

JULIA BEATRIZ CAMARGO BACHEGA

**ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO  
SINTETIZADOS A PARTIR DA CARBONIZAÇÃO DA SACAROSE**

São Paulo

2020

JULIA BEATRIZ CAMARGO BACHEGA

**ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO  
SINTETIZADOS A PARTIR DA CARBONIZAÇÃO DA SACAROSE**

Trabalho de conclusão de curso apresentado  
como requisito parcial para obtenção do grau  
Tecnóloga em Materiais com Ênfase em  
Cerâmica.

Orientador: Prof. Dr. Davinson Mariano da  
Silva

São Paulo

2020

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Davinson Mariano da Silva por ter designado a mim este projeto de pesquisa encantador que me fez conhecer melhor a área de fotônica, por todo o conhecimento, auxílio e solidariedade compartilhados comigo durante o desenvolvimento deste trabalho.

À todos os professores da FATEC-SP que contribuíram para a minha formação como tecnóloga em materiais, em especial à Prof. Silvia Graf pela forma que me acolheu e às Prof. Dra. Vanessa D. Del Cacho e Prof. Dra. Luciana R. P. Kassab pela disponibilização do laboratório e equipamentos.

Aos meus colegas Fernando Caviqioli, Ana Paula Rocha, Bruno Lima e Josivanir Câmara pela ajuda na síntese dos pontos quânticos de carbono e pela assistência nas realizações de medidas e manuseio de equipamentos. Agradeço também ao técnico do laboratório de microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Igor Yamamoto Abe, pelas medidas de espectroscopia Raman.

Aos meus amigos Murilo, Marianne, Juliana, Jânio, Joyce, Fernando e Wellington pelas boas lembranças que levarei comigo.

Aos meus pais por me instigarem desde criança a gostar de estudar e por me permitirem me dedicar a isto, às minhas irmãs por todo o apoio, carinho e cumplicidade.

Por fim, agradeço também ao CNPq, pelo auxílio para a aquisição de vidrarias e material de consumo.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

Madre Teresa de Calcuta

## RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo a síntese de nanopartículas (NPs) de carbono a partir da carbonização da sacarose. As NPs de carbono podem apresentar características fluorescentes e, por isso, são também conhecidas como pontos quânticos de carbono (PQC). Entretanto, os mecanismos fotoluminescentes envolvidos na emissão fluorescente dos PQCs ainda é um assunto em discussão na literatura. Sabe-se que o tamanho da partícula, defeitos na superfície e a própria estrutura cristalina dessas NPs têm influência na emissão de luz proveniente desse material. Geralmente, os PQCs apresentam tamanhos menores do que 20 nm e, por não apresentarem elementos tóxicos como cádmio e chumbo, podem ser utilizados em aplicações biológicas. A utilização da sacarose como precursor para os PQCs pode representar uma forma de síntese ambientalmente sustentável, que se aproveita de um insumo vastamente disponível no cotidiano. Neste trabalho, duas rotas de síntese foram testadas. A primeira metodologia consistiu na dissolução da sacarose em meio aquoso e subsequente adição hidróxido de sódio. A segunda técnica compreendeu na carbonização da sacarose com ácido sulfúrico, seguida da sua dissolução em dimetilsulfóxido. Ambos os processos ocorreram sob agitação constante e puderam incluir o uso da técnica de refluxo, pois foi empregue aquecimento nas soluções precursoras para que as mesmas chegassem à temperatura de 90° C. Esta pesquisa foi desenvolvida a partir do estudo de obtenção NPs de carbono com variadas condições de síntese. Os PQCs obtidos foram caracterizados utilizando o espectrofluorímetro, espectrofotômetro e espectroscopia Raman. Os resultados foram relacionados com as características fluorescentes das NPs elaboradas com o intuito de verificar como os ajustes das condições de síntese podem permitir a sintonia da emissão luminescente dos PQCs, de forma a estabelecer um procedimento adequado, com boa reprodutibilidade.

**Palavras-chave:** Carboidratos; Pontos quânticos; Fluorescência; Nanotecnologia; Sustentável; Aplicações biológicas.

## ABSTRACT

The present work aims at synthesizing carbon nanoparticles (NPs) from the carbonization of sucrose. Carbon NPs may present fluorescent emission and, therefore, are also known as carbon quantum carbon dots (PQC). However, the photoluminescent mechanisms involved in the fluorescent emission of PQCs are still a subject of discussion in the literature. It is known that the particle size, surface defects and the crystalline structure of these NPs have influence on the emission of light from this material. Generally, PQCs are smaller than 20 nm in size and, because they do not have toxic elements such as cadmium and lead, they can be used in biological applications. The use of sucrose as a precursor for PQCs can represent a form of environmentally sustainable synthesis, which takes advantage of an widely available resource in everyday life. In this work, two synthesis routes were tested. The first methodology consisted in dissolving sucrose in aqueous medium and subsequently adding sodium hydroxide. The second technique involved the sucrose carbonization with sulfuric acid, followed by its dissolution in dimethylsulfoxide. Both processes occurred under constant agitation and could include the use of the reflux technique, since heating was employed to the precursor solutions so that they reached a temperature of 90 ° C. This research was developed from the study of carbon NPs with varied conditions of synthesis. PQCs were characterized using spectrofluorimetry, spectrophotometer and Raman spectroscopy. The results were related to the fluorescent characteristics of the NPs elaborated in order to verify how the adjustments of the synthesis conditions can allow the tuning of the luminescent emission of the PQCs, in order to establish an adequate procedure, with good reproducibility.

**Keywords:** Carbohydrates; Quantum dots; Fluorescence; Nanotechnology; Sustainable; Biological applications.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Representação esquemática da redução das dimensões de um material acompanhada com a nomenclatura designada. [8] .....	16
Figura 2: Representação esquemática da dinâmica envolvida nos métodos de obtenção de NPs [21].....	18
Figura 3: Desenho esquemático do mecanismo de formação de PQC's. Imagem adaptada de Song et al. [25]. .....	20
Figura 4: HRTEM de diferentes etapas de uma síntese de PQC's [25].....	20
Figura 5: Etapas da reação de adição aldólica catalisada por bases [26]. .....	21
Figura 6: Etapas da reação de adição aldólica catalisada por ácidos. Adaptado de Martins [26].....	21
Figura 7: Mecanismos de fluorescência dos PQC's [31]. .....	24
Figura 8: Representação sistemática dos PQC's sintetizados por Hola e colaboradores [56].....	27
Figura 9: Representação sistemática de PQC's sintetizados a partir de ácido cítrico e tiourea e o aspecto luminescente dessas NPs sob luz UV [60]. .....	28
Figura 10: (a) Aspecto de uma suspensão coloidal de PQC's sob excitação de diferentes comprimentos de onda, os números colocados sobre as amostras correspondem ao comprimento de onda onde estão centralizados os pico de emissão luminescente das NPs de carbono. (b) Resultados de espectroscopia de absorção óptica normalizada, no inset estão os dados de emissão óptica normalizados [23]. .....	28
Figura 11: Modelo proposto para EQI em PQC's gerados no processamento eletroquímico de varetas de grafite[63]. .....	29
Figura 12: Mecanismos de fotocatalise aprimorados por pontos de carbono acoplados a um semiconductor. (a) PQC's (pequenas esferas verdes) atuam como absorvedores de luz, transferindo elétrons fotoexcitados para o semiconductor; (b) PQC's servem como "dissipadores de elétrons", estendendo assim a vida útil dos pares elétron-buraco [69]. .....	31
Figura 13: Fotocatálise alcançada por pontos de carbono. Os elétrons ( $e^-$ ) e buracos ( $h^+$ ) gerados pela luz participam de reações como oxidação da água e a degradação do dióxido de carbono [73]. .....	32
Figura 14: Princípios de operação e principais componentes de uma CSSPQ's [74]	33
Figura 15: Processos de transferências de cargas em uma CSSPQ's [36].....	34

Figura 16: Discriminação de íons metálicos por sensor multimodal usando PQCs. Intensidades de emissão luminescente adquiridos por excitação em três comprimentos de onda diferentes [79].	36
Figura 17: Nano-termômetro de PQC. (a) mudança no aspecto luminescente das NPs de carbono devido à variação de temperatura. (b) dependência linear da temperatura no aumento / diminuição da fluorescência. (c) mecanismo proposto para a variação da intensidade de fluorescência [80].	36
Figura 18: Imagem celular com PQC anfífilos. Imagem de campo claro (a) e Imagens de microscopia de fluorescência confocal de células CHO incubadas com NPs de carbono anfífilas incorporado dentro de pequenas vesículas unilamelares fosfolipídicas. As imagens foram gravadas com excitação em 405 nm e filtro de emissão 525/30 nm (b); excitação em 488 nm e filtro de emissão 525/30 nm (c); excitação em 561 e filtro de emissão 641/40 nm (d) [82].	38
Figura 19: (a) Esquema de montagem dos PQC com DOX. (b) Fenômenos de luminescência do sistema PQC-DOX. (c) Imagens de microscopia de fluorescência confocal de células HeLa tratadas com NPs de carbono-DOX em diferentes tempos [83].	39
Figura 20: Imagem de fluorescência in vivo com PQC. As NPs foram injetadas por via intravenosa em ratos e imagens foram feitas após 3 h. (a) Imagem de campo claro, (b) imagem de fluorescência mostrando acúmulo de PQC no trato da bexiga (BI) e da urina (Ur), (c) mapa de fluorescência codificado por cores mostrando a distribuição dos pontos de carbono [84].	40
Figura 21: Representação esquemática das principais etapas de síntese da metodologia A e B. Fonte: Acervo Pessoal.	41
Figura 22: Aparato experimental da metodologia A (a) sem o uso da técnica de refluxo e (b) com o uso da técnica de refluxo. Fonte: Acervo pessoal.	43
Figura 23: Aparato experimental utilizado na etapa de nitrificação da metodologia B. Fonte: Acervo Pessoal.	45
Figura 24: Espectrofotômetro OceanOptics.	47
Figura 25: a representação esquemática de um sistema óptico de um espectrofluorímetro [85].	48
Figura 26: Figura 1 Espalhamento da radiação eletromagnética: (a) espalhamento elástico (Rayleigh), (b) espalhamento inelástico (região Stokes) e (c) espalhamento inelástico (região anti Stokes) [87].	49
Figura 27: Espectro de emissão de uma amostra de PQC sob excitação de 3 diferentes comprimentos de onda. Fonte: Acervo pessoal.	50
Figura 28: espectros de emissão de amostras de PQC sintetizadas com (a) diferentes concentrações de PEG, (b) com variação no volume de solvente e (c) com variação no volume de NaOH (1M). Fonte: Acervo Pessoal.	51



Figura 29: Espectro de absorção de PQCs elaborados com (a) diferentes concentrações de PEG e (b) com diferentes volumes de NaOH (1M). Fonte: Acervo Pessoal.....	52
Figura 30: (a) Espectro de emissão das amostras com variação da massa de sacarose ao serem excitadas com 360 nm. (b) Espectros de absorção. Fonte: Acervo pessoal.....	52
Figura 31: (A) Espectro de emissão das amostras com variação da massa de sacarose ao serem excitadas com 360 nm e aspecto dessa suspensão sob a mesma fonte de radiação. (B) Espectros de absorção. Fonte: Acervo pessoal .....	53
Figura 32: Espectros de absorção de amostras que variaram o tempo de aquecimento a 90°C. Fonte: Acervo pessoal.....	54
Figura 33: Espectro de emissão de PQC's submetidos a 2640 minutos de aquecimento a 90°C e seu aspecto fluorescente ao ser excitado com uma lâmpada UV de comprimento de onda igual a 360 nm. Fonte: Acervo Pessoal.....	54
Figura 34: (a) Espectro de emissão de PQC's sintetizados com diferentes solventes. Aspecto luminescente de NPs de carbono obtidas com (b) DMSO e (c) água D.I. Fonte: Acervo Pessoal. ....	55
Figura 35: Espectro de absorção de PQC's sintetizados com DMSO e com água D.I. Fonte: Acervo Pessoal. ....	55
Figura 36:(a)Espectros de absorção de PQC's dopados com nitrogênio e submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico em DMSO. (b) Influência da dopagem com nitrogênio sob a absorção óptica de NPs de carbono. (c) Fluorescência de PQC's dopados com nitrogênio e submetidos a 1 hora (esquerda) e 2 horas (direita) de aquecimento. Fonte: Acervo Pessoal.....	56
Figura 37: Espectro Raman de PQC's obtidos pela metodologia A. Fonte: Acervo Pessoal.....	57
Figura 38: Espectro Raman de PQC's sintetizados sacarose carbonizada e DMSO. Fonte Acervo Pessoal. ....	58
Figura 39: Espectro Raman de PQC's dopados com nitrogênio e aquecidos por (a) 1 hora e (b) 2 horas em DMSO. Fonte: Acervo Pessoal.....	59

## SUMÁRIO

RESUMO .....	5
1 INTRODUÇÃO .....	12
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	15
2.1 Materiais e suas classificações .....	15
2.2 Nanomateriais .....	16
2.3 Pontos Quânticos de Carbono .....	17
2.4 Processos de Síntese dos PQC's .....	18
2.4.1 Carbonização controlada de carboidratos .....	19
2.5 Mecanismos de fluorescência dos PQC's.....	22
2.5.1 Efeitos da dopagem dos PQC's com outros elementos .....	25
2.6 Propriedades dos PQC's.....	28
2.7 Aplicações dos PQC's.....	30
2.7.1 Fotocatálise.....	30
2.7.2 Células solares .....	32
2.7.3 Sensores analíticos.....	35
2.7.4 Bioimagem .....	37
3 METODOLOGIA .....	41
3.1 Obtenção de PQC's .....	41
3.1.1 Metodologia A.....	42
3.1.2 Metodologia B.....	44
3.2 Caracterização dos PQC's .....	45
3.2.1 Espectroscopia de absorção óptica .....	46
3.2.2 Espectroscopia de emissão óptica .....	47
3.2.3 Espectroscopia Raman.....	48
4 RESULTADOS.....	50
4.1 Espectroscopias de absorção e emissão .....	50

1.1.1.	Metodologia A.....	50
4.1.1	Metodologia B.....	54
4.2	Espectroscopia Raman .....	57
5	CONCLUSÕES.....	60
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

## 1 INTRODUÇÃO

É inimaginável o mundo moderno sem a internet e a conectividade que ela nos trouxe. Graças a invenção das fibras ópticas, é possível realizar a transmissão de dados de maneira confiável, com bastante rapidez e por longas distâncias. É interessante, neste contexto, perceber como o desenvolvimento das fibras ópticas de sílica foi de crucial importância para o desenvolvimento de um campo tecnológico completamente novo: a fotônica.

A palavra “fotônica” deriva do termo “fóton”, que foi introduzido no nascimento da física quântica. O fóton, neste contexto, é utilizado para explicar o comportamento corpuscular da luz (não deixando de lado o fato da luz, na verdade apresentar comportamento dual de onda e partícula). A luz, portanto, é o principal objeto de estudo da fotônica.

É importante salientar que o desenvolvimento de Materiais Funcionais para a fotônica não deve levar em consideração somente a busca de novos materiais, mas também deve ser capaz de propor técnicas de processamento adequadas para, inclusive sermos capazes de dar novas funcionalidades a materiais que já estão disponíveis comercialmente.

O desenvolvimento em âmbito nacional da Fotônica e dos estudos vinculados a obtenção de Materiais Avançados e da Nanotecnologia são parte do planejamento estratégico do Ministério da Ciência, Tecnologias e Inovação (MCTI), de acordo com o Plano de Ação em Ciência, Tecnologia e Inovação para Tecnologias Convergentes e Habilitadoras, no qual está baseado o planejamento do Sistema Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação (SNCTI). Os Planos de Ação apresentam um conjunto de desafios, metas, ações e estratégias de implementação para o período compreendido entre os anos de 2016 a 2022.

Dentre os novos materiais necessários para o avanço da fotônica, destacam-se os alótropos do carbono. O grafeno, por exemplo, é um dos materiais mais fascinantes já descobertos, não só por causa de suas propriedades incomuns, mas também pelo seu potencial nas mais diversas aplicações. Estruturalmente, o grafeno consiste em uma folha bidimensional de carbonos que formam uma estrutura tipo colmeia de abelha, com elétrons  $\pi$  delocalizados [1,2,3]. O grafeno também possui propriedades ópticas muito interessantes. A mais notável entre elas é a notável larga

banda de absorção que apenas uma camada de grafeno possui. A banda de absorção da monocamada de grafeno se estende do visível ao infravermelho próximo e pode ser sintonizada por bloqueio de Pauli. Uma das consequências disso é a absorção saturável do grafeno. Entretanto, o grafeno apresenta band gap nulo e, portanto, não é um bom emissor de luz [2]. Estudos envolvendo a excitação de plasmons de superfície no grafeno também já mostraram resultados interessantes [4].

Outro material de importância tecnológica derivado do grafeno é o óxido de grafeno (GO), que consiste em uma folha bidimensional de átomos de carbono, mas contendo diversos grupos funcionais “oxigenados” como hidroxilas, grupos epóxi e ácidos carboxílicos [5]. Diferentemente do grafeno, o GO possui um band gap não nulo, possibilitando a emissão luminescente a partir desse material. É ainda possível realizar a redução controlada do GO, de forma a controlar a concentração de grupos funcionais no óxido de grafeno reduzido (rGO) e, portanto, possibilitando a sintonia da emissão luminescente a partir dos derivados do grafeno [2,5].

Os pontos quânticos de carbono, objeto de estudo deste trabalho, também vêm ganhando grande destaque [6]. Esse material apresenta características vantajosas como uma elevada biocompatibilidade, baixa fotodegradação e baixo custo de matéria prima. Estas características demonstram um grande potencial para diversas aplicações, como: dispositivos optoeletrônicos, células fotovoltaicas, diodos emissores de luz, marcadores biológicos, marcadores químicos e entre outras [7]. Entretanto, ainda não há um consenso sobre os mecanismos pelos quais ocorre a luminescência dos pontos quânticos de carbono. Também são necessários mais estudos para estabelecer rotas de síntese com bom rendimento e melhor reprodutibilidade experimental [8].

Neste sentido, este trabalho propõe realizar a obtenção de pontos quânticos de carbono a partir da carbonização da sacarose. São exploradas diferentes metodologias para a síntese dos PQC's. As diferentes condições utilizadas neste trabalho foram baseadas em diversos estudos da literatura, mas adaptados para a utilização da sacarose como precursor. A sacarose representa uma das matérias primas mais abundantes no Brasil e a possibilidade de agregar valor a esta matéria prima justifica a presente pesquisa. As condições utilizadas nos processos de síntese são correlacionadas com os resultados obtidos a partir de caracterizações estruturais e fotoluminescentes, de forma a estabelecer os procedimentos

necessários para a obtenção de nanopartículas de carbono, que apresentem emissão fluorescente sintonizável ao longo do espectro visível.

A seção 2 deste trabalho apresenta o referencial teórico. A seção 3 detalha os procedimentos experimentais utilizados no trabalho. Os resultados obtidos são apresentados e discutidos na seção 4. Por fim, a seção 5 apresenta as principais conclusões desta monografia.

## **2 REFERENCIAL TEÓRICO**

Esta seção expõe como o tema “Pontos Quânticos de Carbono” vem sendo tratado na literatura. Dessa forma, além de validar a importância do estudo e desenvolvimento desse material, serão estabelecidos e elucidados conceitos relevantes para a compreensão desse assunto.

### **2.1 Materiais e suas classificações**

Material é definido como qualquer substância que possa ser utilizada em aplicações práticas devido às propriedades que apresentam. A humanidade passou a desenvolver materiais devido a sua necessidade de transformação dos elementos da natureza para a sobrevivência e conforto dos indivíduos [9].

Inicialmente, o homem estava restrito aos materiais disponíveis na natureza, como pedras, ossos, madeiras e peles. Com o tempo, eles evoluíram dos materiais da idade da pedra para subseqüentes idades do ferro e do bronze. Em vista disso, considera-se que o avanço das civilizações dependeu do aperfeiçoamento dos materiais [10].

É a ciência dos materiais que investiga as relações que existem entre as estruturas e propriedades dos materiais. Por outro lado, a engenharia de materiais consiste no desenvolvimento de produtos com uma gama de propriedades específicas e para isso ela se fundamenta nas correlações de estrutura-propriedade estudadas pela ciência de materiais [10,11].

Atualmente, grande parte da economia é dependente da produção e o processamento de materiais em produtos acabados. Diante disso, a busca por novos materiais é constante. Apesar da grande diversidade de estruturas e propriedades dos materiais, os mesmos são agrupados em apenas três categorias: metálicos, cerâmicos e poliméricos [10]. Esta segregação é feita de maneira conveniente pelo homem e é embasada principalmente na composição química e na estrutura atômica do material [11].

Há também o grupo dos materiais compósitos, este conjunto de materiais só foi reconhecido na metade do século XX. Consistem em uma mistura heterogênea feita de dois ou mais materiais, não necessariamente de classes distintas, os quais juntos dão origem a um produto que combina as propriedades de seus constituintes [11].

Deve-se ressaltar também, que devido aos grandes avanços tecnológicos, alguns autores aderiram nos últimos anos uma nova categoria conhecida como materiais avançados, que se subdivide em quatro grupos: semicondutores, biomateriais, materiais inteligentes e nanomateriais [11].

## 2.2 Nanomateriais

Em conformidade com o progresso humano, os itens passaram a ser cada vez menores chegando a escalas nanométricas, o que fundou a nanociência. **A nanociência** é a área da ciência que estuda os fenômenos e a manipulação de nanomateriais. Para um material ser classificado como nano pelo menos uma de suas dimensões deve estar compreendida na escala entre 1 e 100 nanômetros [9].

Há uma terminologia que classifica os materiais à medida que suas dimensões são reduzidas (Figura 1). A forma macroscópica de um material é denominada *bulk*, quando há a redução de uma dimensão (altura, profundidade ou largura) o material passa a ser classificado como *poço quântico*. Havendo a redução de outra dimensão a nomenclatura designada é *fio quântico*, e por fim, quando o material tem todas as suas dimensões em escala nanométrica, o mesmo é classificado como *ponto quântico* [12].

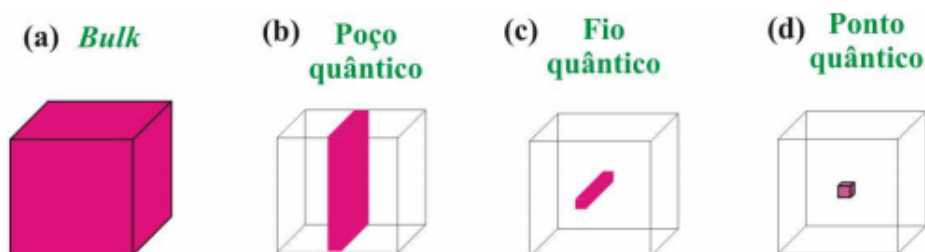


Figura 1: Representação esquemática da redução das dimensões de um material acompanhada com a nomenclatura designada. [8]

As propriedades físicas e químicas dos nanomateriais são distintas quando comparadas aos seus sistemas macroscópicos. Portanto, é possível identificar uma dependência entre as características do material e seu tamanho[13].

Um exemplo da influência do tamanho de um material nas suas propriedades pode ser observado, por exemplo, ao compararmos o grafite com o grafeno. O grafeno é um nanomaterial 2D, que serve de estrutura básica para alótropos de carbono em todas as dimensões; ao ser empilhado, ele forma o grafite. Há uma grande diferença entre as propriedades desses materiais, uma delas é a



variação no módulo de Young. Enquanto o grafite, que é o material na forma Bulk, tem o módulo de elasticidade igual a 20 GPa, o grafeno, que é o material na forma de poço quântico, tem módulo de Young extremamente elevado, sendo esse de 1 TPa [14].

O porquê de essas modificações ocorrerem podem ter sua origem na mecânica quântica, enquanto outros estão relacionados a fenômenos de superfície [11]. Esses assuntos serão explicados em relatórios futuros.

A notoriedade que a nanotecnologia obteve nos últimos anos dentro da comunidade científica pode ser atribuída a essas singularidades recém descobertas, as quais demonstram uma ampla gama de aplicações para áreas distintas [13]. Um dos maiores obstáculos à concretização deste potencial é a capacidade de produção desses materiais de maneira eficiente e econômica [10].

No geral, as pesquisas desenvolvidas estão ligadas à elaboração de novas ferramentas para observação e a caracterização desses materiais, e também à criação de novos métodos de síntese que permitam aos pesquisadores produzi-los mais facilmente e com mais eficiência [10].

### **2.3 Pontos Quânticos de Carbono**

As nanopartículas (NPs) de carbono foram descobertas em 2004 por Xu et al. Os pesquisadores haviam produzido nanotubos de carbono através do método de descarga por arco e, durante a etapa de purificação empregando a técnica de eletroforese em gel, eles identificaram outra classe de nanomateriais, que se apresentava como uma mistura de NPs com propriedades fluorescentes [15].

Com o avanço do estudo sobre esse subproduto, notou-se que diferentes frações desse material produziam comprimentos de onda de fluorescência distintos, o que atraiu mais estudos para o inicialmente intitulado “Carbono Fluorescente” [8].

Entretanto, o grande marco para que de fato houvesse pesquisas sobre esse material foi à percepção de que se tratava de um material que combinava as estruturas de alguns dos diferentes alótropos do carbono[8].

Essas NPs de carbono, mais tarde nomeadas Pontos Quânticos de Carbono (PQC), apresentam morfologia quase esférica e de tamanho inferior a 10 nm [16]. São constituídos majoritariamente por átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$  em proporções variáveis [17]. Sua estrutura pode apresentar domínios cristalinos e

não cristalinos em uma proporção que varia de acordo com o método de obtenção e do precursor empregado [18].

Apesar das semelhanças com os Pontos Quânticos (PQs) de materiais semicondutores, os mecanismos que governam a luminescência das NPs de carbono são assuntos em discussão na literatura. Muitos autores atribuem a emissão de fluorescência ao efeito de confinamento quântico. Enquanto, outro grande corpo de trabalho indica que as propriedades de fluorescência dos PQCs estão associadas à superfície das partículas, especificamente aos defeitos superficiais, os quais podem introduzir mais níveis de energia no material [8].

Tendo em vista que a maioria dos PQCs são sintetizados a partir de fontes naturais de carbono, altamente disponíveis e abundantes na crosta terrestre, é comum esse material ser considerado biocompatível e de menor toxicidade quando comparados aos PQs inorgânicos. Devido a essa e demais características, o seu potencial para aplicações em bioimageamento, biossensores e liberação controlada de fármacos vem sendo muito explorado nos últimos anos [8,19]. Também é em função das matérias-primas utilizadas para a concepção dessas NPs, que as mesmas se enquadram na perspectiva da “Nanotecnologia Verde” e da sustentabilidade [20].

## 2.4 Processos de Síntese dos PQCs

Os PQCs podem ser sintetizados por inúmeras rotas químicas e físicas. Os métodos de obtenção dessas NPs são divididos em duas categorias: *bottom-up* e *top-down*[21].

Os processos *top-down*, são aqueles em que o nanomaterial é obtido através da clivagem de uma estrutura *bulk* em partículas menores. Já os métodos de síntese em que a formação do material se dá através da junção e reorganização de átomos são classificados como *bottom-up* [21]. A Figura 2 é uma representação esquemática desses dois processos:

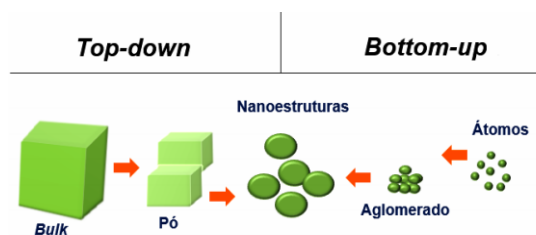


Figura 2: Representação esquemática da dinâmica envolvida nos métodos de obtenção de NPs [21].

Inicialmente, muitas das abordagens de síntese para a produção de PQC's eram do tipo *Top-down*. Sendo exemplos as técnicas de eletroquímica e de ablação a laser. Esses procedimentos são muito interessantes, porém apresentam algumas limitações.

Uma limitação aparente de muitos esquemas de síntese de PQC's baseados em eletroquímica tem sido a ampla distribuição de tamanhos e morfologias de nanopartículas, exigindo etapas adicionais de separação e purificação. Já na técnica de ablação a laser, o principal empecilho é o custo elevado e a não obtenção, de maneira direta, de PQC's fluorescentes, assim demandando uma etapa posterior a síntese para funcionalizar a superfície das NPs produzidas [8, 22, 23].

Com o tempo, outras rotas de síntese foram propostas. O tratamento hidrotérmico se tornou o procedimento mais comum para a produção de PQC's; esta é uma rota de síntese versátil, posto a capacidade de utilizar vários precursores para a produção NPs de carbono. A referida técnica é simples, uma vez que não requer etapas posteriores à síntese para separação, purificação ou funcionalização da superfície do material, de baixo custo, ecologicamente correta e atóxica [8].

Em virtude das informações aludidas, a metodologia empregue nesse trabalho se assemelha a um tratamento solvotérmico, porém sem o uso um ambiente de alta pressão. A técnica utilizada neste trabalho para a obtenção de NPs de carbono consistiu na carbonização controlada de carboidratos e tem seus mecanismos de reação descritos abaixo.

#### **2.4.1 Carbonização controlada de carboidratos**

A formação dos PQC's através da carbonização controlada de carboidratos (Figura 3) geralmente se inicia com a decomposição das moléculas precursoras, seguida da formação de compostos intermediários através da condensação. Para sacarídeos que não possuem nitrogênio em sua composição, reações como a adição aldólica e as reações radiculares podem ser observadas nesta primeira etapa. Após, ocorre a polimerização ou agregação dos produtos formados na fase anterior. Em seguida ocorre a carbonização dos polímeros ou agregados, de modo que o núcleo das NPs de carbono se forme e os heteroátomos sejam removidos. A etapa de carbonização é controlada por meio do fornecimento de calor ao sistema. Por fim, os resíduos dos precursores atuam como agentes de passivação e modificam a superfície dos PQC's [24, 25].

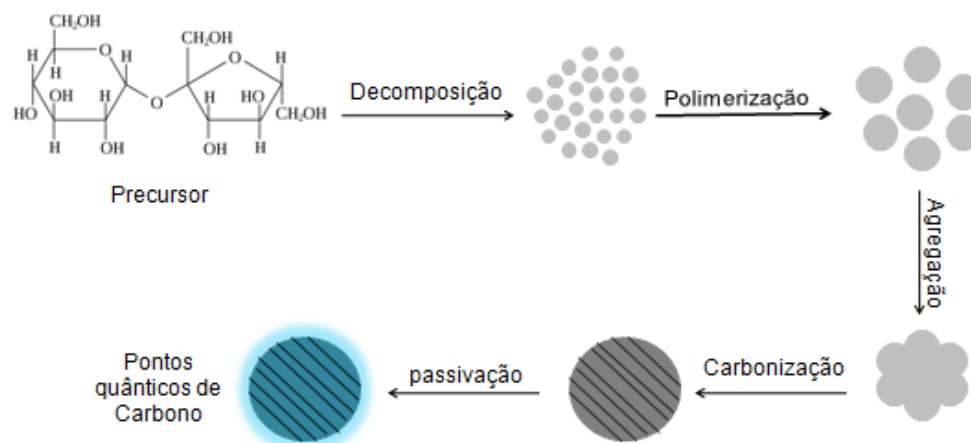


Figura 3: Desenho esquemático do mecanismo de formação de PQCs. Imagem adaptada de Song et al. [25].

Song e colaboradores [25] demonstraram através de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) que a formação de NPs de Carbono se divide em 4 estágios: nucleação, crescimento, coalescência e carbonização, conforme pode ser visualizado nas micrografias da Figura 4.

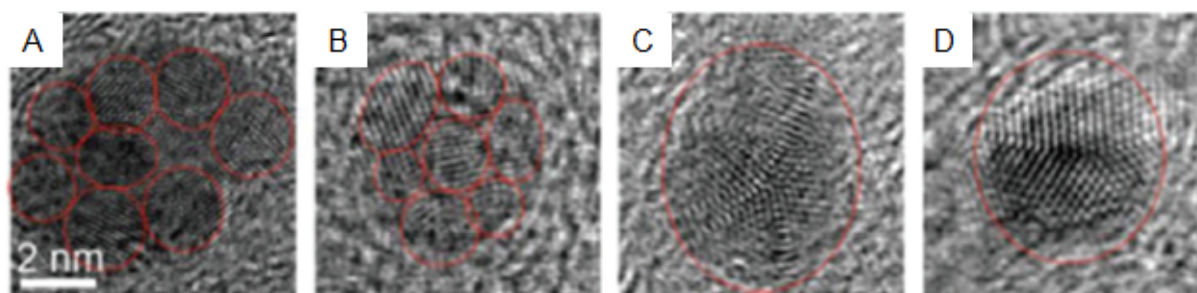


Figura 4: HRTEM de diferentes etapas de uma síntese de PQCs [25].

#### 2.4.1.1 Adição Aldólica

A adição aldólica está entre as reações mais importantes para a construção de ligações simples entre carbonos de duas substâncias, ela é tradicionalmente realizada misturando duas substâncias carbonílica sem um solvente que contenha átomos de hidrogênio ligados a elementos muito eletronegativos para que seja possível estabelecer ligações de hidrogênio, ou seja, solventes próticos, também são utilizados ácidos ou bases como catalisadores [26].

Na catálise básica o hidrogênio alfa à carbonila apresenta uma acidez acentuada e é removido do composto carbonílico devido à interação com a substância alcalina, dessa forma é produzindo um enolato (Figura 5.a) que se estabiliza por ressonância. Em seguida, ocorre a adição nucleofílica do enolato à carbonila de outra molécula gerando um aldolato (Figura 5.b) que posteriormente

sofre protonação gerando um  $\beta$ -hidróxi-aldeído (Figura 5.c), também chamado de aldol [26].

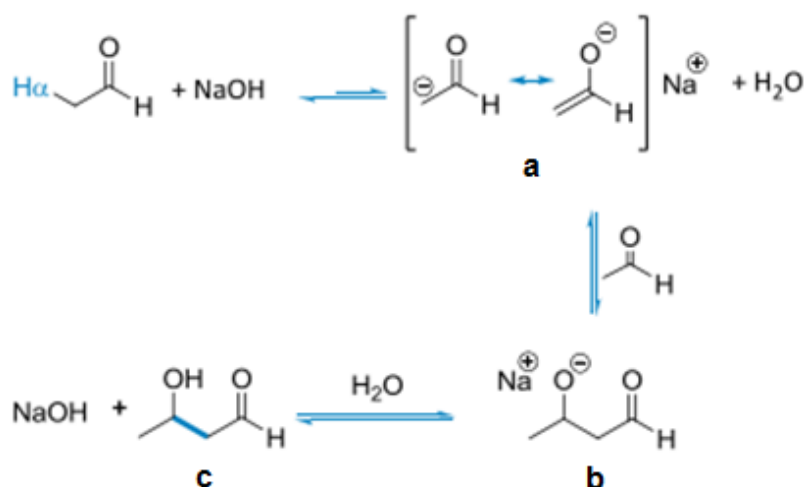


Figura 5: Etapas da reação de adição aldólica catalisada por bases [26].

Na catálise ácida ocorre a protonação do oxigênio da carbonila (Figura 6.a). Em seguida, devido o caráter anfótero da água, este solvente atua como uma base de Brønsted-Lowry e recebe o hidrogênio alfa do eletrófilo formado na etapa anterior, produzindo enol e o íon hidrônio (Figura 6a, b, c).

Posteriormente, ocorre a adição de uma carbonila protonada ao enol, desfazendo sua ligação dupla entre os carbonos. Há então a transferência do hidrogênio ligado ao grupo C=O para a hidroxila, tornando-a eletrofílica. Por fim, ocorre a uma reação de desidratação, e a água formada remove o hidrogênio alfa da carbonila, gerando uma cetona e o íon hidrônio (Figura 6 d, e, f, g).

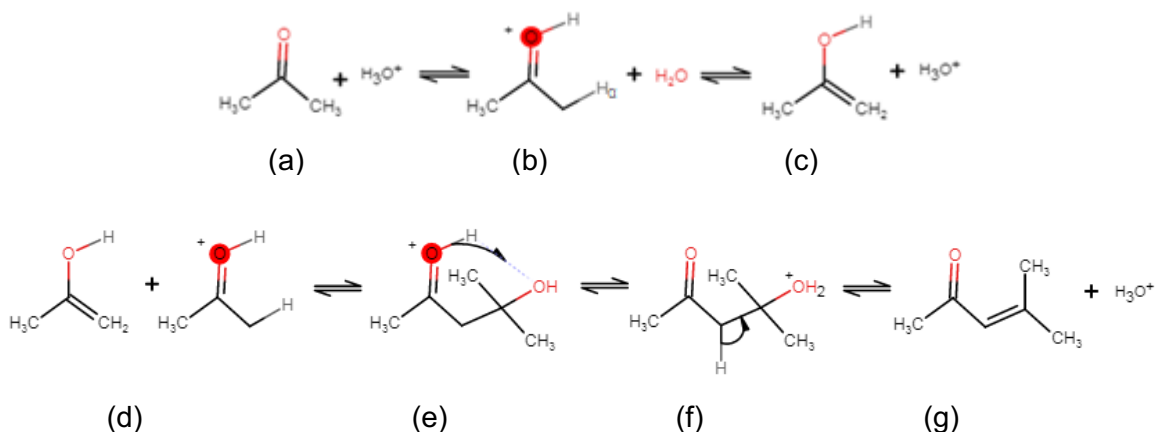


Figura 6: Etapas da reação de adição aldólica catalisada por ácidos. Adaptado de Martins [26].

#### 2.4.1.2 Reações Radicalares

Radicais são espécies neutras que possuem pelo menos um elétron com spin desemparelhado, geralmente são formados pela cisão homolítica de uma ligação química, o que ocorre após a interação com uma fonte de calor ou de luz [27].

Os radicais são instáveis devido à sua deficiência de elétrons, a minimização da energia livre de Gibbs deles ocorre através da interação com outras substâncias e consequente geração de outros radicais, esta etapa pode ocorrer inúmeras vezes e formar diferentes componentes. A reação radicalar irá se cessar quando duas espécies que possuem elétrons desemparelhados se ligarem e a fonte de calor ou de luz se cessar [28].

As reações radicalares possibilitam a formação de uma cadeia polimérica rica em carbonos através de precursores como a sacarose, por isso supõe-se que este pode ser um dos mecanismos envolvidos na construção de PQC's durante a carbonização de carboidratos em meio aquoso [29].

### 2.5 Mecanismos de fluorescência dos PQC's

Os PQC's são tipicamente NPs de até 10 nm [30]. Desta forma, costumam ser menores que o raio de Bohr do éxciton, o que restringe o movimento dos portadores de carga (elétrons e buracos) nas três dimensões do espaço. O efeito do referido confinamento promove um aumento do gap de energia entre a banda de valência e a banda de condução (*band gap*). De modo geral, a energia de *band gap* dos PQC's corresponde à energia dos fótons na região ultravioleta-vísivel. Além disso, devido à redução do tamanho, a estrutura eletrônica do material passa a consistir em estados discretos de energia, semelhante aos estados eletrônicos de um átomo. Este efeito é chamado de confinamento quântico e ele está associado à um dos mecanismos de fluorescência das NPs de carbono [31,32].

O caráter luminescente dos PQC's também pode ser atrelado às características do núcleo de carbono e dos grupos químicos presentes na superfície das NPs[33].

Em NPs de carbono com grandes domínios  $\pi$  conjugados e poucos grupos funcionais de superfície, a fluorescência é essencialmente derivada do confinamento quântico de elétrons  $\pi$  conjugados [34,35]. Um sistema conjugado é observado quando dois ou mais orbitais p são adjacentes e coplanares, e consiste na deslocalização de elétrons [36]. Diante da elevada mobilidade eletrônica, ocorre a

redução do *band gap* do material. Portanto, tendo em vista que os núcleos dos PQC's são formados pelo empilhamento de vários fragmentos de grafeno [37], podemos dizer que quanto maior o tamanho de domínios  $sp^2$ , menor será o *band gap* do PQC's e menor será o comprimento de onda de emissão fluorescente. Portanto, ajustando o tamanho dos domínios  $\pi$  conjugados, a luminescência das NPs de carbono pode ser sintonizada [31].

A quantidade de carbonos  $sp^2$  nos PQC's pode ser controlada através das condições de síntese utilizadas durante sua obtenção. Tian et al. [38] produziram NPs de carbono com diferentes cores de emissão por meio da variação do solvente durante a síntese. Os precursores usados foram uréia e ácido cítrico e os meios reacionais foram água, glicerol e dimetilformamida. O estudo propôs que os solventes controlam os processos de desidratação e carbonização dos precursores, resultando na formação de PQC's com diferentes tamanhos de domínios  $\pi$  conjugados.

O uso das transições de *band gap* dos domínios  $\pi$  conjugados para descrever a fluorescência das NPs de carbono tem como premissa fragmentos de grafeno de camada única, o que não é suficiente para explicar a estrutura complexa dos PQC's que são formados de vários fragmentos de grafenos empilhados. Portanto, basear as propriedades luminescentes desse material apenas no efeito de confinamento quântico e no tamanho dos domínios  $\pi$  conjugados tem certas limitações. Diante disso, a fotoluminescência dessas NPs é frequentemente explicada considerando os estados de energia dos defeitos de superfície em conjunto com os mecanismos de fluorescência supracitados [31].

A emissão dos PQC's pode ser modulada através da inserção de defeitos de superfície; estes criam estados de energia entre a banda de valência e a banda de condução do material. A fluorescência originada por esses níveis de energia é caracterizada por pleocroísmo, pois inúmeros processos de decaimentos radiativos podem ocorrer quando o material é excitado por um feixe de luz de comprimento de onda específico. Também é atribuído aos estados de defeitos de superfície a luminescência dependente de excitação [39, 40].

Os defeitos de superfície ficam em uma região esferoidal que se distingue do núcleo e do corpo das NPs de carbono e consistem em grupos químicos derivados de carbonos com hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$ , demais grupos funcionais ou ligações incompletas (*dangling bonds*). Defeitos de superfície são gerados principalmente

pela oxidação da superfície e podem atuar como um centro de captura para éxcitons, resultando na fluorescência do estado de defeito da superfície [41,42].

Quanto maior o grau de oxidação da superfície dos PQC's, maior será densidade de estados de superfície da NP, resultando em níveis de energia mais rasos entre a banda de valência e a banda de condução. Desse modo, os comprimentos de onda de emissão se deslocam para a região do vermelho do espectro visível [43, 44].

É importante ressaltar que o estado de superfície não é oriundo de grupos químicos isolados. Na verdade, um centro de fluorescência é formado pela sinergia entre o núcleo dos PQC's e os grupos químicos associados. Os grupos funcionais têm diferentes níveis de energia e podem produzir uma série de armadilhas de portadores [45, 46]. Os níveis de energia dos grupos funcionais podem ser relacionados à sua capacidade de fornecer elétrons. Obviamente, o comprimento de onda de emissão pode ser ajustado alterando os grupos químicos na superfície dos PQC's [31].

A Figura 7 exibe de forma genérica, os mecanismos de luminescência associados às NPs de carbono. Neste modelo, considera-se que o núcleo de carbono da NP é formado por fragmentos de grafeno. Já a região periférica do PQC é composta por estados de superfície. A imagem destaca também dois mecanismos de fluorescência dos PQC's e como estes alteram a estrutura eletrônica do material e conseqüentemente sua emissão fluorescente.

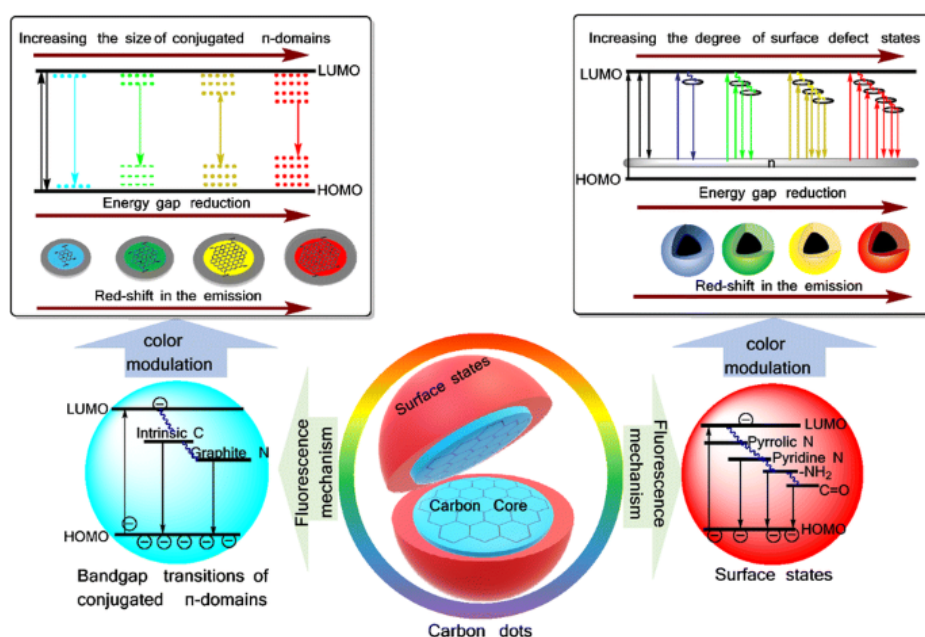


Figura 7: Mecanismos de fluorescência dos PQC's [31].



### **2.5.1 Efeitos da dopagem dos PQC's com outros elementos**

Os PQC's compostos apenas de carbono e oxigênio geralmente emitem fluorescência azul e têm baixo rendimento quântico (RQ). O RQ se refere à fração da molécula de estado excitado que retorna ao estado fundamental emitindo fluorescência. Em outras palavras, o RQ é a proporção de fótons emitidos para fótons absorvidos. A eficiência dos PQC's pode ser modelada pelo método de síntese, pelo precursor utilizado, pela passivação da superfície e pela dopagem com outros elementos, como nitrogênio e enxofre [31].

A inserção de heteroátomos nas NPs de carbono pode alterar seus defeitos estruturais, seus grupos funcionais de superfície e a interação entre os átomos de carbono e seus vizinhos [47]. Em decorrência disso, novos estados de superfície são gerados. Estes podem suprimir ou eliminar os estados de energia originais gerados pela oxidação dos PQC's, de modo que a perda de energia através de fônons seja evitada. Com isto, as recombinações radiativas são beneficiadas, resultando em NPs com maior RQ e emissões independentes de excitação. Os elementos de dopagem também podem ser incorporados na estrutura do núcleo de carbono dos PQC's para criar novos níveis de energia ou alterar seus valores de *band gap* [31].

O tempo de vida de decaimento fotoluminescente representa o tempo que um material passa do estado excitado para o estado fundamental com a emissão simultânea de fótons. Para as NPs de carbono, este tempo é geralmente na escala de nanossegundos. Contudo, o tempo de vida luminescente também pode ser ajustado pela variação do método de fabricação, pelos precursores utilizados, pela passivação da superfície ou por meio de dopagem [31].

O RQ e a duração da vida de decadência são dois indicadores importantes para medir o potencial dos PQC's em aplicações como bioimagem e detecção. Portanto, a fim de aplicar amplamente essas NPs no campo de imagens e sensores biológicos, o RQ precisa para ser melhorado e o tempo de decaimento radiativo precisa ser prolongado [31].

A incorporação de nitrogênio aos PQC's tem demonstrado ser promissora. O nitrogênio é facilmente incorporado à rede de carbono, uma vez que o raio atômico desse dopante é similar ao do átomo de carbono [48, 49]. Além disso, a dopagem com nitrogênio costuma deslocar o comprimento de onda de emissão fluorescente dos PQC's para o vermelho e aumentar o RQ do material [50, 51]. O átomo de

nitrogênio introduz um novo nível de energia entre a banda de valência e a banda de condução das NPs de carbono. Desse modo, durante a recombinação do éxciton, a luz emitida terá uma frequência desviada para o vermelho. Os estados de superfície gerados pelo nitrogênio podem promover um alto RQ, já que tendem a suprimir a recombinação não radiativa. Os grupos amino ( $-NH_2$ ), doadores de elétrons na superfície dos PQC's, podem aumentar o grau de conjugação, aumentando a transição de elétrons do estado fundamental para o mais baixo estado singleto excitado e, assim, contribuir indiretamente para um RQ mais alto dos PQC's [52,53]. A maioria dos pesquisadores acredita também que os grupos amino podem melhorar a fluorescência dos PQC's por auto-passivação [54, 55].

O complexo processo de dopagem com nitrogênio leva à existência de várias espécies de nitrogênio na estrutura dos PQC's. As diferentes configurações desse elemento têm efeitos distintos sobre as propriedades das NPs de carbono [55]. As formas do nitrogênio presentes nos PQC's podem ser classificadas principalmente em quatro categoriais: amino, pirrol, piridina e grafite. O nitrogênio amino é distribuído na superfície dos PQC's, enquanto o pirrol e a piridina podem ser distribuídos na borda e no centro da folha do grafeno que compõe o núcleo das NPs de carbono. O nitrogênio tipo grafite é regularmente encontrado na estrutura de grafeno [54, 55].

O aumento de nitrogênio tipo grafite é benéfico para modular a cor de emissão PQC's. A amina aromática ou amina alifática terminal do ácido cítrico pode causar reticulação C-N durante a carbonização e formar estrutura de nitrogênio tipo grafite, que é benéfico para a emissão de luz vermelha das NPs de carbono. Com o intuito de investigar mais a fundo a relação entre a forma do nitrogênio e as propriedades fluorescentes dos PQC's, Holo et al. [56] prepararam NPs de carbono de emissão multicolorida usando ureia e ácido cítrico em formamida através de um processo solvotérmico. Os PQC's foram separados por cromatografia em coluna com base nas diferenças de carga superficial. Os cientistas concluíram que o aumento do nitrogênio do tipo grafite causou a diminuição do gap de energia, resultando no desvio do comprimento de onda de emissão para o vermelho (Figura 8).

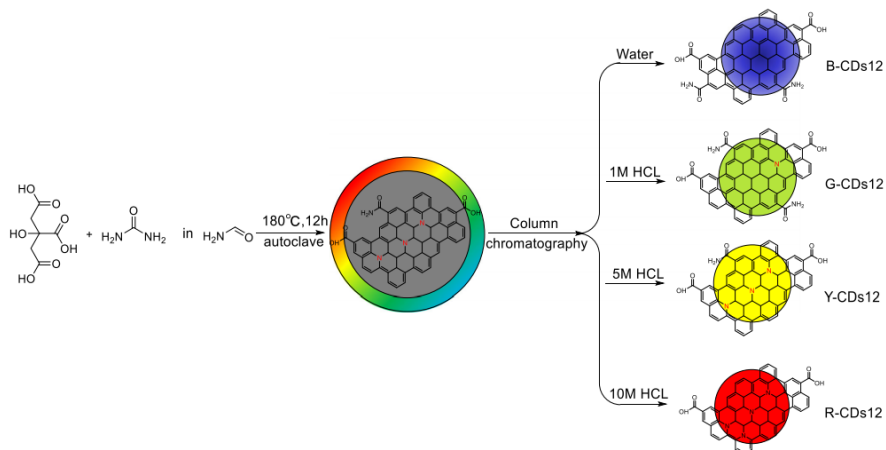


Figura 8: Representação sistemática dos PQCs sintetizados por Hola e colaboradores [56].

PQCs dopados com outros elementos não metálicos também já foram relatados na literatura, porém em uma escala de estudo muito menor do que a dos PQCs dopados com nitrogênio. O enxofre é o segundo elemento de dopagem mais utilizado; ele pode ser encontrado na estrutura das NPs de carbono na forma de um grupo tiol (-SH), tioéter (R-S-R) ou ácido sulfônico (R – SO<sub>3</sub>H) [57, 58].

A influência do enxofre sobre o comprimento de onda de emissão de fluorescência dos PQCs não é significativa quando este elemento é o único dopante, o que pode estar relacionado à sua dificuldade em ser incorporado à rede de carbono. Entretanto, a codopagem com nitrogênio pode produzir uma estrutura eletrônica única. Em alguns casos pode ocorrer um aumento da probabilidade de transição eletrônica do estado fundamental para o estado excitado, levando a uma mudança na energia de *band gap* e aumentando significativamente do RQ dos PQCs[31]. Demais autores sugerem também que o papel do átomo de enxofre pode ser o desuprimir o estado de superfície dos átomos de oxigênio, além de estabilizar o estado de superfície do átomo de nitrogênio [59].

Miao et al. [60] desenvolveram PQCs com forte emissão no vermelho usando ácido cítrico e tiourea como fontes de nitrogênio, enxofre e carbono. O método de síntese utilizado foi a rota hidrotérmica de uma única etapa. Alguns novos grupos funcionais, como tiofeno, anel de pirrol e -SCN foram introduzidos nos PQCs. Devido à conjugação de carbono sp<sup>2</sup> com unidades de tiofeno e pirrol, a emissão comprimento de onda das NPs de carbono pode ser deslocada para vermelho (Figura 9).

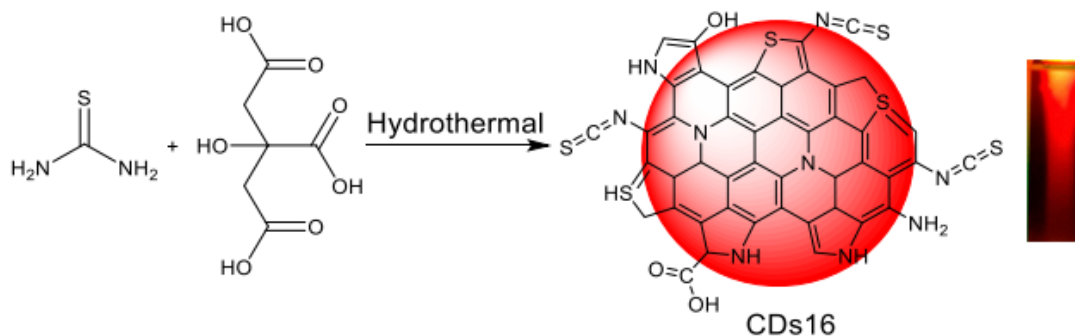


Figura 9: Representação sistemática de PQC's sintetizados a partir de ácido cítrico e tiourea e o aspecto luminescente dessas NPs sob luz UV [60].

## 2.6 Propriedades dos PQC's

A fotoluminescência dependente de excitação é a propriedade mais explorada dos PQC's, essas NPs apresentam um largo espectro de emissão fluorescente, com intensidades relativamente altas, o que evidencia as propriedades multicoloridas desse material, possibilitando um extenso campo de aplicações. Sun e colaboradores [23] demonstraram a variação no aspecto de uma suspensão coloidal de PQC's sob excitação de diferentes comprimentos de onda. No estudo há também os espectros de absorção de UV-Vis e de emissão registrados comprimentos de onda de excitação, variando desde 320 a 520 nm, com um intervalo de 20 nm (Figura 10).

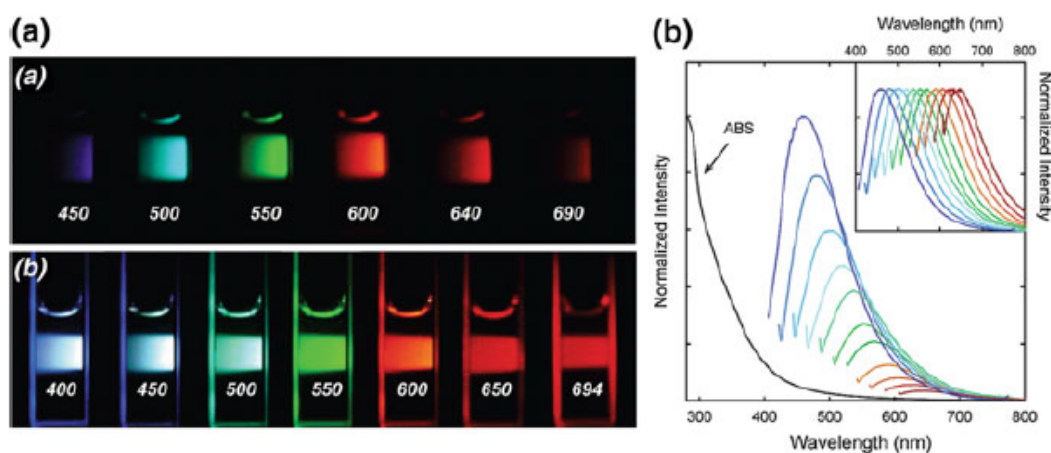


Figura 10: (a) Aspecto de uma suspensão coloidal de PQC's sob excitação de diferentes comprimentos de onda, os números colocados sobre as amostras correspondem ao comprimento de onda onde estão centralizados os pico de emissão luminescente das NPs de carbono. (b) Resultados de espectroscopia de absorção óptica normalizada, no inset estão os dados de emissão óptica normalizados [23].

Outra propriedade que torna os PQC's tão atrativos é a fotoestabilidade química destes nanomateriais. Cientistas demonstraram que essas NPs se mantêm estáveis ao longo de vários dias, sem alteração nos perfis espectrais e com pouca variação nas intensidades de fluorescência, chegando a ser considerada dentro do erro experimental [61].

Já foi atestada a síntese de uma suspensão de PQC's que permaneceu sem qualquer precipitação de nanopartículas dentro de 6 meses. Estes PQC's foram obtidos Li et al. [62] de forma direta a partir do etanol via tratamento eletroquímico assistido por hidróxido de sódio.

Os PQC's são também excelentes doadores e receptores de elétrons. Esta interessante propriedade de transferência de elétrons fotoinduzida deve oferecer novas oportunidades no uso de PQC's para a conversão de energia luminosa e em aplicações relacionadas [7].

A eletroquimioluminescência (EQL) de PQC's também foi relatada. Zheng e colaboradores, observaram esta propriedade através do processamento eletroquímico de varetas de grafite [63]. O mecanismo de EQL proposto para o sistema de PQC's é descrito esquematicamente na Figura 11 e imita amplamente mecanismos conhecidos de EQL em NPs semicondutoras.

A EQL ocorre quando elétrons e buracos são gerados em um material através de reações eletroquímicas, desta forma, quando os elétrons excitados relaxam e retornam ao seu estado de energia fundamental, fótons são gerados, ocasionando na emissão de luz [8].

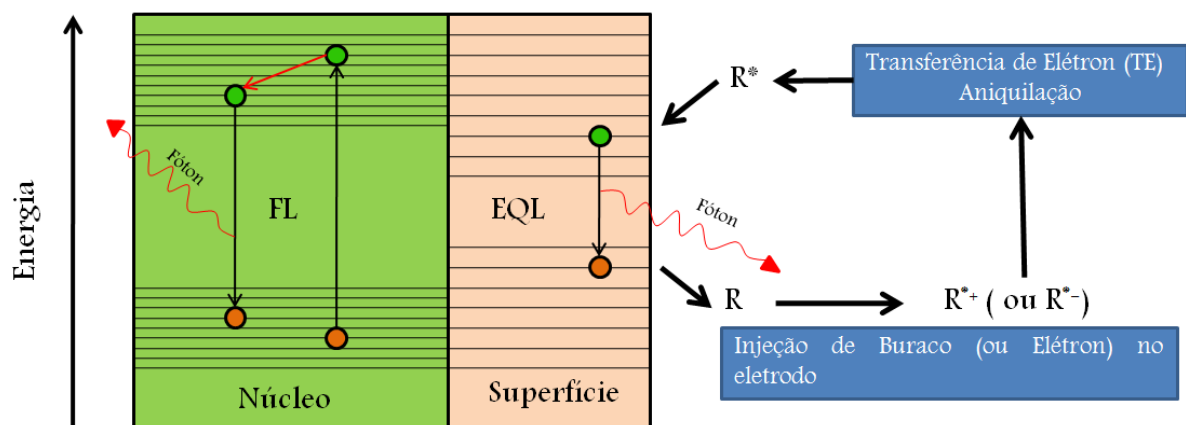


Figura 11: Modelo proposto para EQL em PQC's gerados no processamento eletroquímico de varetas de grafite[63].

Elétrons de PQC também podem ser energizados através de reações químicas do tipo oxirredução, ou seja, este material apresenta quimioluminescência (QL). A intensidade da luminescência depende tanto da ocorrência como do rendimento dessas reações químicas. Esta propriedade dos PQC tem sido utilizada para detecção de analíticos variados [8].

A facilidade em funcionalizar a superfície dessas NPs é outra singularidade que desempenhou um papel importante na proliferação de estudos sobre os PQC. Isso ocorre porque, ao ter sua superfície funcionalizada, algumas propriedades do material sofrem alterações, um exemplo é a variação na solubilidade em água, as NPs podem se tornar hidrofílicas, o que é essencial para aplicações biológicas [64].

## **2.7 Aplicações dos PQC**

Inúmeras são as aplicações dos PQC, no geral, essas NPs são utilizadas principalmente em fotocatalises, células solares, sensores analíticos e bioimagem.

### **2.7.1 Fotocatálise**

A fotólise consiste na decomposição de compostos orgânicos através de radiação eletromagnética. No geral, esta reação fotoquímica ocorre com o uso de catalisadores. Isto é necessário, por que os fótons do espectro visível não são suficientemente energéticos para serem absorvidos e por que comprimentos de ondas menores, como o ultravioleta, podem danificar adversamente a matéria orgânica [65].

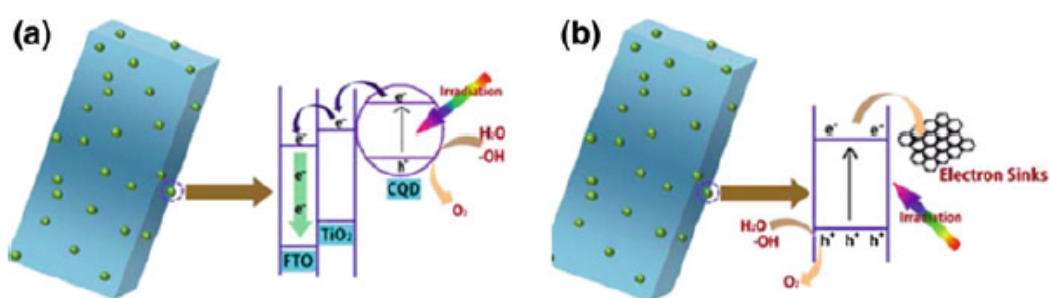
Os fotocatalisadores são materiais que ao absorverem radiação ultravioleta, visível ou infravermelha (espectro solar) promovem transformações químicas nos componentes reacionais, assim alterando a velocidade de uma reação química ou dando início a ela [66].

O grande interesse por esta área advém da percepção de que a luz solar é uma fonte de energia inesgotável, ou seja, esta é uma alternativa mais ecológica para sínteses orgânicas e para o tratamento de efluentes [67].

Reações fotocatalíticas têm sido estudadas na maioria dos casos através do uso de óxidos de semicondutores, geralmente em escala nanométrica. Entretanto, alguns desses materiais podem apresentar uma absorção ineficiente da luz solar. O

dióxido de titânio, por exemplo, só absorve 5 % da luz solar, uma vez que seu *band gap* é de 3,2 eV, correspondente a região ultravioleta[68].

As propriedades de absorção de luz dos PQC's foram exploradas para melhorar a fotocatalise de substâncias semicondutoras por meio do acoplamento. Dois mecanismos foram propostos, como pode ser observado na Figura 5. Um mecanismo consiste em usar esse material como absorvedor de luz na região visível, conseqüentemente transferindo os elétrons fotoexcitados para as partículas semicondutoras (Figura 12.a). O outro mecanismo utiliza as NPs de carbono como "dissipadores de elétrons". Neste caso, as NPs atuam como aceitadoras dos elétrons fotoexcitados do material semicondutor, de modo a minimizar a recombinação entre elétrons e buracos estendendo, dessa forma, a atividade catalítica (Figura 12.b). Em ambos os casos, o uso de PQC's é favorecido, uma vez que eles exibem amplas e sintonizáveis faixas de excitação, que na maioria dos casos incluem a região do espectro visível [8,29].



**Figura 12: Mecanismos de fotocatalise aprimorados por pontos de carbono acoplados a um semicondutor. (a) PQC's (pequenas esferas verdes) atuam como absorvedores de luz, transferindo elétrons fotoexcitados para o semicondutor; (b) PQC's servem como "dissipadores de elétrons", estendendo assim a vida útil dos pares elétron-buraco [69].**

Li et al. [70] registraram uma taxa significativamente mais rápida de degradação fotocatalítica de um corante orgânico quando PQC's foram fixados na superfície de NPs de SiO<sub>2</sub> ou TiO<sub>2</sub>. Este resultado foi atribuído a conversão ascendente pelos PQC's e subsequente transferência de elétrons para os semicondutores. Entretanto, deve-se enfatizar que a ocorrência de *upconversion* em sistemas com NPs de carbono tem sido recentemente contestada em vários estudos, sendo mais comum a ocorrência de conversão descendente [8].

Outros nanocompósitos de  $\text{TiO}_2$  e PQC foram propostos. Lim et al.[71], ao unir as NPs de carbono ao semicondutor, mostraram que esse material pode degradar completamente o corante azul de metileno em 25 minutos sob radiação de luz visível, aumentando em 20 vezes a atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$ , que sozinho degradou somente 5% do corante neste mesmo período de tempo.

A junção de PQC a NPs metálicas também foi estudada. Liu e colaboradores [72] prepararam um compósito de PQC e NPs de ouro a fim de investigar suas propriedades catalíticas, a qual se mostrou efetiva para a decomposição de compostos orgânicos. Curiosamente, os pesquisadores também descobriram que os PQC preparados reduziram espontaneamente o ácido áurico, gerando NPs de Au, demonstrando assim a capacidade desse material como fotossensibilizante sem estar unido a outra substância.

A Figura 13 ilustra processos nos quais os elétrons e buracos gerados pela iluminação da luz solar sobre a superfície dos PQC podem participar de reações fotoquímicas. O mecanismo é muito semelhante aos cenários comuns de fotocatalise em sistemas de NPs semicondutores e metálicas.

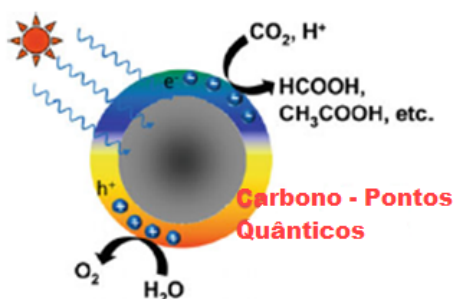


Figura 13: Fotocatálise alcançada por pontos de carbono. Os elétrons ( $e^-$ ) e buracos ( $h^+$ ) gerados pela luz participam de reações como oxidação da água e a degradação do dióxido de carbono [73].

### 2.7.2 Células solares

As células solares sensibilizadas por corantes (CSCCs) têm despertado grande atenção devido à sua diversidade, baixo custo e facilidade de processamento[6].

Esse modelo de célula solar utiliza corantes de baixa energia de *band gap*, absorvedores de luz na região do visível ou infravermelho, a fim de transferir elétrons excitados para a banda de condução dos semicondutores. Isto aumenta a eficiência do dispositivo na conversão de energia solar em eletricidade, pois supera a



limitação que os semicondutores apresentam de absorver somente radiação ultravioleta [8].

Os corantes para CSSCs podem ser classificados como complexos metálicos ou como corantes orgânicos livres de metal. Os corantes de complexos metálicos apresentam eficiências de conversão relativamente mais altas do que os orgânicos. No entanto, muitas vezes contém metais caros ou necessitam de um processo complexo de preparação e purificação em várias etapas. Em contraste, os corantes orgânicos possuem algumas características superiores, como custos de material e facilidade de purificação. No entanto, muitas vezes sofre de um grave problema de agregação, que reduz drasticamente o desempenho das CSSCs devido ao “apagamento” de um estado fotoexcitado pela energia intermolecular e/ou transferência de elétrons [6].

Os PQC's apresentam um elevado potencial para sensibilizante de células solares, pois podem ser obtidos a partir de fontes de baixo custo, além de apresentarem uma ampla faixa de excitação e emissão, um alto rendimento quântico e uma elevada estabilidade a fotodegradação [8].

Os princípios de operação de uma célula solar sensibilizada por PQs (CSSPQs) estão descritos na Figura 14. É possível observar que estes materiais são constituídos por um foto ânodo, feito de vidro e tratado com um óxido semiconductor transparente, uma camada de semiconductor, geralmente  $TiO_2$  por apresentar maior estabilidade quando exposto à radiação luminosa, e também uma camada de ponto quântico adsorvido a este semiconductor, além de um eletrólito redox e um contra eletrodo de vidro condutor [74, 75].

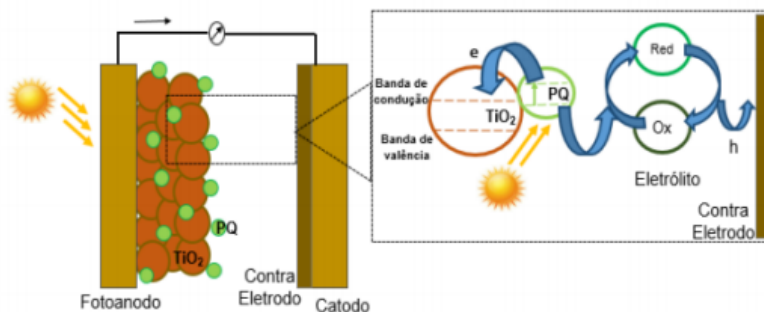


Figura 14: Princípios de operação e principais componentes de uma CSSPQs [74]

A Figura 15 ilustra o processo de transferência de CSSPQs. O referido processo ocorre em quatro etapas simultâneas, que estão marcadas de verde na Figura 15. Primeiramente, a luz é absorvida pelos sensibilizadores; os elétrons

fotoexcitados são transferidos para a banda de condução do  $\text{TiO}_2$  (Etapa 1) e transportados para a superfície do eletrodo (Etapa 2). Simultaneamente, ocorre a transferência de buracos para o par redox (Etapa 3); o par redox presente na estrutura desempenha então um importante papel na regeneração do semicondutor. Para melhorar o desempenho das CSSPQs, é necessário que ocorra uma rápida descarga de elétrons no contra-eletródo, promovendo a regeneração do par redox ao receber os buracos do eletrólito (Etapa 4). Por fim, ocorre a recombinação do par elétron/buraco, do PQ para o par redox (Etapa 5) e da interface do  $\text{TiO}_2$  para o par redox (Etapa 6) [76].

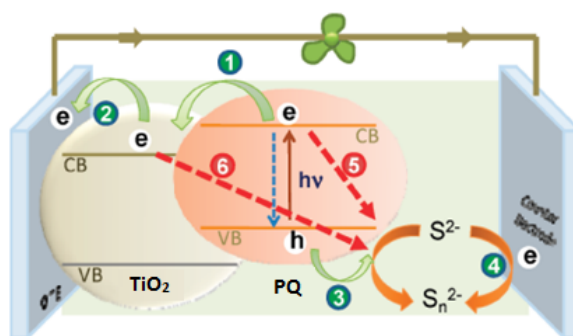


Figura 15: Processos de transferências de cargas em uma CSSPQs [36].

Huang *et al.* [68] produziram uma CSSPQs de carbono dopados com nitrogênio. Inicialmente, os sensibilizantes foram preparados através do tratamento hidrotérmico de uma solução contendo tetracloreto de carbono e amida de sódio a  $100^\circ\text{C}$  por 4 horas. Em seguida, a montagem da célula prosseguiu com o contra eletrodo de platina e o eletrólito líquido. Foi realizada a simulação de luz solar e, como resultado, o dispositivo apresentou densidade de curto circuito de  $0,69 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , tensão de circuito aberto de  $0,46 \text{ V}$ , fator de preenchimento de 43 % e uma eficiência global de 0,13 %. Estes valores mostraram que célula solar elaborada apresenta um desempenho comparável àquelas sensibilizados por corantes.

Também foram desenvolvidos sistemas em que PQC foram dopados com corantes e utilizados para a melhoria na conversão de energia solar em energia elétrica. STAN *et al.* [77] verificaram uma melhora da absorção no UV-Vis de PQC dopados com o corante Rodamina B e atribuíram esse resultado ao efeito sinérgico existente entre essas substâncias e também ao restabelecimento de forma eficaz da recombinação dos elétrons fotogerados, conduzindo assim a uma conversão fotoelétrica de grande eficiência. Isto reforça a importância e a ampla aplicabilidade que os PCs têm para as pesquisas nesta área.

### 2.7.3 Sensores analíticos

O uso de PQC's tem sido bastante explorado em química analítica e tem se demonstrado promissor devido principalmente à suas propriedades de fotoluminescência ajustáveis. Além disso, a facilidade na modificação da superfície dessas NPs, a não toxicidade, a elevada fotoestabilidade, a alta sensibilidade e a excelente seletividade dos PQC's com os analitos contribuem para sua aplicação em sensoriamento [8].

A detecção de íons metálicos tem sido provavelmente a aplicação de sensoriamento mais realizada com NPs de carbono. A maioria dos trabalhos explora a ocorrência de supressão de luminescência, em alguns casos induzida por concentrações extremamente baixas de íons metálicos, proporcionando assim um veículo eficaz para a detecção de metais [8].

HOU et. al. [78] prepararam NPs de carbono a partir citrato de sódio e uréia. O material produzido exibiu uma extinção significativa da fluorescência após a adição de pequenas concentrações de  $Hg^{2+}$ . O mecanismo de extinção, entretanto, não foi elucidado. Supõe-se que ocorra através de processos de transferência de energia não radiativos, induzidos pela quelação dos íons de mercúrio por resíduos carboxílicos na superfície dos PQC's. Curiosamente, a detecção do mercúrio foi altamente seletiva, provavelmente refletindo a alta afinidade quelante dos íons  $Hg^{2+}$  com o material.

Alguns PQC's demonstram facilidade na detecção multimodal de íons metálicos. PAN e colaboradores [79] sintetizaram NPs de carbono através de tratamento hidrotérmico de ácido cítrico e formamida, os quais apresentaram intensos picos de emissão fluorescente quando bombeados por diferentes comprimentos de onda de excitação. Os picos de emissão específicos permitiram aos pesquisadores distinguir entre diferentes íons metálicos à medida que exibiam diferentes intensidades de fluorescência em distintos comprimentos de onda de excitação / emissão (Figura 16). O íon  $Hg^{2+}$ , por exemplo, reduziu a fluorescência do material de maneira similar ao ser excitado por 3 diferentes comprimentos de onda, enquanto o íon  $Cu^{2+}$  fez com que os PQC's tivessem uma intensidade de emissão luminescente significativamente menor ao ser excitado em 360 nm em comparação com os outros dois comprimentos de onda examinados. As variações apresentadas foram atribuídas às diferentes maneiras com as quais os íons se ligaram na

superfície das NPs de carbono, o que altera os estados de energia da superfície e a fluorescência correspondente.

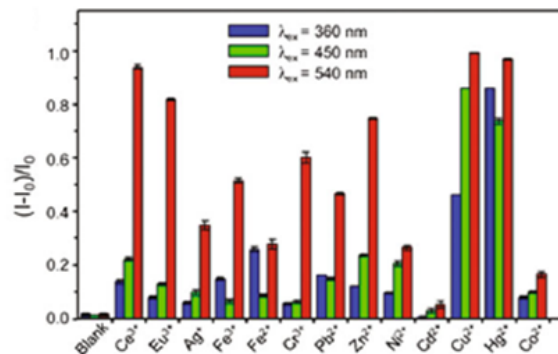


Figura 16: Discriminação de íons metálicos por sensor multimodal usando PQC. Intensidades de emissão luminescente adquiridos por excitação em três comprimentos de onda diferentes [79].

Os PQCs, em configurações variadas, foram também usados como sensores de temperatura. YANG et. al. [80] observaram que a fluorescência de PQC dopados com nitrogênio apresentava uma dependência linear com a temperatura do solvente (Figura 17.a). A influência da temperatura na intensidade de luminescência dessas NPS foi reversível e os sinais de fluorescência puderam distinguir o aumento e a diminuição da temperatura até frações de graus Celsius (Figura 17.b), o que possibilita possíveis aplicações práticas desse material. Os pesquisadores propuseram que esta dependência da temperatura é ocasionada pela a ruptura da ligação de hidrogênio entre as moléculas de água e os resíduos de oxigênio e / ou amina na superfície dos PQC (Figura 17.c). As supostas transformações podem modular os níveis de energia associados à superfície do material levando a diferentes perfis de emissão de luminescência.

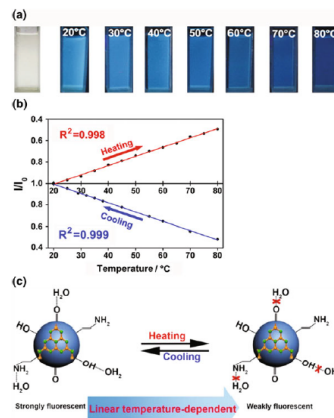


Figura 17: Nano-termômetro de PQC. (a) mudança no aspecto luminescente das NPs de carbono devido à variação de temperatura. (b) dependência linear da temperatura no aumento / diminuição da fluorescência. (c) mecanismo proposto para a variação da intensidade de fluorescência [80].

O potencial de uso de PQC's como sensores de pH também foi estudado. PÁDUA [81], preparou NPs de carbono utilizando a seriguela (*spondias purpúrea*) como precursor e a etanolamina como agente funcionalizante. O material elaborado teve sua intensidade de luminescência reduzida gradativamente com o aumento do pH, obtendo uma resposta linear nos valores de pH entre 4 e 8. Entretanto, estes mesmos PQC's não se mostraram eficientes para a detecção de íons metálicos de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{5+}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  e outros.

#### **2.7.4 Bioimagem**

Desde os estágios iniciais das pesquisas, os PQC's demonstraram um grande potencial para aplicações como sondas de bioimagem, em especial para imagem de células. Em geral, os PQC's são sintetizados a partir de fontes naturais de carbono, portanto, são considerados biocompatíveis e menos tóxicos quando comparados aos pontos quânticos de materiais semicondutores. Além disso, os diversos precursores e as numerosas vias sintéticas para a obtenção das NPs de carbono as tornam de baixo custo para bioimagem. Ademais, a facilidade em funcionalizar os PQC's possibilita elaborar uma superfície com uma variedade de elementos de reconhecimento celular. Outras propriedades atrativas desse material são seu alto rendimento quântico e sua emissão dependente de excitação, o que confere flexibilidade para seleção de comprimentos de onda de excitação em microscopia de fluorescência.

A Figura 18 apresenta uma aplicação típica de imagem multicolorida de PQC's para imagem celular. A maioria das imagens biológicas baseadas em NPs de carbono que já foram relatadas empregou esse material com características hidrofílicas. Entretanto, no experimento, a marcação de células foi realizada usando PQC's anfifílicos, feitos de longas cadeias de hidrocarbonetos ligadas a núcleos grafíticos [82]. Os PQC's anfifílicos conseguiram ser incorporados a vesículas lipídicas e foram posteriormente internalizadas pelas células, provavelmente através de vias endocíticas. As imagens de microscopia confocal de fluorescência que estão na Figura 18 confirmam que os PQC's foram absorvidos de maneira eficaz pelas células e ficaram distribuídos de modo uniforme dentro de ambientes celulares, incluindo o citosol e nucléolos. As microscopias demonstram também a capacidade das NPs de carbono serem utilizadas para a obtenção de imagens multicoloridas através da excitação com diferentes comprimentos de onda. Os resultados

mostraram características distintas das células e não afetaram adversamente a viabilidade celular, uma vez que estas se mantiveram saudáveis e não houve nenhuma interrupção de suas funcionalidades [82].

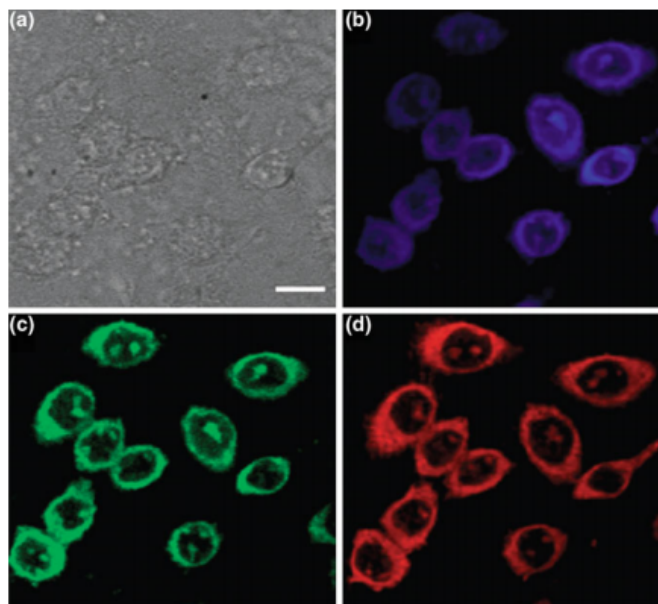


Figura 18: Imagem celular com PCQs anfífilos. Imagem de campo claro (a) e Imagens de microscopia de fluorescência confocal de células CHO incubadas com NPs de carbono anfífilas incorporado dentro de pequenas vesículas unilamelares fosfolipídicas. As imagens foram gravadas com excitação em 405 nm e filtro de emissão 525/30 nm (b); excitação em 488 nm e filtro de emissão 525/30 nm (c); excitação em 561 nm e filtro de emissão 641/40 nm (d) [82].

Embora a maioria dos experimentos de imagem baseados em PQC tenham usado rotas envolvendo a excitação das NPs de carbono e o posterior registro da sua emissão de fluorescência, outras estratégias de imagem inovadoras foram relatadas, envolvendo, por exemplo, a transferência de energia de ressonância Förster (TERF).

Tang et al. [83] demonstraram uma abordagem para a obtenção de bioimagens baseada em TERF, em que PQC funcionaram como doadores de energia e a doxorubicina (DOX), um importante agente terapêutico anticâncer, foi o aceitador de energia. O experimento permitiu a visualização microscópica dos alvos celulares, bem como possibilitou observar a distribuição e entrega de drogas.

A Figura 19 mostra de forma esquemática como foi a montagem dos PQC. Inicialmente eles foram revestidos com polietilenoglicol (PEG) para aumentar sua biocompatibilidade. Em seguida, foi adicionado ácido fólico para melhorar a seleção de células cancerosas, as quais possuem um receptor de folato em sua superfície. O DOX foi a última camada a ser depositada nas NPs de carbono. O ácido fólico e o

PEG também são utilizados com o intuito de distanciar o DOX da superfície dos PQC's, de modo que a transferência de energia entre eles torne mais fácil.

A Figura 19.b apresenta os fenômenos de luminescência do sistema, antes da liberação do DOX, ocorre a TERF entre as NPs de carbono e as moléculas de DOX ligadas a elas, fazendo com que esse composto emita luz com comprimento de onda de 595 nm. Quando a carga DOX é liberada, os PQC's apresentam luminescência e emitem luz com comprimento de onda igual de 498 nm. A Figura 19.c expõe imagens de microscopia de fluorescência confocal de células HeLa tratadas com PQC's-DOX. Após a progressão do tempo, conforme o fármaco é liberado nas células, ocorre uma diminuição na fluorescência DOX e um aumento simultâneo na fluorescência das NPs de carbono.

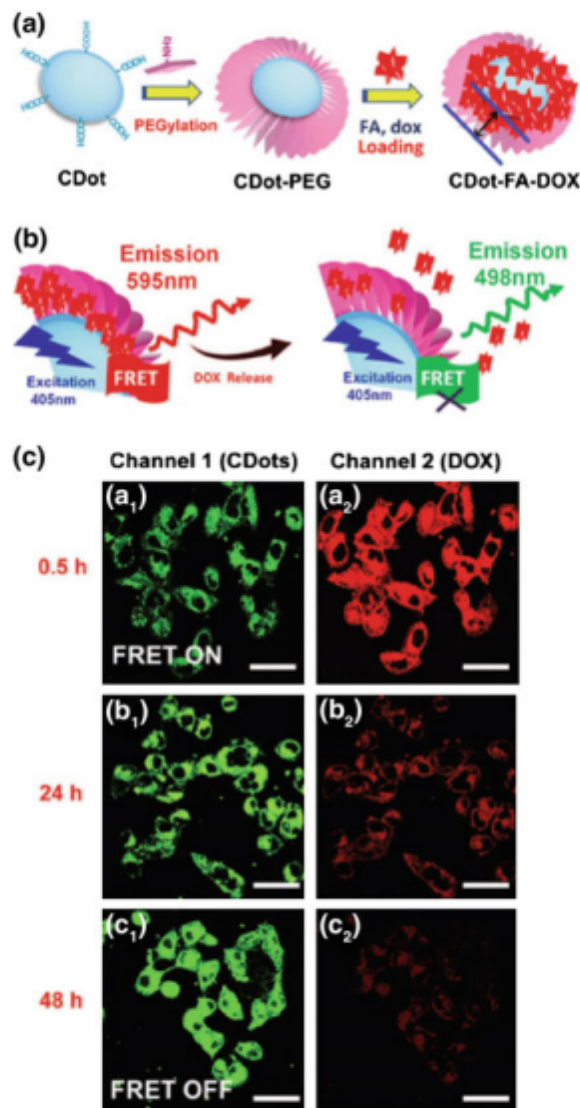
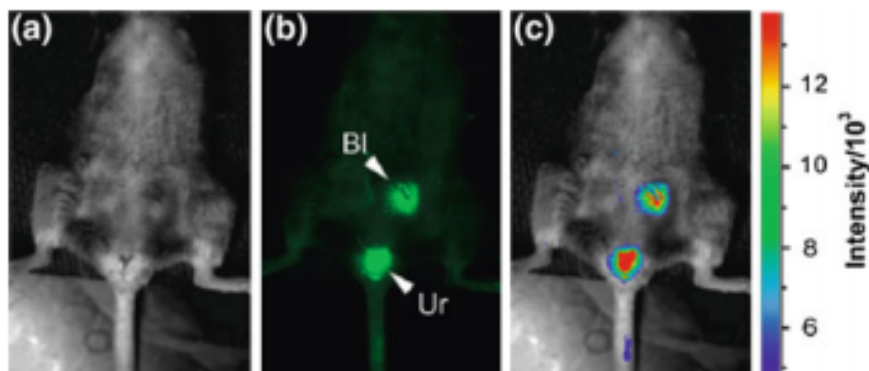


Figura 19: (a) Esquema de montagem dos PQC's com DOX. (b) Fenômenos de luminescência do sistema PQC's-DOX. (c) Imagens de microscopia de fluorescência confocal de células HeLa tratadas com NPs de carbono-DOX em diferentes tempos [83].

Uma propriedade dos PQCs que é pertinente para o seu uso como agentes de bioimagem tem sido a sua aplicabilidade também *in vivo* atrelada a seu elevado brilho de fluorescência, que pode ser retido por períodos de tempo relativamente longos em ambientes fisiológicos, como tecidos e órgãos. Além disso, em alguns exemplos, as NPs de carbono emitem fluorescência de comprimento de onda mais longo (vermelho) suficientemente intensa, porém que é menos absorvido pelos tecidos humanos, permitindo assim imagens mais eficazes. A Figura 20 apresenta um estudo que utilizou PQCs para imagens *in vivo*. Nesse trabalho, Yang e colaboradores [84] preparam NPs de carbono solúveis em água que permitiram imagem *in vivo* em camundongos após injeção subcutânea. A luminescência tornou possível a imagem de órgãos usando diferentes excitações / emissões. A fluorescência dos PQCs não decaiu nem mesmo algumas horas após a injeção, ressaltando o potencial diagnóstico dessas NPs.



**Figura 20: Imagem de fluorescência *in vivo* com PQC. As NPs foram injetadas por via intravenosa em ratos e imagens foram feitas após 3 h. (a) Imagem de campo claro, (b) imagem de fluorescência mostrando acúmulo de PQC no trato da bexiga (Bl) e da urina (Ur), (c) mapa de fluorescência codificado por cores mostrando a distribuição dos pontos de carbono [84].**



### 3 METODOLOGIA

Esta seção abordará as técnicas utilizadas para a síntese das NPs de carbono, as quais se baseiam na revisão literária feita por Yan e colaboradores [31] e no trabalho desenvolvido por Bhunia et al. [64]. Também serão descritas as técnicas de caracterização que foram utilizadas para a avaliação dos PQC's obtidos.

#### 3.1 Obtenção de PQC's

Neste trabalho foram adotadas duas estratégias distintas para a obtenção de NPs de carbono a partir da sacarose. O fluxograma mostrado na Figura 21 mostra as principais etapas utilizadas em cada uma das abordagens realizadas. As referidas metodologias serão detalhadas nas seções seguintes.

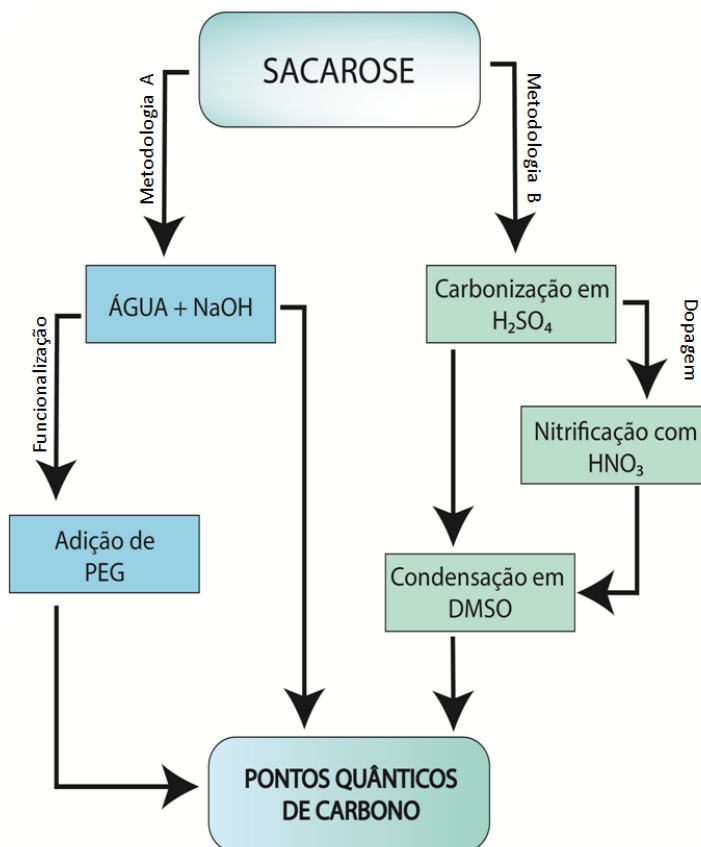


Figura 21: Representação esquemática das principais etapas de síntese da metodologia A e B. Fonte: Acervo Pessoal.

### **3.1.1 Metodologia A**

A principal característica da metodologia A, foi a utilização da água foi como solvente. Esta abordagem foi realizada com o intuito de verificar a influência de um solvente prótico sob as características luminescentes dos PQCs.

De forma geral, na Metodologia A, foram preparadas duas soluções: a primeira consistiu em uma solução aquosa sacarose. Nesta primeira solução, como será mostrado adiante no texto, foram testadas diferentes concentrações desse carboidrato. A segunda solução foi preparada a partir da dissolução de NaOH (1M) em água. Nesta síntese, o NaOH desempenha o papel de catalisador para as reações de adição aldólica (ver Seção 2.4.1.1) que podem ocorrer durante a formação das NPs de carbono [26].

Para a realização do processo de síntese, as soluções de sacarose e de NaOH foram misturadas e submetidas a aquecimento até 90 °C, sob agitação magnética em banho-maria de glicerina. Ao atingir 90 °C, o sistema foi mantido em temperatura constante. Após alguns minutos, é possível obter uma solução contendo as NPs de carbono. Diferentes tempos de síntese foram avaliados, como será visto adiante.

Em alguns dos processos de síntese, foi realizada, ainda, a adição de uma solução aquosa de PEG. Espera-se que este aditivo funcione como um modificador de superfície dos PQCs [8].

Inicialmente, os processos de síntese foram realizados em recipientes abertos, como mostra a Figura 22.a. Embora tenha sido possível obter suspensões coloidais luminescentes, os processos não se mostraram reproduzíveis. Atribuímos a falta de reprodutibilidade à evaporação do solvente durante a síntese, que não foi controlada de maneira adequada. Portanto, a fim de evitar a evaporação do solvente durante a síntese foi utilizado um sistema de refluxo, como mostra a Figura 22.b. Após o emprego do sistema de refluxo, a concentração dos reagentes se manteve praticamente constante ao longo de todos os procedimentos, melhorando muito a reprodutibilidade dos processos de síntese. Para a utilização do sistema de refluxo, as soluções precursoras foram misturadas e colocadas em um balão de fundo redondo de três entradas, ao qual foi acoplado um condensador de bolas e um termômetro, a entrada restante foi utilizada para retirar alíquotas quando necessário.



(a)



(b)

**Figura 22: Aparato experimental da metodologia A (a) sem o uso da técnica de refluxo e (b) com o uso da técnica de refluxo. Fonte: Acervo pessoal.**

A Tabela 1 apresenta as condições utilizadas nos processos de síntese utilizando a Metodologia A. Os trabalhos realizados inicialmente tinham como proposta avaliar a influência da adição de PEG (grupo I), do volume de solvente (grupo II) e do volume de solução de NaOH (grupo III). Os resultados obtidos nestes primeiros grupos foram muito semelhantes. Entretanto, a excessiva evaporação do solvente durante a síntese mostrou ter influência em muitos dos resultados preliminares, que ficaram inconsistentes. De qualquer forma, os resultados obtidos nos grupos I a III serviram para nortear os processos de síntese subsequentes.

As amostras IV e V já foram realizadas sob refluxo. No caso das amostras do grupo IV, foi avaliada a influência da concentração de sacarose durante a síntese. Já nas amostras do grupo V, o tempo de síntese é que foi avaliado.

Inicialmente, foi planejado realizar a repetição dos processos referentes aos grupos I a III, sob refluxo. Mas, devido à pandemia causada pelo Corona vírus, os referidos processos não puderam ser realizados.

Tabela 1 - Dados do preparo de todas as amostras sintetizadas pela metodologia A.

Grupo	Massa de Sacarose (g)	Volume de H <sub>2</sub> O D.I (mL)	Volume de solução de NaOH (mL)	Volume / Concentração PEG (mL / % peso)	Tempo de síntese (min)	Refluxo
I	3,5	25	25	0	20	Não
				7,5 / 1		
				7,5 / 3		
				7,5 / 5		
II	3,5	12,5	25	7,5 / 5	20	Não
		25				
III	3,5	12,5	15	7,5 / 3	20	Não
			20			
			25			
IV	2,0	12,5	25	0	20	Sim
	3,5					
	5,0					
	6,5					
V	3,5	12,5	25	0	10 – 2640	Sim

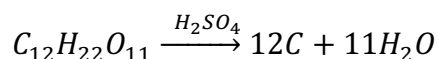
Fonte: Acervo pessoal.

### 3.1.2 Metodologia B

Na Metodologia B, os PQC's foram obtidos sem a utilização da água como solvente. Nesta síntese, o objetivo foi verificar a influência do emprego de um solvente aprótico dipolar, aliada a possibilidade de dopagem das NPs com nitrogênio.

Nesta parte do trabalho, utilizamos a sacarose previamente carbonizada com ácido sulfúrico nas sínteses. Infelizmente, não foi possível realizar muitas variações da Metodologia B em virtude da pandemia causada pelo Corona vírus.

Em linhas gerais, 10 g de sacarose foram previamente carbonizados com 5 ml de ácido sulfúrico concentrado, de acordo com a reação química mostrada a seguir:



O material carbonoso obtido foi seco com auxílio de uma placa aquecedora para remoção de água e demais produtos gerados. Em seguida, aproximadamente 3,4 g de açúcar carbonizado foram misturadas com ~ 24 mL de dimetilsulfóxido

(DMSO), um solvente aprótico e dipolar. Com auxílio de um agitador magnético, foi realizada a homogeneização desses reagentes por 10 minutos. Posteriormente, ainda mantendo a agitação magnética, a mistura foi submetida a aquecimento em banho-maria de glicerina. Após 1 hora o aquecimento foi cessado e uma suspensão coloidal de PQC's foi obtida.

A dopagem das NPs de carbono com nitrogênio foi estudada através de uma variação da metodologia B. Para tanto, 49 mL de ácido nítrico foram adicionadas a aproximadamente 6,8 g de sacarose carbonizada. A mistura foi mantida banho-maria em glicerina aquecido a 90°C por 24 horas. Durante todo o processo foi utilizado um agitador magnético e um sistema de refluxo, conforme pode ser visualizado na Figura 23.



**Figura 23:** Aparato experimental utilizado na etapa de nitrificação da metodologia B. Fonte: Acervo Pessoal.

Após o processo de nitrificação, foi obtida uma suspensão, composta de partículas de carbono misturadas com ácido nítrico. O ácido restante foi separado por evaporação. O material sólido, resultante do processo de nitrificação, foi então misturado com 25 ml de DMSO e novamente aquecido sob refluxo, duas alíquotas foram retiradas, a primeira depois de 1 hora de tratamento térmico e a segunda após 2 horas

### **3.2 Caracterização dos PQC's**

As amostras de PQC's que foram obtidas permaneceram em suspensão coloidal para que fossem submetidas à análise de espectroscopia absorção e emissão óptica. Em seguida, as NPs foram depositadas em um substrato de vidro

esecas com auxílio de uma chapa aquecedora. Após, foram obtidos seus espectros Raman e o padrão de difração de raios x.

### **3.2.1 Espectroscopia de absorção óptica**

A luz, em seu aspecto ondulatório, é uma onda eletromagnética, que consiste de campo elétrico e magnético mutuamente perpendiculares que oscilam senoidalmente [11]. Quando uma onda deste tipo encontra um material, ela pode ser espalhada (sua direção de propagação muda) ou absorvida (sua energia é transferida ao corpo).

O fenômeno de absorção ocorre quando a energia fornecida pela luz é igual ou superior a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução do material.

Para a realização da análise a suspensão coloidal dos PQC's foi colocada em uma cubeta de quartzo e posicionada sobre o porta amostra. Luz proveniente de duas lâmpadas (uma de deutério, emitindo luz na região do UV e outra halógena emitindo radiação na região do VIS) incidiu sobre a cubeta contendo a suspensão coloidal.

A intensidade  $I$  da luz transmitida pela amostra obedece à lei de Beer-Lambert:

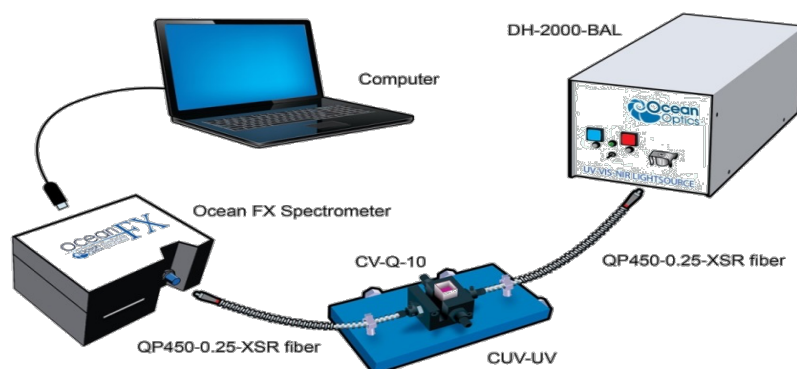
$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon bc} \text{ ou } \log(I/I_0) = \epsilon bc$$

Onde:

- $I_0$  é a intensidade de luz incidente sobre a amostra
- $\epsilon$  é o coeficiente de absorção molar, que é específico para cada substância;
- $B$  é a espessura da amostra em centímetros;
- $C$  é a concentração molar do analito em mol por litro.

Os dados de absorção são reportados como transmitância,  $T = (I / I_0) \cdot 100$  ou, mais usualmente, como a absorbância,  $A = \log (I/I_0)$ .

A luz transmitida pela amostra foi coletada por uma fibra óptica acoplada a um espectrômetro (*OceanOptics*) ligado ao computador, conforme mostra a Figura 24.



**Figura 24: Espectrofotômetro OceanOptics.**

Tendo em vista que a cubeta e o meio de dispersão (água DI) em que as NPs estão podem ter influência sobre os resultados gerados, uma cubeta contendo só água DI é utilizada como referência, e os valores de absorvância obtidos da referência são subtraídos dos dados gerados na análise de absorção óptica de cada suspensão coloidal. Como as suspensões coloidais analisadas nesse trabalho não tinham uma concentração conhecida, os gráficos obtidos tiveram suas curvas normalizadas.

### **3.2.2 Espectroscopia de emissão óptica**

Alguns materiais, como os PQCs, apresentam fluorescência, que é a capacidade de uma substância emitir luz visível quando exposta a radiações do na região do UV ultravioleta ou raios X.

Os espectros de emissão fluorescente dos PQCs foram obtidos por meio de um espectrofluorímetro Cary Eclipse da marca Varian.

O equipamento é composto por uma lâmpada de xenônio, a qual oferece um amplo espectro, com comprimento de onda ( $\lambda$ ) para possíveis excitações da amostra indo desde 250 nm até 800 nm. O equipamento também possui dois monocromadores. O comprimento de onda para a excitação da amostra é selecionado pelo monocromador de excitação, e a radiação emitida é analisada pelo monocromador de emissão, sendo a intensidade da radiação emitida determinada pelo tubo fotomultiplicador.

Na Figura 25 há a representação esquemática de um sistema óptico de um espectrofluorímetro.

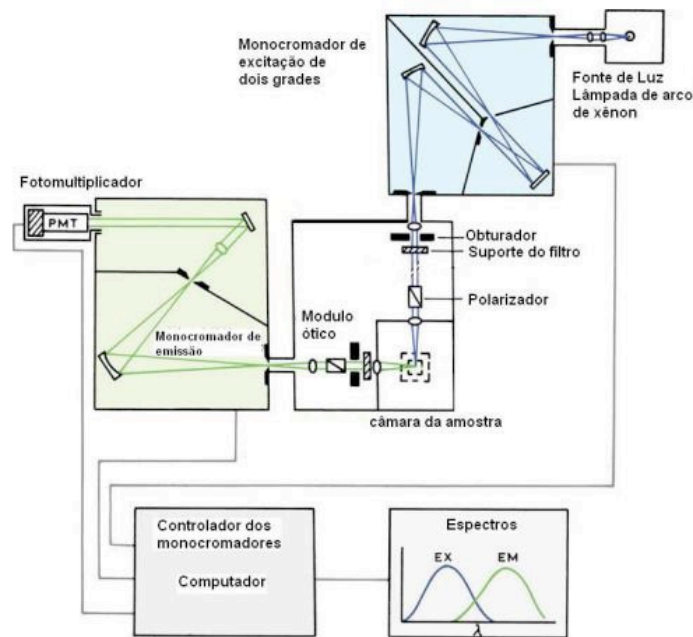


Figura 25: a representação esquemática de um sistema óptico de um espectrofluorímetro [85].

Um detalhe importante no espectrofluorímetro é que a radiação emitida pela amostra é focalizada na entrada do monocromador de emissão em um ângulo de  $90^\circ$  em relação à radiação incidente. Esta geometria é utilizada para minimizar a coleta de luz proveniente do monocromador de excitação, considerando o fato de que a intensidade de emissão é muito menor do que a intensidade da radiação de excitação [86].

Ressalta-se novamente que devido o desconhecimento da concentração das suspensões coloidais, todos os espectros de emissão fluorescente tiveram suas curvas normalizadas, o pico de intensidade não passem de 1.

A escolha do comprimento de onda de excitação dos PQC's se deu através do teste da incidência de 3 comprimentos de onda do UV sob uma única amostra, sendo eles 340, 360 e 380 nm. O comprimento de onda de excitação que promoveu a maior intensidade de emissão foi o utilizado para excitar as demais amostras.

### 3.2.3 Espectroscopia Raman

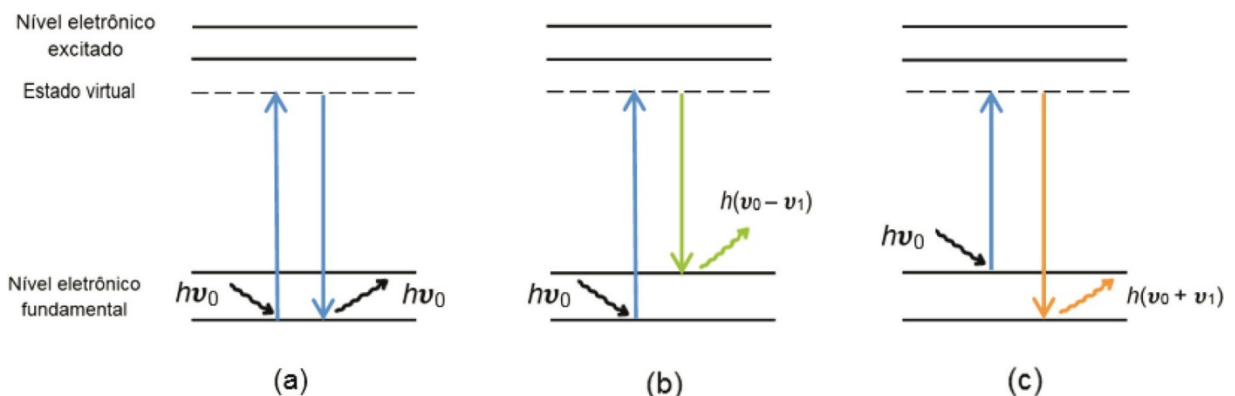
A espectroscopia Raman é uma técnica que fornece informações sobre a composição molecular, a estrutura e as interações intermoleculares de uma amostra. Esta análise se baseia no Efeito Raman, descoberto e publicado em 1928 pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman. O efeito caracteriza-se por uma alteração



na frequência de uma pequena fração da radiação eletromagnética incidente, quando esta é espalhada por moléculas ou estruturas cristalinas [87].

Em uma descrição abreviada, o espalhamento ocorre através da interação das moléculas de uma amostra com uma luz monocromática. Nessa interação, os fótons incidentes excitam a molécula que está inicialmente em um nível vibracional do estado eletrônico fundamental para um estado virtual (intermediário), do qual ela se recupera quase que imediatamente de três formas distintas.

Na primeira forma (Figura 26.a), o espalhamento ocorre elasticamente (dispersão Rayleigh) e, desse modo, há a conservação da energia do fóton incidente. Nas outras duas, ocorre de espalhamento inelástico da luz (efeito Raman), que acontece quando a molécula, ao retornar do estado virtual ao estado fundamental, adquire um nível energético mais alto ou mais baixo quando comparado com seu nível inicial. Se a molécula receber energia através da sua interação com o fóton incidente,  $E = h\nu_0$ , o fóton espalhado,  $E = h(\nu_0 - \nu_1)$ , perderá a mesma porção de energia que a molécula adquiriu. Nesse processo, o fóton espalhado possui energia menor que a do incidente. Esse espalhamento é do tipo Raman Stokes (Figura 26.b).



**Figura 26:** Espalhamento da radiação eletromagnética: (a) espalhamento elástico (Rayleigh), (b) espalhamento inelástico (região Stokes) e (c) espalhamento inelástico (região anti Stokes) [87].

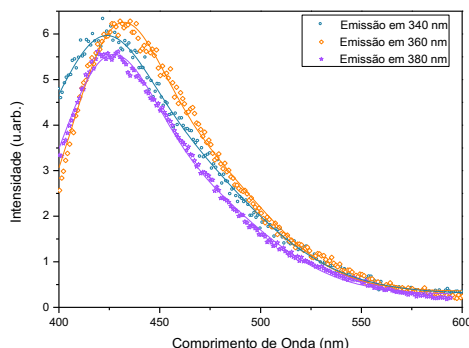
Entretanto, devido à distribuição de Boltzmann, é possível que, em condições ambientes, um número finito de moléculas já estejam vibracionalmente excitadas e, ao interagir com a radiação eletromagnética, elas acabem perdendo energia. Neste caso, o fóton espalhado adquire a energia dissipada pelas moléculas,  $E = h(\nu_0 + \nu_1)$ , o que é caracterizado como espalhamento do tipo Raman anti-Stokes (Figura 26.c)

## 4 RESULTADOS

Esta seção apresenta os resultados de caracterização dos PQC's obtidos após as diferentes rotas de sínteses realizadas nesta monografia. Espectros de absorção, emissão e Raman serão expostos e discutidos com o objetivo de relacionar as propriedades estruturais e fotoluminescentes das NPs de carbono com as diferentes condições de síntese.

### 4.1 Espectroscopias de absorção e emissão

Na Figura 27 é possível visualizar o espectro de emissão fluorescente de uma amostra de PQC's que Foi excitada por três diferentes comprimentos de onda (340, 360 e 380 nm). A amostra apresentou emissão dependente de excitação, sendo observada uma maior intensidade em seu pico de emissão sob uma fonte de bombeamento de 360 nm. Desta forma, este comprimento de onda foi utilizado para analisar as demais amostras.



**Figura 27: Espectro de emissão de uma amostra de PQC's sob excitação de 3 diferentes comprimentos de onda. Fonte: Acervo pessoal.**

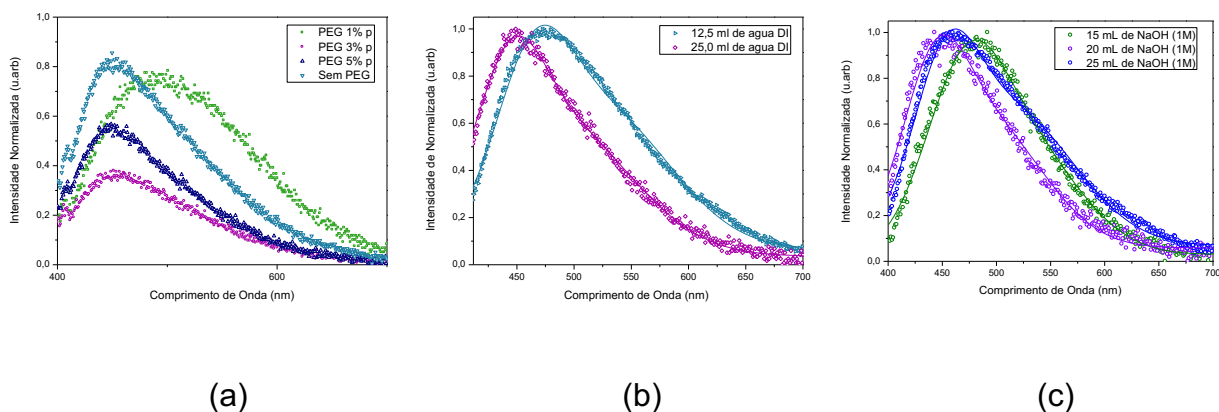
#### 1.1.1. Metodologia A

A Figura 27 apresenta os espectros de emissão das amostras do grupo I, II e III. Todas as suspensões coloidais de PQC's desses conjuntos exibiram bandas de emissões largas com picos centralizados na faixa azul do espectro visível.

É possível notar que a adição de PEG não teve influência significativa sobre a luminescência das amostras. Verificou-se na Figura 28.a que as NPs feitas com PEG 1% possuem uma emissão fluorescente com pico deslocado para um maior comprimento de onda (460 nm). Entretanto, ao elevar ainda mais a concentração da

solução de PEG durante a síntese, a fotoluminescência das amostras passou a ser semelhante aos PQC's obtidos sem PEG. Esta irregularidade pode ser atribuída à evaporação excessiva do solvente durante a síntese, visto que nas NPs sintetizadas com menor quantidade de água D.I. (Figura 28.b) também houve um deslocamento no pico de emissão para a região vermelha do espectro visível.

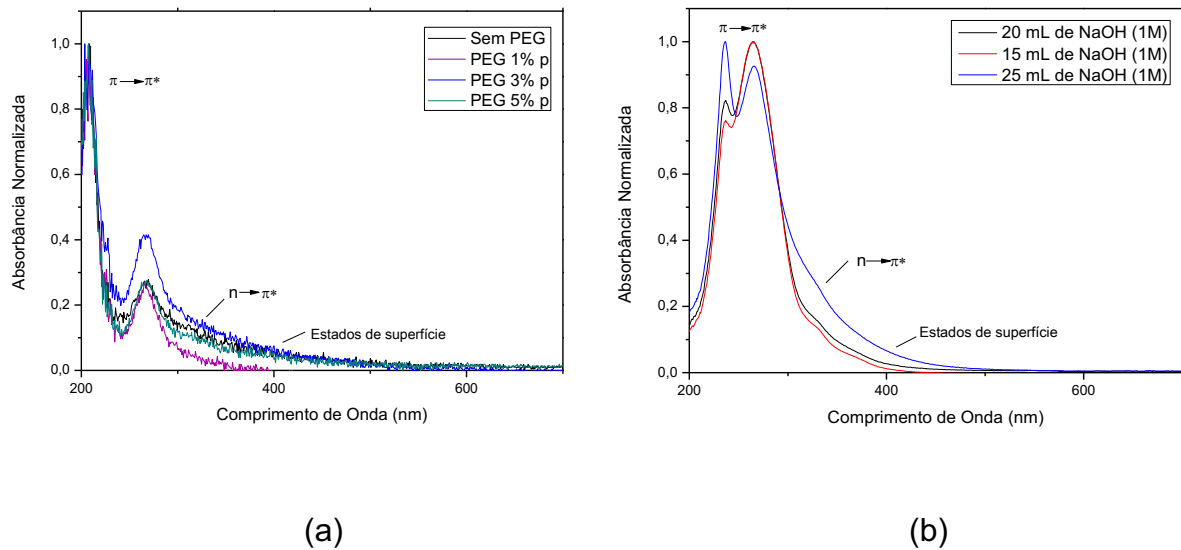
A variação do volume de solução de NaOH utilizado na obtenção dos PQC's também demonstrou ter pouca influência sobre as características do material (Figura 28.c). Na amostra feita com 15 mL de NaOH (1M) ocorreu um aumento significativo no comprimento de onda do pico de emissão. Contudo, este resultado também pode ser atrelado a uma menor quantidade de solvente na mistura resultante da evaporação de água durante a síntese.



**Figura 28: espectros de emissão de amostras de PQC's sintetizadas com (a) diferentes concentrações de PEG, (b) com variação no volume de solvente e (c) com variação no volume de NaOH (1M). Fonte: Acervo Pessoal.**

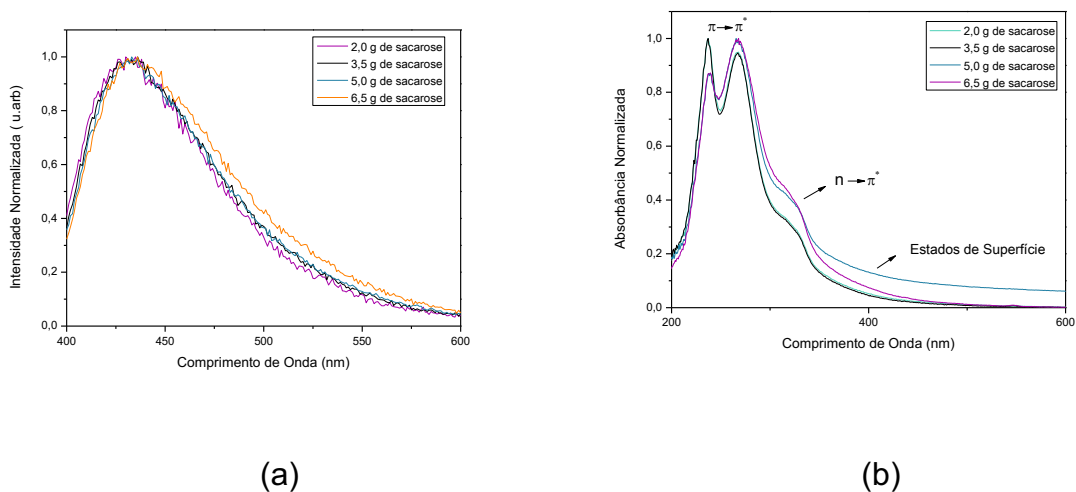
Os espectros de absorção das amostras dos grupos I, II e III podem ser visualizados na Figura 29. Conforme esperado, os PQC's desses grupos apresentaram dados muito semelhantes. De maneira geral, é possível notar que todas as amostras possuem uma banda de absorção na faixa do ultravioleta (UV), variando entre 200 e 270 nm. Os picos centralizados nesta região do UV correspondem à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ , indicando a presença de carbonos  $sp^2$  neste material [8].

Os espectros de absorção também apresentam um pico em 320 nm, correspondentes a transições  $n \rightarrow \pi^*$  das ligações C=O. Por fim, observa-se também a ocorrência de estados de superfície nas amostras, o que faz o espectro de absorção se estender a até a faixa do visível.



**Figura 29: Espectro de absorção de PQC's elaborados com (a) diferentes concentrações de PEG e (b) com diferentes volumes de NaOH (1M). Fonte: Acervo Pessoal.**

Na Figura 30 são apresentados os dados das análises de espectroscopia de emissão e absorção óptica do conjunto de amostras do grupo IV, sintetizadas sob refluxo, nas quais houve variação da massa de sacarose utilizada durante a síntese.

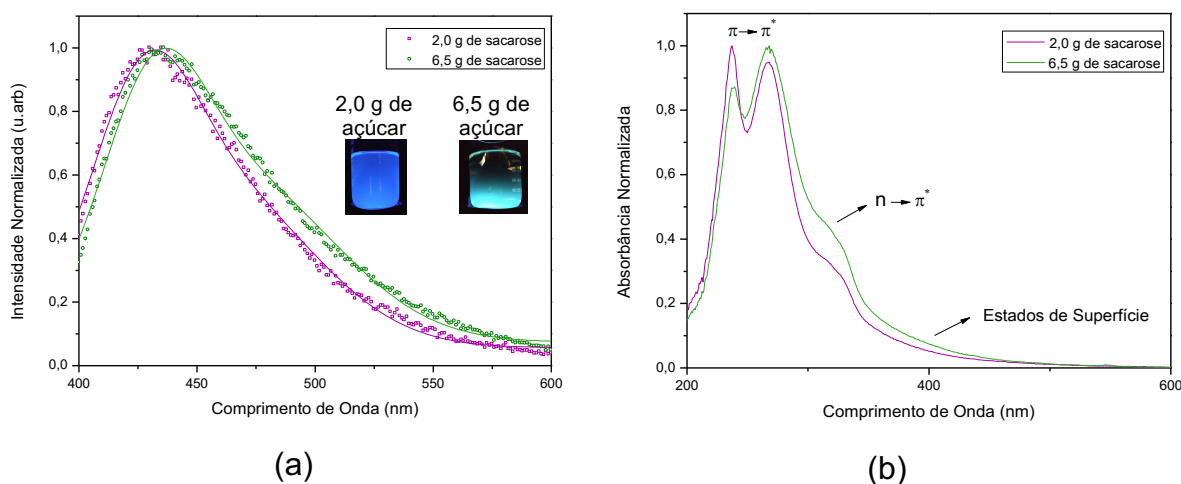


**Figura 30: (a) Espectro de emissão das amostras com variação da massa de sacarose ao serem excitadas com 360 nm. (b) Espectros de absorção. Fonte: Acervo pessoal.**

As suspensões coloidais de PQC's apresentaram bandas de emissão muito semelhantes. A amostra que mais teve o seu pico deslocado para o sentido da faixa vermelha do espectro visível foi a amostra sintetizada com 6,5 g de sacarose. Na amostra sintetizada com 6,5g de sacarose, a banda de emissão é mais larga e centralizada em 436nm. Já a amostra com 2,0 g de sacarose apresentou um pico de

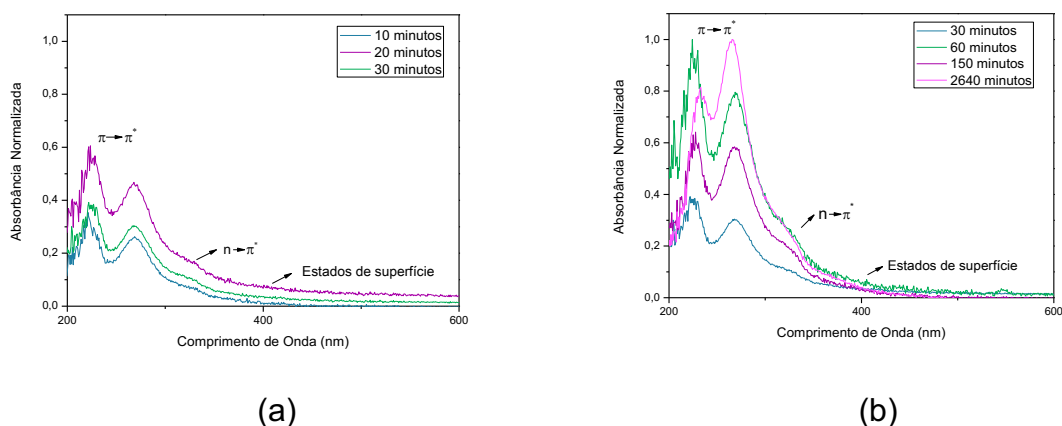
emissão em 427nm. Esses resultados reforçam a idéia de que uma razão maior na relação sacarose/água D.I tende a elevar o comprimento de onda de emissão fluorescentes dos PQC's.

Em relação ao espectro de absorção óptica, é possível identificar nos gráficos os picos de absorção característicos das NPs de carbono; os contidos entre 200 e 270 nm correspondem as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ , que são atribuídas as ligações C=C; já o pico centralizado em 320 nm corresponde a transição  $n \rightarrow \pi^*$ , ou seja, a absorção feita pelas ligações entre carbono e heteroátomos, nesse caso provavelmente correspondentes às ligações C=O [8]. A Figura 31 destaca a variação dos espectros de emissão e absorção das amostras feitas com 2,0 e 6,5 g de açúcar, as quais mais se distinguem. A referida figura também mostra o aspecto dessas suspensões sob iluminação com fonte de luz UV de 360 nm.



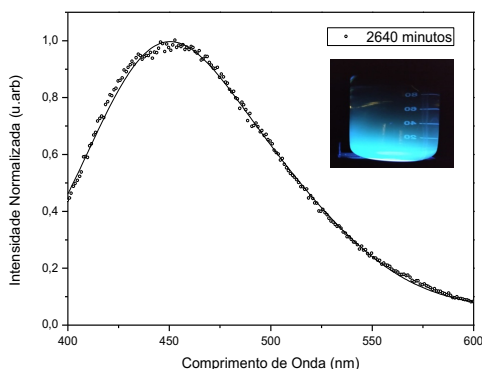
**Figura 31: (A) Espectro de emissão das amostras com variação da massa de sacarose ao serem excitadas com 360 nm e aspecto dessa suspensão sob a mesma fonte de radiação. (B) Espectros de absorção. Fonte: Acervo pessoal**

Os espectros de absorção das amostras do grupo V em que houve variação no tempo de aquecimento a 90°C podem ser visualizados na Figura 32. Os resultados mostram que a variação desse parâmetro possui pouca influência sobre a emissão fluorescente dos PQC's. Todas as alíquotas apresentaram quantidades semelhantes de carbonos  $sp^2$  e heteroátomos.



**Figura 32: Espectros de absorção de amostras que variaram o tempo de aquecimento a 90°C. Fonte: Acervo pessoal.**

Em virtude da pandemia causada pelo Corona vírus não foi possível realizar a medição dos espectros de emissão de todas as suspensões coloidais de PQC's do grupo V quando houve a retomada parcial das práticas laboratoriais, supõe-se que nesse período ocorreu a coalescência das NPs, o que ocasionou a perda de fluorescência. A única amostra em que luminescência foi observada foi a alíquota com maior tempo de reação, seu espectro de emissão tem um pico em 450 nm e pode ser visualizado na Figura 33



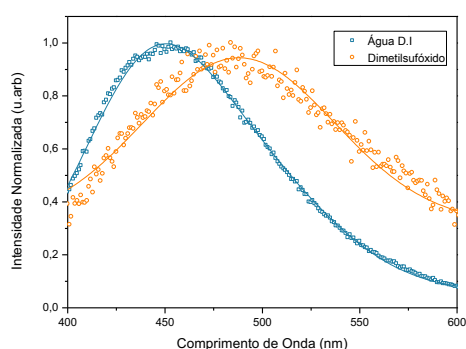
**Figura 33: Espectro de emissão de PQC's submetidos a 2640 minutos de aquecimento a 90°C e seu aspecto fluorescente ao ser excitado com uma lâmpada UV de comprimento de onda igual a 360 nm. Fonte: Acervo Pessoal.**

#### **4.1.1 Metodologia B**

Com o intuito de verificar a influência do solvente utilizado no processo de síntese, sobre as características das NPs de carbono, os espectros de emissão e absorção da amostra obtida pela metodologia B (sem a etapa de nitrificação) foram

comparados com os resultados da alíquota de maior tempo de aquecimento a 90 °C, a qual pertence ao grupo V da metodologia A (Figura 34.a).

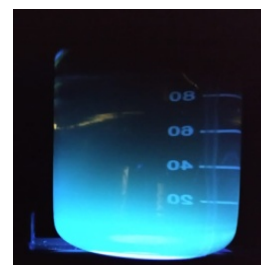
Os PQCs que utilizaram o DMSO como meio reacional durante a síntese apresentaram uma banda de emissão larga, com pico centrado em aproximadamente 485 nm, o que conferiu a amostra um aspecto amarelado sob excitação de uma luz UV de 360 nm (Figura 34.b). Já amostra sintetizada com água deionizada apresentou uma banda de emissão mais estreita, com pico centralizado em 450 nm, o que conferiu uma fluorescência azul às NPs (Figura 34.c).



(a)



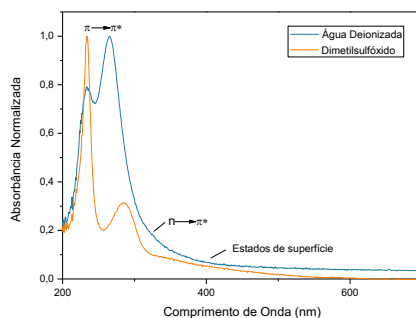
(b)



(c)

**Figura 34: (a) Espectro de emissão de PQC's sintetizados com diferentes solventes. Aspecto luminescente de NPs de carbono obtidas com (b) DMSO e (c) água D.I. Fonte: Acervo Pessoal.**

O espectro de absorção das amostras feitas com DMSO e com água D.I. estão mostrados na Figura 35. Nota-se uma variação nos ombros de absorção correspondentes as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ , indicando uma provável alteração nos tamanhos dos domínios  $\pi$  conjugados, sendo este mais extenso nas NPs feitas com DMSO, o que explica o deslocamento do espectro de emissão para maiores comprimentos de onda.

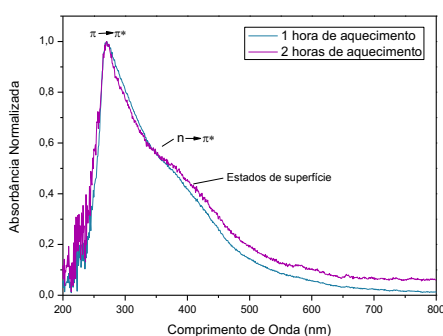


**Figura 35: Espectro de absorção de PQC's sintetizados com DMSO e com água D.I. Fonte: Acervo Pessoal.**

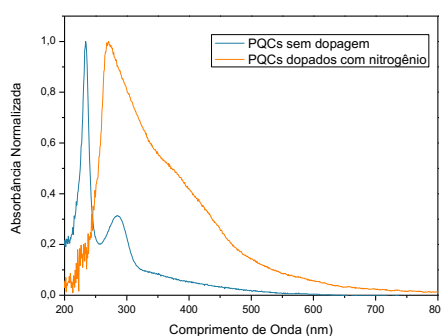
A Figura 36.a apresenta os gráficos de absorção das amostras de PQC's dopados com nitrogênio, estas NPs se diferem pelo tempo que foram submetidas ao tratamento térmico em DMSO. A variação desse parâmetro de síntese demonstrou ter pouca influência sobre as características estruturais do material, pois os espectros de absorção se assemelham bem como os seus aspectos luminescentes sobre uma fonte de luz UV de 360 nm (Figura 36.c).

A Figura 36.b compara os espectros de absorção das amostras obtidas pela metodologia B e que não foram dopadas com os resultados apresentados pelos PQC's que possuem nitrogênio na estrutura. Aparentemente, a dopagem promoveu uma supressão no pico de absorção centrado em 230 nm, por outro lado a banda de absorção centralizada em 270 nm se tornou mais evidente e larga, sugerindo que a quantidade de carbonos  $sp^2$  é semelhante entre as amostras. Houve também um aumento significativo na quantidade de heteroátomos ligados ao carbono, conforme mostra o ombro de absorção em 320 nm, além de uma elevação na densidade de estados de superfície.

Contudo, tendo em vista que não houve uma etapa de purificação após o processo de nitrificação, os dados de absorção óptica entre 300 e 500 nm podem estar relacionados à presença de  $NO_2$  dissolvido na suspensão coloidal de PQC's [88].



(a)



(b)



(c)

**Figura 36:(a)Espectros de absorção de PQC's dopados com nitrogênio e submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico em DMSO. (b) Influência da dopagem com nitrogênio sob a absorção óptica de NPs de carbono. (c) Fluorescência de PQC's dopados com nitrogênio e submetidos a 1 hora (esquerda) e 2 horas (direita) de aquecimento. Fonte: Acervo Pessoal.**



## 4.2 Espectroscopia Raman

Quando átomos se unem através de ligações químicas formando moléculas ou rede cristalinas, esses átomos estão expostos a constantes vibrações internas na rede. Essas oscilações ocorrem em frequências bem determinadas, já que estão diretamente ligadas com a natureza das partículas envolvidas na rede cristalina. Para cada vibração na rede cristalina de um material há um nível de energia correspondente [89].

A Figura 37 mostra o espectro Raman de uma amostra sintetizada pela metodologia A. O espectro Raman se assemelha a espectros obtidos pela mistura de sacarídeos. Uma banda de espalhamento é identificada na vizinhança entre 3200 a 3400  $\text{cm}^{-1}$ , a qual é característica do estiramento de grupos O-H. O pico intenso centralizado em 2912  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao alongamento das ligações C-H. Vários picos agudos são observados entre 190 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ , esta região é chamada de *fingerprinting*. Os picos nas proximidades de 1500 e 1300  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos a deformação do grupo  $\text{CH}_2$ , já os picos entre 1280 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  representam os modos vibracionais de C-C-H, O-C-H e C-O-H. Entre 1100 e 1064  $\text{cm}^{-1}$  temos os picos de estiramento de C-O. Os picos nas proximidades de 630  $\text{cm}^{-1}$  são característicos da vibração de deformações de anéis. As bandas de espalhamento observadas na região entre 200 e 600  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas principalmente a movimentos vibracionais de estruturas cristalinas, com grandes contribuições dos modos de deformação de C-C-C, C-C-O, C-C, e grupos C-O [90-92].

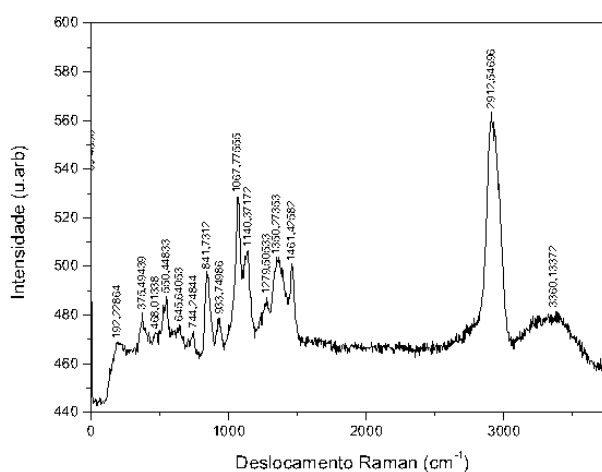
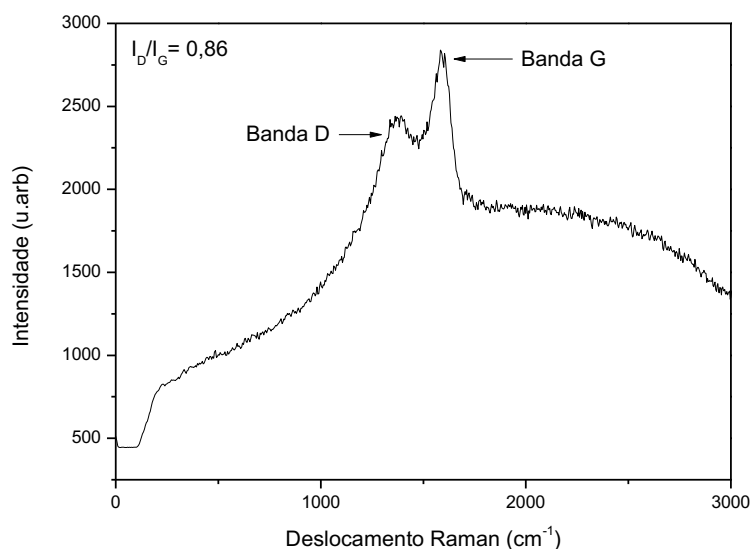


Figura 37: Espectro Raman de PQC obtidos pela metodologia A. Fonte: Acervo Pessoal.

Devido à semelhança com os espectros Raman da frutose, glicose e da sacarose, supõe-se que esta rota de síntese não promove uma conversão elevada de sacarose em PQC's, desta forma, haveria resíduos de sacarídeos na amostra.

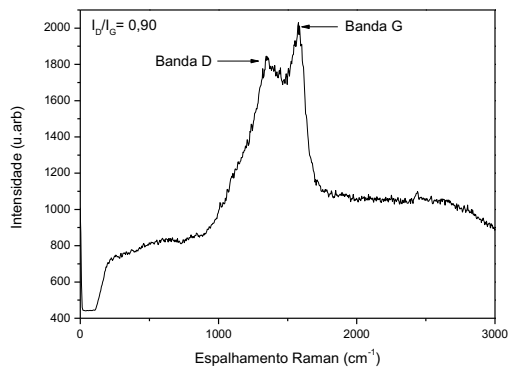
Figura 38 mostra o espectro Raman da amostra sintetizada pela metodologia B que não foi dopada com nitrogênio. Segundo a literatura [93], a banda de espalhamento centrada em aproximadamente  $1550\text{ cm}^{-1}$  é denominada banda G e está presente em todos os materiais compostos por carbonos de hibridização  $sp^2$ . Defeitos presentes nesses materiais dão origem a banda D com pico em torno de  $1350\text{ cm}^{-1}$ . Com base na proporção de bandas D e G, é possível estimar a densidades de defeitos presente no material. Quanto maior a razão entre as intensidades, maior o grau de desordem da estrutura, indicando uma maior quantidade de defeitos. Em geral, razões  $I_D/I_G$  menores que 1,0 indicam que o material apresenta baixo grau de desordem. Os valores da razão  $I_D/I_G$  obtidos para a amostra sintetizada com sacarose carbonizada e DMSO foi de 0,86.



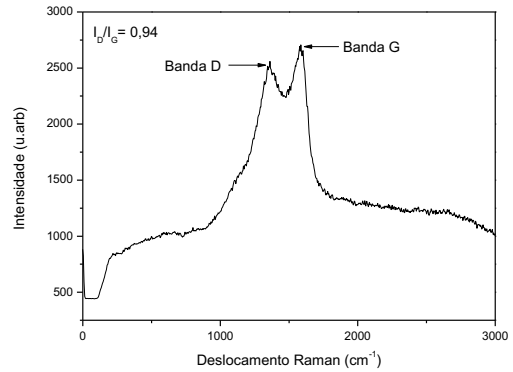
**Figura 38: Espectro Raman de PQC's sintetizados a partir de sacarose carbonizada e DMSO. Fonte Acervo Pessoal.**

Os espectros Raman de PQC's dopados com nitrogênio e submetidos a diferentes tempos de aquecimento em DMSO (Figura 39) apresentaram as bandas de espalhamento características dos materiais compostos por carbonos  $sp^2$ . As razões  $I_D/I_G$  obtidas para a amostra aquecida por 1 hora para a amostra aquecida por 2 horas foram 0,90 e 0,94, respectivamente, indicando um maior grau de desordem quando comparadas com as NPs que não passaram pelo processo de nitrificação. O

resultado obtido faz sentido, pois a presença de um heteroátomo em uma estrutura cristalina pode provocar o surgimento de defeitos.



(a)



(b)

**Figura 39: Espectro Raman de PQC's dopados com nitrogênio e aquecidos por (a) 1 hora e (b) 2 horas em DMSO. Fonte: Acervo Pessoal.**

## 5 CONCLUSÕES

Constatou-se, através dos resultados obtidos nesse trabalho, que as metodologias propostas viabilizaram a obtenção de PQCs através da carbonização controlada da sacarose. A rota de síntese utilizada demonstrou ter uma influência significativa sobre as características luminescentes e estruturais das NPs obtidas.

A decomposição prévia da sacarose com ácido sulfúrico, atrelada ao uso de um solvente aprótico e dipolar durante a condensação de compostos carbonáceos, fez com que as bandas de emissão dos PQCs se tornassem mais largas e ocorressem em comprimentos de onda maiores quando comparadas com as bandas de emissão das amostras feitas através da dissolução de açúcar em água deionizada.

Os dados de absorção óptica evidenciaram que as NPs feitas com DMSO possuem domínios  $\pi$  conjugados maiores. Segundo a literatura, estas regiões contribuem para o *red-shifted* dos PQCs. Os espectros Raman desse conjunto de amostras apresentam bandas de dispersões características de materiais compostos por carbonos de hibridização  $sp^2$ . Além disso, as bandas G exibiram maior intensidade do que as bandas D, revelando baixo grau de desordem correspondente à densidade de defeitos nas NPs de carbono. Como esperado, a dopagem com nitrogênio aumentou a quantidade de defeitos no material, entretanto não houve nenhuma mudança considerável nas demais características dos PQCs. O mesmo comportamento foi observado para a influência da variação do tempo de aquecimento em DMSO.

Em relação às amostras que utilizaram água como solvente, os espectros Raman delas apresentam picos característicos de grupos funcionais oxigenados, os quais podem estar ligados a superfície das NPs de carbono e dessa forma promoverem a redução dos domínios  $sp^2$  levando a emissão em comprimentos de onda menores. De modo geral, todos os PQCs sintetizados em meio aquoso exibiram bandas de emissão centradas na região azul do espectro visível. A mudança nos parâmetros dessa rota de síntese não teve grande interferência nas propriedades do material obtido. Ainda, o emprego do refluxo se mostrou importante para a obtenção de resultados com melhor reprodutibilidade. Destaca-se também que uma fotoestabilidade de 9 meses foi observada nas amostras sintetizadas com maior tempo de reação a 90 °C

Por fim, cabe ressaltar a necessidade de continuar estudando os PQCs, este material pode apresentar características muito interessantes, tais como emissão dependente de excitação, baixa toxicidade, biocompatibilidade, elevada fotoestabilidade, entre outras. Estas características atreladas ao seu baixo custo o torna suscetível a diversas aplicações, desde a área biológica até a optoeletrônica.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PEI, S., CHENG, H. **The reduction of graphene oxide**. Carbon, v. 50, n. 9, p. 3210-3228, 2012.
- [2] BONACCORSO, F., SUN, Z., HASAN, T., FERRARI, A. **Graphene photonics and optoelectronics**. Nature photonics, v. 4, n. 9, p. 611, 2010.
- [3] LI, X., RUI, M., SONG, J., SHEN, Z., ZENG, H. **Carbon and graphene quantum dots for optoelectronic and energy devices: a review**. Advanced Functional Materials, v. 25, n. 31, p. 4929-4947, 2015.
- [4] HEYDARI, M., SAMIEI, M. **A Short Review on Graphene-Based Filters: Perspectives and Challenges**. arXiv preprint arXiv:2010.07176, 2020.
- [5] PEI, S., CHENG, H. **The reduction of graphene oxide**. Carbon, v. 50, n. 9, p. 3210-3228, 2012.
- [6] WANG, Y., HU, A. **Carbon Quantum Dots: synthesis, properties and applications**. Journal of Materials Chemistry C , v. 2, n. 34, p. 6921-6939, 2014.
- [7] MACHADO, C; VIEIRA, K; FERRARI, J; SCHIAVON, M. **Rev. Virtual Quim.**, 2015.
- [8] JELINEK, R. **Carbon Quantum Dots: Synthesis, Properties and Applications**. Springer International Publishing, Cham , 2017.
- [9] **Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties**. The Royal Society Academy of Engineering, 2004.
- [10] SMITH, W. e HASHEMI, J. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais**. 5. Ed. Porto Alegre:AMGH, 2012.
- [11] CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- [12] SILVA, A. **Propriedades Ópticas e Elétricas de Pontos Quânticos Semicondutores de InAs**. Universidade Federal De Minas Gerais, 2008.
- [13] ZARBIN, A. **Química de (nano)materiais**. Revista Química Nova, vol.30, nº6, São Paulo Dec. 2007.
- [14] SEGUNDO, J. e VILAR, E. **Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 2017.
- [15] XU, X., RAY, R., GU, Y., PLOEHN, H., GEARHEART, L., RAKER, K., SCRIVENS, W. **Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-**

**Walled Carbon Nanotube Fragments.**Journal of the American Chemical Society, v. 126, n. 40, 2004.

[16] BAKER, S. N.; BAKER, G. A. **Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights.**AngewandteChemie International Edition, v. 49, 2010.

[17] SHARON, M.; SHARON, M. **Nanographene and Carbon Quantum Dots (C-Dots).** Graphene: An Introduction to the Fundamentals and Industrial Applications. [S.l]: John Wiley & Sons, 2015.

[18] LI, L., WU, G., YANG, G., PENG, J., ZHAO, J., ZHU, J. **Focusing on luminescent graphene quantum dots: current status and future perspectives.** Nanoscale, v.5, 2013.

[19] ZUO, P, LU, X., SUN, Z., GUO, Y., HE, H. **A review on syntheses, properties, characterization and bioanalytical applications of fluorescent carbon dots.** MicrochimicaActa, v.183, 2016.

[20] SACHDEV, A.; GOPINATH, P. **Green synthesis of multifunctional carbon dots from coriander leaves and their potential application as antioxidants, sensors and bioimaging agents.**Analyst, v.140, n.12, p.4260-4269.

[21] DIAS, J. **Síntese e caracterização de nanopartículas de carbono.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

[22] LU, J., YANG, J., WANG, J., LIM, A., WANG, S., LOH, K. **One-pot synthesis of fluorescent carbon nanoribbons, nanoparticles, and graphene by the exfoliation of graphite in ionic liquids.** ACS Nano, 2009.

[23] SUN, Y., ZHOU, B., LIN, Y., WANG, W., FERNANDO, K., PATHAK, P., LUO, P. **Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence.** Jornal da sociedade de química americana, 2006.

[24] LIU, M., CHEN, B., LI, C., HUANG, C. **Carbon dots: synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications.** Green chemistry, v. 21, n. 3, p. 449-471, 2019.

[25] SONG, Z., QUAN, F., XU, Y., LIU, M., CUI, L., & LIU, J. **Multifunctional N, S co-doped carbon quantum dots with pH-and thermo-dependent switchable fluorescent properties and highly selective detection of glutathione.**Carbon, v. 104, p. 169-178, 2016.

[26] MARTINS, D. **Reações aldólicas.** Revista virtual de química, v. 1, n. 3, p. 186-211, 2009.

- [27] ATKINS, P., JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- [28] RODRIGUES, M., NEUMANN, M. **Fotopolimerização: princípios e métodos**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 13, n. 4, p. 276-286, 2003.
- [29] GAO, X., LU, Y., ZHANG, R., HE, S., JU, J., LIU, M., CHEN, W. **One-pot synthesis of carbon nanodots for fluorescence turn-on detection of Ag<sup>+</sup> based on the Ag<sup>+</sup>-induced enhancement of fluorescence**. Journal of Materials Chemistry, v. 3, n. 10, p. 2302-2309, 2015.
- [30] DING, C., ZHU, A., TIAN, Y. **Functional surface engineering of C-dots for fluorescent biosensing and in vivo bioimaging**. Accounts of chemical research, v. 47, n. 1, p. 20-30, 2014.
- [31] YAN, F., SUN, Z., ZHANG, H., SUN, X., JIANG, Y., BAI, Z. **The fluorescence mechanism of carbon dots, and methods for tuning their emission color: a review**. Microchimica Acta, v. 186, n. 8, p. 583, 2019.
- [32] NASCIMENTO, C. **Síntese, caracterização e aplicação em fotocatalise de nanocristais semicondutores de sulfeto de cádmio suportados em argila tiolada**. Universidade Federal de Sergipe, 2011.
- [33] ZHU, S., TANG, S., ZHANG, J., & YANG, B. **Control the size and surface chemistry of graphene for the rising fluorescent materials**. Chemical communications, v. 48, n. 38, p. 4527-4539, 2012.
- [34] SK, M., ANANTHANARAYANAN, A., HUANG, L., LIM, K., CHEN, P. **Revealing the tunable photoluminescence properties of graphene quantum dots**. Journal of Materials Chemistry C, v. 2, n. 34, p. 6954-6960, 2014.
- [35] ZHANG, T., ZHU, G., YU, C., XIE, Y., XIA, M., LU, B., PENG, Q. **The UV absorption of graphene oxide is size-dependent: possible calibration pitfalls**. Microchimica Acta, v. 186, n. 3, p. 207, 2019.
- [36] SOLOMONS, T., FRYHLE, C. Química orgânica. Editora LTC, v. 2, 10<sup>a</sup> Ed. 2012.
- [37] FERNANDO, K., SAHU, S., LIU, Y., LEWIS, W., GULIANTS, E. , JAFARIYAN, A., SUN, Y. **Carbon quantum dots and applications in photocatalytic energy conversion**. ACS applied materials & interfaces, v. 7, n. 16, p. 8363-8376, 2015.
- [38] TIAN, Z., Zhang, X., LI, D., ZHOU, D., JING, P., SHEN, D., ROGACH, A. **Full-color inorganic carbon dot phosphors for white-light-emitting diodes**. Advanced Optical Materials, v. 5, n. 19, p. 1700416, 2017.



- [39] DU, J., WANG, H., WANG, L., ZHU, S., SONG, Y., YANG, B., SUN, H. **Insight into the effect of functional groups on visible-fluorescence emissions of graphene quantum dots.** *Journal of Materials Chemistry*, v. 4, n. 11, p. 2235-2242, 2016.
- [40] ZHANG, X., ZHANG, Y., WANG, Y., KALYTCHUK, S., KERSHAW, S. V., WANG, Y., CUI, T. **Color-switchable electroluminescence of carbon dot light-emitting diodes.** *ACS nano*, v. 7, n. 12, p. 11234-11241, 2013.
- [41] SHEN, J., ZHU, Y., YANG, X., ZONG, J., ZHANG, J., LI, C. **One-pot hydrothermal synthesis of graphene quantum dots surface-passivated by polyethylene glycol and their photoelectric conversion under near-infrared light.** *New Journal of Chemistry*, v. 36, n. 1, p. 97-101, 2012.
- [42] SHEN, J., ZHU, Y., YANG, X., LI, C. **Graphene quantum dots: emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices.** *Chemical communications*, v. 48, n. 31, p. 3686-3699, 2012.
- [43] SACHDEV, A., MATAI, I., GOPINATH, P. **Implications of surface passivation on physicochemical and bioimaging properties of carbon dots.** *RSC advances*, v. 4, n. 40, p. 20915-20921, 2014.
- [44] ZHANG, Y., HU, Y., LIN, J., FAN, Y., LI, Y., LV, Y., LIU, X. **Excitation wavelength independence: toward low-threshold amplified spontaneous emission from carbon nanodots.** *ACS applied materials & interfaces*, v. 8, n. 38, p. 25454-25460, 2016.
- [45] KIRAN, S., MISRA, R. **Mechanism of intracellular detection of glucose through nonenzymatic and boronic acid functionalized carbon dots.** *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v. 103, n. 9, p. 2888-2897, 2015.
- [46] XU, Y., WU, M., FENG, X., YIN, X., HE, X., ZHANG, Y. **Reduced carbon dots versus oxidized carbon dots: photo- and electrochemiluminescence investigations for selected applications.** *Chem.-Eur. J.*, v. 19, p. 6282-6288, 2013.
- [47] TENG, X., MA, C., GE, C., YAN, M., YANG, J., ZHANG, Y., BI, H. **Green synthesis of nitrogen-doped carbon dots from konjac flour with "off-on" fluorescence by Fe<sup>3+</sup> and L-lysine for bioimaging.** *Journal of Materials Chemistry B*, v. 2, n. 29, p. 4631-4639, 2014.
- [48] WANG, L., CAO, H., PAN, C., HE, Y., LIU, H., ZHOU, L., LIANG, G. **A fluorometric aptasensor for bisphenol a based on the inner filter effect of gold**

**nanoparticles on the fluorescence of nitrogen-doped carbon dots.** *Microchimica Acta*, v. 186, n. 1, p. 28, 2019.

[49] WU, W., CHEN, H., LIN, S., CHEN, H., CHEN, F., CHANG, H., TSENG, F. **Nitrogen-doped carbon nanodots prepared from polyethylenimine for fluorometric determination of salivary uric acid.** *Microchimica Acta*, v. 186, n. 3, p. 166, 2019.

[50] WANG, Y., ZHUANG, Q., NI, Y. **Facile Microwave-Assisted Solid-Phase Synthesis of Highly Fluorescent Nitrogen–Sulfur-Codoped Carbon Quantum Dots for Cellular Imaging Applications.** *Chemistry—A European Journal*, v. 21, n. 37, p. 13004-13011, 2015.

[51] ZHANG, H., CHEN, Y., LIANG, M., XU, L., QI, S., CHEN, H., CHEN, X. **Solid-phase synthesis of highly fluorescent nitrogen-doped carbon dots for sensitive and selective probing ferric ions in living cells.** *Analytical chemistry*, v. 86, n. 19, p. 9846-9852, 2014.

[52] ZHOU, X., ZHAO, G., TAN, X., QIAN, X., ZHANG, T., GUI, J., XIE, X. **Nitrogen-doped carbon dots with high quantum yield for colorimetric and fluorometric detection of ferric ions and in a fluorescent ink.** *Microchimica Acta*, v. 186, n. 2, p. 67, 2019.

[53] LU, K., LIN, J., LIN, C., CHEN, C., YEH, Y. **A fluorometric paper test for chromium (VI) based on the use of N-doped carbon dots.** *Microchimica Acta*, v. 186, n. 4, p. 227, 2019.

[54] LIU, J., LIU, X., LUO, H., GAO, Y. **One-step preparation of nitrogen-doped and surface-passivated carbon quantum dots with high quantum yield and excellent optical properties.** *Rsc Advances*, v. 4, n. 15, p. 7648-7654, 2014.

[55] LAN, M., DI, Y., ZHU, X., NG, T., XIA, J., LIU, W., ZHANG, W. **A carbon dot-based fluorescence turn-on sensor for hydrogen peroxide with a photo-induced electron transfer mechanism.** *Chemical Communications*, v. 51, n. 85, p. 15574-15577, 2015.

[56] HOLA, K., SUDOLSKA, M., KALYTCHUK, S., NACHTIGALLOVA, D., ROGACH, A., OTYEPKA, M., ZBORIL, R. **Graphitic nitrogen triggers red fluorescence in carbon dots.** *ACS nano*, 11(12), 12402-12410, 2017.

[57] HU, Y., YANG, J., TIAN, J., JIA, L., YU, J. S. **Waste frying oil as a precursor for one-step synthesis of sulfur-doped carbon dots with pH-sensitive photoluminescence.** *Carbon*, 77, 775-782, 2014.

- [58] LI, H., SUN, C., ALI, M., ZHOU, F., ZHANG, X., MACFARLANE, D. **Sulfated Carbon Quantum Dots as Efficient Visible-Light Switchable Acid Catalysts for Room-Temperature Ring-Opening Reactions.** *Angewandte Chemie*, 127(29), 8540-8544, 2015.
- [59] DONG, Y., PANG, H., YANG, H., GUO, C., SHAO, J., CHI, Y., YU, T. **Carbon-based dots co-doped with nitrogen and sulfur for high quantum yield and excitation-independent emission.** *Angewandte Chemie International Edition*, 52(30), 7800-7804, 2013.
- [60] MIAO, X., YAN, X., QU, D., LI, D., TAO, F., SUN, Z. **Red emissive sulfur, nitrogen codoped carbon dots and their application in ion detection and theranostics.** *ACS applied materials & interfaces*, 9(22), 18549-18556, 2017.
- [61] AHMED, G.; LAÍÑO, R.; CALZÓN, J.; GARCÍA, M. **Highly fluorescent carbon dots as nanoprobes for sensitive and selective determination of 4-nitrophenol in surface waters.** *Microchimica Acta*, 2014.
- [62] LI, H.; MING, H.; LIU, Y.; YU, H.; HE, X.; HUANG, H.; PAN, K.; KANG, Z.; LEE, S.-T. **Fluorescent carbon nanoparticles: electrochemical synthesis and their pH sensitive photoluminescence properties.** *Novo jornal de química*, 2011.
- [63] ZHENG, L., CHI, Y., DONG, Y., LIN, J., WANG, B. **Electrochemiluminescence of Water-Soluble Carbon Nanocrystals Released Electrochemically from Graphite.** *Jornal da sociedade química americana*, 2009.
- [64] BHUNIA, S., SAHA, A., MAITY, A., RAY, S., JANA, N. **Carbon nanoparticle-based fluorescent bioimaging probes.** *Índia: ScientificReports*, 2013.
- [65] KUMAR, A., YE, T., TAKAMI, T., YU, B., FLATT, A., TOUR, J., WEISS, P. **Reversible photo-switching of single azobenzene molecules in controlled nanoscale environments.** *Nano letters*, v. 8, n. 6, p. 1644-1648, 2008.
- [66] NIC, M. **Compêndio de terminologia química da IUPAC - o livro de ouro.** União Internacional de Química Pura e Aplicada, 2005.
- [67] TANG, Z., ZHANG, Y., XU, Y. **Tuning the optical property and photocatalytic performance of titanate nanotube toward selective oxidation of alcohols under ambient conditions.** *ACS applied materials & interfaces*, v. 4, n. 3, p. 1512-1520, 2012.
- [68] ZHANG, Q.; MA, D.; ZHANG, G.; CHEN, W.; HUANG, S. **N-doped carbon quantum dots for TiO<sub>2</sub> – based photocatalysts and dye-sensitized solar cells.** *Nano Energy*. 2013, 545-552.

- [69] CAO, Y., LI, Y., JIA, D., XIE, J. **Síntese em estado sólido de nanocompósito SnO<sub>2</sub>- grafeno para fotocatalise e detecção de gás formaldeído.** RSC Advances , 4 (86), 46179-46186, 2014.
- [70] LI, H., HE, X., KANG, Z., HUANG, H., LIU, Y., LIU, J., LEE, S. **Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design.** Angewandte Chemie International Edition, 49(26), 4430-4434, 2010.
- [71] LIM, S., SHEN, W., GAO, Z. **Carbon quantum dots and their applications.** Chemical Society Reviews, v. 44, n. 1, p. 362-381, 2015.
- [72] LIU, R. et al. **Adsorption dominant catalytic activity of a carbon dots stabilized gold nanoparticles system.** Dalton Transactions, v. 43, n. 28, p. 10920-10929, 2014.
- [73] FERNANDO, K., SAHU, S., LIU, Y., LEWIS, W., GULIANTS, E., JAFARIYAN, A., SUN, Y. **Carbon quantum dots and applications in photocatalytic energy conversion.** ACS applied materials & interfaces, v. 7, n. 16, p. 8363-8376, 2015.
- [74] KOUHNAVARD, M, IKEDA, S.; LUDIN, N., KHAIRUDIN, N., GHAFFARI, B., MAT-TERIDI, M., IBRAHIM, M., SOPIAN, K. **A review of semiconductor materials as sensitizers for quantum dot – sensitized solar cells.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, 37, 397-407, 2014.
- [75] JUN, H., AROF, A. **Quantum dot - sensitized solar cells – perspective and recent developments: A review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers.** Renewable and Sustainable Energy, 22, 148-167, 2013.
- [76] KAMAT, P. **Boosting The Efficiency of Quantum Dot Sensitized Solar Cells through Modulation of Interfacial Charge Transfer.** Accounts of Chemical Research, 45, 1906 – 1915, 2012.
- [77] STAN, C., ALBU, C., COROABA, A., POPA, M., SUTIMAN, D. **One step synthesis of fluorescent carbon dots through pyrolysis of N-hydroxysuccinimide.** Journal of Materials Chemistry C, 3(4), 789-795, 2015.
- [78] HOU, Y., LU, Q., DENG, J., LI, H., & ZHANG, Y. **One-pot electrochemical synthesis of functionalized fluorescent carbon dots and their selective sensing for mercury ion.** Analytica chimica acta, 866, 69-74, 2015.
- [79] PAN, L., SUN, S., ZHANG, A., JIANG, K., ZHANG, L., DONG, C., LIN, H. **Truly fluorescent excitation-dependent carbon dots and their applications in multicolor cellular imaging and multidimensional sensing.** Advanced materials, v. 27, n. 47, p. 7782-7787, 2015.

- [80] YANG, Y., KONG, W., LI, H., LIU, J., YANG, M., HUANG, H., ZHONG, J. **Fluorescent N-doped carbon dots as in vitro and in vivo nanothermometer.** *ACS applied materials & interfaces*, v. 7, n. 49, p. 27324-27330, 2015.
- [81] PÁDUA, J. **Desenvolvimento de um novo ponto quântico de carbono a partir de bioprecusores regionais para atuação como sensor de pH e ser uma alternativa aos métodos existentes.** Universidade Federal da Paraíba, 2019.
- [82] NANDI, S., MALISHEV, R., KOOTERY, K., MIRSKY, Y., KOLUSHEVA, S., JELINEK, R. **Membrane analysis with amphiphilic carbon dots.** *Chemical Communications*, v. 50, n. 71, p. 10299-10302, 2014.
- [83] TANG, J., KONG, B., WU, H., XU, M., WANG, Y., WANG, Y., ZHENG, G. **Carbon nanodots featuring efficient FRET for real-time monitoring of drug delivery and two-photon imaging.** *Advanced materials*, v. 25, n. 45, p. 6569-6574, 2013.
- [84] YANG, S., CAO, L., LUO, P., LU, F., WANG, X., WANG, H., & SUN, Y. P. **Carbon dots for optical imaging in vivo.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 32, p. 11308-11309, 2009.
- [85] FILHO, L. **Estudo do efeito de solventes nas propriedades espectroscópicas do antibiótico norfloxacin: absorção, fluorescência estacionária e resolvida no tempo.** Rio de Janeiro, Brasil: 2010.
- [86] MARTELLI, C., ATVARIS, T. **Espectroscopia eletrônica de emissão.** *Revista chemkeys*, 2002.
- [87] BOGUMIL, K., ORPHAL, J., HOMANN, T., VOIGT, S., SPIETZ, P., FLEISCHMANN, O., FRERICK, J. **Measurements of molecular absorption spectra with the SCIAMACHY pre-flight model: instrument characterization and reference data for atmospheric remote-sensing in the 230–2380 nm region.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 157, n. 2-3, p. 167-184, 2003.
- [88] ANDO, R. **Espectroscopia vibracional, raman ressonante e eletrônica de nitroderivados em sistemas conjugados.** São Paulo, Brasil: 2005.
- [89] BATSOULIS, A., SIATIS, N., KIMBARIS, A., ALISSANDRAKIS, E., PAPPAS, C. S., TARANTILIS, P., POLISSIOU, M. **FT-Raman spectroscopic simultaneous determination of fructose and glucose in honey.** *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 53, n. 2, p. 207-210, 2005.
- [90] OLIVEIRA, L., COLOMBARA, R., EDWARDS, H. **Fourier transform Raman spectroscopy of honey.** *Applied spectroscopy*, v. 56, n. 3, p. 306-311, 2002.

[91] PARADKAR, M., IRUDAYARAJ, J. **Discrimination and classification of beet and cane inverts in honey by FT-Raman spectroscopy.** Food chemistry, v. 76, n. 2, p. 231-239, 2002.

[92] MALARD, L., PIMENTA, M., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. **Raman spectroscopy in graphene.** Physics reports, v. 473, n. 5-6, p. 51-87, 2009.