrutural e óptica dos PCs obtidos por diversas técnicas espectroscópicas. Os PCs foram dispersos em diferentes solventes e foi constatado que houve efeito solvatocrômico nas amostras com variação nos comprimentos de onda de emissão com a polaridade dos solventes. O efeito do tempo na síntese foi observado principalmente na caracterização estrutural, indicando que diferentes tempos levam a mudanças importantes no núcleo da nanopartícula. Foi confirmado que a escolha dos parâmetros sintéticos e pós sintéticos são de grande relevância para o ajuste das propriedades dos PCs.

Palavras-chave: Pontos de carbono, fluorescência, solvatocromismo

Introdução

Os Pontos de Carbono (PCs) são nanomateriais modernos, descobertos em 2004, que podem ser definidos como nanopartículas de carbono fluorescentes, 0D, e com dimensões de aproximadamente 10nm. Os PCs são compostos basicamente de uma estrutura carbônica no interior da nanopartícula, e superfície constituída de grupos funcionais (1-2). Os PCs possuem características interessantes como alta estabilidade química, baixa toxicidade, amplos espectros de absorção e tudo isso com um custo de produção relativamente baixo (2-3). As propriedades dos PCs podem ser ajustáveis por meio da manipulação das condições de síntese bem como com ajustes pós sintéticos (3-4). Em termos de interesse científico, trata-se de um tópico atual com crescente interesse em estudos do ajuste das propriedades e aplicações potenciais, que envolvem aplicações em biomedicina, ambiental, conversão e armazenamento de energia, aplicações optoeletrônicas e muitas outras (5-6).

Experimental

Síntese dos pontos de carbono.

A síntese foi realizada pelo método solvotérmico, com o método adaptado descrito na literatura (7), utilizando 0,100 g de 1,3,6-Trinitropireno, e 40,0 mL de dimetilformamida (DMF). Os precursores foram levados ao ultrassom por 30 minutos, e em seguida, transferidos para um reator autoclave, sendo devidamente selado e levado à temperatura de 180°C e sob agitação constante. Os tempos de síntese foram variados em 2, 6

e 12 h para cada síntese. Após o tempo, o reator é resfriado naturalmente e o produto foi filtrado utilizando uma membrana microporosa de 0,22 μm e seco em evaporador rotativo. Ao final os PCs foram suspensos em diferentes solventes.

Resultados e Discussão

Os PCs sintetizados apresentaram boa dispersibilidade em solventes orgânicos, o que pode ser justificado com análise em infravermelho, com a ausência de grupos funcionais hidrofílicos. Nos espectros infravermelho foram observadas bandas correspondentes à presença de grupos amida primária e secundária, grupos nitro, nitrosos e éter. No espectro de absorção foram observadas bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, atribuídas à estrutura de carbono presente no interior do PC e aos grupos de superfície, respetivamente. A variação do tempo sintético mudaram o perfil das bandas de absorção.

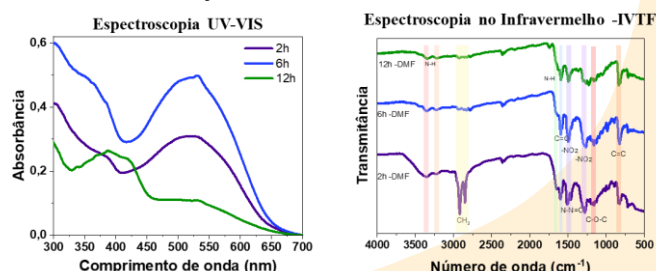


Figura 1. a) Espectros UV/Vis e b) espectros infravermelhos de amostras de PCs obtidos em diferentes tempos de síntese.



Por meio de análises por espectroscopia de fluorescência, em diferentes solventes, foi possível obter pontos de carbono com emissões do azul ao vermelho, conforme pode ser verificado na Figura 2. Os espectros de emissão apresentam duas bandas, o que indica que possivelmente a emissão do material envolve diferentes centros emissores. Foram observadas variação na intensidade das bandas com o aumento do tempo de síntese, ocorrendo a diminuição da banda na região do vermelho e aumento da banda na região do azul à medida que aumenta o tempo de síntese.

A emissão de fluorescência foi independente da excitação, mas sensível à polaridade dos solventes. A emissão independente da excitação se deve às diferentes interações entre os grupos funcionais da superfície do ponto de carbono e os solventes apróticos apolares (hexano e tolueno) e os demais solventes utilizados apróticos polares e apróticos. No PC com síntese de 12h não foi observado o mesmo deslocamento de banda das sínteses em tempos menores, que pode estar relacionado ao maior grau de carbonização e menor funcionalização devido ao maior tempo reacional.

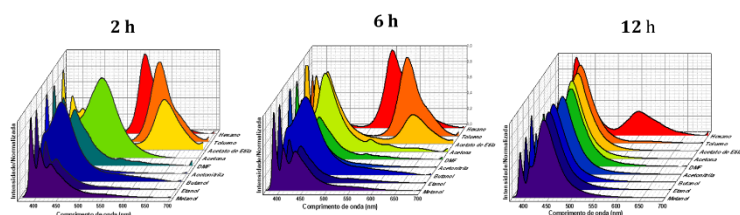


Figura 2. Espectros de emissão normalizados dos PCs com síntese tempos 2, 6 e 12h, dispersos em diferentes solventes.

A Figura 3 apresenta imagens das dispersões dos três PCs preparados em diferentes solventes, sob excitação em 365 nm. É possível observar que a polaridade dos solventes induz a mudanças de coloração nas amostras. Observa-se efeito solvatocrômico positivo para os solventes hexano e tolueno e negativo para os demais solventes a medida que aumenta a polaridade, este efeito é chamado de solvatocromismo reverso.

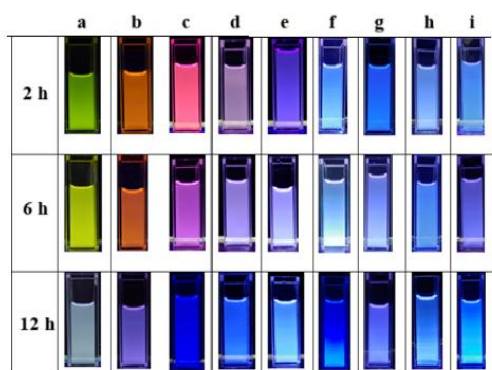


Figura 3. Fotos das dispersões dos PCs em solventes de diferentes polaridades sob luz UV – 365nm. Solventes: a) Hexano b)Tolueno c)Acetato de etila d)Acetona e)DMF f)Acetonitrila g) Butanol h) Etanol e i) Metanol.

As sínteses de 2, 6 e 12h apresentaram rendimentos quânticos de 58,9%, 41,6% e 18,8%, respectivamente. Comparando os padrões de DRX do precursor com o dos pontos de carbono sintetizados, observa-se evidente perda da cristalinidade do material com o aumento do tempo de síntese, que é observado devido ao alargamento e perda da definição dos picos, concluindo que ao final da reação, obtém-se um produto de estrutura não cristalina.

Conclusões

No presente trabalho foi descrita a síntese de pontos de carbono multicoloridos pelo método solvotérmico, variando tempo sintético. Os PCs apresentaram propriedades interessantes como comprimentos de onda de emissão independentes do comprimento de onda de excitação, e dependentes do meio em que estão dispersos com as emissões de luminescência variando do azul ao vermelho. Os resultados evidenciam a importância dos parâmetros pré e pós sintéticos para ajuste das propriedades dos PCs.

Agradecimentos

À UFSJ e aos órgãos de fomento CNPq, CAPES, FINEP e FAPEMIG.

Referências

1. Khairul Anuar, N. K.; Tan, H. L.; Lim, Y. P.; So'aib, M. S.; Abu Bakar, N. F. A Review on Multifunctional Carbon-Dots Synthesized From Biomass Waste: Design/ Fabrication, Characterization and Applications. *Front Energy Res* **2021**, 9, 1–22.
2. G. Chellasamy; S. K. Arumugasamy; S. Govindaraju; K. Yun, *Chemosphere*. **2022**, 287
3. L. Caicheng; Z. Jiang; J. Shangguan; T. Qing; P. Zhang; B. Feng, Applications of carbon dots in environmental pollution control: A review. *Chemical Engineering Journal*. **2021**, 406
4. L. Đorđević; F. Arcudi; M. Cacioppo; M. Prato, A multifunctional chemical toolbox to engineer carbon dots for biomedical and energy applications. *Nat Nanotechnol*. **2022**, 17, 112–130
5. M. Moniruzzaman; J. Kim, *Nanoscale*. **2023**, 15, 13858
6. J. Liu; R. Li; B. Yang, *ACS Cent Sci*. **2020**, 6, 2179
7. J. Xu; Y. Zhang; X. Guo; H. Zhang; Y. Deng; X. Zhao; *Journal of Luminescence*. **2023**, 256, 119625.
8. J. Zhan; b. Geng; K. Wu; G. Xu; L. Wang; R. Guo; B. Lei; F. Zheng; D. Pan; M. Wu, *Carbon N Y*. **2018**, 130, 153.