



Preparação e caracterização de carbon dots funcionalizados com grupos nitrogenados

Ana Clara B. Batista (G)^{1*}, Gabriela F. Barreto (PG)¹, Fabiano V. Pereira (PQ)^{1*}

¹ Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, ICEx, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, 31270901
email: anaa.bambirra.batista@gmail.com*; fabiano.vargas@yahoo.com*

RESUMO

Os *carbon dots* (CDs) constituem uma classe de nanopartículas de carbono com dimensões inferiores a 10 nm, caracterizadas por apresentarem intensa fluorescência, alta solubilidade em água e baixa toxicidade. Essas propriedades tornam os CDs altamente versáteis, com aplicações em bioimagem, sensores, fotocatalise, entre outros. Nesse trabalho, dois diferentes CDs foram preparados utilizando como precursores ácido cítrico/etilenodiamina e dietilenotriamina/arginina, via método de carbonização hidrotérmica (CH). Posteriormente, os nanomateriais foram caracterizados por técnicas espectroscópicas como absorção no UV-Vis, fluorescência, FTIR, além de Termogravimetria (TGA) e Difração de Raio X. Os CDs obtidos apresentaram forte absorção no UV, fluorescência na região azul do espectro, presença de grupos funcionais nitrogenados e diferentes valores de rendimento quântico de fluorescência atribuídos às diferenças estruturais causadas pelos distintos precursores utilizados.

Palavras-chave: *carbon dots*, nanocarbonos, carbonização hidrotérmica, fluorescência.

Introdução

Os *carbon dots* (CDs) são nanomateriais constituídos por um núcleo de carbono e diferentes grupos funcionais em sua superfície. Possuem morfologia quase esféricas com tamanhos menores que 10 nm (1). Apresentam importantes propriedades ópticas como absorção no UV e fotoluminescência e são utilizados em diversas aplicações, como em diodos emissores de luz, bioimagem, fotocatalise e em sensores (2). O método de carbonização hidrotérmica (CH) utilizado nesse trabalho para a obtenção de CDs é uma abordagem relativamente simples, sustentável e permite controle sobre as propriedades ópticas e de superfície dos CDs (3). O objetivo deste trabalho foi sintetizar dois diferentes CDs ricos em grupos funcionais nitrogenados, como a presença de grupos amino, via método de carbonização hidrotérmica em reator autoclave, utilizando diferentes precursores de carbono e de nitrogênio.

Experimental

Síntese dos carbon dots

Para a obtenção dos CDs, foram utilizados 30 mmol totais de precursores em cada síntese. Para o CD à base de ácido cítrico e etilenodiamina (ACE), a proporção utilizada foi de 1:3; já para o CD contendo arginina e dietilenodiamina (ADE), a proporção foi de 1:1. Os precursores foram dissolvidos em 30 mL de água deionizada e homogeneizados por 10 minutos sob agitação magnética. Em seguida, foram submetidas à carbonização hidrotérmica (CH) em reator autoclave, a 180 °C por 8 horas, utilizando banho de silicone. Após o tratamento térmico, as amostras foram filtradas em membranas de 0,22 µm e parte das dispersões foram seca em estufa a vácuo.

Caracterização dos carbon dots

As propriedades ópticas dos CDs foram analisadas por espectroscopia de fluorescência, espectroscopia UV-Vis e foi determinado o rendimento quântico de fluorescência. A estrutura dos CDs foi caracterizada por difração de raios X (DRX), enquanto os grupos funcionais foram determinados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Para a caracterização do perfil de degradação do material foi realizado análise térmica empregando as técnicas de TG e DTG.

Resultados e Discussão

As dispersões das duas amostras de CDs obtidos apresentaram fluorescência azul quando iluminados com uma lâmpada UV de $\lambda = 365$ nm. Na análise de fluorescência, os CDs foram excitados em diferentes comprimentos de onda de 300 a 400 nm, sendo que o ACE apresentou máxima emissão de fluorescência em 427 nm sob excitação de 350 nm, enquanto o ADE apresentou máxima emissão de fluorescência em 446 nm sob excitação de comprimento de onda de 340 nm.

Foram obtidos os espectros de absorção UV-Vis: ambos os CDs apresentaram uma banda em torno de 230-270 nm associada a transição eletrônica de $\pi-\pi^*$ de grupos aromáticos ou anéis conjugados e outra banda entre 320-350 nm associada a um par de elétrons não ligantes de oxigênio ou nitrogênio sendo excitado para uma orbital π^* (Figuras 1 e 2). Os valores de rendimento quântico de fluorescência (RQ), utilizando sulfato de quinino como padrão, foram de 65,6% para o ACE e de 8,0% para o ADE. Na análise de FTIR destacam-se as seguintes bandas: o ACE mostra duas bandas



próximas em 1640 e 1530 cm^{-1} , atribuídas a deformação N-H de amidas primárias e estiramento de carbonila, também apresenta sinal em torno de 3250 cm^{-1} , associado as vibrações da ligação N-H de uma amida primária. Para o ADE, observou-se uma banda em torno de 3280 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação N-H, o que indica a presença de grupos nitrogenados, como aminas primárias ($-\text{NH}_2$). Além disso, foram identificadas duas bandas características em 1640 e 1530 cm^{-1} , relacionadas à vibração da carbonila e à deformação da ligação N-H, típicas de amidas primárias. Também foi detectado o estiramento da ligação $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (isocianato) na faixa de $2270\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$, além de bandas associadas ao estiramento das ligações C-O e C=C de estruturas aromáticas e C-H de cadeias alifáticas. (Figura 3)

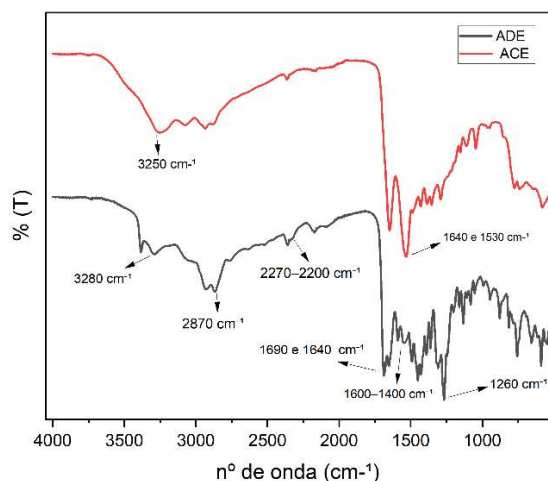


Figura 3. Espectros de Infravermelho dos CDs ACE e ADE

As difrações de raios X dos CDs exibiram um halo largo em $2\theta \approx 20^\circ$, típico da distância 002 do plano gráfico. O alargamento e o deslocamento do pico indicam desordem estrutural e funcionalização do carbono. Na análise termogravimétrica, o ACE apresentou uma leve perda de massa em torno de 180°C , atribuída à decomposição de resíduos orgânicos leves ou grupos funcionais instáveis. Já o ADE mostrou uma queda em torno de 270°C , indicando a presença de estruturas intermediárias e grupos ricos em nitrogênio. Esses resultados sugerem funcionalização superficial e bom teor de nitrogênio.

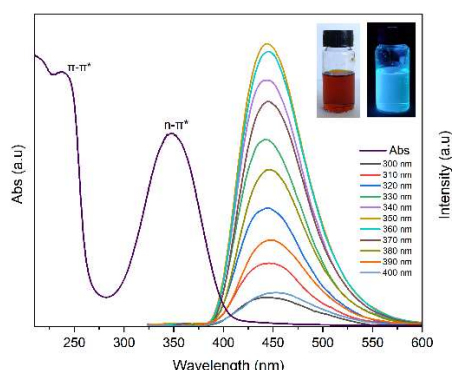


Figura 1. Espectros de absorção e emissão de fluorescência da amostra ACE, com imagens sob luz natural (esquerda) e radiação UV (direita)

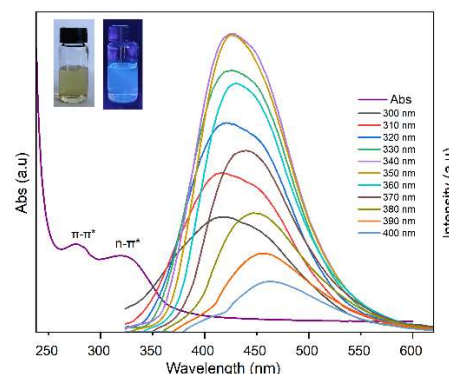


Figura 2. Espectros de absorção e emissão de fluorescência da amostra ADE, com imagens sob luz (esquerda) natural e UV (direita).

Conclusões

Foram obtidos com sucesso CDs contendo grupos nitrogenados a partir dos precursores utilizados: ácido cítrico/etilenodiamina (na proporção 1:3 molar) e arginina e dietilenodiamina (1:1 molar). Ambos os CDs apresentaram forte absorção no UV, com bandas atribuídas às transições $n\text{-}\pi^*$ e $\pi\text{-}\pi^*$. As amostras apresentaram emissão de fluorescência no azul, com valores de $\text{RQ}=65,6\%$ e 8% , para as amostras ACE e ADE, respectivamente. Como ambos os CDs foram preparados sob as mesmas condições experimentais, as diferenças consideráveis nos valores de RQ são atribuídas à composição e estrutura química dos precursores, evidenciando como a escolha do material de partida influencia diretamente nas propriedades ópticas, o que possivelmente se deve à diferenças na funcionalização e passivação da superfície dos CDs. A produção de CDs com grupos nitrogenados neste trabalho visa o desenvolvimento de nanocarbonos funcionalizados para futuras aplicações na adsorção de CO_2 , que será explorada nas próximas etapas da pesquisa.

Agradecimentos

A FAPEMIG, CNPq, CAPES, Núcleo de extensão – UFMG.

Referências

1. Clermont-Paquette, A.; Mendoza, D. A.; Sadeghi, A.; Piekny, A. e Naccache, R. *Sensor*, v. 23, n. 11, 2023, p.5200.
2. Para Liu, J; Li, R; Yang, B. *ACS Central Science*, v.6, n. 12, 2020, p.2179.
3. Bruno, F.; Sciortino, A.; Buscarino, G. *et al.* *Nanomaterials*, v. 11, n. 5, 2021, p. 1265.