

CROMATOGRAFIA PLASMÔNICA PARA A SEPARAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE GRAFENO

Guilherme Souza Rocha Gonçalves¹

g.goncalves119@gmail.com
Faculdade de Tecnologia de São Paulo

Davinson Mariano da Silva

davinsonm@fatecsp.br
Faculdade de Tecnologia de São Paulo

1. Introdução

O uso de luz laser focalizada para manipular partículas em escalas micrométricas e nanométricas tem atraído interesse significativo para aplicações como cristalização de moléculas orgânicas, classificação de nanomateriais e manipulação celular [1]. Nanopartículas (NPs) metálicas, especialmente de ouro e prata, são amplamente utilizadas no aprisionamento plasmônico devido às suas propriedades ópticas únicas, conhecidas como ressonância plasmônica de superfície (RPS). Quando expostas à luz, os elétrons livres na superfície dessas NPs oscilam coletivamente, gerando um campo eletromagnético localizado, o que amplifica o campo local incidente e pode ser explorado para diversas aplicações, incluindo detecção sensível de moléculas em cromatografia. Este trabalho visa investigar a possibilidade de separar os pontos quânticos de grafeno (PQGs) de acordo com seus tamanhos e propriedades ópticas por cromatografia em camada fina (TLC) e aprisionamento plasmônico.

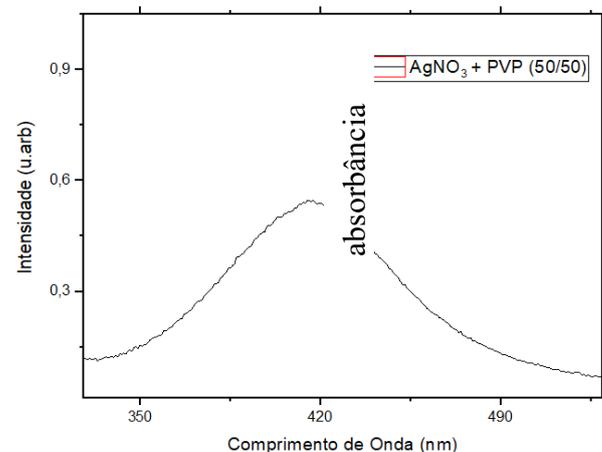
2. Metodologia

Os PQGs foram sintetizados a partir da carbonização da sacarose com ácido sulfúrico (H₂SO₄), seguida de filtração à vácuo e secagem a 120 °C. As NPs de Ag foram sintetizadas a partir de uma solução de nitrato de prata (AgNO₃), dimetilformamida (DMF) e polivinilpirrolidona [2]. Para a realização da cromatografia plasmônica, placas de TLC com fase estacionária de sílica gel foram preparadas previamente, com a deposição dos PQGs 10 mm acima da base da placa e com a deposição de uma faixa de NPs de Ag 10 mm acima dos PQGs. Uma solução de 25% vol. DMF e 75% vol. de álcool etílico foi usada como eluente na cromatografia. Durante o processo de cromatografia, a faixa de Ag foi

irradiada usando um diodo laser de 473 nm em modo contínuo e potência aproximada de 35 μW. O teste foi repetido para uma placa de TLC sem a faixa de NPs de Ag. A avaliação dos componentes obtidos pela separação cromatográfica foi avaliada qualitativamente usando uma lâmpada UV (370 nm) e o fator de retenção $R_f = D_c/D_s$ foi calculado para cada componente, onde D_c e D_s são as distâncias percorridas pelo componente e pela frente do solvente, respectivamente. Os espectros de fotoluminescência (FL), para cada componente, foram obtidos por meio de excitação com laser de 405 nm e uso de um espectrômetro (Ocean Optics) acoplado a uma fibra óptica.

3. Resultados e Discussões

A síntese de nanopartículas de prata foi realizada como descrito em [2]. A figura 1 mostra os espectros de absorção da suspensão de nanopartículas de prata. Pode ser observada uma larga banda de absorção associada à ressonância dos plasmons superficiais centrada em 420 nm. Figura 01 – Espectro de absorção das nanopartículas de prata.

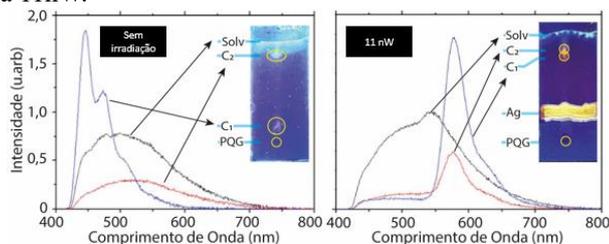


Fonte: Autoria Própria

Os resultados de TLC sem irradiação indicaram que os PQGs foram separados em dois componentes (C1 e C2 na foto), com valores de retenção R_f de 0,16 e 0,86, como apresentado a

Figura 2(a). Os espectros de emissão revelam que o ponto com menor R_f apresenta uma banda de FL centrada ~ 480 nm. Por outro lado, as bandas de FL no segundo componente e na frente do solvente são muito mais largas, se estendendo por toda região visível.

Figura 02 – Espectros de FL (exc. Em 405 nm) e fotos das placas de TLC após a cromatografia sob irradiação UV (a) sem NPs de Ag e (b) com NPs de Ag com potência do laser a 11 nW.



Fonte: Autoria Própria

A TLC realizada sob irradiação com laser na faixa de NPs de Ag também resultou na separação dos PQGs em dois componentes. No entanto, diferentemente da placa de TLC sem as NPs de Ag, não foi possível observar um componente com emissão centrada na região azul. Ao invés disso, notou-se que o primeiro componente apresentou maior valor de R_f , de 0,80 e com o espectro de FL apresentando uma banda mais estreita, centrada em torno de 590 nm. O componente C2, com R_f , de 0,84, também apresentou um pico de emissão em 590 nm. No entanto, nesse caso, a FL pode ter sido influenciada pelo componente C1, já que os dois pontos estavam muito próximos. A frente do solvente também apresentou uma larga banda de FL.

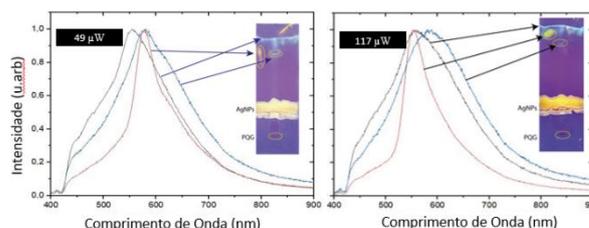
As cromatografias realizadas sob maiores potências de excitação também apresentaram separação dos componentes da mistura de PQGs em dois pontos diferentes. Também foi observado um desvio lateral na direção de eluição de um dos componentes.

Os componentes separados da Figura 3(a) apresentaram valores de retenção R_f de 0,84 e 0,86. O componente mais deslocado à esquerda da placa apresentou uma banda de FL centrada em ~ 590 nm. Os componentes da Figura 3(b) tiveram valores de retenção R_f de 0,83 e 0,94. O componente deslocado mais à esquerda da placa revelou uma banda de FL ~ 550 nm.

O deslocamento lateral pode ter ocorrido devido ao alto campo elétrico local, na vizinhança das nanopartículas de prata. Visualmente, a

emissão dos componentes foi diferente das placas nas quais a cromatografia foi realizada sob baixos valores de potência de excitação. Desta forma, os resultados indicaram que o processo de TLC plasmônico pode promover a separação dos PQGs de acordo com suas propriedades ópticas, que podem estar relacionados ao seu tamanho ou aos grupos funcionais de superfície.

Figura 03 - Espectros de FL (exc. Em 405 nm) e fotos das placas de TLC após a cromatografia sob irradiação UV (a) com NPs de Ag com potência do laser a 49 μ W e (b) com NPs de Ag com potência do laser a 117 μ W.



Fonte: Autoria Própria.

Os resultados sugerem que na placa de TLC, com NPs de Ag e sob irradiação laser, pode ter ocorrido o aprisionamento dos PQGs de menor tamanho, responsáveis pela emissão na região azul [3].

4. Conclusões

Este estudo demonstrou que a combinação da cromatografia e o aprisionamento plasmônico pode ser uma estratégia eficiente para separação de PQGs com base em seus tamanhos e propriedades ópticas.

Referências

- [1] T. Torimoto et al, Development of Plasmonic Thin-Layer Chromatography for Size-Selective and Optical-Property-Dependent Separation of Quantum Dots, NPG Asia Mater 14 (2022).
- [2] P. Sarkar et al, Kinetics of silver nanoparticle growth using DMF as reductant – Effect of surfactants, Adv. Mat. Research, 938 (2014).
- [3] ROCHA, Ana Paula de Mello et al. Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots from Sucrose Carbonization. Applied Science, v. 12, n. 17, p. 8686, 2022.

Agradecimentos

À Fatec-SP e à Fapesp (Processo 2023/08033-7).

¹ Aluno (a) de IC com bolsa CNPq (Bolsa do CNPq para curso superior).