

UNIVERSITETI I PRISHTINËS “HASAN PRISHTINA”

FAKULTETI I SHKENCAVE MATEMATIKE-NATYRORE

DEPARTAMENTI I KIMISE

PROGRAMI KIMI FIZIKE DHE INORGANIKE



PUNIMI I DIPLOMËS MASTER

**Efeki i shtresave karboksifenileve te grefuara mbi pikat
kuantike te karbonit ndaj vetive adsorbitive ne Metil Blu .
Nje studim teorik dhe eksperimental**

Mentori:

Prof. Dr.Avni Berisha

Kandidatja:

Ardhmeri Alija

Prishtinë, 2023

Abstrakt

Pikat kuantike të karbonit (CQD) janë një klasë e re e nanogrimcave të vogla të karbonit me fluoreshencë me një grimcë madhësi më të vogël se 10 nm , kanë biokompatibilitet të shkëlqyeshëm që i bën këto të jenë materiale premtuese për nano-bioteknologjinë si dhe në shumë fusha të tjera si biosensing, bioimazhing, shpërndarja e barnave, optoelektronika, fotovoltaiçet dhe fotokataliza. Burimet natyrore të karbonit përdoren për përgatitjen e CQD për shkak të kostos së ulët, miqësore me mjedisin dhe gjerësisht të disponueshme. Grefimi i sipërfaqeve të pikave kuantike të karbonit bëhet nga kripërat arildiazonium përmes reduktimit kimik në tretësirë duke përdorur agjent reduktues si Acidi L- askorbik. Modifikimi kovalent i sipërfaqeve me anë të kripërave diazonium është strategji e rëndësishme dhe e pakontestueshme nga fakti se kripërat e tilla janë lehtë të sintetizueshme (qoftë të izoluara apo të formuara direkt në tretësirë pa izolim) duke u nisur nga aminat aromatike. Duke e përdorur tretësirën e Metilit Blu është studiuar se si do të ndikojnë vetitë adsorbitive të pikave kuantike të karbonit (CQD) kur ato grefohen me shtresa karboksifenile . Metili Blu ashtu si shumica e molekulave ka grupe të caktuara funksionale që janë të prirur për të humbur ose pranuar protone në varësi të situatës. Metili Blu varesisht nga pH e tretësirës mund të egzistojë në 8 struktura izomere prej të cilave 3 struktura dominojnë dhe 5 të tjera të cilat mbizoterojnë më pak se 2 % pa marrë parasysh pH-në e tretësirës. Si studim janë marrë tretësirat e Metilit Blu në pH=2 , ku kemi shpërndarje më shumë se 99 % të strukturës 4 dhe në pH=9 në të cilat kemi shpërndarje më shumë se 92% të strukturës 1 të Metilit Blu. Duke përdorur tretësirat e Metilit Blu në pH=2 dhe në pH=9 janë përcjellur ekuilibrat për të dy adsorbentët : Pikave kuantike të karbonit (CQD) dhe Pikave kuantike të karbonit të modifikuara me shtresa karboksifenile (CQD-phCOOH) . Studimi i ekuilibrave 24 ore është bërë duke përdorur përqendrime të njëjta të tretësirave 50 ppm dhe duke ndryshuar masën e adsorbentëve e cila varion nga 0.05 , 0.1 dhe 0.3 g . Përveq ekuilibrave janë përcjellur gjithashtu edhe kinetikat e adsorbimit nga 1 deri në 120 min ku nga tretësira me përqendrim fillestar e Metilit Blu 25 ppm janë marrë 100 mL dhe janë trajtuar me 0.1 g adsorbent (CQD dhe CQD-phCOOH). Po ashtu është llogaritur edhe kapaciteti i adsorbimit (mg/g) i cili është një veti e brendshme e adsorbentëve (CQD dhe CQD-phCOOH) dhe varet nga numri i vendeve të adsorbimit dhe sipërfaqja specifike e disponueshme. Efikasiteti i largimit përcaktohet nga tendenca e Metilit Blu për t'u adsorbuar në

adsorbent në krahasim me atë që mbetet në tretësirë . Analiza e përqendrimit të molekulës së Metilit Blu gjatë adsorbimit bëhet duke përdorur spektroskopinë ultraviolet-të dukshme UV-VIS . Përveq përcaktimeve kuantitative metoda UV-VIS është aplikuar edhe në përcaktime kualitative ku janë regjistruar spektrat UV-VIS si një grafik i absorbances ndaj gjatësisë valore. Mëqenese është e vështirë të ekstrahohen shumë informata vetëm nga spektri UV janë aplikuar rregulla të caktuara empirike për të ndihmuar në përcaktimin e strukturës. Me anë të disa përgjithësime të cilat janë si udhërrëfyes në analizën e të dhënave në spektroskopinë UV është bërë identifikimi definitiv i lidhjeve dyfishe, grupeve karbonile, sistemeve aromatike dhe kromoforeve të tjera të rëndësishme. Pastaj, bazuar në njohurinë rreth kromoforës është shfrytëzuar metoda spektroskopike IR për të ndihmuar në përcaktimin e saktë të strukturës dhe substituimin e molekulës. Me përdorimin e një spektrometri FTIR, u identifikuan grupet funksionale në CQD para dhe pas modifikimit .

Teknikat eksperimentale ndihmojnë në sqarimin e strukturës dhe funksionit të molekulave , por ato nuk mund të ofrojnë një kuptim të plotë të sistemeve komplekse. Prandaj për të plotësuar eksperimentet nevojiten modele dhe teori .Simulimet kompjuterike kanë revolucionarizuar dallimin midis eksperimentit dhe teorisë. Ato përdorin kompjuterë për të modeluar sistemet fizike dhe për të llogaritur rezultatet në modele matematikore, të cilat më pas interpretohen në terma të vetive fizike. Megjithëse simulimet mund të konsiderohen një kompjuter teorik, madhësitë fizike maten në të, duke e bërë atë një formë të "eksperimentit kompjuterik".

Një metodë e fuqishme simulimi është “Teoria e funksionalit të densitetit (DFT)” që përdorë mekanikën kuantike për të llogaritur një sërë të vetive të sistemeve . DFT konsiderohet si një metodë e parimeve të para sepse mund të parashikojë vetitë e materialit për sisteme të panjohura pa kërkuar të dhëna eksperimentale. DFT është shumë e rëndësishme për kiminë kuantike sepse studion gjendjen bazë në të cilën shumica e problemeve ndodhen. Por duke marrë parasysh interesimin për spektroskopinë dhe strukturën elektronike , është përdorur TD-DFT e cila mund të marrë në konsideratë edhe gjendjet e eksituar elektronike . Pra, me anë të TD-DFT është bërë llogaritja e spektrave të fotoabsorbimit.

TD-DFT me funksionet XC të përdorura zakonisht funksionon mjaft mirë për parashikimin e energjive të gjendjeve valente (ku përfshihen eksitimet midis orbitaleve valente pranë hendekut HOMO-LUMO). Gjeometritë e orbitaleve HOMO- LUMO janë vizualizuar me anë të paketes softuerike AMS “Amsterdam Modeling Suite ” e cila përfshin module të ndryshme si ADF,

BAND, DFTB, Quantum Espresso, MOPAC, ReaxFF, PLAMS, COSMO-RS dhe ndihmonë në studimin e pyetjeve të komplikuara kërkimore në katalizë, spektroskopi, kimi (bio) inorganike, kiminë e elementeve të rënda, shkencën e sipërfaqes, nanoshkencën dhe shkencën e materialeve në përgjithësi.

Po ashtu një tjetër metodë e përdorur është Monte Carlo , e cila është një mjet i fuqishëm matematikor që përfshin gjenerimin e mostrave të rastësishme të parametrave për të eksploruar sjelljen e sistemeve tona komplekse të cilat përfshijnë : 1 CQD (bare apo e modifikuar me shtresa karboksifenile) + 1500 molekula ujë + 1 molekulë adsorbati (Metil Blu) . Simulimet u kryen duke përdorur fushën e forces DREIDING. Qasja unike e DREIDING thjeshton procesin e llogaritjes dhe lejon parashikime më efikase të strukturave dhe dinamikës molekulare.

Fjalet kyqe : *CQD, CQD-phCOOH , Metili Blu , Adsorbim , Spektroskopia UV-Vis , Spektroskopia IK , Monte Carlo, DFT, TD-DFT, AMSjobs*

UNIVERSITY OF PRISTINA "HASAN PRISTINA"

FACULTY OF MATHEMATICAL-NATURAL SCIENCES

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

PHYSICAL AND INORGANIC CHEMISTRY PROGRAM



MASTER THESIS

The effect of grafted carboxyphenyl layers on carbon quantum dots towards adsorptive properties in Methyl Blue. A theoretical and experimental study

Supervisor:

Prof. Dr. Avni Berisha

Candidate:

Ardhmeri Alija

Pristina, 2023

ABSTRACT

Carbon quantum dots (CQDs) are a new class of small fluorescent carbon nanoparticles with a particle size of less than 10 nm. They have excellent biocompatibility, which makes them promising materials for nano-biotechnology as well as in many other fields such as biosensing, bioimaging, drug delivery, optoelectronics, photovoltaics, and photocatalysis. Natural carbon sources are used for the preparation of CQD because of their low cost, environmental friendliness, and availability. The surface grafting of carbon quantum dots is done by aryldiazonium salts through chemical reduction in solution using a reducing agent such as L-ascorbic acid. The covalent modification of surfaces using diazonium salts is an important and indisputable strategy since such salts are easy to synthesize (whether isolated or formed directly in solution without isolation) starting from aromatic amines. Using the Methyl Blue solution, Methyl Blue studied how the adsorptive properties of carbon quantum dots (CQD) will be affected when they are grafted with carboxyphenyl layers. Methyl blue, like most molecules, has certain functional groups that are prone to losing or accepting protons depending on the situation. Depending on the pH of the solution, Methyl Blue can exist in 8 isomeric structures, of which 3 dominate and 5 others predominate less than 2%, regardless of the pH of the solution. As a study, solutions of Methyl Blue were taken at pH = 2, where we have a distribution of more than 99% of structure 4, and at pH = 9, where we have a distribution of more than 92% of structure 1 of Methyl Blue. Using Methyl Blue solutions at pH = 2 and pH = 9, the balances for both adsorbents were followed: carbon quantum dots (CQD) and carbon quantum dots modified with carboxyphenyl layers (CQD-phCOOH). The study of 24-hour equilibria was done using the same concentrations of 50 ppm solutions and changing the amount of adsorbents, which varies from 0.05, 0.1, and 0.3 g. In addition to the equilibria, the adsorption kinetics were also followed from 1 to 120 min, where 100 mL were taken from the solution with an initial concentration of Methyl Blue at 25 ppm and treated with 0.1 g of adsorbent (CQD and CQD-phCOOH). The adsorption capacity (mg/g) was also calculated, which is an internal property of the adsorbents (CQD and CQD-phCOOH) and depends on the number of adsorption sites and the available specific surface. Removal efficiency is determined by the tendency of Methyl Blue to be adsorbed on the adsorbent compared to what remains in the solution. The analysis of the concentration of the Methyl Blue molecule during

adsorption is done using UV-VIS spectroscopy. In addition to quantitative determinations, the UV-VIS method has also been applied to qualitative determinations where UV-VIS spectra have been recorded as a graph of absorbance versus wavelength. Since it is difficult to extract much information from the UV spectrum alone, certain empirical rules have been applied to help determine the structure. Using some generalizations that are a guide in the analysis of data in UV-VIS spectroscopy, the definitive identification of double bonds, carbonyl groups, aromatic systems, and other important chromophores has been made. Then, based on the knowledge about the chromophore, the IR spectroscopic method was used to help determine the exact structure and substitution of the molecule. Using an FTIR spectrometer, the functional groups in CQD before and after modification were identified. Experimental techniques help elucidate the structure and function of molecules, but they cannot provide a complete understanding of complex systems. Therefore, to complement experiments, models and theories are needed. Computer simulations have revolutionized the distinction between experiment and theory. They use computers to model physical systems and calculate the results in mathematical models, which are then interpreted in terms of physical properties. Although simulations can be considered theoretical computers, physical quantities are measured in them, making them a form of "computer experiment". A powerful simulation method is "Density Functional Theory (DFT)", which uses quantum mechanics to calculate a variety of system properties. DFT is considered a first-principles method because it can predict material properties for unknown systems without requiring experimental data. DFT is very important to quantum chemistry because it studies the ground state in which most problems occur. But taking into account the interest in spectroscopy and electronic structure, TD-DFT was used, which can also consider excited electronic states. So by way of TD-DFT, a detailed example would be its application in predicting the electronic structure of molecules. For instance, TD-DFT can accurately calculate the energy levels and transition probabilities of a molecule, allowing scientists to understand its absorption and emission spectra. This information is crucial in fields like materials science, where researchers can design new materials with desired optical properties by analyzing the electronic transitions predicted by TD-DFT. So, using TD-DFT, the calculation of the photoabsorption spectra was made. TD-DFT with commonly used XC functionals works quite well for predicting valence state energies (where excitations between valence orbitals near the HOMO-LUMO gap are included). The geometries of the HOMO-LUMO orbitals are visualized through the AMS software package "Amsterdam Modeling Suite," which

includes various modules such as ADF, BAND, DFTB, Quantum Espresso, MOPAC, ReaxFF, PLAMS, and COSMO-RS and helps to study the complex research areas in catalysis, spectroscopy, inorganic (bio)chemistry, heavy element chemistry, surface science, nanoscience, and materials science in general. Another method used is Monte Carlo, which is a powerful mathematical tool that involves the generation of random samples of parameters to explore the behavior of our complex systems, which include: 1 CQD (bare or modified with carboxyphenyl layers) + 1500 molecules of water + 1 molecule of adsorbate (Methyl Blue). Simulations were performed using the DREIDING force field. DREIDING 's unique approach simplifies the calculation process and allows for more efficient predictions of molecular structures and dynamics.

Keywords: CQD, CQD-phCOOH, Methyl Blue, Adsorption, UV-Vis Spectroscopy, IR Spectroscopy, Monte Carlo, DFT, TD-DFT, AMSjobs