REVISÃO SOBRE DIFERENTES METODOLOGIAS DE SÍNTESE DE PONTOS DE CARBONO, UTILIZANDO COMO PRECURSORES DIFERENTES PLANTAS E FRUTOS

Rangel de Castro Barbosa, Paula Fernanda Contes Campos, Ellen Raphael

Universidade do Estado do Amazonas, EST-UEA,Manaus, Brasil
(rangelc.barbosa@gmail)

Uma classe de nanomateriais muito recente, chamados de pontos de carbono, desperta o interesse tecnológico devido principalmente às suas excepcionais propriedades óticas de absorção e emissão, além do baixo custo e facilidade de preparo. Inúmeros materiais a base de carbono podem ser utilizados como precursores, e este trabalho de revisão avalia as potencialidades das plantas e frutos em diferentes metodologias de síntese visando aplicar futuramente à precursores oriundos da floresta amazônica.

Palavras-chave: Pontos de Carbono; Nanomateriais; Nanotecnologia; Luminescência; Emissão.

INTRODUÇÃO

A nanotecnologia, nas últimas décadas, tornou-se uma ciência com grande relevância no âmbito cientifico, seja por suas várias aplicações industriais, ou mesmo devido seu alto potencial tecnológico, principalmente nas áreas de química, física, eletrônica, ciência da computação, medicina, biologia e engenharia (Duran et al., 2006). De certa forma a nanotecnologia não é uma ciência nova, porém somente em 1959 Richard Faynman, considerado o pai da nanotecnologia, sugeriu o arranjo de átomos de acordo com a necessidade, e o nome nanotecnologia somente foi usado, oficialmente pela primeira vez, em 1974 por Norio Taniguchi, sendo que, atualmente, descreve uma série de processos utilizados para manipular materiais em escala nanométrica. (Zarbin, 2007).

O estudo das propriedades dos materiais em nanoescala é importante e também baseado na influência que o tamanho tem sobre as propriedades de um material. Um exemplo disso são os materiais que são inertes em macroescala, no entanto podem ser extremamente reativos quando estão em nanoescala, o que pode ser explicado pelo aumento da área superfícial. Ainda, há casos mais específicos onde há maior poder de penetração em membranas celulares (Paschoalino et al, 2010), ou possibilidade de ajuste de propriedades óticas com controle do tamanho, o que é bem ocorrente em nanopartículas metálicas e em algumas nanoparticulas de semicondutores, chamados pontos quânticos. (Oliveira et al, 2020). A explicação para isso está em que as propriedades definidas para um material em tamanho macro só começam a existir a partir de um determinado tamanho, denominado ponto crítico. Os nanomateriais estão definidos com tamanhos menores que os pontos críticos o que acaba justificando a alteração das propriedades que existem em tamanho macro. (Zarbin, 2007)

Os materiais na escala nano, com tamanhos geralmente entre 1 e 100 nanômetros (nm), podem ser formados a partir da incorporação ou estruturação de nanopartículas, através de um dos processos a seguir: Top-Down (de cima para baixo), que tem como base a divisão de grandes estruturas, e Bottom-Up (de baixo para cima), que faz uso das propriedades químicas e das interações atômicas criando uma aglomeração organizada e consequentemente estruturas em nanoescala, porém dentro destes processos há uma grande diversidade de metodologias que podem ser empregadas que vão desde ablação a laser, litografia, métodos químicos até mesmo micelização, e a escolha depende muito do tipo de nanomaterial que se deseja obter, bem como as propriedades e aplicações (Oliveira et al, 2020).

De modo geral, a síntese de nanomateriais está se tornando a cada dia mais acessível quanto à complexidade experimental e custos, no entanto, o processo de síntese de nanopartículas ainda apresenta algumas dificuldades devido a sua natureza termodinamicamente instável, além da facilidade com que se aglomeram, de modo que conseguir estabilizar uma nanopartícula muitas vezes se torna um desafio e muitos parâmetros ainda devem ser estudados e controlados para melhorar a qualidade dos nanomateriais obtidos(Zarbin, 2007).

A expansão da nanotecnologia aconteceu de acordo com a necessidade de evolução dos materiais utilizados na produção industrial, de modo que os

nanomateriais são conhecidos como novos materiais, uma vez que apresentam propriedades novas e únicas, devido sua estrutura em escala nanométrica, e a potencialização de propriedades físico químicas dos nanomateriais tornaram-se um atrativo e uma vantagem. Uma das propriedades de interesse, são suas propriedades eletrônicas que ocorrem devido suas ligações químicas, que possibilitaram a construção de circuitos menores e a criação de nanorôbos que atuam tanto na área de informática como em funções diversas, como na medicina (de Morais,2019). Há diversas classes de nanomateriais que recebem diferentes classificações, seja pela sua composição: orgânicos, híbridos ou inorgânicos, ou ainda de acordo com sua morfologia: nanopós, nanobastões, nanofios, nanoesferas, entre outras. Existe uma classe específica de nanomateriais à base de carbono que tem se destacado devido à grande variedade de formas que suas estruturas podem obter, além de suas propriedades únicas, entre eles estão os fulerenos, grafenos, nanotubos de carbono e pontos de carbono (Jesus el al., 2012).

Os fulerenos foram descobertos por Harold W. Kroto juntamente com Robert F. Curl e Richard E. Smalley em 1985, mas foram premiados pelo Nobel somente 1996 pela descoberta do primeiro fulereno(Corrêa e Reis, 2017). Em relação a composição dos fulerenos pode-se dizer que são alótropos de carbono, ou seja, são agrupamentos de moléculas diferentes, porém são formados pelo mesmo elemento químico (Pereira, 2012). As características geométricas podem ser descritas como "gaiolas" estáveis de carbonos híbridos sp2, localizadas nos vértices da estrutura do poliedro formado por n hexágonos e 12 pentágonos (Corrêa e Reis, 2017). A primeira síntese em tamanho macroscópico aconteceu em 1990 e os responsáveis por ela foram Kratschmer, W. e Huffman, N., realizada por meio da evaporação do grafite em aquecimento resistivo sob uma atmosfera de hélio que teve adição de benzeno. Hoje, alguns métodos básicos que podem ser utilizados para sintetiza-los são: descarga por arco, ablação a laser, deposição química a partir do vapor e pirolise de spray. Os fulerenos podem ser utilizados como condutores, semicondutores e supercondutores, além de sua aplicabilidade como composto ativo em tratamentos como câncer e AIDS (Pereira, 2012).

O grafeno, também é um alótropo de carbono, que tem sua estrutura descrita como a de uma folha de átomos de carbonos que estão compactados numa grade bidimensional, esses átomos estão organizados como uma estrutura cristalina hexagonal que possui a espessura de um átomo, podendo ser comparada a um favo de mel onde há carbonos organizados(Vieira Segundo e Villar, 2017). O conceito do grafeno é conhecido desde de 1947, contudo, o nome grafeno só foi utilizado pela primeira vez em 1994 e isso ocorreu por que até então pensava-se que estruturas bidimensionais não poderiam existir fisicamente, então sua existência seria teórica. A sua descoberta permitiu à indústria uma alternativa para o silício e o diamante, devido a suas propriedades únicas sendo elas a térmica, mecânica, alta condutividade e eletrônica (Marion e Hassan, 2016). Suas propriedades, fazem com que ele seja um material que tem inúmeras aplicações, desde polímeros à sensores, sistema de armazenamento de energia eletroquímica, dispositivos eletrônicos portáteis e transistores (Jesus et al., 2012). A síntese desse material pode ser realizada por métodos físicos e químicos, sendo algum deles: esfoliação mecânica, colagem anódica, clivagem ultrassônica, crescimento epitaxial sobre SiC, deposição química em fase vapor, desenrolamento sobre tubos de carbono, porém para muitas utilizações ainda há necessidade de aperfeiçoamento nos processos de preparo (Vieira Segundo e Villar, 2017).

Os nanotubos de carbono (CNT) tiveram sua primeira descrição oficial e completa em 1991, no entanto sua existência já havia sido comprovada anteriormente sem grandes detalhes sobre sua estrutura. Esse material está realmente na categoria novo, tanto pela idade quanto por ainda apresentar propriedades desconhecidas que são totalmente diferenciadas. A estrutura de um nanotubo é descrita quando uma (nanotubo de parede única) ou mais folhas de grafeno (nanotubo de paredes múltiplas) se enrolam criando uma cavidade oca. A qualidade e distribuição de partículas deste nanomaterial irá depender do diâmetro do tubo formado, o grau de pureza que ele apresenta e a sua grafitização. Dentre suas características, ganham destaque sua alta resistência química, resistência à oxidação e baixa densidade (Zarbin, 2007). Algumas das formas de aplicações que esse é material é utilizado, e até mesmo vem sendo comercializado, são peneiras moleculares, armazenador de hidrogênio, aditivos poliméricos e em processos catalíticos (Herbst et al, 2004).

Um outro material, ainda mais novo, e de destaque entre os nanomateriais a base de carbono são os chamados pontos de carbono (PCs), um tipo de partícula com propriedades peculiares, cuja composição estrutural, de forma geral, é um núcleo nanocristalino grafítico de carbono (carbono sp2 e sp3) acoplado a uma região amorfa, que dispõe de uma variabilidade de grupos funcionais orgânicos que se relaciona diretamente aos produtos de origem da síntese (Wang e Hu, 2014). Estes também materiais também recebem a nomenclatura, conforme a literatura, de: *carbon dots, carbon nanodots, carbon quantum dots* e frequentemente são chamados *de C-dots* (Machado, et. al., 2015).

Quanto à obtenção dos pontos de carbono, a literatura não descreve síntese por vias naturais, apenas por vias sintéticas, dentre as quais podemos citar alguns métodos físicos, por abordagem top-down, como: oxidação eletroquímica, que possibilita a obtenção de produtos com tamanho controlável em etapa única, porém são poucos os precursores de baixa massa molecular que podem ser utilizados com sucesso; irradiação com laser, procedimento que permite obter partículas com controle de superfície ajustáveis, de maneira muito rápida, porém com baixo rendimento quântico e difícil controle de tamanho ou tratamento ultrassônico, que permite a obtenção de PCs a partir de materiais de baixo custo e rapidez, porém é difícil o controle de tamanho da nanopartícula; e alguns métodos químicos, por abordagem bottom-up, como: oxidação ácida, procedimento este no qual várias matérias primas acessíveis, de baixo custo, podem ser utilizadas como precursores, porém é um processo mais lento e sem controle no tamanho do produto ou tratamento hidrotérmico, procedimento não tóxico que possibilita utilizar materiais de baixo custo porém é um método com baixo controle sobre os tamanhos das partículas sintetizadas (Andrade, 2016).

O primeiro registro sobre síntese de pontos de carbono ocorreu em 2004 durante a purificação de nanotubos de carbono (Jelinek, 2016). Esse evento serviu como matriz teórica de pesquisa para vários estudos posteriores utilizando diversos precursores e técnicas, como evidência, umas das principais matérias primas: carbono grafite (Machado, 2019), polímeros (Carmo, 2020), ácido cítrico (Junior, 2020) (Lopes, 2020) (Cruz, 2016), resíduos orgânicos (Gunjal et. al., 2019) e Biomassa (Kang et. al, 2020).

Experimentos com intuito de verificar as propriedades dos pontos de carbono identificaram que essa partícula apresentava biocompatibilidade, baixa toxidade e solubilidade em meio alcalino (Machado et. al., 2015). Além disso, verificou-se que uma de suas particularidades evidente é sua propriedade fotoluminescente, a luz emitida é mais intensa comparada com as dos outros átomos cuja emissão depende da área superficial. O motivo pelo qual sua fotoluminescência é mais intensa está relacionado com seus defeitos de superfície, as quais podem apresentar porosidade, ligações químicas livres e grupos funcionais. Esse fator faz com que haja perdas energéticas no processo de recombinação de elétrons e buracos, resultando alterações no comprimento de onda, e na faixa de energia. (Zheng et al., 2009)
Desde então as pesquisas e estudos, desses emergentes nanomateriais a base de carbono, têm avançado e aumenta cada vez mais, com interesse mais expressivo a partir de 2012 (Machado, et. al., 2015) buscando melhor compreender seus propriedades óticas e físico-químicas, aprimorar as metodologias e rotas sintéticas, adequar processos de passivação de superfície, bem como desenvolver novas aplicações. A simplicidade de síntese e necessidade de baixo investimento monetário em comparação a síntese de outros nanomateriais, somados às suas interessantes propriedades, fazem deste material um produto potencial para investimentos em pesquisas, sendo importante levar em conta o comparativo entre os candidatos a precursores e as metodologias e condições de síntese, visando a obtenção de materiais com melhores propriedades óticas. Alguns exemplos de aplicação dos PCs são: detecção de proteínas (Cruz, 2016), análises de determinação fluorimétrica de cobre (Andrade, 2016), bioimagem (Gunjal et. al., 2019) e análises farmacológicas (Muktha et. al., 2020).

Este trabalho teve como objetivo principal dar um embasamento da literatura, sobre as potencialidades de obtenção de pontos de carbono a partir de diferentes plantas e frutos em geral, de modo que os autores pretendem fazer uso das informações coletadas e aqui apresentadas, para dar sequência a um trabalho experimental visando utilizar materiais da flora amazônica como precursores de PCs a partir de diferentes metodologias de sínteses, e com isso comparar as propriedades óticas, morfológicas e estruturais.

METODOLOGIAS DE SÍNTESE E PRECURSORES UTILIZADOS

Para a síntese de pontos de carbono a literatura descreve que tanto processos Top-down quanto Bottom-up podem ser utilizados, sendo que dentre as principais metodologias experimentais empregadas de obtenção desses materiais são oxidação, pirólise, tratamento hidrotérmico, irradiação de microondas, tratamento solvotérmico, ablação a laser, passivação ultrassonica, exfoliação eletroquímica e combustão. Porém, tanto a metodologia e condições de síntese empregadas, quanto o material precursor, ou ainda os processos de purificação pós-preparo podem influenciar nas propriedades óticas destes materiais, sendo ainda possível realizar processos de dopagem ou ainda passivação do produto,que podem contribuir ou não para aumentar a intensidade de fotoluminescência (PL) ou o rendimento quântico de fluorescência dos PCs (Machado, et. al., 2015, LIU et al., 2016). Com base em um levantamento na literatura utilizando como principal precursor de carbono: plantas e frutos, podemos analisar algumas metodologias empregadas na obtenção destes emergentes nanomateriais.

Em 2012, PCs foram sintetizados, utilizando como matéria prima o suco de laranja, por tratamento hidrotérmico em 121°C em menos de 15 minutos (Sahu et al., 2012).

Em 2013, foram sintetizados PCs a de uma solução etanólica de suco de banana, que foi submetida ao aquecimento a 150 °C, em um frasco tampado, no forno no período de tempo de 4 horas em um processo contínuo. Em seguida, o solvente orgânico foi evaporado a vácuo em temperatura ambiente e as partículas resultantes foram solubilizadas em água, filtradas e centrifugadas (Karak, 2013).

Em 2014, Mehta et. al. recorreram a síntese de PCs utilizando como precursor batata, pela técnica de tratamento hidrotérmico. A solução aquosa contendo a amostra foi submetida a uma temperatura de 170 °C, alta pressão, durante 12 horas em um processo continuo em autoclave de aço inoxidável. Em seguida, a solução foi filtrada, lavada com diclorometano, centrifugada, e para purificá-la essa ficou submetida na técnica de diálise durante 12 horas. Ademais, para preservar sua eficiência o produto foi armazenado na temperatura de 4 °C.

Ainda em 2014, uma equipe de pesquisadores submeteu uma fonte rica em carboidratos, a partir de uma solução aquosa com bagaço da cana-de-açúcar, ao tratamento hidrotérmico, contendo hidróxido de sódio 1 mol L^{-1}, com finalidade de sintetizar PCs. Aplicou-se esse produto a técnica de centrifugação, diálise e liofilização a vácuo (Du et al., 2014). Além desse ensaio cientifico, em 2020, pesquisadores (Chung et al., 2020) integraram técnicas e matérias primas semelhantes, porém com concentrações e tempo de tratamento térmico diferentes.

Em 2015, pesquisadores sintetizaram pontos de carbono usando como, principal, precursor a goma de caju, e com base na técnica experimental de carbonização parcial de sólido por microondas (Pires et al., 2015). O material primário foi aquecido no microondas doméstico até sua carbonização, o qual durou entre 30-40 minutos. Posteriormente, a solução foi dissolvida em água, centrifugada para separação do material obtido em solução, dos resíduos de síntese, e depois submetida à liofilização. (Pires et al., 2015)

Em 2016, a literatura descreve a síntese de PCs a partir de suco de abacaxi com etanol anidro, utilizando como via de síntese a técnica laboratorial de tratamento hidrotérmico. Essa solução foi dividida em quatro frascos, os quais cada um deles, de forma individual, foram submetidos a diferentes temperaturas durante o intervalo de 4 horas em um processo contínuo, sendo elas: 120 °C, 130 °C, 140 °C e 150 °C, com intuito de encontrar a temperatura adequada para a preparação de uma nanoparticula com maior eficiência de luminescência. Posteriormente, para remover partículas indesejáveis e separação do material obtido, foram empregados os métodos de filtração, centrifugação, dialisação e secagem a vácuo. (Andrade, 2016)

Em 2017, (Li et al., 2017) utilizaram a técnicas de tratamento hidrotérmico e por microondas, tendo como precursor o fruto de ginko, para produzir PCs. Uma amostra permaneceu em tratamento hidrotermal durante 16 horas a 200°C, enquanto a outra, 15 minutos em tratamento por microondas com potência de 800W.

Suco de melancia, de maça e de manga, foram utilizados como fonte de carbono, para obtenção de pontos de carbono em 2019, pelo processo hidrotermal com aquecimento a 190 °C por 12 horas, com diferentes condições de pH, ajustados a 3, 7 e 10 para o suco de maçã. O material obtido foi filtrado e lavado com diclorometano, e a solução aquosa resultante foi centrifugada e na sequência submetida a diálise por 30 horas, os PCs obtidos foram armazenados a 4 °C e protegidos da luz. (Guo, et. al., 2018)

Ainda em 2019, pesquisadores (Monte-Filho et al., 2019) sintetizaram PCs a partir do aquecimento em forno microondas doméstico, potência de 1450 W por 6 minutos, de uma solução aquosa, contendo hidróxido de amônio, de suco de Cebola e de limão, sem polpa. O material obtido foi submetido à centrifugação, seguido de diálise por 24 horas, para purificação, e os pontos de carbono foram obtidos na forma de pó, por evaporação, sendo depois dispersos em água deionizada e armazenado a 4°C para uso posterior.

Em 2020, cascas de maças foram submetida, em um experimento, à carbonização na mufla, na temperatura aproximada de 300°C durante duas horas, o qual resultou na produção de pontos de carbono. (Aggarwal et al., 2020)

Também em 2020, a equipe de pesquisa (Yang et al., 2020) sintetizou pontos de carbono utilizando como principal precursor resíduos de maracujá, por tratamento hidrotérmico. Onde a polpa de maracujá expirada seca foi adicionada a um reator revestido de politetrafluoroetileno para aquecer por 3 h a 180 °C, e submetido à centrifugação e a diálise, para purificação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Morfologia e composição dos pontos de pontos de carbono

A literatura descreve os pontos de carbono como um novo tipo de nanomaterial fotoluminescente como nanoparticulas esféricas com tamanho inferior a 10 nm, que apresentam facilidade de bioconjugação, resistência a fotodegradação, estabilidade coloidal, baixa toxicidade, sendo classificados como nanocristais orgânicos cuja estrutura é formada por um núcleo de carbono e que contém em sua superfície externa grupos de oxigênio e nitrogênio ou agregados poliméricos, sendo passíveis de modificação

superficial versátil pela presença destes grupos de superfície. (Vaz et al., 2015, Machado et. al., 2015).

Comparando os principais resultados das metodologias empregando plantas e frutos como precursores de PCs, podemos observar que procedimentos utilizando tratamento hidrotérmico são bem mais frequentes na literatura, sendo utilizados diferentes precursores, como sucos de: laranja, banana, limão, cebola, manga, batata, melancia, maçã, abacaxi, além de frutos de ginko, bagaço de cana, e resíduos de maracujá. Os autores (Du et al., 2014) afirmaram que os produtos obtidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar em solução apresentaram-se monodispersos, sem agregação aparente, e de forma esférica, com diâmetro em média de 1,8 nm. Além disso, os autores (Chung et al., 2020) destacaram em seu artigo resultados semelhantes, porém com variação nos tamanhos das partículas. Os PCs obtidos a partir do suco de melancia, de maça e de manga apresentaram dispersão uniforme, sem agregação, segundo análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET), com partículas de maior tamanho para os PCs obtidos a partir do suco de melancia, de 4,68 $\pm$ 1,04 nm, enquanto que os PCs obtidos a partir da manga e maça apresentaram menores partículas de 2,43 $\pm$ 0,64 nm e 2,22 $\pm$ 0,39 nm respectivamente. A estrutura da superfície mostrou, por análises de FTIR, abundantes grupos alquila, além da existência de grupos carbonila, amidas e ésteres além de carbonos insaturados (hibridização sp^2), indicando que os PCs recém preparados contém uma configuração de olefinas. A análise de Raman indicou a presença de carbonos sp2 e sp3, além de alto grau de grafitização (pelo cálculo da intensidade I_D/I_G), através de análise elementar e por XPS identificaram predominância de carbono e oxigênio, além da presença de nitrogênio e enxofre, porém em menor quantidade. (Guo, et. al., 2018) O produto que teve como precursor a batata foi altamente dispersível na água devido à composição da região amorfa que era enriquecida de grupos carbonila, ácido carboxílico e hidroxilas proveniente das biomoléculas da batata, conforme observado por espectroscopia no infravermelho (FTIR) (Mehta et al., 2014). Propriedade semelhante foi observada nos nanomateriais obtidos a partir da laranja como precursor de síntese, apresentando núcleo grafítico, sendo que na região amorfa, identificou-se também por meio de FTIR, a presença dos grupos hidroxila, epóxi, carbonila e ácido carboxílico, que evidenciam a excelente solubilidade na água sem modificação química posterior, entretanto foi observada a formação de dois grupos de PCs possíveis de serem separados por controle de centrifugação, os maiores sendo menos fluorescentes e os menores, quase monodispersos, altamente fluorescentes. (Sahu et al., 2012). Na superfície das nanopartículas obtidas a partir do suco de abacaxi, identificou-se a presença dos grupos O – H, N – H, C–H, C – N, C = C, C – O – C (Andrade, 2016). Todavia, no que se refere à síntese de pontos de carbono a partir da banana (Karak, 2013) destacou como resultados morfológicos de sua síntese: um tamanho médio de 3 nm, e presença de ligações na região amorfa: – OH, – C–H, C–O–C, C–O, além de uma pequena quantidade (0,92% em peso ou 0,31% em proporção atômica) de potássio.

Nos pontos de carbono obtidos pela síntese hidrotérmica de caroços de maracujá, os autores destacaram como principais características morfológicas: nanopartículas esféricas com tamanho médio de 5nm, rede cristalina de núcleo grafítico de 0,28nm, e presença dos seguintes grupos na região amorfa: grupos amino, carboxila, além de outros grupos funcionais solúveis contendo oxigênio. A presença destes grupos funcionais observados nesses casos, pode resultar em uma série de armadilhas emissivas, as quais podem ser as responsáveis pela origem da fluorescência dos pontos de carbono. (Sahu et al., 2012)

Procedimentos utilizando carbonização, seja por forno microondas ou por mufla, utilizaram como precursores suco de cebola e limão, caju, ginko e cascas de maça. Na utilização do suco de cebola e limão (tratamento por microondas) os autores identificaram por microscopia eletrônica de transmissão uma distribuição de partículas homogêneas, com identificação de tamanhos de 4,23 a 8,22 nm, sendo um tamanho médio de 6,15 nm, com formação de um núcleo esférico, observado por difração de raios X, e a região amorfa com incorporação de grupos de amina, hidroxila e sulfeto, identificados por meio de espectroscopia de infravermelho (FTIR). (Monte-Filho et al., 2019). No caso da goma de caju, foi observado que houve uma variação no tamanho das partículas de diâmetro entre 3 a 9 nm, o que, segundo o autor, recebia o título de maiores pontos de carbono sintetizados na época (Pires et al., 2015). Ademais, o autor (Aggarwal et al., 2020), também, utilizou a metodologia de carbonização, embora por forno tipo mufla, e como matéria prima utilizou-se casca de maça, identificando o núcleo grafítico, além da presença de três principais elementos: Carbono com aproximadamente 60,30%, Oxigênio com aproximadamente 37,47 % e Nitrogênio 2,23%.

Rendimento Quântico e fluorescência

As principais características dos materiais carbonáceos são, geralmente, a coloração preta e, até recentemente, eram considerados de baixa solubilidade em água e de baixa fluorescência Todavia, no caso dos pontos de carbono, podemos observar como característica geral boa solubilidade em água, formando soluções que vão desde uma

coloração amarelada a marrom escura, porém exibem fluorescência quando expostos à radiação ultravioleta, fluorescência esta que pode ter a emissão alterada com a variação do comprimento de onda da excitação. (Vaz et. al., 2015). No experimento o qual utilizou-se como precursor a goma de caju, as soluções de PCs apresentaram coloração amarela com tons de castanhos quando expostas à luz visível, entretanto, ao entrar em contato com a luz ultravioleta sua emissão mudava para uma coloração intensa de azul. Nesse experimento não foi empregado nenhum método de passivação, apesar disso, segundo os autores os PCs sintetizados apresentaram rendimento quântico similar aos materiais obtidos a partir de biomassa e com níveis de toxicidade neutros. (Pires et al., 2015)

O ensaio experimental, que utilizou o bagaço da cana de açúcar (Carbonização Hidrotermal), obteve PCs exibindo fotoluminescencia multicolorida sob diferentes excitações observada por meio de microscopia de fluorescência, onde uma gota da solução aquosa de PCs exibiu luminescência azul, verde e vermelho sob irradiação ultravioleta (330-386 nm), azul (460-495nm) e excitação de luz verde (530-550nm), respectivamente. Quando o comprimento de onda de excitação mudou de 330 para 510 nm, a posição do pico de emissão foi deslocada para o vermelho de 450 para 550 nm s (Du et al., 2014).

Em outro experimento utilizando o bagaço da cana-de-açúcar, os autores (Chung et al., 2020), submeteram quatro soluções de bagaço cana-de-açúcar, sob tratamento hidrotermal, em diferentes temperaturas, sendo elas 150°C, 170°C, 190°C e 210°C. Dentre essas, por meio do espectro PL, observou-se uma menor intensidade de fluorescência nos produtos sintetizados em 150 °C e a maior intensidade de fluorescência nos produtos sintetizados a 190°C, com coloração azul. Os autorem explicam que um dos principais motivos para a solução sintetizada sob maior temperatura 210°C não apresentar maior fluorescência, comparados com os demais, é devido a danificação dos grupos funcionais localizados na superfície da partícula, o que resulta em menor energia de superfície e conseqüentemente menor intensidade.

No estudo utilizando batata como precursora na síntese de PCs, a literatura evidência que o produto proveniente da síntese apresentou uma forte fluorescência azulada sob iluminação UV a 365nm (ou seja, pode ser observada a olho nu), no entanto, com o aumento do comprimento de onda de excitação de 300 para 540 nm, os picos de emissão são desviados para o vermelho de 380 para 540 nm, enquanto as intensidades de fotoluminescência (PL) diminuem notavelmente, confirmando que as propriedades luminescentes semelhantes a PCs derivados de glicose e sacarose. Além disso, os pontos de carbono preparados mostraram boa capacidade de emitir cores diferentes (azul, verde e vermelho) em diferentes comprimentos de onda de excitação e o tempo de vida da fluorescência deles é muito curto e reflete um rápido processo de recombinação de éxcitons (Mehta et al., 2014).

Na metodologia, o qual empregou-se a banana como matéria prima, os PCs apresentaram luminescência verde em exposição de luz ultravioleta, com intensidade dependente da concentração dos PCs, sendo que a intensidade dos espectros PL nitidamente aumenta com a diminuição da concentração de PCs. O pico de absorção foi observado na região de UV com absorção máxima em 283 nm, relacionada à transição principal n – π*, com uma cauda estendendo-se até a faixa visível, atribuída para a transição π – π* da banda conjugada (Karak, 2013).

Na síntese de pontos de carbono utilizando suco de laranja como precursor, a solução resultante apresentou coloração amarela e transparente em luz do dia, porém verde intenso sob excitação UV, apresentando absorção em 288 nm (para os CDs menores e altamente luminescentes). Ocorreu um deslocamento dos espectros de emissão para o vermelho com o aumento do tamanho das partículas, de 455 nm para 474 nm. O mecanismo de fotoluminescência mostrou ser controlado tanto pelo tamanho quanto pelos defeitos de superfície, sendo dependente do pH. Foi obtido rendimento quântico de 26 % para as partículas menores e altamente luminescente, e de 20 % para as partículas maiores, valores estes bem maiores que encontrados par outros PCs sintetizados por outras metodologias (Sahu et al., 2012).

As soluções aquosas de PCs obtidos a partir do suco de abacaxi apresentaram a coloração amarelo castanho na luz visível. Quando expostas a radiação ultravioleta (comprimento de onda de 380 nm) os PCs sintetizados nas temperaturas de 120 e 130 ° C apresentaram uma forte emissão de PL azul, enquanto o formalizando empregando a temperatura de 140 ° C apresenta uma forte emissão de fluorescência na região do verde. Os valores de rendimento quânticos variam entre 6,27% (120°C), 8,76% (130°C), 9,32% (140°C) e 4,45 % (150°C) (Andrade, 2016).

Em relação a pontos de carbonos sintetizados por meio das cascas de maracujá, a literatura apresenta dois tempos de vida de decaimento de fluorescência de 1,69 ns e 6,98 ns, com rendimento quântico calculado é de 1,8%, valor este que é relativamente baixo quando comparado com pontos de carbono sintetizados por frutas ricas em ácido cítrico. (Yang et al., 2020) Em teoria, os pontos de carbono que possuem heteroátomos, principalmente quando dopados com enxofre e nitrogênio, apresentam maior fluorescência

e maior qualidade para ajustar suas propriedades eletrônicas e químicas (Duan et al.,, 2016).

Utilizando como parâmetro o experimento de síntese de carbono empregando como matéria prima o suco de cebola e limão, com solução de hidróxido de amônio, os PCs resultantes apresentaram rendimento quântico de 23,6%, esse rendimento, comparado com os estudos de síntese de pontos de carbonos utilizando como precursor a biomassa na literatura, é bastante satisfatório (Monte-Filho et al., 2019).

As amostras de PCs obtidas a partir do suco de maçã apresentaram rendimentos quânticos de luminescência de 7,0 % sendo superiores aos obtidos pelas amostras preparadas a partir do suco de manga e de melancia (5,0 e 4,9 % respectivamente), e também superior a um estudo anterior também com suco de maçã (Mehta, et. al., 2015), nesse caso os autores atribuíram a uma maior temperatura de síntese (Guo, et. al., 2018).

No experimento o qual utilizaram a fruta de ginko para sintetizar pontos de carbono, destaca-se os principais resultados: as amostras submetidas a tratamento hidrotermal em temperatura de 200 °C apresentaram a melhor intensidade de fluorescência, com rendimentos quânticos de 3,33% e tempo de vida de 6,16 ns, enquanto amostras que foram aquecidos por 15 minutos em forno de micro-ondas, exibiram rendimento quântico de 0,65% e tempo de vida de 4,14 ns (Li et al., 2017).

Influência do pH sobre atividades óptica

A literatura destaca que o pH tem influência sobre as propriedades ópticas dos pontos de carbono, sendo um dos experimentos que ilustra isso do autor (Karak, 2013), que utilizou como precursor de síntese a casca da banana: A amostra evidenciou uma intensidade alta de fotoluminescência na faixa de pH fisiológico (pH entre 4 e 8), encontrando rendimento quântico de 8,95 %.

Ademais, os pesquisadores que realizaram como precursor de síntese de pontos de carbono o suco laranja relataram um comportamento parecido com a solução resultante, o qual a intensidade de PL diminuiu muito em pH extremamente alcalino e ligeiramente diminuído em pH exorbitantemente ácido, mas permaneceu quase inalterado em pH 4,8–8,7 (Sahu et al., 2012).

Já na síntese de PCs a partir do suco de maçã, pesquisadores observaram um aumento do rendimento quântico de luminescência, com aumento do pH, encontrando os seguintes valores: pH 3 = 5,3 %, pH 4,7 (original) = 7,0 %, pH 7 = 8,1 %, pH 10 = 15,9 %. Onde os pesquisadores observaram um deslocamento da banda de absorção dos PCs de 250 nm em pH 3, para 270 nm em pH 10, estas mudanças na transição $\pi - \pi^*$, provocadas pela concentração de H^+ e OH^- podem ser atribuídas a transição eletrônica nos nanodomínios de grafite do PCs por descarga ou recarga das bandas de valência. Os picos de emissão de fluorescência também foram delslocados de 392 nm para 405 nm e 421 nm com a variação de pH de 3 para 7 e para 10, os autores também atribuem uma passivação provocada pelas hidroxilas na superfície sobre os originais defeitos (ácidos) na superfície dos PCs, diminuindo as recombinações não radiativas, observado como uma diminuição do tempo de vida, que diminui gradualmente de 5,82 ns a 0,98 ns para as condições de pH de 3 para 10 (Guo, et. al., 2018).

CONCLUSÃO

Com base nos trabalhos citados durante esse artigo de revisão, observou-se uma incidência maior de autores que utilizaram a metodologia de tratamento hidrotérmico para a síntese de pontos de carbono no qual os precursores, normalmente em solução aquosa ou uma composição de água e outro solvente polar, a uma elevação de temperatura acima da temperatura de ebulição dos solventes, sob pressão, esta metodologia tem sido muito reportada em sínteses de pontos de carbono a partir de fontes naturais (Hu, et al., 2010), pois trata-se de um processo simples, que não requer instrumentação sofisticada, sendo capaz de produzir pontos de carbono de qualidade com boa fluorescência. Também pode-se constatar que os pontos de carbono obtidos a partir de plantas e frutos apresentam morfologia esférica, em homogênea, com pouca dispersão de tamanhos, e inferiores a 10 nm, quanto a estrutura, os pontos de carbono sintetizados apresentam um núcleo grafítico e uma região amorfa, cuja composição dos está totalmente relacionada com as estruturas dos compostos bioquímicos presentes na matéria prima. Um exemplo disso são os pontos de carbono que apresentaram uma pequena quantidade de potássio derivado da sua matéria prima, no caso o suco de banana e os pontos de carbono obtidos a partir do suco de limão e cebola, que apresentaram grupos sulfetos. Os principais grupos identificados em comum em todos os produtos foram os grupos carbonila e hidroxila.

No que diz respeito à fluorescência e rendimento quântico, os resultados variam muito, e alguns artigos não quantificaram os resultados de rendimento, muitas vezes pelo foco do trabalho ser uma aplicação específica para o material sintetizado. Todavia, os pontos de carbono obtidos a partir do suco de cebola e limão, apresentaram um rendimento quântico de 23,6%, um dos maiores valores, obtidos para pontos de carbono sintetizados a partir de plantas e frutas, essa maior eficiência é justificada pela presença dos heteroatomos, de enxofre e nitrogênio, presente na solução e pela presença do ácido cítrico. (Monte-Filho

et al., 2019). Foram obtidos rendimentos quânticos nessa magnitude para os PCs sintetizados a partir do suco de laranja. O pH também pode influenciar no rendimento quântico de luminescência, muito provavelmente por passivar a superfície e diminuir recombinações não radiativas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES, ao CNPq, à FAPEAM e a UEA pelo suporte e apoio financeiro recebido e à organização do I WENDEQ pela oportunidade de divulgação do trabalho.

REFERÊNCIAS

AGGARWAL, Ruchi, SAINI, Deepika, SINGH, Buta, KAUSHIK, Jaidev, GARG, Anjali Kumari, SONKAR, Sumit Kumar. **Bitter apple peel derived photoactive carbon dots for the sunlight induced photocatalytic degradation of crystal violet dye** Solar Energy, 197 , p. 326-332, 2020. doi:10.1016/j.solener.2020.01.010

ANDRADE JUNIOR, Nelson Moreira **Propriedades fotoluminescentes de pontos quânticos de carbono sintetizados a partir da pirólise do ácido cítrico.** Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Geociência Exatas, Universiadade Estadual Paulista (Unesp), Rio Claro, 2020.

ANDRADE, Stéfani. **Pontos Quânticos de carbono aplicados a determinação fluorimétrica de cobre (II) em óleos usando um sistema em fluxo-batelada em fase única.** 2016**.** Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016. Disponível em https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/tede/9203. Acesso em 27 abr. 2021.

BHAMORE, Jigna; JHA, Sanjay; PARK, Tae, KILASA,Suresh. Green synthesis of multi-color emissive carbon dots from Manilkara zapota fruits for bioimaging of bacterial and fungal cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v.191, p. 150-155, 2019.

CARMO, Ana. **Síntese e propriedades ópticas de pontos quânticos de carbono a partir do copolímero poli(etileno glicol) - poli(propileno glicol) - poli(etileno glicol).** 2020**.** Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista (Unesp), Rio Claro, 2020. Disponível em: https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/202120/carmo_ap_me_rcla.pdf?sequence=3&isAllowed=y. Acesso em 18 abr. 2021.

CHUNG, Hui; WONGSO, Viona; SAMBUDI,Nonni.Biowaste-derived carbon dots/hydroxyapatite nanocomposite as drug delivery vehicle for acetaminophen.**J. Solgel. Sci. Technol.,** 93 (1), pp. 214-223, 2020.

CORRÊA, Thiago H. B.; REIS, Joana D'arc da Silva. Estruturas de Fulerenos: Estabelecendo Interfaces no Ensino de Matemática e Química em Nível Superior. **Quím. Nova**, v. 40, n. 8, p. 963-969, 2017.

CRUZ, Antônio. **Pontos quânticos de carbono como uma plataforma emergente para a detecção de proteínas.** 2016**.** Dissertação (Mestrado em Bíoquímica) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

DE, Bibekananda., KARAK, Niranjan. A green and facile approach for the synthesis of water soluble fluorescent carbon dots from banana juice**.RSC Advances,** v.3, n.22, 8286, 2013.

DU, Fengyi; ZANG, Xiaofeng; LI; Jianan; JIANG, Xinyi; LI, Zhang; HUA, Ye; SHAO, Genbao; JIN; Jie; SHAO; Qixiang. Economical and green synthesis of bagasse-derived fluorescent carbon dots for biomedical applications.**Nanotechnology**, v.25, n.31, Article 315702, 2014.

DUAN, Junxia; YU, Jie; FENG, Suling; SU, Li.A rapid microwave synthesis of nitrogenesulfurco-doped carbon nanodots as highly sensitive and selective fluorescence probes for ascorbic acid**.Talanta**, vol. 153, pág. 332-339, 2016.

DURAN, Nelson.; MATTOSO, Luiz Henrique Capparelli.; MORAIS, Paulo César de; **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**, 1ª ed., São Paulo, Artliber, 2006.

GUNJAL, Datta; NAIKA, Vaibhav; WAGHMAREA, Ravindra; PATIL, Chandrashekhar; SHEJWAL, Rajendra, GOREA, Anil, KOLEKAR, Govind. Sustainable carbon nanodots synthesised from kitchen derived waste tea residue for highly selective fluorimetric recognition of free chlorine in acidic water: A waste utilization approach.**Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.95, p. 147-154, 2019.

GUO, Xin, ZHU, Yufu, ZHOU, Lei, ZHANG, Linna, YOU, Yucai, ZHANG, Hongliang, HAO, Jiajia. A facile and green approach to prepare carbon dots with pH-dependent fluorescence for patterning and bioimaging. **RSC Adv**. 8, 38091- 38099, 2018.

HERBST, Marcelo Hawrylak; MACEDO, Maria Iaponeide Fernandes; ROCCO, Ana Maria.

Tecnologia dos Nanotubos de Carbono: Tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Quím. Nova**, v. 27, n. 6, dec. 2004.

HU, Bo, WANG, Kan, WU, Liheng, YU, Shu-Hong, ANTONIETTI, Markus, TIRICI, Maria-Magdalena. Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization processo of biomass,**Advanced Materials**, v. 22, 813-828, 2010.

JELINEK, Raz. **Carbon Quantum Dots: Synthesis, Properties and Applications**. Tuscaloosa:Springer, 2016.

JESUS, Karla Amaceno; FREIRE, Estevão; GUIMARÃES. Grafeno: Aplicações e Tendências Tecnológicas. **Revista de Química Industrial**, v. 80, n. 737, 4º trim. 2012.

KANG, Chao; HUANG, Ying; YANG, Hui; YAN, Xiu ; CHEN, Zeng.A Review of Carbon Dots Produced from Biomass Wastes.**Nanomaterials**, 2020,10, 2316. doi: 10.3390/nano10112316

LI, Lingling; LI, Luyao; CHEN, Chang-Po; CUI, Fengling. Green synthesis of nitrogen-doped carbon dots from ginkgo fruits and the application in cell imaging. **Inorganic Chemistry Communications**,v. 86, p. 227-231, 2017.

LIU, Weijian; LI, Chun; REN, Yanjing; SUN, Xiaobo; PAN, Wei; LI, Yanhua; WANG, Jinping; WANG, Weijun. Carbon dots: surface engineering and applications. **Journal of Materials Chemistry B**, [S.I.], v. 4, n. 35, p.5772-5788, 2016.

LOPES, Luma. **Propriedades fotoluminescentes de pontos quânticos de carbono sintetizados a partir de ácido cítrico e da técnica hidrotermal**. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista (Unesp), Rio Claro, p.19-44, 2020. Disponível em: https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/194226/andrade-junior_nm_me_rcla.pdf?sequence=5&isAllowed=y. Acesso: 15 abr. 2021.

MACHADO, Cláudia E., VIEIRA, Kaio Oliveira, FERRARI, Jefferson Luis, SCHIAVON, Marco Antônio, Pontos Quânticos de Carbono: Síntese Química, Propriedades e Aplicações. **Revista Virtual de Química,** vol. 7, n. 4, 1306-1346, 2015.

MACHADO, Thaís Rosana Cugnier. **Síntese e caracterização de pontos quânticos de carbono e produção de nanocompósitos poliméricos fotoluminescentes**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (graduação em engenharia de materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, 2019. Disponível em https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/197159. Acesso: 10 abr. 2021.

MARION, Bianca; HASSAN, Nasser. Grafeno: inovações, aplicações e sua comercialização. **Interfaces Científicas - Exatas e Tecnológicas**, v. 2, n. 1, p. 29-40, fev. 2016.

MEHTA, Vaibhavkumar; JHA, Sanjay; SINGHAL, Rakesh; KAILASA, Suresh. Preparation of multicolor emitting carbon dots for HeLa cell imaging. **New Journal of Chemistry**.,v. 38, n.12, p.6152–6160, 2014.

MEHTA, Vaibhavkumar., JHA, Sanjay., BASU, Hirakendy SINGHAL, Rakesh Kumar, KAILASA, Suresh Kumar, One-step hydrothermal approach to fabricate carbono dots from apple juice for imaging of mycobacterium and fungal cells, **Sensors and Actuators, B**, 213, 434-443, 2015.

MONDAL,Tapas; GUPTA, Abhisek; SHAW, Bikash; MONDA, Supriya; GHORAI, Uttam; K.SAHA, Shyamal. Highly luminescent N-doped carbon quantum dots from lemon juice with porphyrin-like structures surrounded by graphitic network for sensing applications, **RSC Advances**., v.6, p.59927- 59934, 2016.

MONTE-FILHO, Severino; ANDRADE, Stefani; LIMA, Marcelo; ARAUJO, Mario. Synthesis of highly fluorescent carbon dots from lemon and onion juices for determination of riboflavin in multivitamin/mineral supplements. **Journal of Pharmaceutical Analysis,** vol. 9, Ed.3, pág. 209-216 , 2019.

MORAIS, Mariza Fernandes de.**Uma abordagem de nanociência e nanotecnologia no ensino médio** 2019. Trabalho de conclusão de curso (Licenciatura em Física) - Centro de Educação e Saúde,Universidade Federal de Campina Grande,Cuité, 2019 Disponível em: http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/handle/riufcg/8378. Acesso: 18 abr. 2021.

MUKTHA H.; SHARATH; R. KOTTAM, Nagaraju; SMRITHI; S. P. SAMRAT; K. ANKITHA P. Green Synthesis of Carbon Dots and Evaluation of Its Pharmacological Activities. **BioNanoScience**, v.10, p.731-744, 2020.

OLIVEIRA, Ícaro Mota; BEZERRA, Sarah Morais; SILVA, Monique Gabriella Ângelo da;

MENEGHETTI, Mario Roberto. Automontagem de Nanopartículas Metálicas, um Importante Processo para o Desenvolvimento de Novos Materiais e Dispositivos Nanoestruturados. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 01, p. 2-21, jan. 2020.

PASCHOALINO, Matheus P.; MARCONE, Glauciene P. S.; JARDIM, Wilson F. Os Nanomaterias e a Questão Ambiental. **Quim. Nova**, v. 33, n. 2, p. 421-430, jan. 2010.

PEREIRA, José Antônio Maciel. Fulerenos: Uma Breve Revisão. **EXACTA**, v. 10, n. 2, p. 269-280, 2012.

PIRES, Natalia R., SANTOS, Clara M. W. SOUSA, Rayane R., PAULA Regina C. M. de; CUNHA Pablyana L. R., FEITOSA Judith P. A., Novel and Fast Microwave-Assisted Synthesis of Carbon Quantum Dots from Raw Cashew Gum. **Journal of Brazilian Chemical Society**., Vol. 26, No. 6, 1274-1282, 2015.

SAHU, Swagatika; BEHERA, Birendra; MAITI, Tapas; MOHAPATRA, Sasmita. Simple One-stepSynthesis of Highly Luminescent Carbon Dots from Orange Juice:Application as Excellent Bio-imaging**Agents in Medicinal Chemistry** Communication ,v.48, p.8835−8837, 2012.

VAZ, Roberto; VIEIRA, Kayo; MACHADO, Cláudia, E.; FERRARI, Jefferson, L. SCHIAVON, Marco. A. Preparação de pontos de carbono e sua caracterização óptica: um experimento para introduzir nanociência na graduação. **Química Nova**, Vol. 38, n. 10, 1366-1373, 2015.

VIEIRA SEGUNDO, J. D. E.; VILLAR, E. O.. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, p. 54-57, fev. 2017.

WANG Youfu, HU Aiguo, Carbon quantun dots: synthesis, properties and applications. **Journal of Materiasl Chemistry. C**. 2, p. 6921-6940, 2014.

YANG Hang., ZHOU, Boxun. ZHANG Yi., LIU Huamin., LIU, Yaowen, HE, Yong, XIA, Shibin. Valorization of expired passion fruit shell by hydrothermal conversion into carbon quantum dot: physical and optical properties. **Waste and Biomass Valorization,** v.12, p. 2109-2117, 2020.

ZARBIN, Aldo J. G.. Química de (Nano)Materiais. **Quím. Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2017.

ZHENG, Liyan; CHI, Yuwu; DONG, Yongqing; LIN, Jianpeng; WANG, Binbin. Electrochemiluminescence of Water-Soluble Carbon Nanocrystals Released Electrochemically from Graphite. **Journal Of The American Chemical Society**, [S.I.], v. 131, n. 13, p.4564-4565, 8 abr. 2009.