

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

**ANÁLISE TEÓRICA DAS PRINCIPAIS VARIÁVEIS NA PRODUÇÃO DE PONTOS
QUÂNTICOS DE CARBONO VIA TRATAMENTO HIDROTERMICO E SUA
APLICAÇÃO PRÁTICA UTILIZANDO CASCA DE PISTACHE**

THIAGO LEANDRO OLIVEIRA

Engenheiro Metalurgista

Dissertação para obtenção do título de

Mestre em Engenharia.

PORTO ALEGRE - RS
2023

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

**ANÁLISE TEÓRICA DAS PRINCIPAIS VARIÁVEIS NA PRODUÇÃO DE PONTOS
QUÂNTICOS DE CARBONO E SUA APLICAÇÃO PRÁTICA UTILIZANDO CASCA
DE PISTACHE**

THIAGO LEANDRO OLIVEIRA

Engenheiro Metalurgista

Dissertação para obtenção do título de

Mestre em Engenharia

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

PORTO ALEGRE - RS
2023

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção de título de Mestre em Engenharia, na área de Ciência e Tecnologia de Materiais e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela Banca Examinadora designada pelo programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dra. Annelise Kopp Alves

Banca Examinadora:

Dra. Elizane Efigenia de Moraes

Dr. Pedro Augusto Machado Vitor

Dra. Tania Maria Basegio

Prof. Dr. Rodrigo de Lemos Peroni

Coordenador do PPGE3M

AGRADECIMENTOS

Quando passamos por um lugar, sempre deixamos um pouquinho de nós e carregamos conosco um pouco daqueles que nos ajudaram a trilhar o nosso caminho.

Por isso, não poderia deixar de agradecer ao universo por ter me dado a persistência necessária para chegar até aqui e a coragem de enfrentar os medos e desafios encontrados ao longo dos últimos anos.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) e aos colegas do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) pelo apoio e pela oportunidade de desenvolvimento pessoal e profissional que me foi concedida.

À minha orientadora, professora Annelise Kopp Alves pelos ensinamentos, orientação, apoio, atenção e, principalmente, paciência. Obrigado por sempre acreditar e não desistir de mim.

Aos professores da banca examinadora por aceitarem o convite, pelo tempo dedicado à análise e avaliação deste trabalho.

À minha família que é a base de tudo que sou, em especial à minha mãe Vera, meu pai Vivaldo, ao meu irmão Daniel e a minha irmã Daiane por estarem ao meu lado e por me incentivarem a concretizar mais esta etapa na minha formação acadêmica. Sinto que todas as minhas conquistas são suas por consequência.

A Pryscila por estar ao meu lado durante toda essa jornada, me apoiando, incentivando e me mostrando que somos capazes de realizar grandes desafios quando temos alguém caminhando ao nosso lado.

Aos meus amigos e todos aqueles que de alguma forma me apoiaram durante esta caminhada através do exemplo, por palavras de conforto e/ou troca de experiências durante esse período. **MUITO OBRIGADO!**

“Stay Hungry, Stay Foolish.”

Stewart Brand

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo Geral	15
2.2	Objetivos Específicos	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	Carbono	16
3.2	Nanoestruturas de Carbono	16
3.3	Pontos Quânticos e Pontos Quânticos de Carbono	18
3.3.1	Pontos Quânticos	18
3.3.2	Pontos Quânticos de Carbono	19
3.4	Métodos de Síntese de PQC's	21
3.4.1	Rotas <i>top-down</i>	23
3.4.2	Rotas <i>botton-up</i>	24
3.5	Funcionalização	28
3.5.1	Dopagem com heteroátomos	29
3.5.2	Modificação da superfície	29
3.6	Propriedades dos PQC's	30
3.6.1	Propriedades Ópticas	32
3.7	Aplicações dos PQC's	37
3.7.1	Optoeletrônica	37
3.7.2	Catálise	40
3.7.3	Bioaplicações	41
3.7.4	Sensores	43
4	METODOLOGIA	45
4.1	Revisão Sistemática	45
4.1.1	Preparação de PQC's a partir de resíduos de casca de abacaxi	47
4.1.2	Preparação de PQC's a partir de resíduos de cascas de laranja	48
4.1.3	Preparação de PQC's a partir de resíduos de cascas de limão	49
4.1.4	Preparação de PQC's a partir de resíduos de cascas de laranja, abordagem de Prasannan 50	
4.1.5	Preparação de PQC's a partir de resíduos de cascas de banana	51
4.2	Síntese de PQC's usando casca de pistache	52
5	RESULTADO E DISCUSSÕES	55
5.1	Estudo teórico	55
5.1.1	Efeito do tratamento hidrotérmico	55
5.1.2	Caracterização dos Pontos Quânticos de Carbono	57
5.1.3	Influência dos Parâmetros de Síntese na Formação dos Pontos Quânticos de Carbono 78	
5.2	Considerações sobre o estudo teórico	92
5.3	Resultados práticos da síntese de pontos quânticos de carbono em laboratório	94
6	CONCLUSÕES	98
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	99
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Membros da família dos nanomateriais a base de carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubo de carbono de parede simples (SWNT); e) nanotubo de carbono de paredes múltiplas (MWNT); f) grafeno.	12
Figura 2: Nanomateriais a base de carbono categorizados de acordo com sua dimensão.....	17
Figura 3: Representação do efeito de variação da energia de banda proibida em função do tamanho das nanopartículas.	18
Figura 4: Representação dos PQC's. A) após o tratamento oxidativo da superfície e B) após a funcionalização com reagentes de passivação de superfície.....	20
Figura 5: Representação esquemática de três tipos de PQC's com diferentes grupos superficiais:	21
Figura 6: Métodos <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i> para síntese de PQC's.....	22
Figura 7: Síntese de PQC's a partir de biomassas via pirólise. a) Síntese de PQC's solúveis em água a partir da casca de melancia (ZHOU <i>et al.</i> , 2012). b) Síntese de PQC's a partir de sementes de lichia (XUE <i>et al.</i> , 2016). c) Síntese e aplicação PQC's a partir de cascas de amendoim.	25
Figura 8: Síntese em larga escala de PQC's verdes a partir de resíduos alimentares.....	28
Figura 9: propriedades dos PQC's que possibilitam seu uso em bioimagens, na confecção de dispositivos optoeletrônicos, em dispositivos fotovoltaicos, em sensores e em fotocatalise.	32
Figura 10: Espectro de absorção de PQC's feito a partir do extrato de própolis vermelha.....	33
Figura 11: a) Imagens ópticas de PQC's de tamanho típico iluminadas sob luz branca (esquerda; luz do dia) e luz UV (direita; 365 nm); b) Espectros PL de PQC's com tamanhos típicos: as linhas vermelha, preta, verde e azul são os espectros PL para PQC's de emissão azul, verde, amarela e vermelha; c) relação entre o tamanho dos PQC's e as propriedades do PL; d) Dependência do gap HOMO-LUMO no tamanho dos fragmentos de grafeno.	35
Figura 12: Relação entre os diferentes graus de oxidação e o tamanho do bandgap dos PQC's.	36
Figura 13: a) Estrutura do dispositivo contendo o ânodo ITO/PEDOT:PSS (vidro condutor/poliestireno sulfonato de poliestireno), a camada transportadora de buracos poly-TPD (N'-bis(fenil)benzidina), a camada ativa de PCs, a camada transportadora de elétrons TPBi ((1,3,5-trifenil benzimidazol-2-il)benzeno) e o cátodo LiF/Al (fluoreto de lítio/alumínio); b) espectros de eletroluminescência (EL) e imagens das cores reais das emissões de azul, ciano, magenta e branco.	38

Figura 14: Preparação de célula solar sensibilizada por pontos quânticos de carbono (CQD) por carbonização hidrotérmica de precursores de biomassa e combinação com nanobastões de ZnO quimicamente crescidos.	39
Figura 15: A estrutura do dispositivo compreendendo ITO/PEDOT:PSS (ânodo), MCBF-CQDs (camada de emissão ativa), TPBi (ETL) e Ca/Al (cátodo). Os espectros PL normalizados e os espectros EL de saída correspondentes de filmes finos.	40
Figura 16: a) PCs solúveis em água funcionalizados com PEG _{1500N} e PCs funcionalizados com ouro na utilização da fotocatalise de CO ₂ em água; b) Processo da fotorredução do CO ₂ em água, em que os PCs absorvem os fótons	41
Figura 17: Efeito de Si-PQC's em células Hela humanas (A) e imagens de microscopia eletrônica de varredura a laser de células Hela humanas marcadas por Si-PQC's (B) com diferentes tempos de exposição à luz UV.	42
Figura 18: Imagens in vivo em tempo real de camundongos nus com injeção intravenosa de 100 µL de solução PBS de N,Se-PQC's em diferentes pontos de tempo. (I: região torácica, II: área do fígado, III: área do intestino delgado, IV: área do intestino grosso, V: região da bexiga).	43
Figura 19: Número de publicações relacionadas aos pontos quânticos de carbono sintetizados via tratamento hidrotérmico.	46
Figura 20: Produção de PQC's a partir de cascas de abacaxi.	48
Figura 21: Produção de PQC's a partir de cascas de cascas de laranja.	49
Figura 22: Produção de PQC's a partir de cascas de cascas de limão.	50
Figura 23: Produção de PQC's a partir de cascas de cascas de laranja.	51
Figura 24: Ilustração esquemática da formação de PQC's fluorescentes a partir de resíduos de casca de banana via tratamento hidrotérmico.	52
Figura 25: Sistema utilizado na pirólise das cascas de pistache: (a) cilindro de N ₂ com controlador de pressão e vazão, (b) rotâmetro para controle do fluxo de N ₂ , (c) controladores de temperatura, (d) termopares tipo K e data-logger para a aquisição dados, (e) reator de quartzo para pirólise, (f) saída dos gases de pirólise e, (g) sistema de condensação dos vapores de pirólise e coleta do bio-óleo.	53
Figura 26: Image HR-TEM de PQC's sintetizados. (a), (b) são imagens dos PQC's sintetizados. (c) imagem do plano 100 do PQC's. (d) Distribuição dos tamanhos dos PQC's.	58
Figura 27: (a) HR-TEM imagem, (b) espaçamento da rede, (c) distribuição de tamanho de partícula, DRX dos PQC's.	59
Figura 28: (a) Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) de PQC's sintetizados e (b) imagem HR-TEM de PQC's sintetizados. A inserção em (a) é um gráfico de distribuição de tamanho de partícula de PQC's.	60
Figura 29: Imagens de TEM de baixa e (b) alta resolução de PQC's; inserção em de (a) histograma de distribuição de tamanho correspondente.	61

Figura 30: Imagem TEM dos PQC's de cascas de resíduos de laranja e a distribuição de tamanho correspondente.	61
Figura 31: Espectroscopia por infravermelho usando transformada por Fourier de PQC's de (a) Rajamanikandan e (b) Surendran.	63
Figura 32: Análise FTIR dos PQC's sintetizados.	64
Figura 33: (a) Análise XPS, (b) espectro C 1 s de alta resolução, (c) espectro N 1 s de alta resolução e (d) espectro O 1 s de alta resolução de PQC's sintetizados.	65
Figura 34: (a) Análise FTIR dos PQC's. (b) Análise XPS de alta resolução para a região C1s de PQC's.	66
Figura 35: (b) espectro FTIR dos PQC's. Análise XPS dos PQC's: (a) regiões C1s e (b) O1s.	67
Figura 36: Espectro de absorção UV-Visível de PQC's.	68
Figura 37: Espectro de absorção de luz ultravioleta-visível de pontos quânticos de carbono.	69
Figura 38: (a) espectro UV-Vis, (b) espectro de excitação de fluorescência, (c) espectros de emissão de fluorescência dependentes de excitação e (d) espectros normalizados de emissão de fluorescência dependentes de excitação de PQC's sintetizados.	70
Figura 39: Espectro de absorção UV-vis de PQC's em solução aquosa; (inserção) imagens fotográficas de solução aquosa de PQC's sob luz normal (esquerda) e UV (direita).	71
Figura 40: Espectro de absorção UV-visível de PQC's; inserção, sob a luz do dia (esquerda) e luz UV (direita).	71
Figura 41: Espectros de fluorescência de PQC's em dois comprimentos de onda de excitação.	72
Figura 42: Espectro de emissão de fluorescência de pontos quânticos de carbono em diferentes comprimentos de onda de excitação.	73
Figura 43: (a) Imagens ópticas de PQC's sintetizados sob a luz do dia e luz UV e (b) espectros de fluorescência de solução aquosa de PQC's sintetizados em diferentes tempos de irradiação de luz UV de 365 nm (Inserção: Imagens ópticas de solução de PQC's em irradiações.	74
Figura 44: (a) Espectros de fluorescência de PQC's obtidos em diferentes comprimentos de onda de excitação, aumentando progressivamente de 300-540 nm em incrementos de 20 nm. (b) Intensidade de fluorescência normalizada. (c) Teste de fotoestabilidade de PQC's em excitação contínua de 360 nm por 5 h. (d) Espectros de excitação em $\lambda_{em} = 441$ nm. Imagens digitais de fluorescência de PQC's emissores de verde (e) ($\lambda_{ex} = 488$ nm, $\lambda_{em} = 535$ nm) e (f) wsCQDs emissores de vermelho ($\lambda_{ex} = 540$ nm, $\lambda_{em} = 605$ nm).	76
Figura 45: Comportamento de fotoluminescência de PQC's.	77
Figura 46: Produção de PQC's.	80

Figura 47: Imagem dos PQC's sintetizados em diferentes tempos de aquecimento em um ambiente sob luz UV.	81
Figura 48: Relação entre tempo de aquecimento (h), temperatura (°C) e diâmetro (nm).	82
Figura 49: Imagens TEM em baixa e alta ampliação, bem como os histogramas das amostras dos PQC's em várias condições hidrotérmicas (a) C200-0.1-24, (b) C200-0.5-24, (c) C200-1.0-24, (d) C150- 0,5-24, (e) C250-0,5-24, (f) C200-0,5-12 e (g) C200-0,5-36.	86
Figura 50: (a) variação da concentração do precursor, (b) variação da temperatura e (c) variação do tempo de reação do experimento realizado por Zhang <i>et al.</i> (2022).	89
Figura 51: Imagens obtidas por MET juntamente com os gráficos de distribuição de tamanho de partícula dos diferentes tipos de PQC's sintetizados a partir de: A) HMF; B) Furfural; C) Celulose.	91
Figura 52: Imagens obtidas por MET e distribuição do tamanho dos PQC's obtidos por tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas após 5 minutos (a) e 60 minutos (b), a 200°C.	94
Figura 53: (a, b) Espectro de absorvância UV-Vis, espectro de emissão e excitação e, (c, d) espectro de luminescência para diferentes comprimentos de onda de excitação dos PQC's obtidos por tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas após 5 minutos (a, c) e 60 minutos (b, d), a 200°C.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Artigos selecionados para o estudo de caso.....	56
Tabela 2: Valores dos rendimentos quânticos dos artigos escolhidos.....	78
Tabela 3: Tempo de aquecimento, temperatura e diâmetro dos PQC's que utilizados no estudo.....	82
Tabela 4: Experimentos de Saafie	84

LISTA DE ABREVIATURAS

PQC – Pontos Quânticos de Carbono
CQD – Do inglês Carbon Quantum Dots
CNT – Nanotubos de Carbono
SWNT – Nanotubos de Carbono de Parede Simples
MWNT – Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas
GQD – Pontos Quânticos de Grafeno
QD – Pontos Quânticos
NC – Semicondutores Nanocristalinos
FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier
RMN – Ressonância Magnética nuclear
XPS – Do inglês Espectroscopia de fotoelétrons de Raios-X
UV – Ultravioleta
FL – Fotoluminescência
PLQY – Do inglês Photoluminescence Quantum Yield
QY – Do inglês uantum Yield
RQ – Rendimento Quântico
UV-Vis – Ultravioleta Visível
HR-TEM – Microscopia Eletrônica de transmissão de alta resolução
PXRD – Análise de Difração de Raios -X Portátil
Is – Área de fotoluminescência da Amostra
Ir - Área de fotoluminescência da referência
As – Valor de Absorbância da Amostra
Ar – Valor de Absorbância da Referência
 η - Índice de Refração do Solvente

RESUMO

Pontos Quânticos de Carbono (PQC's) são nanopartículas fluorescentes quase esféricas, formadas por fragmentos de grafeno empilhados em seu núcleo e grupos funcionais dispersos em sua superfície. Devido às suas características de não toxicidade, biocompatibilidade, boa dispersão em líquidos e, principalmente, fotoluminescência este material apresenta grande potencial para uso em bioimagem, sensores, baterias, agentes fluorescentes, fotodetectores, biomateriais distribuidores de medicamentos, fotocatalise e células solares. Neste contexto, um estudo detalhado sobre os principais fatores que influenciam a síntese de Pontos Quânticos de Carbono via tratamento hidrotérmico é de grande valia para a comunidade científica. Sendo assim, foi realizado um estudo exploratório selecionando e analisando criteriosamente cinco artigos científicos que empregaram o tratamento hidrotérmico em combinação com materiais de baixo custo como fonte de carbono. Em seguida, conduziu-se uma análise minuciosa das principais variáveis que exercem influência sobre a fabricação dos Pontos Quânticos de Carbono. Além disso, foi realizada a síntese de PQC's utilizando casca de pistache previamente moída e pirolisada em diferentes condições e posterior tratamento hidrotérmico para ativação. A análise teórica indicou que o tempo de aquecimento, a temperatura de reação, a concentração e o tipo dos precursores são fatores que influenciam as características dos PQC's. Os resultados da análise teórica indicam que um aumento no tempo de aquecimento e na temperatura de reação leva a PQC's maiores, mas temperaturas muito altas podem prejudicar a estrutura e a eficiência luminescente. A concentração dos precursores afeta a intensidade de fluorescência e a agregação das partículas. Além disso, diferentes precursores orgânicos influenciam as propriedades dos PQC's. Em relação à obtenção prática de PQC's a partir de casca de pistache, observa-se que a temperatura de pirólise e o tempo de tratamento para ativação afetam sua luminescência e tamanho.

Palavras chaves: Pontos Quânticos de Carbono; Tratamento Hidrotérmico; Pirólise, Casca de Pistache

ABSTRACT

Carbon Quantum Dots (CQDs) are nearly spherical fluorescent nanoparticles composed of stacked graphene fragments in their core and functional groups dispersed on their surface. Due to their non-toxicity, biocompatibility, good dispersion in liquids, and, most importantly, photoluminescence, this material holds significant potential for use in bioimaging, sensors, batteries, fluorescent agents, photodetectors, drug-delivering biomaterials, photocatalysis, and solar cells. In this context, a detailed study on the key factors influencing the synthesis of Carbon Quantum Dots via hydrothermal treatment is highly valuable to the scientific community. Therefore, an exploratory study was conducted, carefully selecting and analyzing five scientific articles that employed hydrothermal treatment in combination with low-cost materials as a carbon source. Subsequently, a thorough analysis of the main variables influencing the manufacturing of Carbon Quantum Dots was carried out. Additionally, the synthesis of CQDs using pre-ground and pyrolyzed pistachio shells under different conditions followed by hydrothermal treatment for activation was performed. The theoretical analysis indicated that heating time, reaction temperature, precursor concentration, and type are factors influencing the characteristics of CQDs. The results of the theoretical analysis suggest that an increase in heating time and reaction temperature leads to larger CQDs, but excessively high temperatures can harm the structure and luminescent efficiency. Precursor concentration affects fluorescence intensity and particle aggregation. Furthermore, different organic precursors influence the properties of CQDs. Regarding the practical production of CQDs from pistachio shells, it is observed that pyrolysis temperature and activation treatment time affect their luminescence and size.

Keywords: Carbon Quantum Dots; Hydrothermal Treatment; Pistachio Shells; Pyrolysis.

1 INTRODUÇÃO

A última década do século XX foi marcada pelo surgimento de uma nova área da ciência que trouxe consigo um novo horizonte para a engenharia dos materiais: a nanotecnologia. De uma maneira simplista, o princípio básico da nanotecnologia se baseia no fato de as propriedades da matéria dependerem não só de sua composição e estrutura, como também de seu tamanho e formato (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013). Assim, para ser considerado nanotecnológico esses novos materiais devem ter, pelo menos, uma de suas dimensões na faixa de 1 – 100 nm (CARNEIRO, 2019; KHATRI; TYAGI; RAWTANI, 2017)

Dentre os nanomateriais, talvez os mais promissores e conhecidos tenham sido os materiais a base de carbono. Esse elemento se destaca pela capacidade única que seus átomos têm de participarem de fortes ligações covalentes em diferentes estados de hibridização (sp , sp^2 , sp^3), formando assim uma gama complexa e variada de materiais. Observa-se na Figura 1 alguns membros da família dos nanomateriais a base de carbono (GEORGAKILAS *et al.*, 2015).

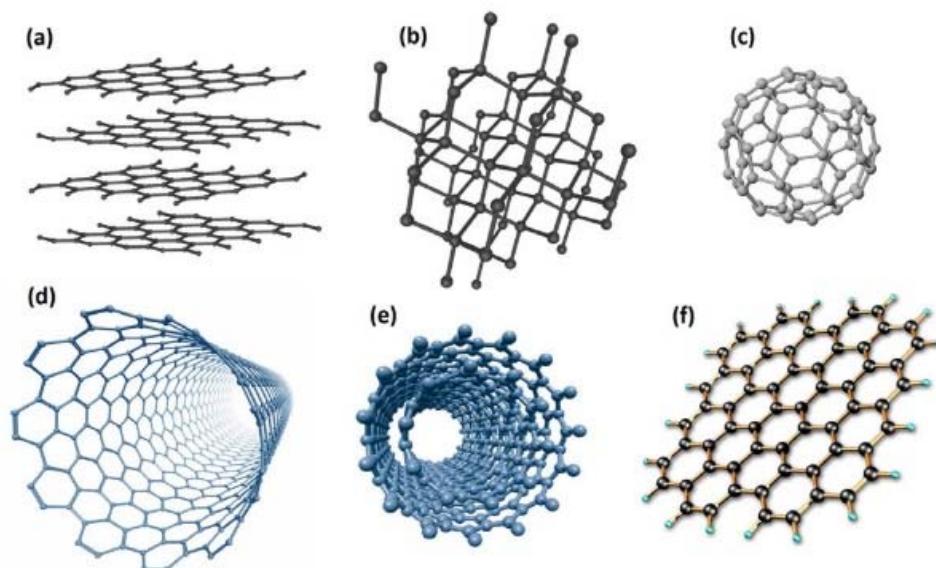


Figura 1: Membros da família dos nanomateriais a base de carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubo de carbono de parede simples (SWNT); e) nanotubo de carbono de paredes múltiplas (MWNT); f) grafeno.

Fonte: (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

Em 2004, um experimento envolvendo a purificação de nanotubos de carbono de parede simples (do inglês SWNT) por eletroforese, cientistas reportaram a separação desses nanotubos em duas outras espécies de materiais. A primeira se assemelhava com os SWNT, porém em menores escalas e foi chamada de carbono tubular curto. Já a segunda espécie apresentou um formato de nanopartículas esféricas, com o diâmetro aproximadamente de 18 nm, e foi denominada de Pontos Quânticos de Carbono (PQC) (XU *et al.*, 2004a).

Em geral, os PQC's são partículas esféricas, formadas por fragmentos de grafeno empilhados, bem dispersas, com tamanho de partículas inferior a 10nm e presença de grupos funcionais na superfície. Os PQC's possuem propriedades excêntricas, sendo nanocompostos de alto desempenho, que podem ser obtidos de diversas fontes naturais de carbono. Além do alto rendimento quântico e comprimento de onda de emissão ajustável, as quais são características presentes nos pontos quânticos tradicionais (PQ's), os PQC's possuem muitas outras características excelentes, incluindo boa fotoestabilidade, baixa citotoxicidade, biocompatibilidade, fácil modificação de superfície e alta inércia química (KANG *et al.*, 2020).

Existem diversas rotas sintéticas para obtenção dos PQC's, que podem ser classificados em métodos físicos, também chamados de *top-down*, e químicos, também conhecidos como *botton-up*. Os métodos químicos incluem síntese eletroquímica (LU *et al.*, 2009a; ZHAO *et al.*, 2008; ZHENG *et al.*, 2009; ZHOU *et al.*, 2007), combustão (HAN *et al.*, 2009; LIU; YE; MAO, 2007), oxidação ácida (PENG; TRAVAS-SEJDIC, 2009; ZHANG *et al.*, 2010), hidrotérmico (PAN *et al.*, 2012), pirólise térmica (CHANDRA *et al.*, 2011; MITRA *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2011; ZHAI *et al.*, 2012), destruição de fulerenos e nanotubos de carbono (LU *et al.*, 2011), dentre outros (GOKUS *et al.*, 2009; KWON *et al.*, 2014) . Os métodos físicos incluem descarga de arco voltaico (BOTTINI *et al.*, 2006; XU *et al.*, 2004b), ablação a laser (CAO *et al.*, 2007; HU *et al.*, 2009; SUN *et al.*, 2006) e tratamento com plasma (GOKUS *et al.*, 2009) (MACHADO *et al.*, 2015).

A maioria dos estudos busca a obtenção de PQC's por meio de métodos de síntese simples, utilizando precursores de baixo custo, frente à abundância de fontes de carbono existentes. Nessa perspectiva, a síntese de PQC's via tratamento hidrotérmico vem se destacando como o principal meio de produção dessas

nanopartículas, pois é possível obtê-las a partir de vários compostos naturais que tenham carboidratos em sua composição.

Condições hidrotermais, ou seja, aplicação de um meio aquoso acima de 100°C e 1Mpa, são amplamente encontradas na natureza, pois muitos minerais se formam nessas circunstâncias. Sendo assim o tratamento hidrotérmico visa produzir materiais a base de carbono simulando processos naturais, porém em velocidades altamente aceleradas, diminuindo o tempo de reação de cerca de cem milhões de anos para a escala de tempo de horas (HU *et al.*, 2010; TITIRICI; THOMAS; ANTONIETTI, 2007).

Neste contexto, um estudo que visa examinar as etapas deste processo e apresentar as principais variáveis que influenciam a produção de Pontos Quânticos de Carbono via tratamento hidrotérmico é de grande importância para futuros trabalhos e, quem sabe, a síntese desses nanomateriais em grande escala.

Um estudo prático para a produção de Pontos Quânticos de Carbono que busca não apenas corroborar, mas também validar integralmente as descobertas do desenvolvimento teórico se revela categórico. Com esse objetivo em mente, procedeu-se à síntese de Pontos Quânticos de Carbono, empregando cascas de pistache previamente trituradas e sujeitas a um processo de pirólise sob variadas condições, seguido de um tratamento hidrotérmico para promover a ativação desses materiais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Realizar um estudo referente a síntese de Pontos Quânticos de Carbono, via tratamento hidrotérmico que empreguem precursores orgânicos (cascas de frutas) e de baixo custo na sua produção.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos formam:

- Realizar uma coletânea de artigos científicos que empregaram tratamento hidrotérmico em combinação com materiais de baixo custo, como fonte de carbono, para produção dos pontos quânticos de carbono;
- Analisar os principais fatores que afetam a síntese de Pontos Quânticos de Carbonos (PQC);
- Realizar pirólise de casca de pistache em diferentes temperaturas;
- Obter pontos quânticos de carbono utilizando casca de pistache previamente pirolisada e tratada hidrotermicamente usando micro-ondas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Carbono

O carbono é um elemento essencial para todas as espécies vivas e um dos mais abundante e versátil encontrados na terra. Desde sua descoberta, no século 19, as pesquisas em relação as características desse elemento experimentaram um aumento contínuo em seus estudos (TIAN *et al.*, 2018). Isso acontece pelo fato de existirem vários alótropos dessa espécie e por causa de sua capacidade de formar ligações com vários outros elementos tornando-o um componente diverso que pode ser encontrado em mais de um milhão de compostos (HALEY, 2010).

A configuração eletrônica do carbono confere uma característica única aos seus átomos de participarem de ligações covalentes junto a outros átomos de carbono em diferentes estados de hibridização (sp , sp^2 e sp^3), ou seja, ligações simples, duplas e tripla. Essa propriedade sustenta a imensa importância da química orgânica e da bioquímica na vida. Há dois séculos foi demonstrado pela primeira vez que o carbono está presente em moléculas orgânicas e biomoléculas, bem como em materiais naturais de carbono, como os vários tipos de carbono amorfo, diamante e grafite (GEORGAKILAS *et al.*, 2015).

3.2 Nanoestruturas de Carbono

As nanoestruturas de carbono podem ser separadas em dois grupos os quais se diferenciam com base no tipo de ligações covalentes que ligam seus átomos de carbono.

O primeiro grupo envolve as nanoestruturas grafênicas, que são compostos principalmente de átomos de carbono sp^2 , densamente compactados em uma estrutura cristalina hexagonal em forma de favo de mel, embora também possam conter alguns átomos de carbono sp^3 em locais de defeito ou bordas. Este grupo inclui grafeno, nanofolhas de grafeno, nanohorns, nanoesferas de carbono do tipo cebola e pontos quânticos de carbono (GEORGAKILAS *et al.*, 2015).

Já o segundo grupo de nanoestruturas de carbono contém ligações sp^3 e sp^2 em várias proporções e têm misturas de regiões amorfas e grafíticas, ou consistem predominantemente em átomos de carbono sp^3 . No entanto, o nanodiamante é o

único membro conhecido deste grupo, podendo alguns tipos de PQC's, com estruturas não gráficas, serem considerados membros (GEORGAKILAS *et al.*, 2015).

Em uma outra abordagem, e mais usual, é possível classificar essas nanoestruturas de acordo com suas dimensionalidades. Este esquema considera estruturas de carbono 0D quando todas as três dimensões estão na faixa nanométrica como, os fulerenos, PQC's e nanodiamante; nanoalótropos 1D, duas dimensões estão na faixa nanométrica e a terceira pode ser maior como os nanotubos de carbono (do inglês CNT's) e nanofibras de carbono; nanoalótropos 2D, nessa categoria duas dimensões saem da faixa nanométrica e uma permanece como o grafeno, nanofitas e nanoalótropos 3D, todas as dimensões estão fora da faixa nanométrica como os SWCNT e CWCNT (MOHAMED, 2017). Observa-se na Figura 2 a categorização dos nanomateriais a base de carbono de acordo com suas dimensões.

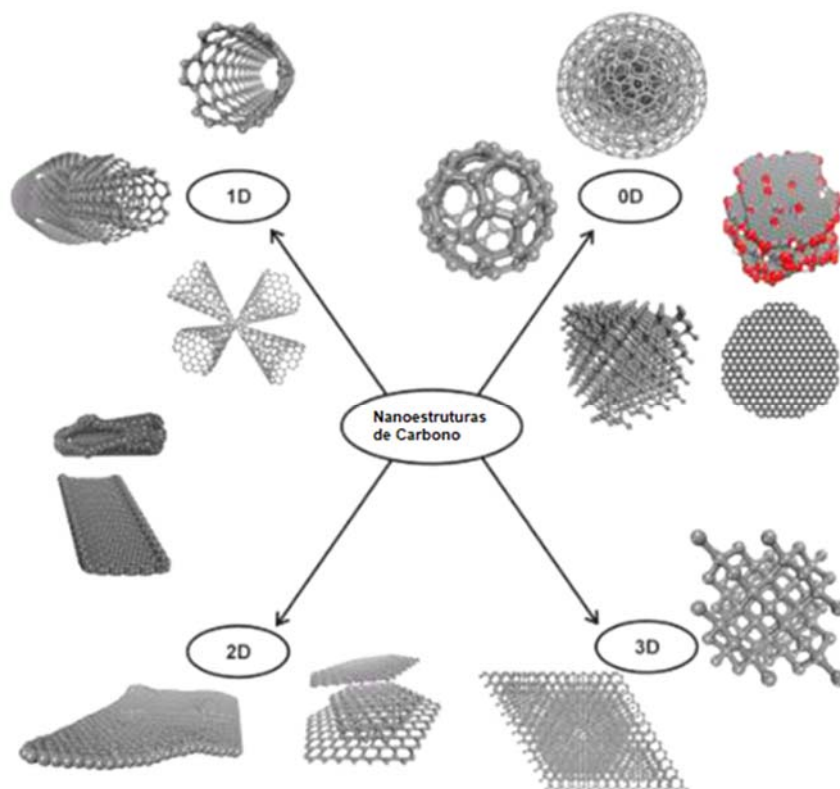


Figura 2: Nanomateriais a base de carbono categorizados de acordo com sua dimensão.

Fonte: Adaptado de (GEORGAKILAS *et al.*, 2015).

3.3 Pontos Quânticos e Pontos Quânticos de Carbono

3.3.1 Pontos Quânticos

Pontos quânticos (QD's), também conhecidos como semicondutores nanocristalinos (NC's), após excitação por radiação eletromagnética produzem um par elétron-buraco conhecido como éxciton (HONG *et al.*, 2019). Este éxciton sofre um forte confinamento quântico nas três dimensões do espaço, o que confere aos QD's algumas propriedades ópticas interessantes tais como a forte dependência de emissão em função do tamanho das partículas. Uma das propriedades mais importantes dos QD's é a sua fotoluminescência. Assim, o comprimento de onda de luz emitido, na região do: vermelho (nanopartícula de tamanho maior), verde (nanopartícula de tamanho intermediário) e azul (nanopartícula de menor tamanho) é função do tamanho da nanopartícula que o gerou. Observa-se na Figura 3 a representação da dependência de emissão em função do tamanho da nanopartícula (CALINK I. L. SANTOS *et al.*, 2020; FAROOQ *et al.*, 2019; JAIN *et al.*, 2020; JINDAL *et al.*, 2018).

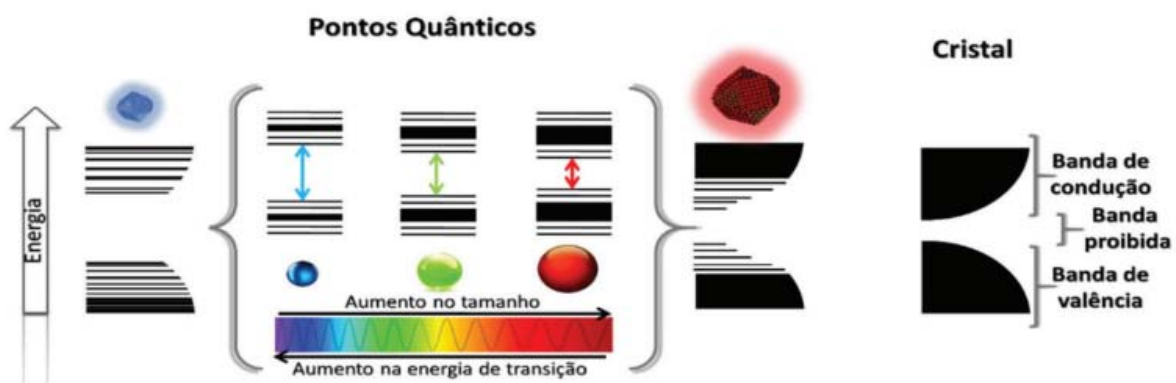


Figura 3: Representação do efeito de variação da energia de banda proibida em função do tamanho das nanopartículas.

Fonte: (CALINK I. L. SANTOS *et al.*, 2020).

A diferença de energia entre os níveis de energia mais alta ocupados por elétrons (a banda de valência) e os níveis de energia mais baixa desocupados (a banda de condução) em um ponto quântico é chamada de band gap. Essa diferença de energia determina as propriedades ópticas e eletrônicas dos QD's. Quando o band gap dos QD's é ajustado, é possível controlar as cores da luz que eles emitem,

tornando-os úteis em aplicações de fluorescência, como marcadores biológicos e sensores. Além disso, o tamanho do band gap influencia a eficiência de absorção e emissão de luz, tornando possível adaptar os QD's para aplicações específicas.

Atualmente, os QD's são usados em dispositivos optoeletrônicos, fotovoltaicos e em aplicações biomédicas. No entanto, a maioria das rotas sintéticas para obtenção dos QD's empregam metais pesados como o cádmio. Conseqüentemente, pode representar sérias limitações para as suas aplicações, devido à conhecida toxicidade e potencial risco ambiental associado a este metal. Portanto, a busca por substitutos mais benignos que os QD's que contêm esses metais e apresentam propriedades similares é muito importante, diante das aplicações desses materiais.

3.3.2 Pontos Quânticos de Carbono

Os pontos quânticos de carbono (PQC's, *Carbon Quantum Dots*), pontos de carbono (C-dots, *Carbon Dots*) ou nanopontos de carbono (*Carbon Nanodots*) consistem em uma classe de nanopartículas de dimensão zero (0D) com tamanhos abaixo de 10 nm, cujas estruturas eletrônicas de *bandgap* são altamente influenciadas pelo efeito de confinamento quântico (Figura 4) (YUAN *et al.*, 2019a).

Eles foram descobertos, em 2004, por meio de um experimento envolvendo a purificação de nanotubos de carbono de parede simples (SWNT) por eletroforese, onde cientistas reportaram a separação desses nanotubos em duas outras espécies de materiais. A primeira se assemelhava com os SWNT's, porém em menores escalas e foi chamada de carbono tubular curto. Já a segunda espécie apresentou um formato de nanopartículas, com o diâmetro aproximadamente de 18 nm, e foi denominada de Pontos Quânticos de Carbono (PQC) (XU *et al.*, 2004a).

Desde sua descoberta, os PQC's são comparados aos QD's (*Quantum Dots*), por possuírem algumas propriedades ópticas semelhantes tais como a fotoluminescência e a forte dependência de emissão em função do tamanho da partícula. Entretanto, os PQC's têm se mostrado como uma viável alternativa aos tradicionais QD's por empregarem rotas sintéticas de baixo custo e menos exaustivas, estabilidade coloidal a longo prazo, abundância elementar e baixa toxicidade ambiental e biológica (DONG *et al.*, 2012).

O termo PQC é comumente usado para materiais carbogênicos fluorescentes com um revestimento externo composto de carboxila ou outro grupo funcional químico e um núcleo de grafite, contendo eventualmente ligações covalentes de oxigênio e átomos de nitrogênio.

O caráter dos PQC's vem sendo massivamente investigado por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) (BRITO, 2017). O conjunto de resultados disponíveis revelam que os PQC's são caracteristicamente nanopartículas quasi-esféricas e consistem principalmente de carbono sp² com espaçamento entre planos compatível com o grafite, que pode conter grupos polares na superfície. Estes grupos são introduzidos durante ou após a síntese destas nanopartículas, permitindo a dissolução das nanopartículas em solventes polares, incluindo a água (BAKER; BAKER, 2010; DEMCHENKO; DEKALIUK, 2013; MACHADO *et al.*, 2015). Observa-se na Figura 4 a representação de PQC's funcionalizados.

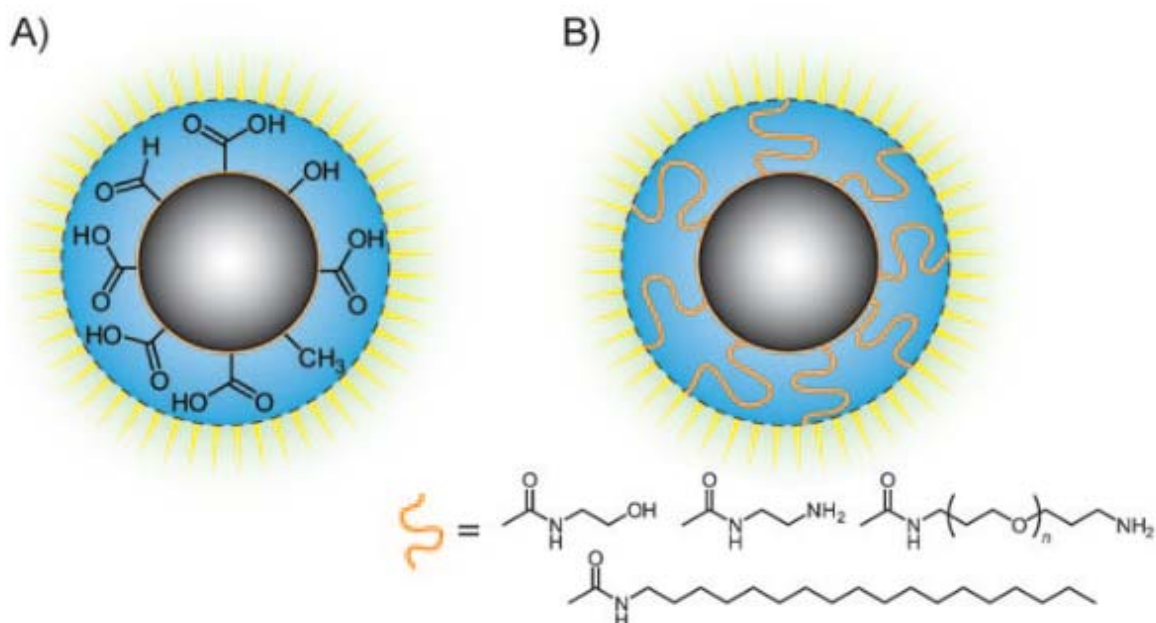


Figura 4: Representação dos PQC's. A) após o tratamento oxidativo da superfície e B) após a funcionalização com reagentes de passivação de superfície.

Fonte: (BAKER; BAKER, 2010).

Em relação às propriedades fotofísicas dos PQC's, estes materiais apresentam banda intensa de absorção na região do ultravioleta (UV) (a partir de 270 nm) e o espectro de fotoluminescência (FL) depende do comprimento de onda de excitação. A origem da FL dos PQC's ainda não é completamente compreendida, mas provavelmente está relacionada com o efeito de confinamento quântico devido ao tamanho nanométrico das partículas ou a diferentes armadilhas emissivas que aderem à superfície dos PQC's. Observa-se na Figura 5 a comparação de algumas estruturas de PQC's com diferentes grupos funcionais na superfície e a respectiva coloração luminescente (BAKER; BAKER, 2010; BRITO, 2017; DONG *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2009; LU *et al.*, 2009b; MACHADO *et al.*, 2015; SUN *et al.*, 2006, 2008; ZHU *et al.*, 2009).

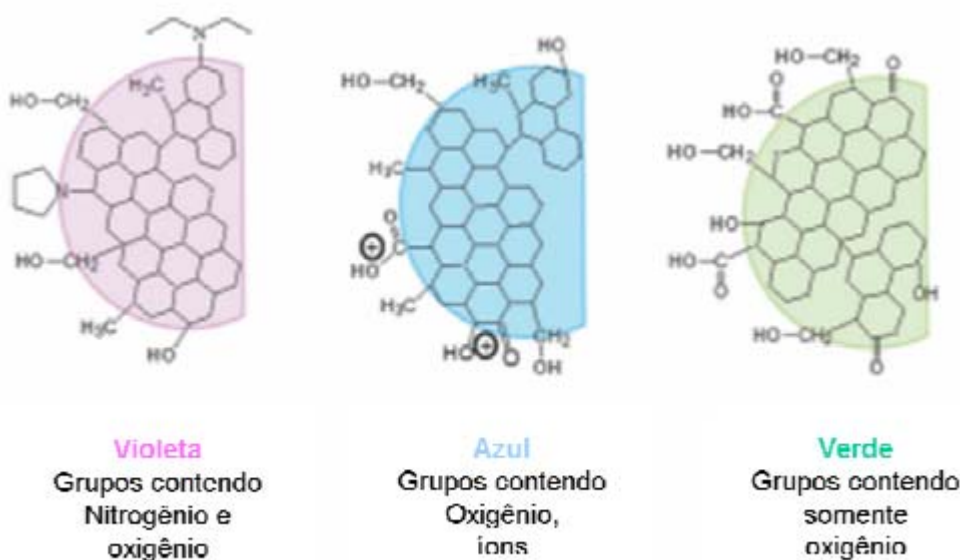


Figura 5: Representação esquemática de três tipos de PQC's com diferentes grupos superficiais:

Fonte: Adaptado de (DEKALIUK *et al.*, 2014).

3.4 Métodos de Síntese de PQC's

Na última década, inúmeras técnicas foram propostas para produção de PQC's. Esses esforços não só sintetizaram os PQC's como também melhoraram suas propriedades e simplificaram o processo de produção. Geralmente, a preparação de PQC's é feita dentro de duas rotas principais: o método *top-down* e o método *bottom-*

up (XU *et al.*, 2016). Observa-se na Figura 6 a representação dos métodos para síntese de PQC's.

As abordagens *top-down* (de cima para baixo) consistem em descargas de arco elétrico (XU *et al.*, 2004b), ablação a laser (CAO *et al.*, 2007; HU *et al.*, 2009; SUN *et al.*, 2006, 2008; WANG *et al.*, 2009; YANG *et al.*, 2009a, 2009b) e oxidação eletroquímica (ZHAO *et al.*, 2008; ZHENG *et al.*, 2009; ZHOU *et al.*, 2007), onde os PQC's são formados ou “quebrados” de uma estrutura de carbono maior, como os nanotubos, grafeno, grafite e carvão ativado (BAKER; BAKER, 2010). Durante a síntese de PQC's por meio de rotas *top-down*, é comum o uso de condições experimentais adversas, como descargas de arco elétrico, além de etapas de operação dispendiosas e a necessidade de passivação subsequente. Esses fatores, aliados ao emprego de equipamentos caros, acabam limitando significativamente sua viabilidade prática.

Os métodos *bottom-up* (de baixo para cima) consistem, em métodos de combustão/térmicos (BOURLINOS *et al.*, 2008b, 2008a; HAN *et al.*, 2009; RAY *et al.*, 2050; ZHANG; LIN, 2012), hidrotérmico (ZHANG; LIN, 2012) ou de micro-ondas (ZHU *et al.*, 2009) durante os quais os PQC's são formados a partir de precursores moleculares (BAKER; BAKER, 2010). Esses métodos apresentam vantagens em termos de custo-benefício, facilidade de operação e requisitos de equipamentos simples, o que os torna amplamente utilizados na síntese de PQC's.

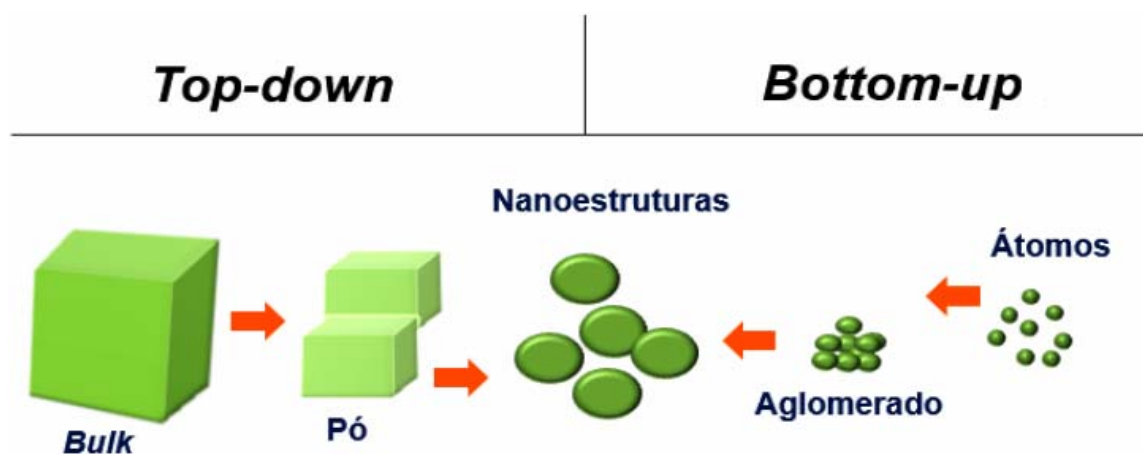


Figura 6: Métodos *top-down* e *bottom-up* para síntese de PQC's

3.4.1 Rotas *top-down*

3.4.1.1 Arco elétrico

Possivelmente o primeiro método a ser usado para obtenção dos PQC's. Como dito anteriormente, Xu *et al.* conseguiram isolar, por descarga de arco elétrico, um novo e até então desconhecido nanomaterial a base de carbono (XU *et al.*, 2004a).

Esta estratégia pode ser empregada para sintetizar PQC's a partir de nanotubos de carbono ou folhas de grafeno que são utilizados como matéria prima. O PQC é sintetizado após a descarga de um arco elétrico, em uma atmosfera controlada, e o material bruto (sedimentos) é oxidado, geralmente com HNO₃ para induzir grupos de carboxilas (funcionalização). A matéria resultante é extraída por uma solução básica (NaOH), com pH definido, e uma suspensão estável de cor escura é obtida. O processo de eletroforese em gel é aplicado para purificar a matéria extraída (ROY *et al.*, 2015). A partir da eletroforese é possível separar os PQC's pelos tamanhos de suas bandas de energia que, quando excitadas por determinado comprimento de onda, emitem diferentes cores (SINGH *et al.*, 2018).

3.4.1.2 Ablação a laser

A ablação a laser é um método de produção de PQC's que utiliza um feixe de laser, com comprimento de onda específico, para remover da superfície de um alvo constituído de carbono (*C-target*) as moléculas necessárias para a formação dos PQC's. Sun *et al.* (2006) relataram este método de ablação a laser com um laser Nd:YAG Q-comutado (1064 nm, 10 Hz) para preparar os PQC's usando argônio como gás de transporte na presença de vapor de água. No entanto, as partículas de carbono fluorescentes obtidas não apresentaram quaisquer propriedades fotoluminescentes detectáveis, mesmo após a oxidação por ácido nítrico. Mesmo com uma considerável passivação de superfície nos PQC's oxidados por ácido, foi alcançado apenas um PLQY (Photoluminescence Quantum Yield, em inglês) de até 10%. Isso sugere que os PQC's produzidos utilizando este método requerem várias etapas e condições complexas para exibirem uma fotoluminescência competente (XU *et al.*, 2016).

3.4.1.3 Oxidação eletroquímica

A oxidação eletroquímica é um método de síntese de PQC's onde utiliza-se um anodo e um catodo (sendo um deles obrigatoriamente feito de carbono) em um meio oxidativo, de modo que o produto desta oxirredução seja os PQC's. Ming *et al.* (2012) aplicaram uma tensão contínua entre dois eletrodos de grafite imersos em água deionizada. Ao aplicar a diferença de potencial nos eletrodos, um deles se torna o cátodo (polo positivo) e o outro o ânodo (potencial negativo), provocando assim reações de redução e oxidação. De tal modo, quando o eletrodo de grafite começa a sofrer oxidação, as ligações químicas entre os átomos de carbono são quebradas e sua estrutura é “esfoliada”, desintegrando-se aos poucos e dando origem aos pontos quânticos de carbono em água. Lu *et al.* (2009a) usaram hastes de grafite de alta pureza como anodo e fio de platina como catodo, seguido de sua instalação em solução aquosa. A oxidação da matéria carbônica foi iniciada pela aplicação de potenciais estáticos. O processo de oxidação foi realizado e como resultado da reação foram sintetizados PQC's de tamanho de 6-8nm com QY (Quantum Yield, em inglês) de 2,8 – 5,2%.

3.4.2 Rotas botton-up

3.4.2.1 Pirólise

A síntese por pirólise ou carbonização é um método direto de decomposição termoquímica, que ocorre em atmosfera inerte e precisa de tratamento de purificação posterior. O material orgânico, fonte de carbono, é gradualmente convertido em PQC's por meio de aquecimento, desidratação e degradação (KANG *et al.*, 2020).

Este método geralmente requer a utilização de um álcali ou ácido forte para quebrar as moléculas do precursor, fonte de carbono, em partículas nanoescalares. São muitos os tipos de biomassa que podem ser utilizados para a produção de PQC's via pirólise incluindo casca de melancia (ZHOU *et al.*, 2012), cascas de amendoins (XUE *et al.*, 2016), sementes de lichia(XUE *et al.*, 2015), etc.

As propriedades dos PQC's obtidos podem ser reguladas alterando as condições da pirólise como a temperatura, tempo e o valor de pH dos sistemas de reação (ZUO *et al.*, 2016). Os PQC's criados foram utilizados em bioimagem (Figura

7a). Xue *et al.* (2015) carbonizaram sementes de lichia em um cadinho de cerâmica a 300 °C por 2 horas. Em seguida, a amostra foi dispersa em água, sonicada e filtrada formando uma suspensão também com luminescência azul (Figura 7c). Já em (2016) Xue *et al.* utilizou cascas de amendoim para obter PQC's, dopados com N, com rendimento quântico de 9,91% e que possuíam boa estabilidade, boa resistência ao foto-branqueamento, alta tolerância a grandes flutuações de pH e força iônica. Primeiramente a casca de amendoim foi colocada em um cadinho de cerâmica e carbonizada à temperatura de 250 °C por 2 h. Depois de resfriar até a temperatura ambiente, os produtos pretos escuros foram moídos mecanicamente em pós finos. Em seguida, 0,1 g da amostra obtida foi dispersa por ultrassom em 10 ml de água purificada para se obter uma solução homogênea. Finalmente, os PQC's foram coletados removendo partículas maiores por meio de filtração (Figura 7b).

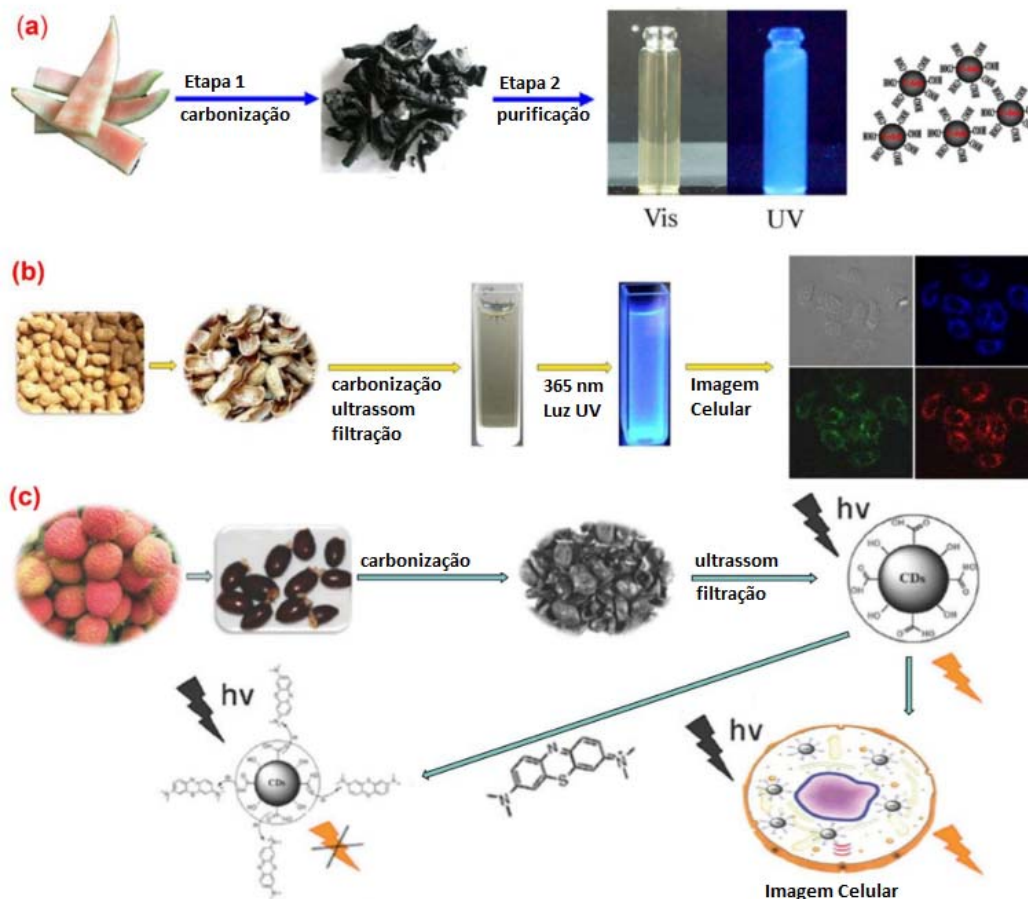


Figura 7: Síntese de PQC's a partir de biomassas via pirólise. a) Síntese de PQC's solúveis em água a partir da casca de melancia (ZHOU *et al.*, 2012). b) Síntese de PQC's a partir de sementes de lichia (XUE *et al.*, 2016). c) Síntese e aplicação PQC's a partir de cascas de amendoim.

3.4.2.2 Método Solvotérmico e hidrotérmico

Um dos métodos de síntese mais relatados na literatura é o tratamento solvotérmico e hidrotérmico que diferem entre si quando se é utilizada a água como solvente (hidrotérmico). Essa técnica é bastante utilizada por ser uma técnica barata, não tóxica e relativamente simples. A reação acontece dentro de um reator do tipo autoclave selado, no qual há uma solução contendo o solvente, e o precursor orgânico. Durante o tratamento solvotérmico/hidrotérmico ocorrem reações de desidratação, polimerização e nucleação, conforme observado por Yang *et al.* (YANG; LI; WANG, 2011).

Sahu *et al.* prepararam PQC's altamente fotoluminescentes com um QY de 26% em uma etapa por tratamento solvotérmico de suco de laranja seguido de centrifugação. Esses PQC's com tamanhos de 1,5–4,5 nm foram aplicados em bioimagem devido à sua alta fotoestabilidade e baixa toxicidade (SAHU *et al.*, 2012). O suco da cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) também foi utilizado para a síntese hidrotérmica de PQC's, Metha *et al.* misturou o suco de cana-de-açúcar com etanol e colocou num recipiente lacrado, em uma autoclave e aquecido a 120 °C por 180 minutos. Ao ser retirado da autoclave a solução que exibiu uma coloração marrom escura, a qual passou por um processo de purificação e extração, que ao ser excitada apresentou uma luminescência azul (MEHTA; JHA; KAILASA, 2014).

3.4.2.3 Micro-ondas

O método assistido por micro-ondas é um processo amplamente utilizado para carbonizar diretamente substâncias orgânicas em PQC's sob radiação de micro-ondas. Devido à sua eficiência e simplicidade em termos de dispositivo e operação, o método assistido por micro-ondas é uma abordagem econômica com uma forte vantagem competitiva para a produção de grandes quantidades de PQC's fluorescentes (KANG *et al.*, 2020).

Em comparação com outras abordagens, neste método é mais conveniente e rápido aquecer os precursores de carbono, o que simplifica o processo de síntese, de

modo que os pontos PQC's são facilmente obtidos em poucos minutos e com rendimento melhorado (KANG *et al.*, 2020).

Um método, assistido por micro-ondas, para a síntese de nanopartículas de carbono foi obtido a partir do aquecimento por micro-ondas de 1-butil-3-metilimidazoliumtetrafluoroborato ([Bmim] BF₄) foi descrito por (XIAO *et al.*, 2013). Este processo simples para a preparação em larga escala de PQC's dissolveu tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim] BF₄) em água sob agitação para formar uma solução transparente. Em seguida, a solução foi aquecida em um forno de micro-ondas (700 W) seguido por centrifugação para remover as impurezas sólidas suspensas, obtendo uma solução amarelo marrom de PQC's. O tamanho médio de partícula do material foi de $4,25 \pm 1,85$ nm, tendo forma esférica uniforme.

Uma síntese assistida por microondas de PQC's luminescentes a partir de moléculas de ácido fólico como fontes de carbono e nitrogênio foram exploradas por Guan *et al.* (2014). Em resumo, uma mistura de 15 mg de ácido fólico dissolvido em 3 mL de dietilenoglicol foi preparada primeiro e, em seguida, colocada no centro da placa de rotação de um forno de micro-ondas doméstico de 750 W e aquecida por 40 s. Obteve-se uma suspensão marrom-avermelhada que foi submetida à diálise com água pura por 3 dias. Após o pós-tratamento, nanopartículas de nitreto de carbono luminescentes com tamanho médio em torno de 4,51 nm foram sintetizadas. Sob excitação a 360 nm, o rendimento quântico das nanopartículas de nitreto de carbono foi estimado em 18,9%. Curiosamente, a posição do pico de emissão permaneceu quase invariável (em 460 nm) quando excitado em diferentes comprimentos de onda (de 320 nm a 420 nm).

3.4.2.4 Ultrassom

A síntese de PQC's via ultrassom se destaca em relação aos outros métodos abordados por seu baixo custo e fácil operação. Os PQC's podem ser obtidos através do tratamento ultrassônico de misturas de solventes e fontes de carbono. As propriedades dos PQC's podem ser reguladas simplesmente ajustando as condições experimentais, como a potência ultrassônica, o tempo de reação, a proporção de solventes e fontes de carbono (KANG *et al.*, 2020). Park *et al.* (2014) propôs um

método simples baseado em tratamento ultrassônico para a síntese em larga escala de PQC's solúveis em água a partir de fonte de carbono derivada de resíduos de alimentos e alcançou a produção de 120 g de PQC's produzidos a partir de 100 kg de misturas de resíduos de alimentos (Figura 8). Os PQC's obtidos exibiram alta solubilidade em água, alta fotoestabilidade, boa fotoluminescência e baixa citotoxicidade para bioimagem *in vitro*. Além disso, os subprodutos produzidos na síntese de PQC's da fonte derivada de resíduos de alimentos podem promover a germinação das sementes e o crescimento das plantas.

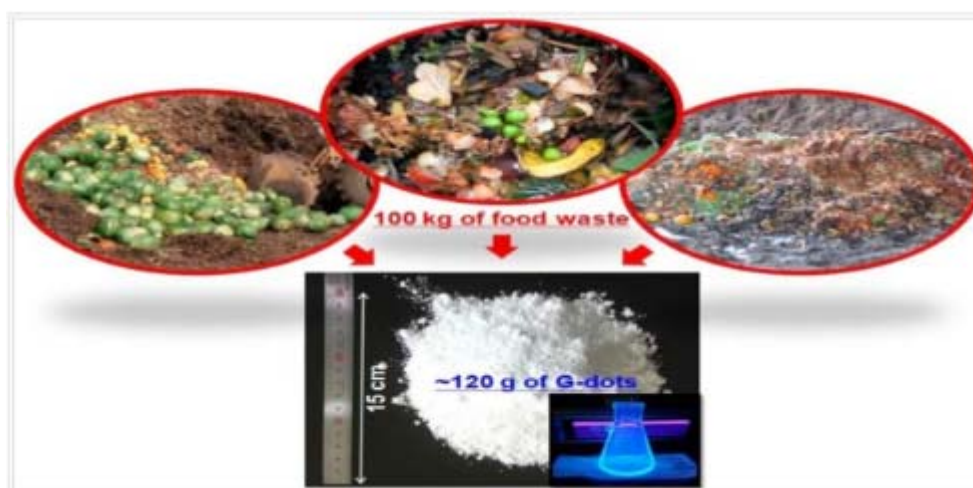


Figura 8: Síntese em larga escala de PQC's verdes a partir de resíduos alimentares.

Fonte: (PARK et al., 2014).

3.5 Funcionalização

Os componentes essenciais e predominantes na estrutura dos PQC's são o carbono, o oxigênio e o hidrogênio. Os PQC's que possuem essa composição são denominados pontos quânticos de carbono originais e apresentam uma abundância de grupos carboxílicos em sua superfície (CHEN *et al.*, 2019). Um exemplo desses compostos são aqueles derivados do ácido cítrico, que é um ácido não tóxico e de baixo custo, sendo um dos precursores mais mencionados na literatura (LUDMERCZKI *et al.*, 2019). As nanopartículas produzidas exclusivamente a partir desse ácido exibem uma luminescência azul menos intensa em comparação com outros compostos de carbono. Em resumo, os compostos de carbono que contêm apenas oxigênio, carbono e hidrogênio em sua composição apresentam uma baixa

luminescência, o que pode restringir suas aplicações. Esses parâmetros podem ser otimizados por meio de estratégias de funcionalização, tais como a dopagem com heteroátomos e a modificação da superfície com grupos funcionais específicos. A introdução de novos elementos pode acentuar as propriedades dos compostos de carbono em comparação com aqueles desprovidos desses átomos, devido à incorporação de novos grupos funcionais na superfície e às interações entre os átomos de carbono e os átomos vizinhos (CHEN *et al.*, 2019; YAN *et al.*, 2019), conforme será apresentado adiante.

3.5.1 Dopagem com heteroátomos

A dopagem com heteroátomos pode ser realizada empregando-se precursores que contenham tais elementos em sua composição. A incorporação de heteroátomos constitui uma estratégia eficaz para a modificação das estruturas eletrônicas, uma vez que a introdução de um novo elemento, seja metálico ou não metálico, provoca alterações na distribuição eletrônica, no *bandgap* de energia entre o HOMO e LUMO e, conseqüentemente, intensifica a banda de emissão dos compostos quânticos pontuais (LIMA, 2020; LIU, H. *et al.*, 2019; YAN *et al.*, 2019). Em geral, os dopantes não metálicos podem ser utilizados para promover mudanças na intensidade de luminescência dos compostos quânticos pontuais, enquanto os metálicos afetam a estrutura de bandas desses compostos (CHEN *et al.*, 2019).

A introdução de heteroátomos tem sido estudada para sintonizar a emissão luminescente. Por exemplo, o rendimento quântico (RQ) dos PQC's pode ser significativamente melhorado através da incorporação de N, enquanto a incorporação de S aumenta a largura da banda de emissão (BRITO, 2017; MACHADO *et al.*, 2015; WEI *et al.*, 2014).

3.5.2 Modificação da superfície

A estratégia de modificação de superfície consiste em utilizar os grupos presentes na superfície dos compostos de carbono para estabelecer diversas interações, tais como coordenação, ligação química ou interações eletrostáticas. Essa abordagem pode ser realizada por meio da utilização de diferentes ligantes funcionais,

como íons, moléculas orgânicas e inorgânicas, polímeros, DNA, proteínas, entre outros. Ao compararmos com a funcionalização por meio da dopagem com heteroátomos, essa tática se torna mais dispendiosa e complexa. Na dopagem, o processo ocorre de forma direta, uma vez que os heteroátomos são adicionados como precursores durante a síntese dos compostos de carbono, enquanto na modificação de superfície, o procedimento é realizado após a formação desses compostos, passivando a superfície. No entanto, a modificação de superfície pode conferir propriedades exclusivas aos compostos de carbono e tem sido amplamente empregada em diversas áreas de pesquisa (CHEN et al., 2019; LIMA, 2020; PARK et al., 2016).

A modificação de grupos funcionais na superfície parece ser uma condição necessária para a fluorescência das PQC's já que a fluorescência é fortemente afetada pelo pH do meio. Por exemplo, a intensidade da fluorescência é condicionada pela ionização dos grupos funcionais à superfície das nanopartículas resultante de pH extremos.

A superfície modificada dos PQC's pode afetar significativamente as propriedades de fluorescência deles. Portanto, a passivação ou funcionalização da superfície desempenha um papel vital na regulação das propriedades luminosas dos PQC's. O tratamento de passivação de superfície de PQC's pode aumentar a intensidade da fotoluminescência, alterar o comprimento de onda de emissão, estreitar a largura do pico de fluorescência e melhorar a dispensabilidade da água.

Além disso, algumas outras propriedades dos PQC's, como agregação seletiva, também podem ser reguladas até certo ponto pela passivação da superfície. Por exemplo, a seletividade celular melhorada para a coloração de nucléolos foi alcançada por simples passivação de amina de PQC's sintetizados de esterco de vaca.

3.6 Propriedades dos PQC's

As características que mais despertam o interesse nos PQC's incluem seus métodos simples de obtenção, a capacidade de utilizar materiais não tóxicos em sua fabricação e, sobretudo, sua fotoluminescência. Esses materiais, como mencionado

anteriormente, são constituídos por ligações sp^2/sp^3 de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio ou outros elementos dopantes. Tais elementos, bem como a metodologia de síntese empregada, desempenham um papel fundamental na dispersão eficaz dos PQC's. Essa boa dispersão exerce forte influência nas diversas aplicações possíveis dos PQC's, uma vez que muitas delas ocorrem com as nanopartículas em suspensão. A excelente solubilidade apresentada pelos PQC's pode ser atribuída a porções de ácidos carboxílicos existentes na superfície dessas nanopartículas, o que também lhes possibilitam serem funcionalizadas com várias espécies orgânicas, poliméricas, inorgânicas e biológicas (LIMA, 2020; MIAO *et al.*, 2020; YAO *et al.*, 2019).

Em relação ao efeito fotoluminescente, apesar de não ser compreendido totalmente, os resultados já divulgados apontam que a origem das propriedades fotoluminescentes dos PQC's se deve ao efeito de confinamento quântico sofrido pelas partículas em escala nanométrica nas três dimensões do espaço e pela formação de éxcitons. Estruturalmente, os PQC's são compostos primordialmente por nanopartículas gráficas quasi-esféricas com carbonos realizando ligações do tipo sp^2 e que são confinados em um núcleo recoberto por grupos polares como hidroxila, carbonila, alquila e sulfonatos. Os PQC's podem ser chamados também de nanopartículas carbogênicas em decorrência da menor quantidade de carbono e maior número de átomos de oxigênio. Observa-se na Figura 9 as propriedades dos PQC's que possibilitam seu uso em bioimagens, na confecção de dispositivos optoeletrônicos, em dispositivos fotovoltaicos, em sensores e em fotocatalise.

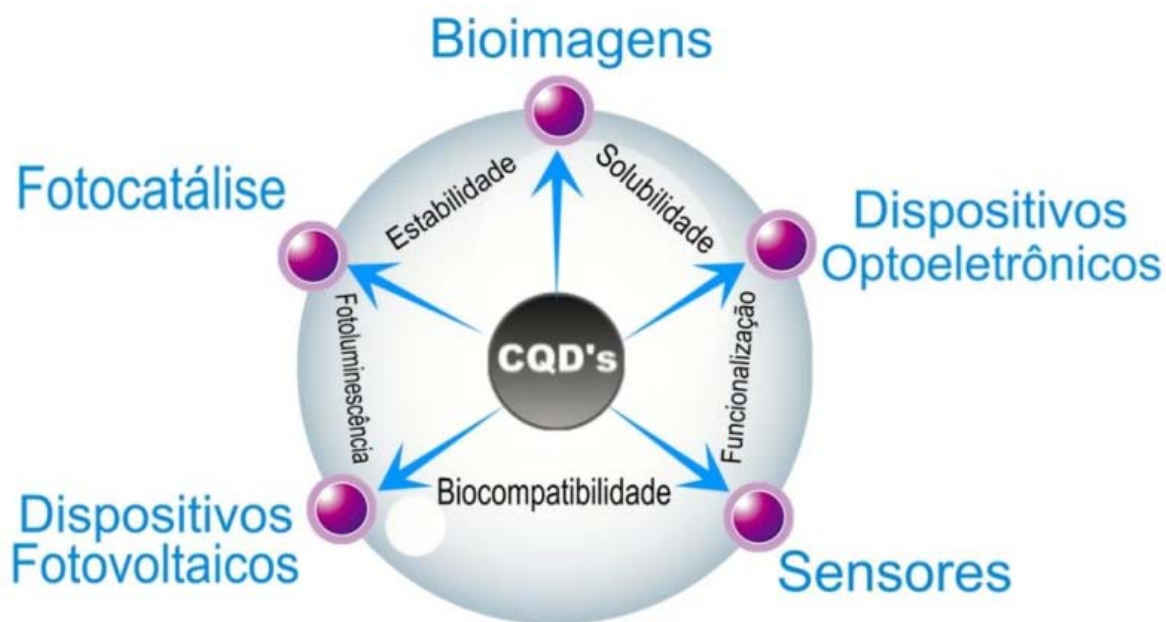


Figura 9: propriedades dos PQC's que possibilitam seu uso em bioimagens, na confecção de dispositivos optoeletrônicos, em dispositivos fotovoltaicos, em sensores e em fotocatalise.

Fonte:(DA COSTA, 2018)

3.6.1 Propriedades Ópticas

3.6.1.1 Absorção óptica e luminescência dos pontos quânticos de carbono

Nos sistemas orgânicos conjugados, é comum a ocorrência de absorção no espectro ultravioleta até o visível, e os PQC's também exibem essa característica de absorção. Esse processo acontece porque as moléculas têm a capacidade de absorver comprimentos de onda específicos, resultando em transições eletrônicas que podem ser do tipo $\sigma - \sigma^*$, $\pi - \pi^*$, $n - \sigma^*$ ou $n - \pi^*$. As bandas de absorção associadas aos PQC's estão relacionadas às ligações $\pi - \pi^*$ e $n - \pi^*$, originadas das ligações C=C e C=O, geralmente na faixa de 200 a 300 nm (YUAN *et al.*, 2019a). No entanto, a modificação da superfície pode resultar em PQC's com bandas de absorção em comprimentos de onda mais extensos, conforme mencionado por Hu *et al.*(2017), que, ao passivar a superfície com grupos amina, observou uma banda de absorção em 350 nm atribuída à absorção por ligações contendo nitrogênio (SONSIN, 2021).

A caracterização do espectro de absorção dos PQC's é uma ferramenta essencial para verificar a síntese desses materiais (YUAN *et al.*, 2018). Essa

propriedade óptica é particularmente útil devido às suas bandas distintas. Na Figura 10, apresenta-se o espectro de absorção molecular no ultravioleta-visível (UV-vis) dos PQC's, obtido através de síntese hidrotérmica usando um bioprecursor natural, como o extrato de própolis vermelha. Nesse gráfico, pode-se observar claramente uma banda de absorção próxima a 200 nm, que é atribuída às ligações $\pi - \pi^*$, e uma banda próxima a 300 nm, associada às ligações $n - \pi^*$. A banda que aparece após 300 nm indica a presença de um grupo funcional na superfície dos PQC's (SONSIN, 2021; YUAN *et al.*, 2019b).

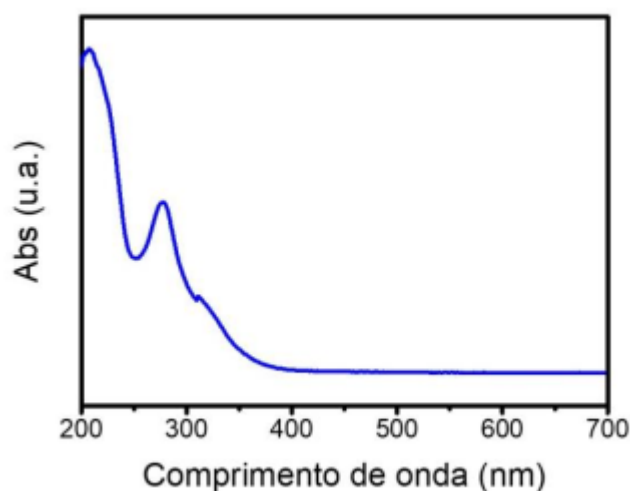


Figura 10: Espectro de absorção de PQC's feito a partir do extrato de própolis vermelha.

Fonte: (SONSIN, 2021)

A luminescência é uma das características fascinantes dos PQC's, abre amplas possibilidades de aplicações, e a perspectiva de substituir elementos tóxicos, como pontos quânticos convencionais e corantes, desperta o interesse de pesquisadores. Embora seja de grande importância, o mecanismo exato de luminescência ainda não está completamente esclarecido e permanece um tópico em aberto na literatura. Essa complexidade surge, principalmente, devido à vantagem dos PQC's em serem formados a partir de diferentes precursores e por meio de várias rotas de síntese. Cada método de preparação e cada precursor produzem PQC's distintos, com propriedades e estruturas específicas, o que resulta em um sistema complexo que não pode ser totalmente explicado por uma única teoria de mecanismo de emissão.

Diversas propostas de mecanismos já foram descritas para explicar a luminescência dos PQC's. Entre elas estão o efeito de confinamento quântico e a formação dos estados de superfície são as mais aceitas. (LIM; SHEN; GAO, 2015; LIMA, 2020; LIU, H. *et al.*, 2019; LIU, M. L. *et al.*, 2019).

3.6.1.2 Efeito do Confinamento Quântico

O efeito de confinamento quântico é o fenômeno em que o nível eletrônico quase contínuo próximo ao nível de Fermi se transfere para os níveis de energia discretos quando o tamanho da partícula diminui para nanoescala. Portanto, os nanomateriais, especialmente aqueles com o tamanho de partícula abaixo de 10 nm, exibem propriedades ópticas diferentes de suas contrapartes em bloco. Li et al. prepararam uma série de PQC's em um método eletroquímico seguido de separação por cromatografia em coluna e encontraram uma emissão dependente do tamanho da nanopartícula, como luz ultravioleta com 1,2 nm, luz visível com 1,5–3,0 nm e luz infravermelha próxima com 3,8 nm. Como mostrado na Figura 11, ele indicou que o gap diminuiu com o aumento do tamanho da partícula (LI *et al.*, 2010).

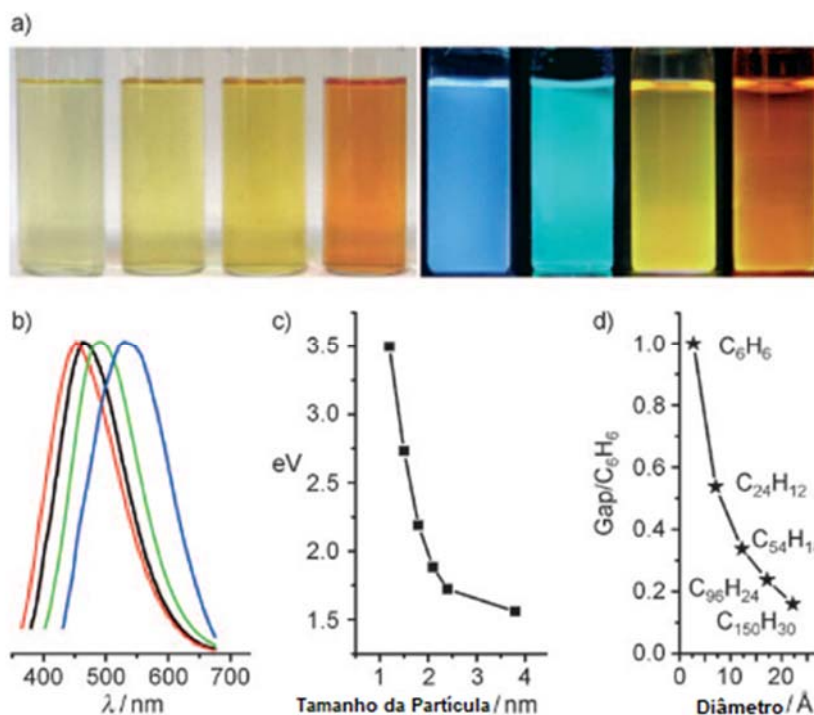


Figura 11: a) Imagens ópticas de PNCs de tamanho típico iluminadas sob luz branca (esquerda; luz do dia) e luz UV (direita; 365 nm); b) Espectros PL de PNCs com tamanhos típicos: as linhas vermelha, preta, verde e azul são os espectros PL para PNCs de emissão azul, verde, amarela e vermelha; c) relação entre o tamanho dos PNCs e as propriedades do PL; d) Dependência do gap HOMO-LUMO no tamanho dos fragmentos de grafeno.

Fonte: Adaptado de (LI *et al.*, 2010)

3.6.1.3 Estados de superfície

Outro mecanismo de fluorescência presente nos PNC's é governado por seus estados de defeito de superfície. Este tipo de defeito refere-se a uma região limite ou uma concha esférica que é distinta da região do núcleo de carbono. A região esferoidal contém vários grupos químicos derivados de carbonos híbridos sp^2 e sp^3 , outros grupos funcionais de superfície e ligações pendentes. Devido à diversidade e complexidade dos defeitos de superfície, a fluorescência originada é caracterizada por pleocroísmo e luminescência dependente de excitação. Os defeitos superficiais são gerados principalmente pela oxidação da superfície e podem atuar como um centro de captura para os éxcitons, resultando na fluorescência.

A fluorescência do defeito da superfície é causada pelo relaxamento da radiação do estado excitado para o estado fundamental. O carbono híbrido sp^3 e sp^2

na superfície dos PQC's e outros defeitos superficiais podem levar a emissões multicoloridas de seus estados eletrônicos locais. Quando a luz de um comprimento de onda específico ilumina os PQC's, os fótons cuja energia satisfaz o gap óptico farão a transição e se acumularão nas armadilhas dos defeitos da superfície adjacente e retornarão ao estado fundamental para emitir luz visível com diferentes comprimentos de onda. Quanto maior o grau de oxidação da superfície dos PQC's, mais defeitos na superfície e locais de emissão, resultando no desvio para o vermelho do comprimento de onda, Figura 12 (DING *et al.*, 2016).

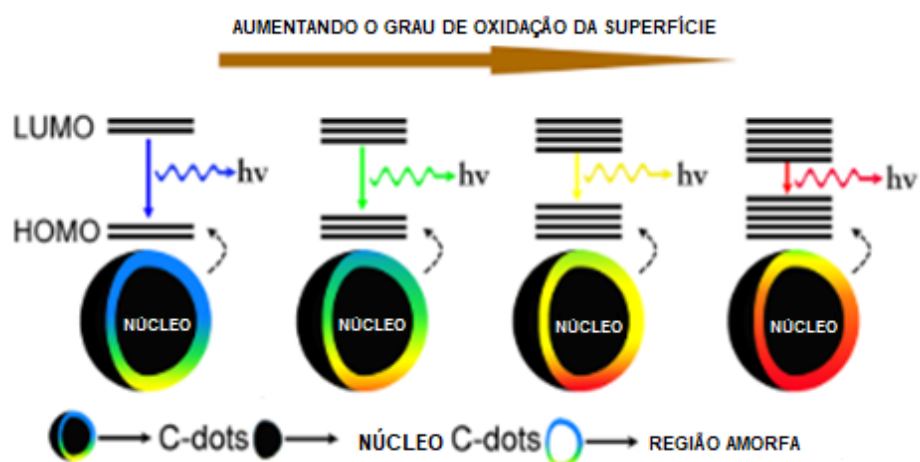


Figura 12: Relação entre os diferentes graus de oxidação e o tamanho do bandgap dos PQC's.

Fonte: Adaptado de (DING *et al.*, 2016) .

O estado da superfície não é composto de um grupo químico isolado, mas sim de um centro de fluorescência formado pela sinergia do núcleo de carbono com grupos químicos associados. Entre eles, alguns grupos são estado de ativação de fluorescência ou estado de absorção sob uma determinada condição. Os grupos funcionais têm diferentes níveis de energia e podem produzir uma série de armadilhas de emissão. Os níveis de energia dos grupos funcionais podem estar relacionados à sua capacidade de fornecer elétrons. Quanto mais forte for a capacidade dos grupos funcionais de fornecer elétrons, maior será a energia que eles geram. Obviamente, o comprimento de onda de emissão pode ser ajustado mudando os grupos químicos na superfície dos PQC's (DING *et al.*, 2016).

3.7 Aplicações dos PQC's

Os PQC's têm sido objeto de numerosas pesquisas em várias áreas, como biomonitoramento, sensores, fotocatálise, entrega de medicamentos e genes, conversão de energia solar e LEDs. No entanto, ainda são necessárias mais pesquisas para avançar no desenvolvimento dessas aplicações. Algumas das aplicações dos PQC's serão discutidas nas seções seguintes.

3.7.1 Optoeletrônica

Os PQC's parecem ser uma alternativa ideal aos materiais luminescentes tradicionais em dispositivos optoeletrônicos, graças à sua emissão de fluorescência estável e ajustável, baixo custo e, especialmente, sua amigabilidade ao meio ambiente. Portanto, não é surpresa que muitos PQC's dopados com heteroátomos tenham sido relatados por suas potenciais aplicações em dispositivos optoeletrônicos (DO; KWON; RHEE, 2014; KONG *et al.*, 2014, 2015; MIAO *et al.*, 2020; SHEN *et al.*, 2015).

Em 2013, Zhang *et al.* relataram LEDs (diodos emissores de luz) baseados em PQC's que podiam controlar a mudança de cor através do ajuste da corrente de acionamento. Os PQC's foram preparados usando octadeceno, 1-hexadecilamina e ácido cítrico. O dispositivo era formado por camadas contendo um ânodo, uma camada transportadora de buracos, a camada de PQC's, sendo a camada ativa, a camada transportadora de elétrons e um cátodo. A partir do mesmo LED foi possível observar a emissão eletroluminescente azul brilhante, ciano, magenta e branca, cor até então não observada em LEDs de camada única com a utilização de nanomateriais (ZHANG *et al.*, 2013). A estrutura do dispositivo e o espectro de eletroluminescência estão representados na Figura 13.

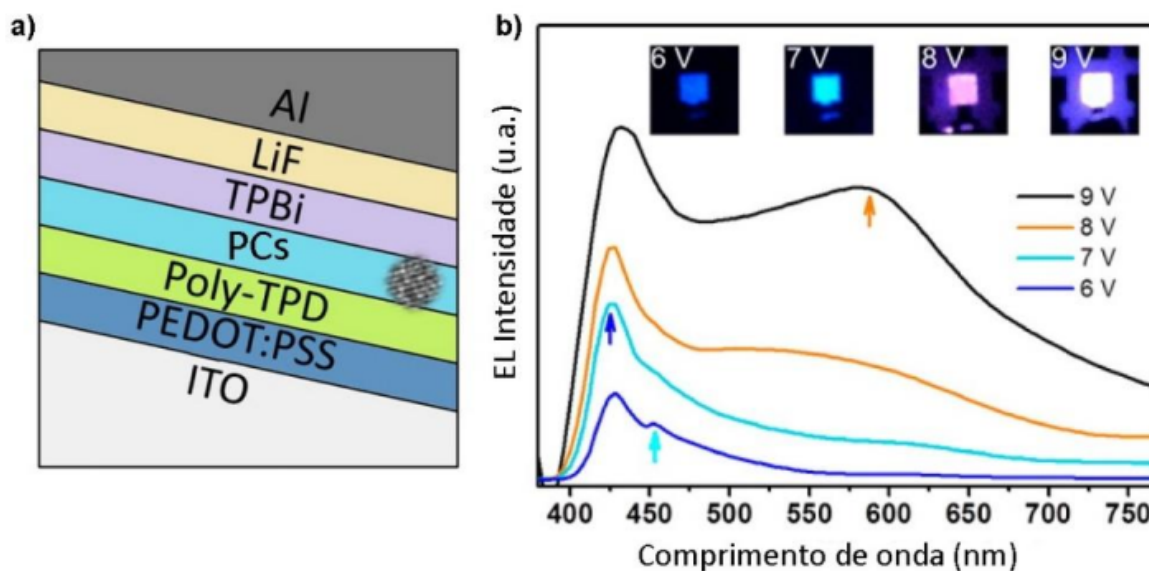


Figura 13: a) Estrutura do dispositivo contendo o ânodo ITO/PEDOT:PSS (vidro condutor/poliestireno sulfonato de poliestireno), a camada transportadora de buracos poly-TPD (N'-bis(fenil)benzidina), a camada ativa de PCs, a camada transportadora de elétrons TPBi ((1,3,5-trifenil benzimidazol-2-il)benzeno) e o cátodo LiF/Al (fluoreto de lítio/alumínio); b) espectros de eletroluminescência (EL) e imagens das cores reais das emissões de azul, ciano, magenta e branco.

Fonte: adaptado de (Zhang *et al.*, 2013)

Em 2015, Briscoe *et al.* relataram a síntese de N-CDots por meio de carbonização hidrotérmica simples de quitina, glicose e quitosana, e exploraram seu potencial como células solares sensibilizadas. O desempenho dos dispositivos poderia ser ajustado pelos grupos funcionais presentes nos N-CDots. Uma camada combinando quitosana e N-CDots derivados de quitina produziu dispositivos com a maior eficiência de 0,077% (BRISCOE *et al.*, 2015). Observa-se na Figura 14 o experimento de Briscoe.

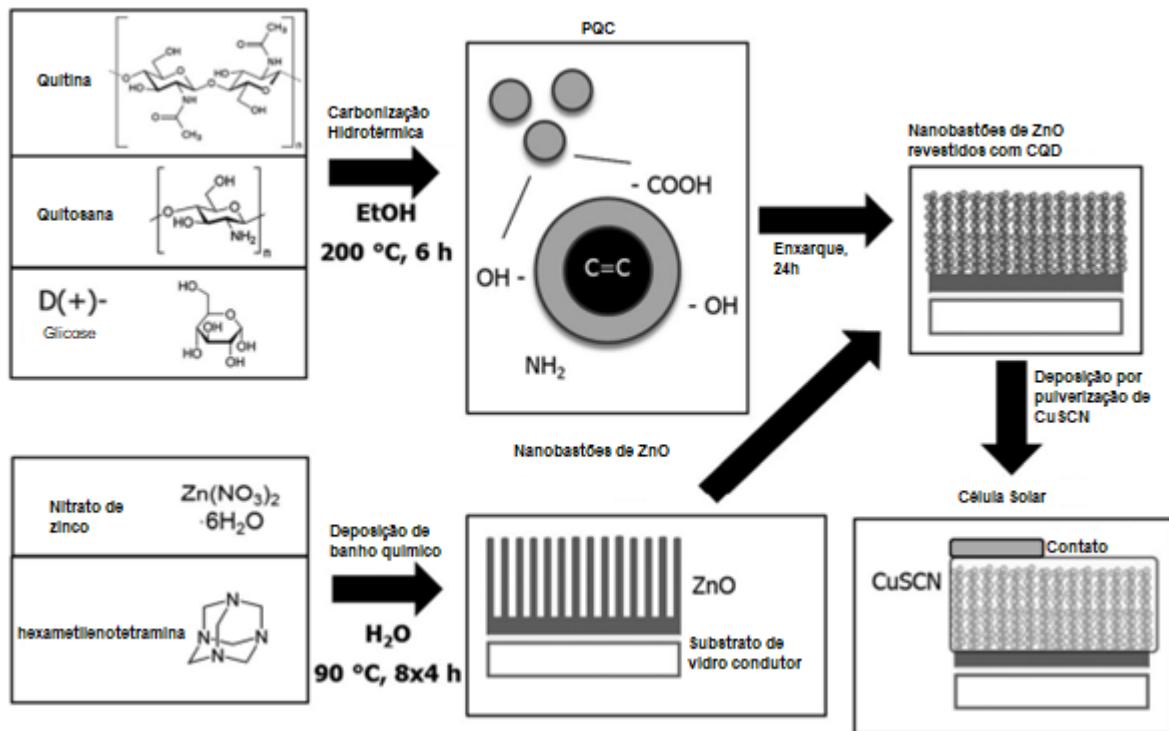


Figura 14: Preparação de célula solar sensibilizada por pontos quânticos de carbono (CQD) por carbonização hidrotérmica de precursores de biomassa e combinação com nanobastões de ZnO quimicamente crescidos.

Fonte: Adaptado de (Briscoe *et al.*, 2015)

Em 2016, Yuan *et al.* relataram um sistema de pontos quânticos dopado com heteroátomos para LEDs eletroluminescentes. Os N-CDots puderam exibir emissão azul a vermelha com base em diferentes precursores e tempos de reação quando excitados a 365 nm (Figura 15). O dispositivo era composto por ITO/PEDOT:PSS como anodo, N-CDots como camada ativa de emissão, 1,3,5-tris(N-fenilbenzimidazol-2-il) benzeno (TPBI) como camada de transporte de elétrons e Ca/Al como cátodo. Os wLEDs foram fabricados com coordenadas CIE de (0,30, 0,33) e o brilho e a cor máxima (L_{max}) podiam atingir até 1,1 cd A⁻¹ e 2050 cd m⁻² com baixo Von de 3,9 V (YUAN *et al.*, 2017).

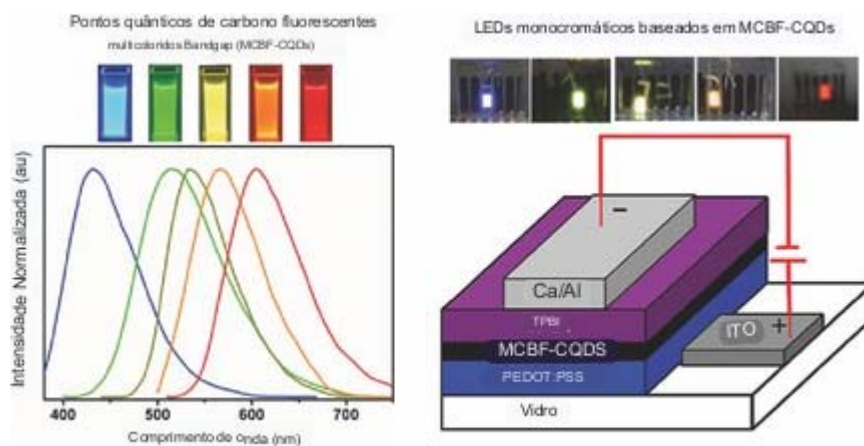


Figura 15: A estrutura do dispositivo compreendendo ITO/PEDOT:PSS (ânodo), MCBF-CQDs (camada de emissão ativa), TPBi (ETL) e Ca/Al (cátodo). Os espectros PL normalizados e os espectros EL de saída correspondentes de filmes finos.

Fonte: Adaptado de Yuan *et al.*, 2017

3.7.2 Catálise

Pesquisas têm sido conduzidas na busca por novos nanocatalisadores com alta atividade química, ajustabilidade e especificidade, e nesse contexto, os pontos quânticos de carbono têm sido explorados como base. Esses nanocatalisadores têm diversas aplicações, podendo ser utilizados em reações de polimerização, degradação de materiais e até como fotocatalisadores, uma vez que possuem estabilidade e capacidade de degradar compostos orgânicos por meio de radiação. Zhang *et al.* e sua equipe desenvolveram nanocompósitos de PQC's incorporados com hematita (Fe_2O_3), para serem usados na degradação de benzeno e metanol em fase gasosa. Os resultados demonstraram que a atividade catalítica foi maior do que quando se utilizou apenas as nanopartículas de hematita isoladamente (ZHANG *et al.*, 2011).

A fotocatalise também é utilizada no processo de produção de energia solar, na geração de hidrogênio a partir da água e na redução de dióxido de carbono. Cao *et al.* Realizaram estudos na conversão fotocatalítica de CO_2 em células combustíveis e no sequestro de carbono, através da redução de CO_2 em solução aquosa. Para isso, os pontos quânticos de carbono foram funcionalizados com PEG_{1500N} e revestidos

com ouro, conforme ilustrado na Figura 16. Os fotocatalisadores mostraram-se estáveis durante todo o processo, e a solubilidade em água dos PQC's contribuiu para a boa eficiência da reação, ocorrendo de forma homogênea. Além disso, os PQC's também foram testados na geração de H₂ a partir da água, embora esse processo necessite de mais estudos, os resultados iniciais são promissores (CAO *et al.*, 2011).

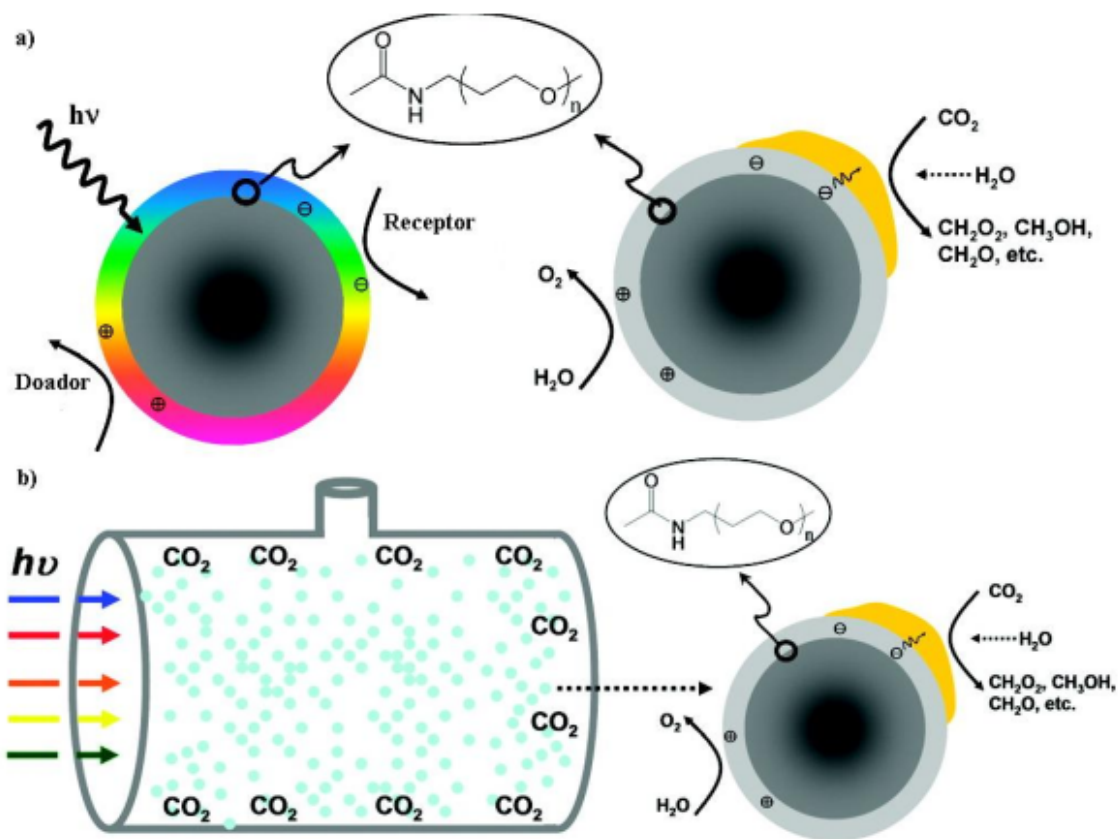


Figura 16: a) PCs solúveis em água funcionalizados com PEG_{1500N} e PCs funcionalizados com ouro na utilização da fotocatalise de CO₂ em água; b) Processo da fotorredução do CO₂ em água, em que os PCs absorvem os fótons para conduzir a reação.

Fonte: (LIMA, 2020)

3.7.3 Bioaplicações

Devido às suas propriedades ópticas ajustáveis e, especialmente, à sua biocompatibilidade notável e baixa citotoxicidade, as pesquisas que empregam PQC's em contextos biológicos tem experimentado um crescimento exponencial nos últimos

anos. Nos estudos presentes na literatura, os PQC's têm sido empregados em várias aplicações biológicas, incluindo terapias fototérmicas, sondas, entrega de medicamentos e genes, marcadores celulares, bem como bioimagem, entre outras. Além das propriedades previamente mencionadas, a ampla variedade de usos se deve também à rápida excreção dos PQC's pelo organismo (HOLA *et al.*, 2014; LIMA, 2020; YUAN *et al.*, 2016).

Em 2014, Qian *et al.* sintetizaram Si-PQC's por tratamento solvotérmico usando SiCl_4 e hidroquinona como precursores. Os Si-PQC's preparados apresentaram uma alta eficiência quântica de 19,2% e exibiram baixa toxicidade celular, tornando-os um excelente candidato para aplicações de marcação biológica. Além disso, os Si-PQC's exibiram baixa toxicidade para células humanas HeLa com uma alta viabilidade celular de 80%. Quando cultivados com as células, os Si-PQC's poderiam se translocar facilmente para o citoplasma e marcar áreas específicas dentro do citoplasma. Mesmo após 20 minutos de exposição à luz UV, a fluorescência dos Si-PQC's permaneceu brilhante com mínimo efeito de supressão (QIAN *et al.*, 2014). Observa-se na Figura 17 os resultados do experimento de Qian *et al.*

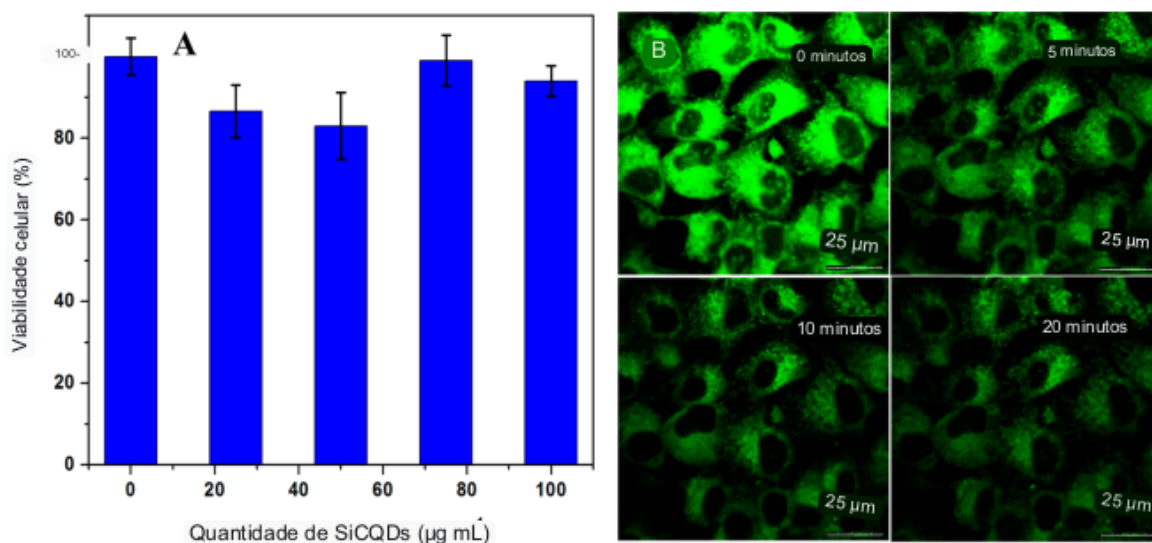


Figura 17: Efeito de Si-PQC's em células Hela humanas (A) e imagens de microscopia eletrônica de varredura a laser de células Hela humanas marcadas por Si-PQC's (B) com diferentes tempos de exposição à luz UV.

Fonte: Adaptado de Qian *et al.*

Em 2018, Li *et al.* relataram os N,Se-PQC's por tratamento hidrotérmico, que exibiram fluorescência verde e uma eficiência quântica de 7,6%. Os N,Se-PQC's puderam capturar efetivamente radicais livres como OH⁻ e proteger as células do estresse oxidativo ao eliminar espécies reativas de oxigênio em excesso nas células. Quando injetados em camundongos, o sinal de fluorescência na região do intestino delgado mostrou o sinal mais forte, com a intensidade atenuada ao longo do tempo, o que pode ser devido ao acúmulo ou excreção dos PQC's pelo intestino delgado (LIU *et al.*, 2018). Observa-se na Figura 18 os experimentos de Li et al.

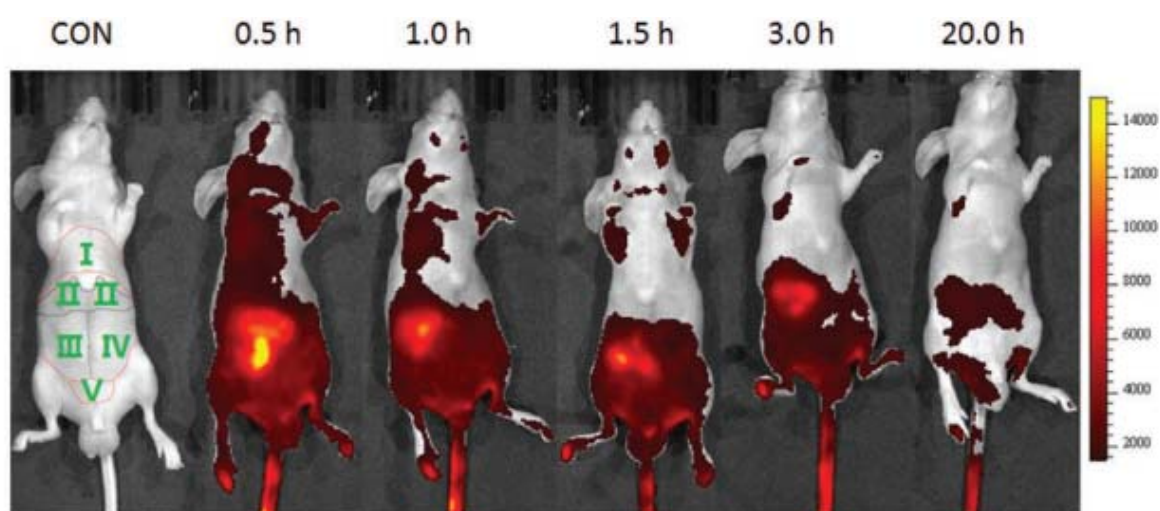


Figura 18: Imagens in vivo em tempo real de camundongos nus com injeção intravenosa de 100 μ L de solução PBS de N,Se-PQC's em diferentes pontos de tempo. (I: região torácica, II: área do fígado, III: área do intestino delgado, IV: área do intestino grosso, V: região da bexiga).

Fonte: Adaptada de Li *et al.*, 2018.

3.7.4 Sensores

Uma maneira interessante de usar os PQC's é para detectar substâncias químicas. Detectar metais pesados, como Hg²⁺, é muito importante porque eles são prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana. Os PQC's têm sido usados para essa detecção devido a serem pouco tóxicos, se dissolverem em água facilmente, serem estáveis à luz e produtos químicos.

Uma das primeiras tentativas de utilizar os PQC's na detecção química é a detecção seletiva de Hg^{2+} em soluções aquosas e em células vivas. Gonçalves *et al.*, demonstraram que as emissões de fluorescência tanto da solução de PQC's quanto dos PQC's imobilizados em sol-gel são sensíveis à presença de Hg^{2+} . Em seu estudo, foram utilizados PQC's obtidos por ablação a laser, passivados com NH_2 -PEG200 e N-acetil-L-cisteína, como sondas fluorescentes. Observou-se que a intensidade de fluorescência dos PQC's é eficientemente reduzida em micromolares de Hg^{2+} com uma constante de Stern-Volmer de $1,3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$. Portanto, com base na magnitude relativamente grande da constante de Stern-Volmer, o processo de redução da fluorescência provocado por Hg^{2+} provavelmente se deve a uma redução estática decorrente da formação de um complexo não fluorescente estável entre os PQC's e o Hg^{2+} . Um aumento substancial na sensibilidade até nanomolares foi posteriormente alcançado substituindo os PQC's obtidos por ablação a laser por N- PQC's. Novamente, a redução estática é considerada responsável pela redução da fluorescência, mas com uma constante de Stern-Volmer maior, de $1,4 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$, duas ordens de magnitude maior do que o sistema anterior. Foi sugerido que a presença de elementos de nitrogênio nos PQC's, provavelmente grupos -CN na superfície dos N- PQC's, é responsável pelo desempenho muito melhorado da detecção de Hg^{2+} (GONÇALVES; DUARTE; ESTEVES DA SILVA, 2010; LIM; SHEN; GAO, 2015).

4 METODOLOGIA

4.1 Revisão Sistemática

Os estudos de revisão bibliográfica sistemática, assim como diversas outras modalidades de trabalhos científicos, constituem uma abordagem de investigação que se vale de fontes de dados bibliográficos ou eletrônicos para adquirir conclusões provenientes de pesquisas conduzidas por outros pesquisadores. O propósito subjacente a esse tipo de estudo é fornecer uma base teórica sólida para um objetivo específico, realizando uma avaliação crítica e procurando resumir os resultados de estudos originais. Dessa forma, essa abordagem se caracteriza como uma análise retrospectiva.

Segundo Botelho (2011), a realização desse tipo de revisão requer a adoção de uma metodologia claramente definida e que possa ser replicada por outros investigadores. Isso implica que os estudos incorporados devem ser de natureza primária e devem apresentar de forma explícita os seus objetivos, materiais e métodos. De acordo com as observações de Sampaio e Mancini (2007), o ponto de partida na elaboração de uma revisão sistemática consiste na formulação de uma pergunta de pesquisa que seja precisa e bem estruturada, visando orientar uma investigação científica de qualidade. No contexto deste estudo, a questão a ser esclarecida é: Quais são os principais fatores que influenciam a síntese de Pontos Quânticos de Carbono via tratamento hidrotérmico?

Sendo assim, foram estabelecidas as fontes de informação e os termos-chave para a busca. A seleção de base de dados abrangeu toda a literatura relevante ao âmbito do estudo, disponível no *Science Direct*, na *Scientific Electronic Library Online* (SciELO) e no Google Acadêmico. Para ampliar a magnitude da pesquisa, os termos-chave foram selecionados em ambos os idiomas, português e inglês. As expressões escolhidas foram: "Pontos Quânticos de Carbono/*Carbon Quantum Dots*," "Pontos de Carbono/*Carbon Dots*," "Tratamento Hidrotérmico/*Hydrothermal Treatment*".

Para enfatizar a importância deste tema foi realizado um estudo cienciométrico que empregou a combinação das palavras-chave "Carbon Quantum Dots" e "Hydrothermal Treatment" com o propósito de avaliar a quantidade de publicações desde o início do século XXI até o presente. Este estudo culminou na elaboração de

um gráfico que representa visualmente os resultados obtidos, proporcionando uma análise mais acessível e abrangente do panorama de publicações científicas relacionadas a esse tópico ao longo do tempo. O gráfico da Figura 19 servirá como uma ferramenta valiosa para o entendimento das tendências e da evolução desse campo de pesquisa, destacando seu impacto e relevância na comunidade científica.



Figura 19: Número de publicações relacionadas aos pontos quânticos de carbono sintetizados via tratamento hidrotérmico.

Fonte: Autor.

Logo após definir o critério de seleção, conduziu-se uma análise aprofundada sobre os Pontos Quânticos de Carbono e suas características distintas, concentrando-se particularmente nos procedimentos de síntese empregados para esse inovador material. Esse estudo abordou diversos processos até chegar ao método de produção por meio de tratamento hidrotérmico.

Posteriormente, procedeu-se a uma investigação de caso, selecionando e analisando criteriosamente cinco artigos científicos que empregaram o tratamento hidrotérmico em combinação com materiais de baixo custo como fonte de carbono. Em seguida, conduziu-se uma análise minuciosa das principais variáveis que exercem influência sobre a fabricação dos Pontos Quânticos de Carbono. O objetivo primordial dessa análise foi a identificação dos parâmetros mais eficazes para otimizar a produção desses materiais. As metodologias utilizadas pelos artigos analisados estão detalhadas nas próximas sessões.

4.1.1 Preparação de PQC's a partir de resíduos de casca de abacaxi

Rajamanikandan *et al.* (2021) sintetizaram PQC's a partir de cascas de abacaxi com o objetivo de analisar a atividade antioxidante destes materiais. Eles mantiveram as cascas em atmosfera aberta por uma semana sob a luz do sol, antes de realizarem a combustão da casca seca a 65 °C, assim as cascas de abacaxi foram convertidas em carbono poroso.

Após a conversão, 2g de ácido cítrico foram adicionadas a 2g de carbono poroso e por fim misturadas a 25ml de água deionizada com agitação contínua. Em seguida, uma solução de amônia foi utilizada gota a gota para obter pH 7 dando origem ao precursor do experimento. O precursor foi transferido para uma autoclave onde permaneceu por 6h a uma temperatura de 200 °C. Posteriormente, a autoclave foi resfriada até atingir a temperatura ambiente. A solução foi ultrassonicada por 60 minutos, centrifugada por 1h a 5000 rpm a temperatura ambiente. Por fim, as soluções de precipitado e sobrenadante foram divididas separadamente dando origem aos PQC's. Observa-se na Figura 20 os experimentos de Rajamanikandan.



Figura 20: Produção de PQC's a partir de cascas de abacaxi.

Fonte: Adaptado de (RAJAMANIKANDAN; BIRUNTHA; RAMALINGAM, 2021).

4.1.2 Preparação de PQC's a partir de resíduos de cascas de laranja

Surendran et al. (2020) sintetizaram PQC's a partir de cascas de laranja com o objetivo de utilizá-los em aplicações ópticas não lineares. Eles mantiveram as cascas em atmosfera aberta por 6 dias a luz do sol, antes de realizarem a combustão da casca seca a 60 °C, assim as cascas de laranja foram convertidas em carbono poroso.

Após a conversão, 2g de ácido cítrico foram adicionadas a 2g de carbono poroso e por fim misturadas a 30 mL de água bidestilada. Em seguida, uma solução de amônia 5mL foi adicionada para obter pH 7 dando origem ao precursor do experimento. Assim, o precursor foi transferido para uma autoclave onde permaneceu por 6h a uma temperatura de 200 °C. Posteriormente, a autoclave foi resfriada até atingir a temperatura ambiente. A solução foi ultrassonicada por 50 minutos, centrifugada por 1h a 5000 rpm a temperatura ambiente. Por fim, as soluções de precipitado e sobrenadante foram divididas separadamente dando origem aos PQC's. Observa-se na Figura 21 os experimentos de Surendran.

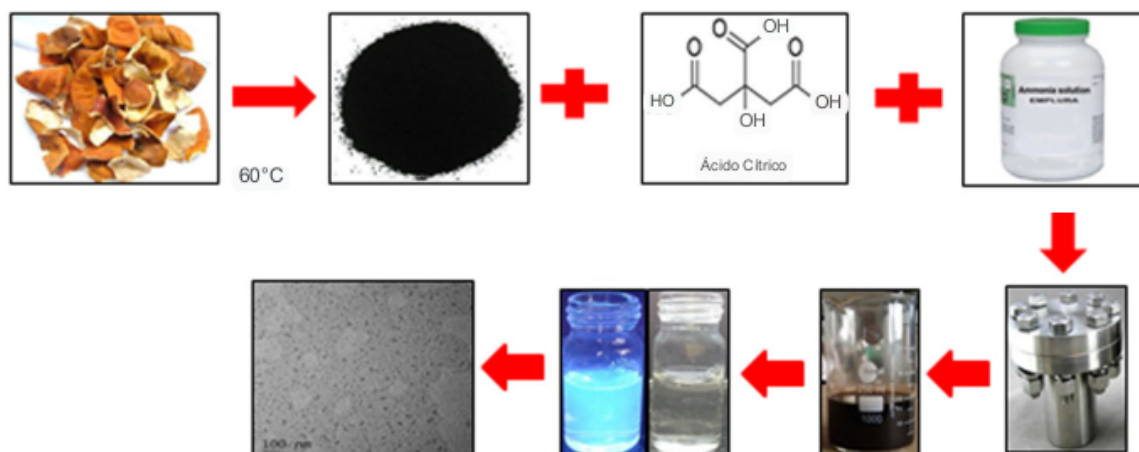


Figura 21: Produção de PQC's a partir de cascas de cascas de laranja.

Fonte: Adaptado de (SURENDRAN *et al.*, 2020).

4.1.3 Preparação de PQC's a partir de resíduos de cascas de limão

Inicialmente, 5g de cascas de limão foram lavadas com água e secas ao sol e depois em estufa a 100 °C por 10 h. As cascas de limão secas foram trituradas e colocadas em 100 mL de solução de 0,1 M H₂SO₄. Após 5 min, as cascas de limão foram lavadas várias vezes com água em abundância, seguida de filtração e secagem em estufa a 100 °C por 4 h. A amostra foi misturada com 150 mL de solução de hipoclorito de sódio e mantida por 4 h. Em seguida, a amostra foi lavada várias vezes com água até pH ~ 7. Em seguida, a amostra de casca de limão foi submetida ao tratamento hidrotérmico em uma autoclave revestida de Teflon e mantida a 200 °C por 12 h. A autoclave foi deixada esfriar à temperatura ambiente naturalmente, então a amostra foi coletada e lavada com diclorometano para remover as porções orgânicas que não reagiram. A solução aquosa resultante foi centrifugada a 10.000 rpm por 30 min para separar o solvente dos wsPQCs e finalmente seca a 100 °C (TYAGI *et al.*, 2016). Observa-se na Figura 22 os experimentos de Tyagi.

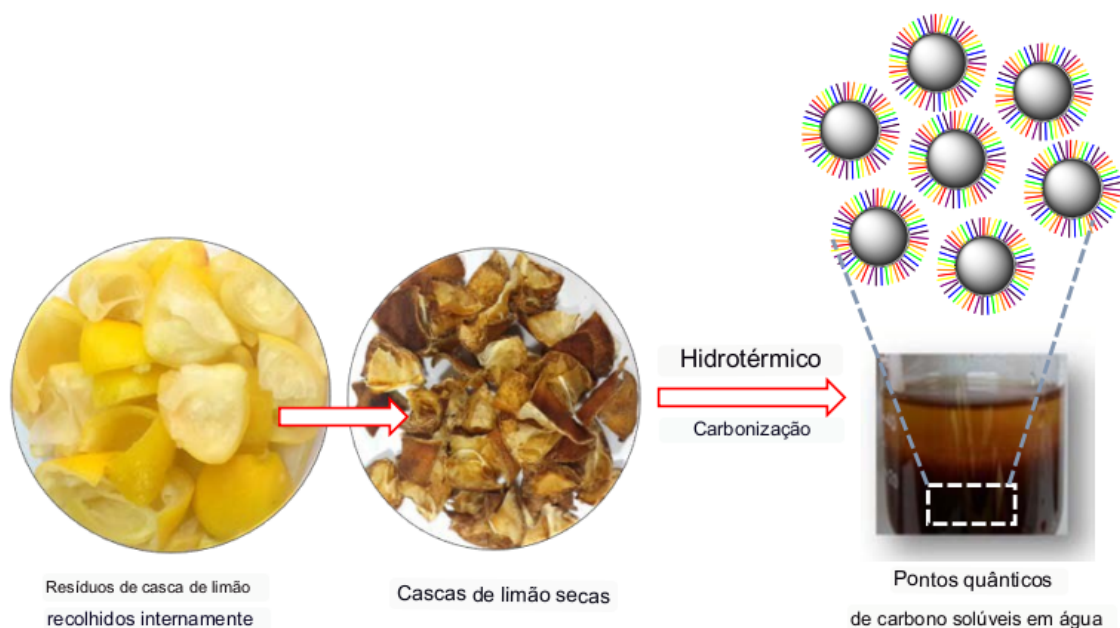


Figura 22: Produção de PQC's a partir de cascas de cascas de limão.

Fonte: Adaptado de (TYAGI *et al.*, 2016)

4.1.4 Preparação de PQC's a partir de resíduos de cascas de laranja, abordagem de Prasannan

As cascas de laranja descartadas foram coletadas em uma loja de frutas local em Taipei, Taiwan. Elas foram primeiramente lavadas em água e secas ao sol, seguido de secagem em estufa a 150 °C por 10 horas para carbonização. Em seguida, 2 gramas das cascas de laranja previamente tratadas foram lavadas em 100 mL de uma solução aquosa de H₂SO₄ 0,1 M e enxaguadas com água, seguido por filtração e secagem em estufa a 150 °C por 2 horas. As cascas de laranja obtidas foram então misturadas com 60 mL de uma solução de hipoclorito de sódio, mantida à temperatura ambiente por 4 horas e depois lavada em água até que o pH da água de lavagem atingisse 7. As cascas de laranja oxidadas (em 25 mL de água) foram colocadas em uma autoclave revestida com Teflon e mantidas a 180 °C por 12 horas. A autoclave foi deixada esfriar naturalmente e a solução marrom obtida foi lavada com diclorometano para remover as partes orgânicas não reagidas. A solução aquosa foi centrifugada a 5000 rpm por 15 minutos para separar o solvente da mistura e finalmente seca a 100 °C por 2 horas. O rendimento dos C-dots, calculado a partir do

peso do material bruto (2 g de cascas de laranja) e do peso do produto (0,246 g de C-dots), foi de 12,3% (PRASANAN; IMAE, 2013). Observa-se na Figura 23 o experimento de Prasannan.



Figura 23: Produção de PQC's a partir de cascas de cascas de laranja.

Fonte: Adaptado de (PRASANAN; IMAE, 2013).

4.1.5 Preparação de PQC's a partir de resíduos de cascas de banana

Os resíduos de casca de banana foram triturados cuidadosamente com água deionizada e transferidos para uma autoclave de aço inoxidável revestido com Teflon. A autoclave foi hermeticamente selada e então colocada em um forno doméstico de ar quente, sendo aquecido por 24 horas a 200 °C. O produto cru de cor marrom-amarelada obtido foi filtrado através de uma membrana de éster de celulose mista (0,22 µm) para remover as substâncias maiores (partículas). Por fim, a solução clara marrom-amarelada (PQC's) foi coletada e o líquido sobrenadante apresentou propriedades fluorescentes (ATCHUDAN *et al.*, 2021). Observa-se na Figura 24 a formação de PQC's fluorescentes a partir de resíduos de casca de banana via tratamento hidrotérmico.

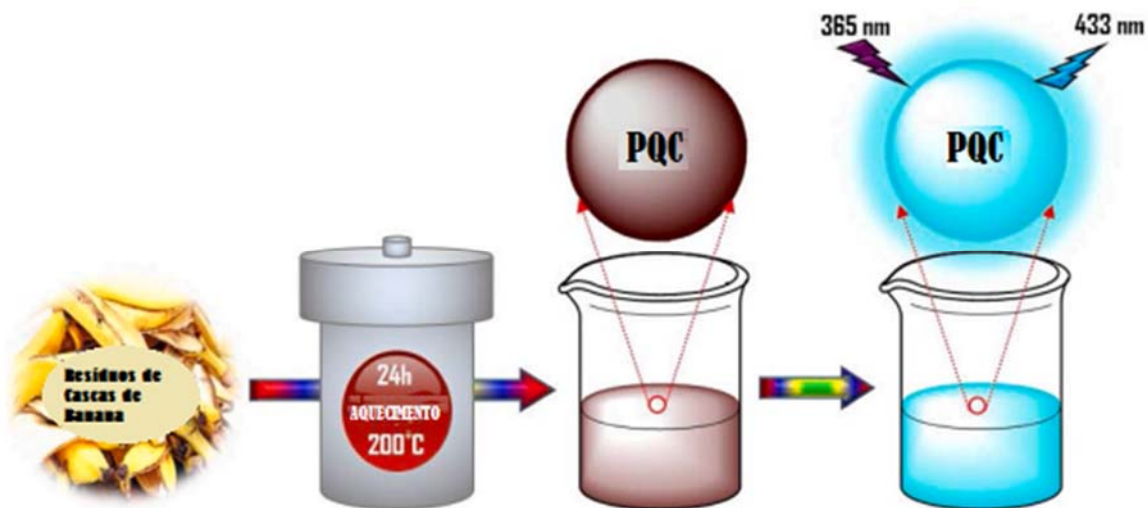


Figura 24: Ilustração esquemática da formação de PQC's fluorescentes a partir de resíduos de casca de banana via tratamento hidrotérmico.

Fonte: Adaptado de (Atchudan *et al.*, 2021)

4.2 Síntese de PQC's usando casca de pistache

Após o estudo teórico dos fatores que influenciam as características dos pontos quânticos obtidos a partir de fontes naturais, foi proposta uma metodologia para síntese de PQC's a partir de casca de pistache e caracterização do material sintetizado.

As cascas de pistache foram previamente cominuída em um moinho para grãos de café de uso doméstico (Mondial). As partículas passantes na peneira mesh 80 (0,8 mm) e retidas em peneira mesh 60 (maiores que 0,25 mm) foram utilizadas nas etapas seguintes.

Após a moagem e separação granulométrica, as partículas foram pirolisadas em um reator tubular de quartzo. Foram inseridos no reator 20 g deste material. Ajustou-se a temperatura de pirólise em 450 °C (Figura . Esta temperatura foi escolhida após realizar pré-testes a 450, 550 e 650 °C e por ser a que mantém uma maior quantidade de carbono no material sólido. Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, mantendo fluxo de nitrogênio (250 cm³min⁻¹) continuamente. A temperatura máxima foi mantida por 30 min., sempre com fluxo de nitrogênio até o resfriamento para temperatura ambiente.

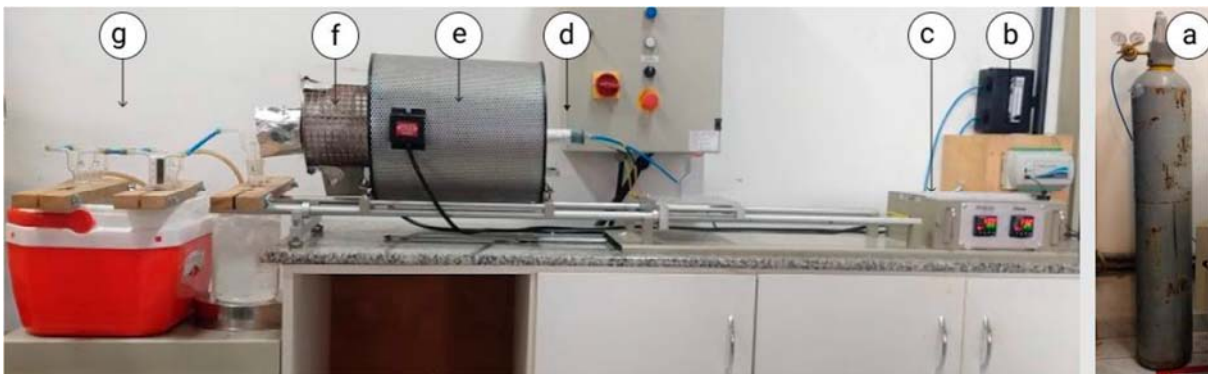


Figura 25: Sistema utilizado na pirólise das cascas de pistache: (a) cilindro de N_2 com controlador de pressão e vazão, (b) rotâmetro para controle do fluxo de N_2 , (c) controladores de temperatura, (d) termopares tipo K e data-logger para a aquisição dados, (e) reator de quartzo para pirólise, (f) saída dos gases de pirólise e, (g) sistema de condensação dos vapores de pirólise e coleta do bio-óleo.

Após a pirólise, foi realizado tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas (Anton Paar). Para tal, 5 g de partículas pirolisadas foram misturadas com 15 mL de solução aquosa de ácido fosfórico 10 %, baseados em trabalhos ainda não publicados pelo grupo de pesquisa do LACER-UFRGS.

O tratamento hidrotérmico ocorreu a 200 °C por 5, 15, 30 e 60 minutos. Foram realizados pré-testes em temperaturas de 150, 180 e 200 °C por 60 minutos. Foi observado que o líquido após o tratamento hidrotérmico ficou mais escuro utilizando-se 200°C. A cor mais escura em geral indica uma maior concentração de PQC's em suspensão. Assim, esta temperatura foi utilizada para avaliação do efeito do tempo de tratamento. O estudo teórico também indicou que esta é a temperatura que favorece a formação de PQC's de melhor qualidade (como será posteriormente analisado em mais detalhe).

Após a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, o sólido foi separado do líquido por filtração. O sólido foi reservado para futuro uso como por exemplo, formas ativadas de carbono para adsorção. O líquido contendo os PQC's foi coletado e evaporado em estufa a 110 °C até atingir um volume de 20 mL. Este líquido foi

armazenado em refrigerador (aproximadamente 6 °C) até o momento da realização das caracterizações físico-químicas.

A microscopia eletrônica de transmissão (MET, JEOL 200kV) permitiu a observação da distribuição do tamanho dos PQC's e do efeito do tempo de tratamento térmico. Para esta análise, uma gota do líquido contendo os pontos quânticos foi depositada sobre um grid de cobre e deixada secar em estufa a 110 °C por 24 h antes da realização das imagens.

A análise por espectroscopia de fluorescência (Cary Eclipse, Varyan) foi utilizada para identificação do comprimento de onda de excitação do material sintetizado e sua resposta luminosa. Para a realização desta análise, 4 mL do líquido contendo os pontos quânticos foram transferidos para uma cubeta de quartzo, com as quatro faces transparentes, e inserida no aparelho para determinação do espectro fotoluminescente.

A análise por espectroscopia UV-Vis (Cary Scan 5000, Agilent) foi para identificar o comprimento de onda em que ocorre a absorção máxima dos PQC's, informando as transições eletrônicas presentes no material, logo, sua estrutura e propriedades eletrônicas.

5 RESULTADO E DISCUSSÕES

5.1 Estudo teórico

5.1.1 Efeito do tratamento hidrotérmico

Quando uma solução ou dispersão aquosa de um sacarídeo, como glicose, sacarose, amido, entre outros, é submetida a um tratamento térmico em temperaturas moderadas, geralmente na faixa de 150 a 350 °C e sob pressão, ocorre a formação de um sólido negro rico em carbono como produto insolúvel. Esse processo é conhecido como tratamento hidrotérmico ou carbonização hidrotérmica e gera subprodutos solúveis em água, tais como furfural, hidroximetilfurfural, ácidos e aldeídos, além de gases como CO₂ e CH₄.

O tratamento hidrotérmico se destaca como um método eficiente devido à simplicidade de sua configuração experimental, eliminando a necessidade de utilização de produtos químicos altamente tóxicos ou de altas temperaturas. Em essência, esse método utiliza a água como meio reacional para converter biomassa, resultando em materiais carbonosos de pequenas dimensões, até mesmo nanopartículas, sob condições experimentais suaves. Simultaneamente, é possível explorar fontes de matérias-primas acessíveis e sustentáveis para produzir pontos quânticos de carbono. Nesse contexto, os resíduos biológicos surgem como alternativas eficazes e promissoras, substituindo os recursos fósseis na obtenção de diversas substâncias químicas. As cascas de frutas e castanhas são exemplos de resíduos frequentemente subutilizados e encontrados em diferentes regiões geográficas, apresentando um vasto potencial. Contudo, muitas vezes, grandes quantidades dessas cascas permanecem não exploradas de maneira eficaz, embora sejam compostas por carboidratos como frutose, glicose, sacarose e celulose.

É nesse cenário que se compreende a escolha de artigos que empregaram cascas de frutas e o tratamento hidrotérmico como ponto de partida para a produção de pontos quânticos de carbono. A Tabela 1 detalha os cinco artigos selecionados para o estudo de caso, fornecendo informações sobre seus anos de publicação e as respectivas revistas.

Tabela 1: Artigos selecionados para o estudo de caso.

Título	Ano	Revista	Nomeclatura usada no estudo	Referência
Blue Emissive Carbon Quantum Dots (CQDs) from Bio-waste Peels and its Antioxidant Activity	2021	Journal of Clouster Science	Artigo 1	
Facile preparation of high fluorescent carbon quantum dots from orange waste peels for nonlinear optical applications	2020	Luminescence	Artigo 2	
Facile preparation of high fluorescent carbon quantum dots from orange waste peels for nonlinear optical applications	2020	Luminescence	Artigo 3	
Green synthesis of carbon quantum dots from lemon peel waste: Applications in sensing and photocatalysis	2016	RSC Advances	Artigo 4	
One-pot synthesis of fluorescent carbon dots from orange waste peels	2013	Industrial and Engineering Chemistry Research	Artigo 5	

5.1.2 Caracterização dos Pontos Quânticos de Carbono

5.1.2.1 Morfologia do núcleo: Microscopia eletrônica de transmissão

A caracterização por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (do inglês HR-TEM) é usada para identificar a morfologia e o tamanho das partículas dos PQC's sintetizados e que estão dispersos em água. Através da HR-TEM nós conseguimos constatar a paracristalinidade dos núcleos dos PQC's, uma vez que as medidas dos espaçamentos entre os planos grafiticos são conhecidas. Assim, é possível a observação de planos de grafeno, com separação de 0,25nm ou 0,33nm, que correspondem as faces (100) e (002) do grafite. Isso quer dizer que temos, basicamente, átomo com hibridização sp² e uma alta conjugação.

Rajamanikandan *et al.* (2021), sintetizaram partículas com tamanho distribuído em uma faixa de diâmetro de 1,0 a 4,0 nm, com um diâmetro médio de $2,5 \pm 0,5$ nm. Além disso, eles observaram a partir da imagem de HR-TEM das partículas individuais de PQC's que a distância das franjas da rede cristalina dos PQC's era de cerca de 0,254 nm, como podemos ver na Figura 26(c). Conforme mostrado na Figura 26(a) e (b), os PQC's são partículas monodispersas e possuem uma distribuição de tamanho estreita, o gráfico de distribuição de tamanho é mostrado na Figura 26(d).

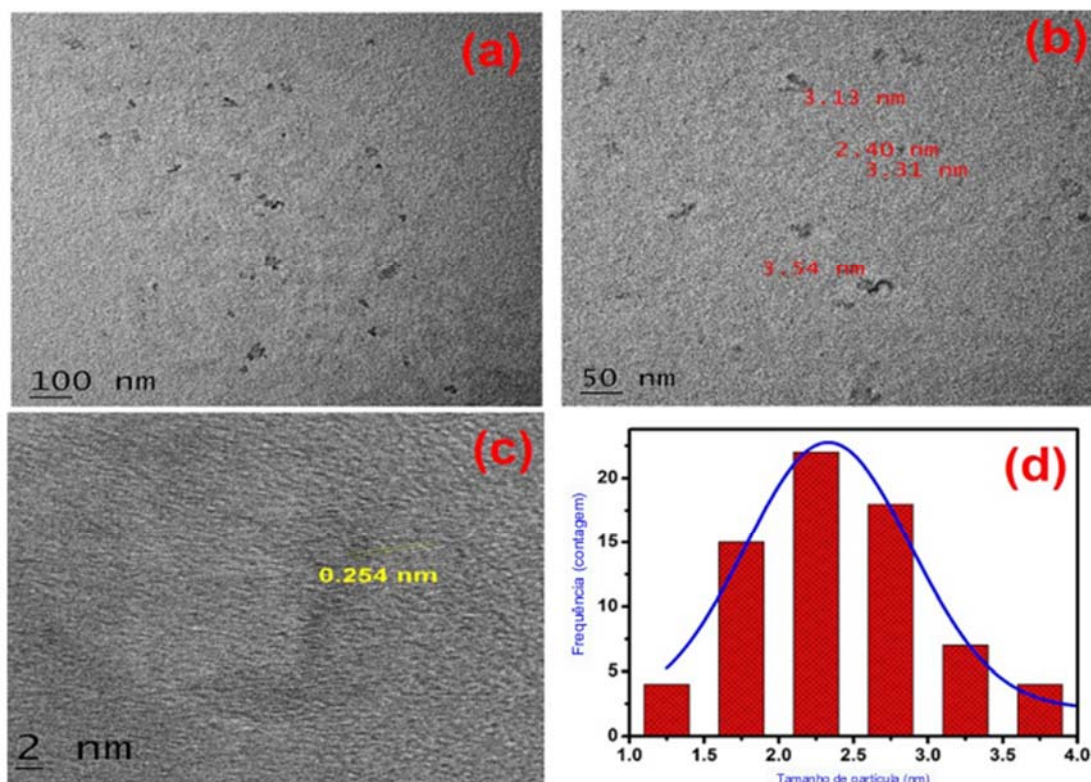


Figura 26: Image HR-TEM de PQC's sintetizados. (a), (b) são imagens dos PQC's sintetizados. (c) imagem do plano100 do PQC's. (d) Distribuição dos tamanhos dos PQC's.

Fonte: Adaptado de Rajamanikandan *et al.* (2021)

A morfologia dos PQC's preparados por Surendran foi confirmada por meio de HR-TEM. A Figura 27(a) apresenta os PQC's bem dispersos e uniformes. A Figura 27(b) demonstra que o espaçamento da rede cristalina de 0,25 nm foi menor do que o plano de rede de materiais de grafite (0,34 nm). A distribuição do tamanho das partículas dos PQC's é mostrada na Figura 27(c) e foi calculada medindo várias partículas, resultando em um diâmetro médio de $2,9 \pm 0,5$ nm. O grupo de Surendran também realizou a análise de difração de raios-x portátil (do inglês PXRD) dos PQC's sintetizados, a qual é exibida na Figura 27(d), apresentando um pico de difração amplo centrado em $2\theta = 22-24^\circ$, atribuído à estrutura de carbono. Os resultados de HR-TEM e PXRD confirmaram a presença dos PQC's.

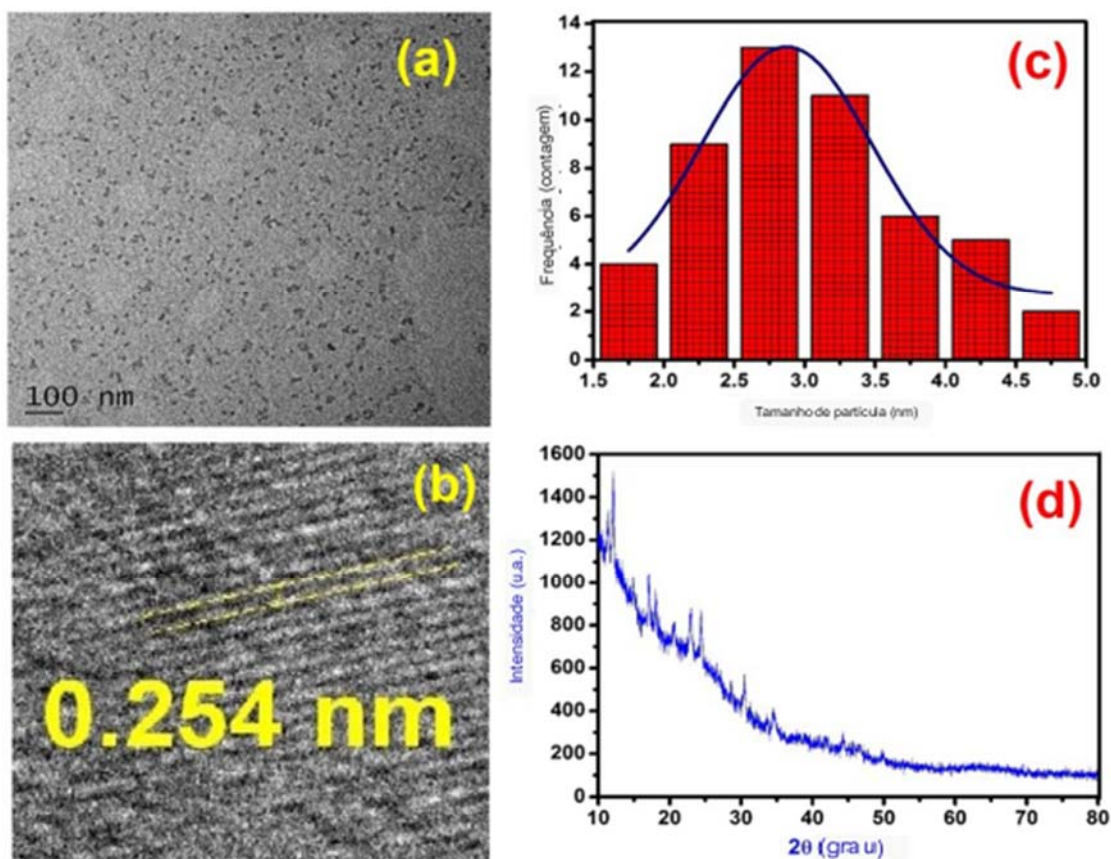


Figura 27: (a) HR-TEM imagem, (b) espaçamento da rede, (c) distribuição de tamanho de partícula, DRX dos PQC's.

Fonte: Surendran *et al.*, 2020.

Os pontos quânticos de carbono sintetizados por Atchudan *et al.* (2021) apresentaram uma faixa de tamanho de partículas dentro dos limites de 4 a 6 nm, com um diâmetro médio de cerca de 5 nm, sugerindo que os PQC's estão distribuídos de forma estreita e possuem um formato esférico. O histograma do tamanho de partículas dos PQC's sintetizados é mostrado como inserção na Figura 28(a). As imagens de HR-TEM revelam que os PQC's sintetizados possuem bons espaçamentos de rede, o que indica uma boa estrutura cristalina como pode ser visto na Figura 28(b).

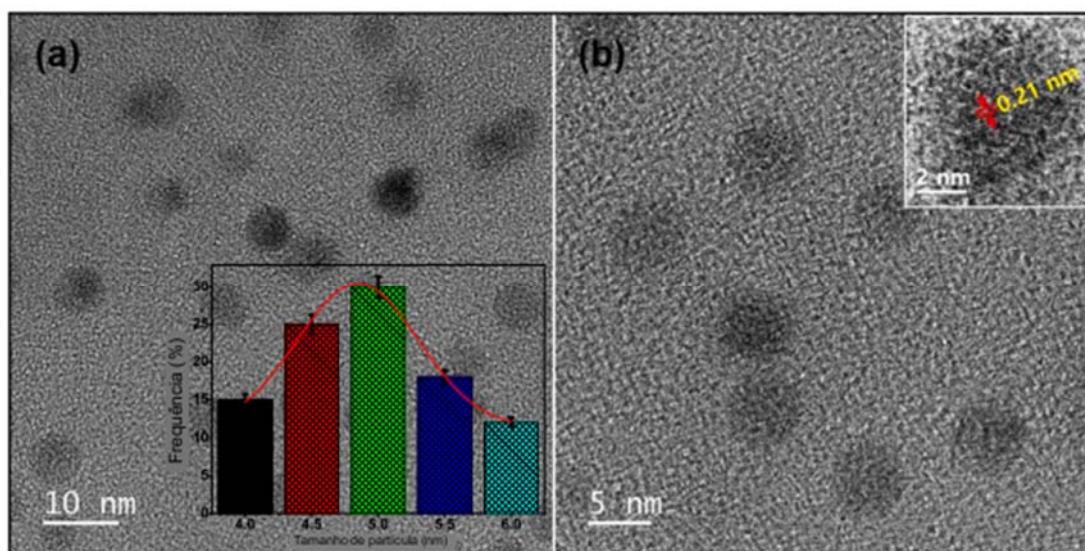


Figura 28: (a) Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) de PQC's sintetizados e (b) imagem HR-TEM de PQC's sintetizados. A inserção em (a) é um gráfico de distribuição de tamanho de partícula de PQC's

Fonte: Adaptado de (ATCHUDAN *et al.*, 2021)

A caracterização morfológica dos PQC's do trabalho de Tyagi *et al.*, mostraram claramente que os PQC's estão bem dispersos e possuem forma esférica. As partículas sintetizadas são monodispersas, com uma distribuição de tamanho estreita, variando de 1 a 3 nm de diâmetro, como indicado na inserção da Figura 28(a) e (b) (TYAGI *et al.*, 2016).

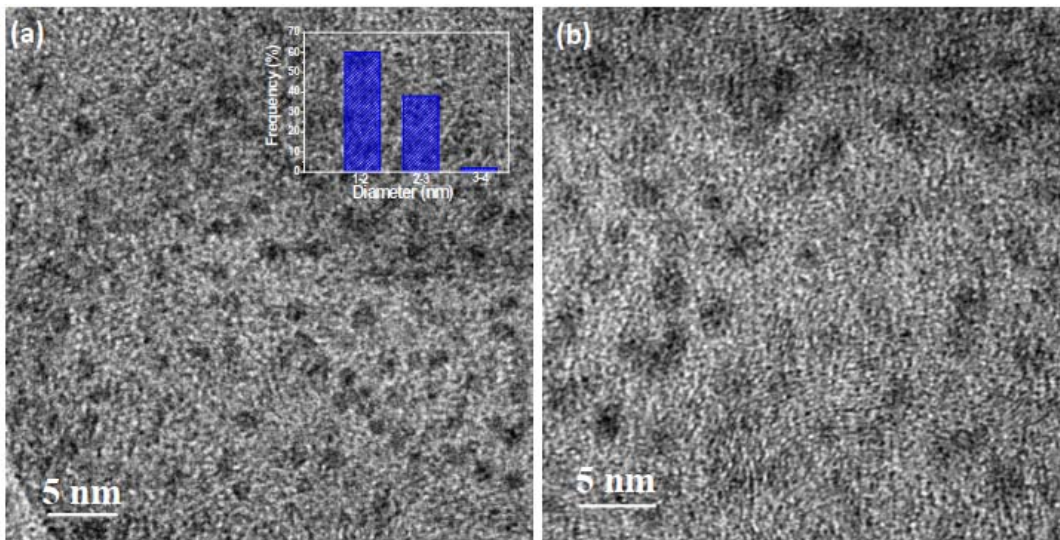


Figura 29: Imagens de TEM de baixa e (b) alta resolução de PQC's; inserção em de (a) histograma de distribuição de tamanho correspondente.

Fonte: Adaptado de (TYAGI *et al.*, 2016)

A Figura 29 apresenta uma imagem de TEM dos PQC's obtidos por Prasannan *et al.*, pelo tratamento hidrotérmico a 180 °C e sua distribuição de tamanho. A imagem de TEM revela claramente que o produto consiste em nanopartículas homogeneamente dispersas com uma morfologia esférica e uma distribuição de tamanho estreita, variando de 2 a 7 nm de diâmetro.

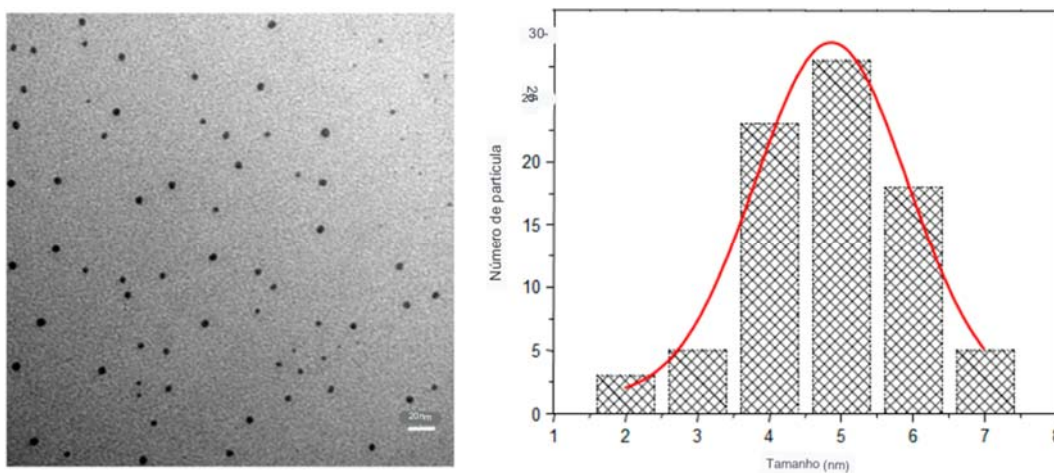


Figura 30: Imagem TEM dos PQC's de cascas de resíduos de laranja e a distribuição de tamanho correspondente.

Fonte: Adaptado de (PRASANAN; IMAE, 2013)

5.1.2.2 Morfologia da superfície

Uma vez que os pontos quânticos de carbono possuem o núcleo grafítico, temos também uma região que recobre este núcleo a qual vai mudar a depender do precursor utilizado, assim nós vamos ter uma estrutura superficial amorfa em torno desse núcleo grafítico. Para caracterizar essa estrutura amorfa são utilizados dois métodos de caracterização morfológica, a espectroscopia de fotoelétrons excitados (do inglês XPS) e a espectroscopia no infravermelho e transformada de Fourier (do inglês FTIR).

A análise XPS envolve o uso de raios X de alta energia, que possuem comprimentos de onda muito curtos. Quando esses raios X interagem com a matéria, eles podem sofrer espalhamento, o que significa que são desviados de sua trajetória original. O padrão de espalhamento resultante contém informações sobre a estrutura e a organização dos objetos presentes no material. Sendo assim, quando você arranca elétrons da superfície do PQC, podemos analisar pelo padrão de espalhamento quais são as frações dos elementos presentes naquela superfície. Além disso, a partir da deconvolução dos picos do gráfico no resultado da análise, podemos dizer quais são as ligações químicas que estão presentes naquela região. Então, é possível observar a natureza dos grupos funcionais que estão presentes na superfície do PQC.

Já pela análise FTIR é possível identificar as ligações químicas existentes na amostra a partir de seu espectro vibracional, porém o resultado da análise é um gráfico que possui uma certa dificuldade de leitura, pois requer que a pessoa que faça a análise tenha uma boa experiência na leitura do gráfico. Vale ressaltar que a análise FTIR é mais comum que a XPS pelo fato de ser uma análise mais barata e acessível aos laboratórios.

Rajamanikandan *et al.* (2021) utilizaram a análise FTIR para investigar os grupos funcionais dos PQC's. O espectro consistiu em várias bandas de absorção bem definidas a 3437, 1637, 1406 e 660 cm^{-1} . As bandas de absorção a 3437 e 660 cm^{-1} são devidas ao grupo de vibração de estiramento -OH, o que indicou a existência de água absorvida na superfície dos PQC's (TABISH *et al.*, 2018). Os picos

correspondentes a 1637 e 1406 cm^{-1} são atribuídos às vibrações de estiramento assimétricas e simétricas de COO^- , respectivamente (JIN *et al.*, 2018; SURESH; KARTHIKEYAN; JAYAMOORTHY, 2016). Os resultados do FTIR indicaram ainda a presença de grupos funcionais hidroxila e carboxila na superfície dos PQC's. Surendran *et al.* (2020) realizaram a análise FTIR e chegaram a um resultado bastante parecido com o trabalho de Rajamanikandan e seu grupo, o gráfico possui picos semelhantes, também encontram água absorvida na superfície dos pontos quânticos e os mesmos grupos funcionais foram identificados. Observa-se na Figura 31(a) o a análise de Rajamanikandan e (b) a análise de Surendran.

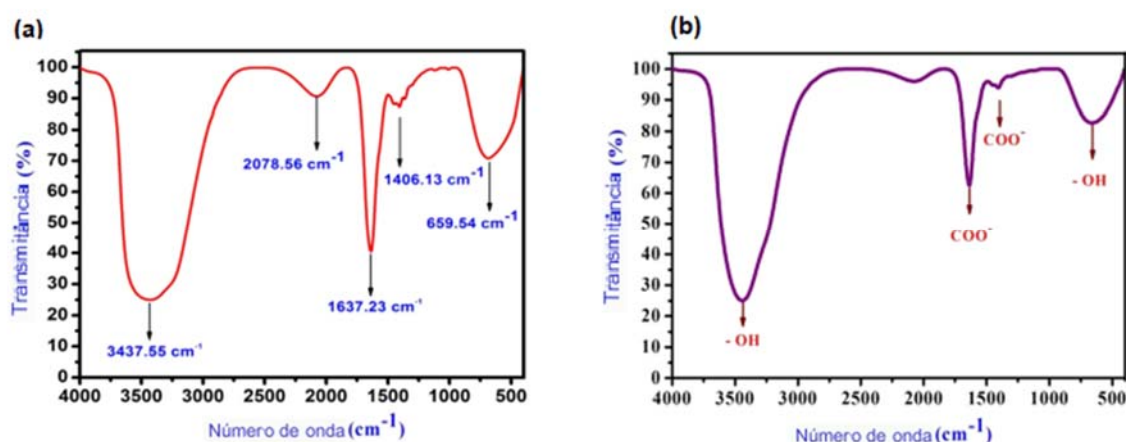


Figura 31: Espectroscopia por infravermelho usando transformada por Fourier de PQC's de (a) Rajamanikandan e (b) Surendran.

Fonte: Adaptado de (RAJAMANIKANDAN; BIRUNTHA; RAMALINGAM, 2021; SURENDRAN *et al.*, 2020)

Atchudan *et al.* (2021) utilizaram a análise FTIR para identificar os grupos funcionais dos pontos quânticos de carbono sintetizados a partir da casca de banana. No espectro FIR mostrado na Figura 32, os picos observados em torno de 3366 e 3277 cm^{-1} são atribuídos às vibrações de estiramento dos grupos $-\text{OH}$ e $\text{N}-\text{H}$, respectivamente (ESKALEN *et al.*, 2020). As vibrações assimétricas e simétricas de estiramento de $\text{C}-\text{H}$ foram observadas em 2936 e 2868 cm^{-1} , respectivamente (PAJEWSKA-SZMYT; BUSZEWSKI; GADZAŁA-KOPCIUCH, 2020). Os picos localizados em torno de 1686 , 1570 , 1395 , 1290 e 1072 cm^{-1} correspondem aos

respetivos grupos funcionais C=O, C=C, C–N–C, C–OH e C–O–C, revelando a presença de elementos de nitrogénio e oxigénio na superfície dos PQC's (ATCHUDAN *et al.*, 2019; ZHONG *et al.*, 2020). O pico observado a 670 cm^{-1} pode ser atribuído às vibrações de dobragem simétrica de metileno.

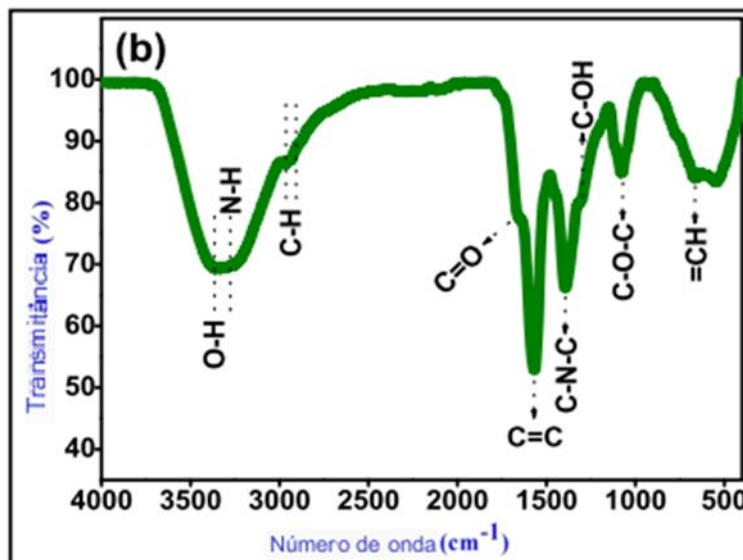


Figura 32: Análise FTIR dos PQC's sintetizados.

Fonte: Adaptado de (ATCHUDAN *et al.*, 2021)

Além disso, o grupo de Atchudan realizou uma medição de XPS para determinar os estados superficiais, incluindo funcionalidades e composição elementar dos PQC's. O espectro XPS de varredura completa mostrado na Figura 33(a) mostra três bandas em torno de 285, 400 e 533 eV, revelando a existência de carbono (C 1s), nitrogénio (N 1s) e oxigénio (O 1s) respetivamente, com uma proporção atômica de C/N/O de 83/3/14, conforme calculado a partir do espectro de análise. O espectro XPS do núcleo C 1s (Figura 33(b)) pode ser deconvoluído em cinco contribuições em 283,7; 284,2; 284,9; 285,8 e 287,3 eV, que estão associadas ao carbono nos estados de CH₃C=O, C–C/C=C, C–N/C–O, C=N/C=O e HO–C=O, respetivamente (ATCHUDAN *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2020). No espectro XPS alargado (Figura 33(c)), o nível do núcleo N 1s pode ser deconvoluído em dois picos em 399,2 e 400,1 eV, sugerindo que o nitrogénio existe principalmente na forma de ligações C–N–C e (C)₃–N, respetivamente (JU; CHEN, 2014). Como demonstrado na Figura 33(d), o espectro do núcleo O 1s pode ser representado por quatro contribuições em 530,6, 531,6, 532,4 e

533,3 eV, que podem ser atribuídas a C=O, C–OH, C–O–C e HO–C=O, respectivamente (PU *et al.*, 2020).

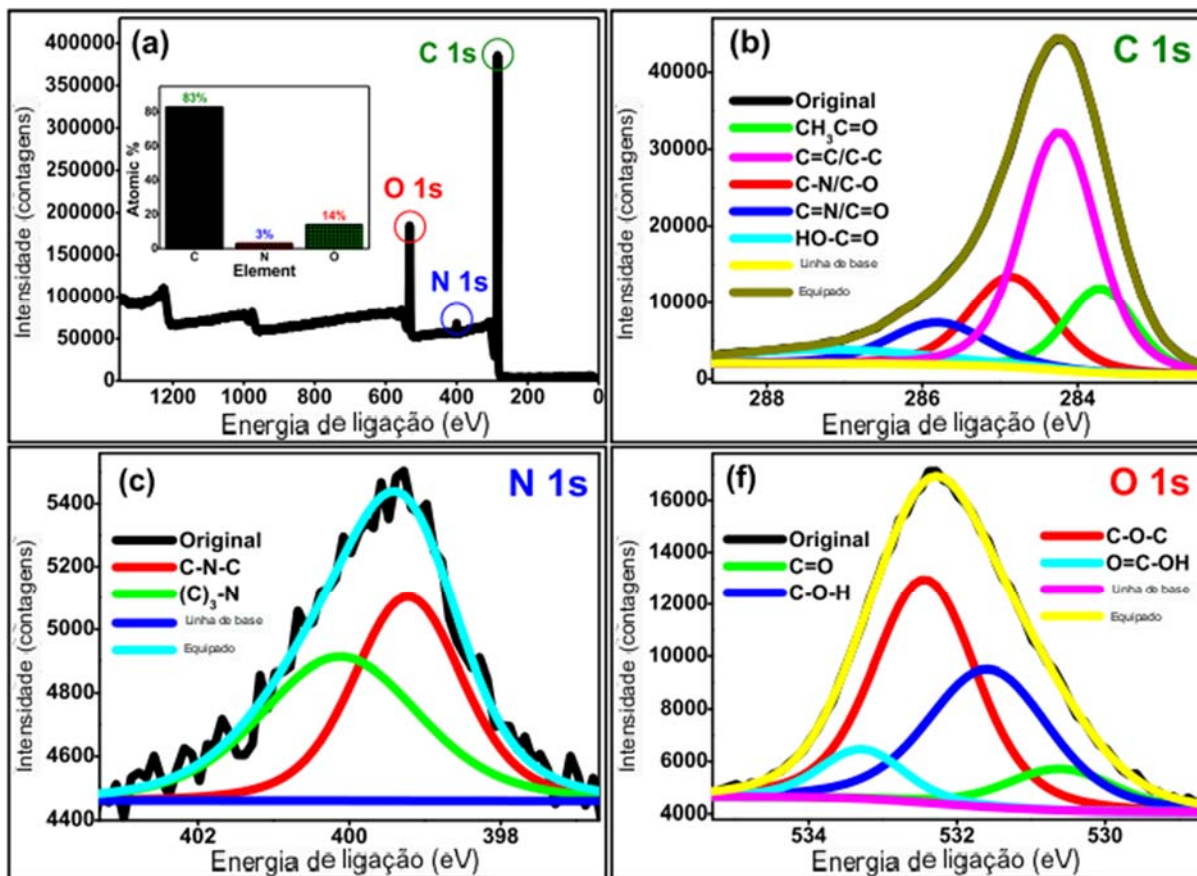


Figura 33: (a) Análise XPS, (b) espectro C 1 s de alta resolução, (c) espectro N 1 s de alta resolução e (d) espectro O 1 s de alta resolução de PQC's sintetizados.

Fonte: Adaptado de (ATCHUDAN *et al.*, 2021)

O grupo de Tyagi observou bandas de absorção características para os grupos -COOH e -OH, conforme mostrado na Figura 34(a). Uma banda larga em torno de $\sim 3414\text{ cm}^{-1}$ aparece para a frequência de estiramento do grupo -OH. Um pico em 1605 e 1405 cm^{-1} é um sinal da existência de -COO^- . O pico em 1715 cm^{-1} é devido à existência de C=O. Um pico de vibração C-H aparece em 2940 cm^{-1} . O espectro FTIR revelou a presença de grupos funcionais de superfície hidrofílicos nos PQC's, conferindo excelente solubilidade em água. Eles usaram a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para uma confirmação adicional dos diferentes grupos funcionais na superfície dos PQC's. O espectro de XPS para o

núcleo C1s mostrado na Figura 34(b) confirma as cinco diversas configurações químicas. C=C em 284,1 eV, C–C e C–H em 284,6 eV correspondem a carbonos sp² e sp³, respectivamente. Picos em 285,7 eV, 288 eV e 289,3 eV corroboram o -C–OH/C–O–C, -C=O e –COOH, respectivamente. A presença de C-OH/C-O-C, -C=O e –COOH revela a funcionalização de superfície hidrofílica dos PQC's, o que é consistente com a análise FTIR (SAHU *et al.*, 2012).

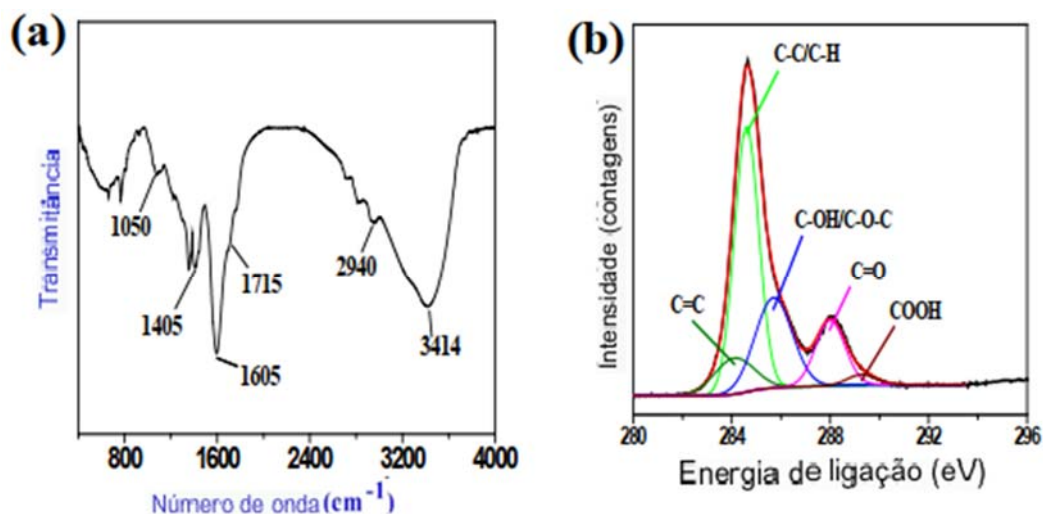


Figura 34: (a) Análise FTIR dos PQC's. (b) Análise XPS de alta resolução para a região C1s de PQC's.

Fonte: Adaptado de (TYAGI *et al.*, 2016)

No trabalho de Prasannan foi identificada uma banda de absorção característica principal da vibração de estiramento O–H a 3371 cm⁻¹, enquanto uma banda de vibração de estiramento C–H aparece a 2962 cm⁻¹ e uma banda de vibração de dobragem O–H está em 1666 cm⁻¹. A banda em 1593 cm⁻¹ corresponde ao estiramento C=C de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, como podemos ver na Figura 35(a). A pequena banda vibracional em 1768 cm⁻¹ é atribuída aos grupos carbonila (C=O). O grupo também utilizou a análise de XPS para confirmar a formação dos grupos funcionais. A Figura 35(b) e (c) mostra os espectros de XPS. O núcleo C1s é deconvoluído em quatro curvas unitárias: C=C/C–C com uma energia de ligação a 284,9 eV; C–OH/C–O–C a 285,9 eV; C=O a 287,3 eV; e O–C=O a 288,8 eV. Por outro lado, a região O1s exibe três picos principais deconvoluídos em 530,5, 531,9 e 533,2

eV, correspondendo aos grupos C-O, C=O e C-OH/C-O-C, respectivamente. Esses resultados sustentam a existência de muitos grupos contendo oxigênio nos PQC's, e esse fato é consistente com outros resultados espectroscópicos. Os resultados de FTIR e XPS revelaram que os PQC's contêm grupos hidroxila e carboxila com anéis aromáticos heterocíclicos. A propriedade de fotoluminescência dos PQC's pode ser atribuída ao processo ativo de múltiplos fótons por vários grupos funcionais contendo oxigênio. Esse fenômeno é consistente com resultados anteriores relatados para os PQC's e revela que os PQC's preparados podem ser úteis como um composto de transferência de energia em aplicações fotocatalíticas.

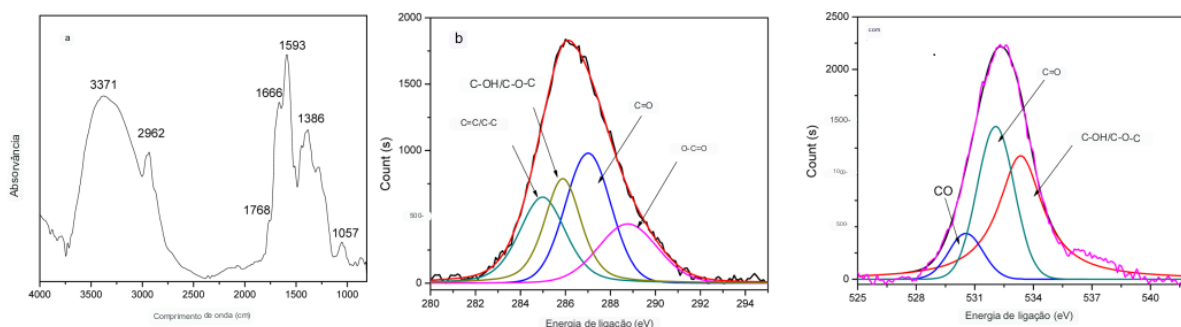


Figura 35: (b) espectro FTIR dos PQC's. Análise XPS dos PQC's: (a) regiões C1s e (b) O1s.

Fonte: Adaptado de (PRASANNAN; IMAE, 2013)

5.1.2.3 Análise Espectral UV-Visível

A análise UV-Vis permite identificar o comprimento de onda em que ocorre a absorção máxima dos PQC's. Isso pode fornecer informações sobre as transições eletrônicas presentes no material, o que está diretamente relacionado à sua estrutura e propriedades eletrônicas.

Na análise espectral UV-visível (UV-Vis) do trabalho de Rajamanikandan *et al.* (2021) foi registrada para os PQC's preparados na faixa de 200 a 600 nm. O espectro de absorção dos PQC's está exibido na Figura 33. O espectro possui dois picos de absorção próximos a 236 nm e 333 nm. O pico de 236 nm é atribuído à presença de uma transição aromática $p \rightarrow p^*$ da banda C=C e as transições eletrônicas relacionadas nos pontos quânticos de carbono contendo oxigênio. O pico de absorção forte em 333 nm é atribuído à transição $n \rightarrow p^*$ da banda C=O. A amostra foi irradiada

com um comprimento de onda mais alto de 365 nm usando uma lâmpada de luz UV, e a solução sobrenadante instantaneamente produziu uma cor de emissão azul, como mostrado na inserção da Figura 36.

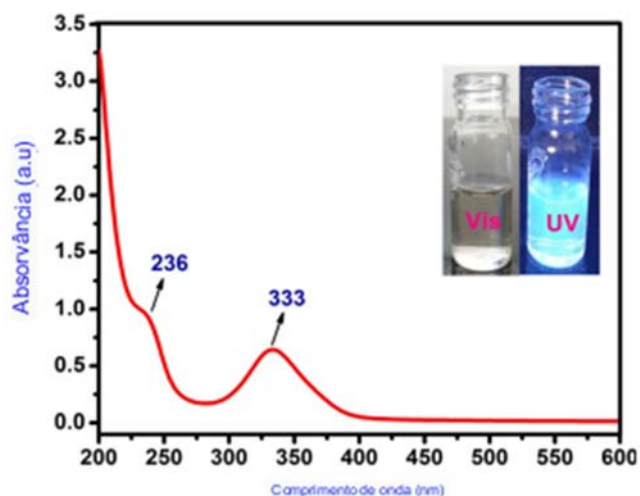


Figura 36: Espectro de absorção UV-Visível de PQC's.

Fonte: Adaptado de (RAJAMANIKANDAN; BIRUNTHA; RAMALINGAM, 2021)

A Figura 37 mostra o espectro de absorção dos PQC's do Surendran *et al.* (2020). No espectro, comprimentos de onda de corte inferiores para os PQC's foram observados em 235 e 332 nm. A absorção dos CQDs foi atribuída à transição $\pi-\pi^*$ de ligações aromáticas C=C e à transição $n-\pi^*$ de grupos funcionais de superfície, como C=O. Um pico amplo em 332 nm no espectro de absorção visível dos PQC's apareceu devido à captura de grandes quantidades de energia de excitação, levando a grandes quantidades de emissão a 365 nm de excitação, indicando que os PQC's preparados eram fluorescentes. A inserção na Figura 37 mostra os PQC's sob luz visível e luz UV a 365 nm.

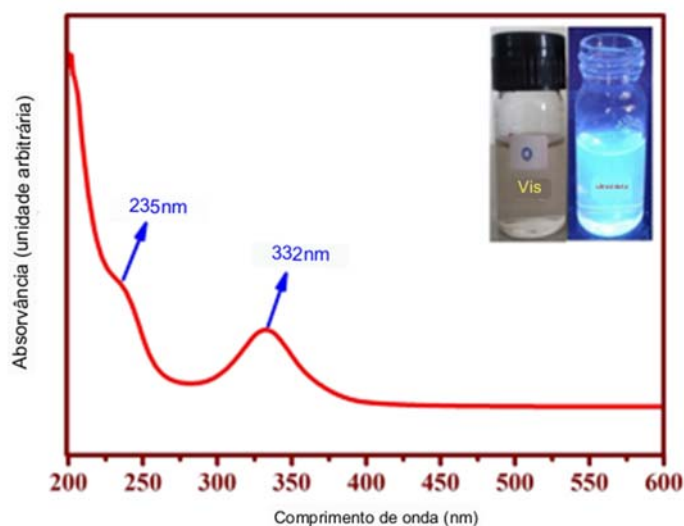


Figura 37: Espectro de absorção de luz ultravioleta-visível de pontos quânticos de carbono.

Fonte: Adaptado de (SURENDRAN *et al.*, 2020)

A curva de absorvência UV-Vis (Figura 37(a)) dos PQC's sintetizados por Atchudan *et al.* (2021) mostra faixas amplas de absorção em 277 e 322 nm na região UV, que estão correlacionadas à banda típica de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos orbitais híbridos sp^2 aromáticos (C–C) e à banda de transição $n \rightarrow \pi^*$ dos orbitais híbridos sp^3 (C–O), respectivamente. A Figura 38(b) mostra o espectro de excitação de fluorescência dos PQC's em solução aquosa, revelando que a excitação máxima está centrada em torno de 355 nm. A Figura 38(c) exhibe os espectros de emissão de fluorescência dos PQC's em solução aquosa em diferentes comprimentos de onda de excitação. As intensidades de fluorescência dos CQDs são ampliadas com o aumento do comprimento de onda de excitação até 355 nm, além do qual diminuem gradualmente. Quando o comprimento de onda de excitação é 355 nm, os PQC's mostram a fluorescência mais intensa. Além disso, é interessante observar que os espectros de emissão de fluorescência apresentam um deslocamento para o vermelho (comprimento de onda de emissão mais longo, λ_{em}) em relação ao aumento do comprimento de onda de excitação variando de 290 a 460 nm, o que é claramente visto nos espectros de emissão de fluorescência normalizados (Figura 38(d)). Os PQC's sintetizados devem ser observados quanto às propriedades de emissão de fluorescência em relação ao comprimento de onda de excitação.

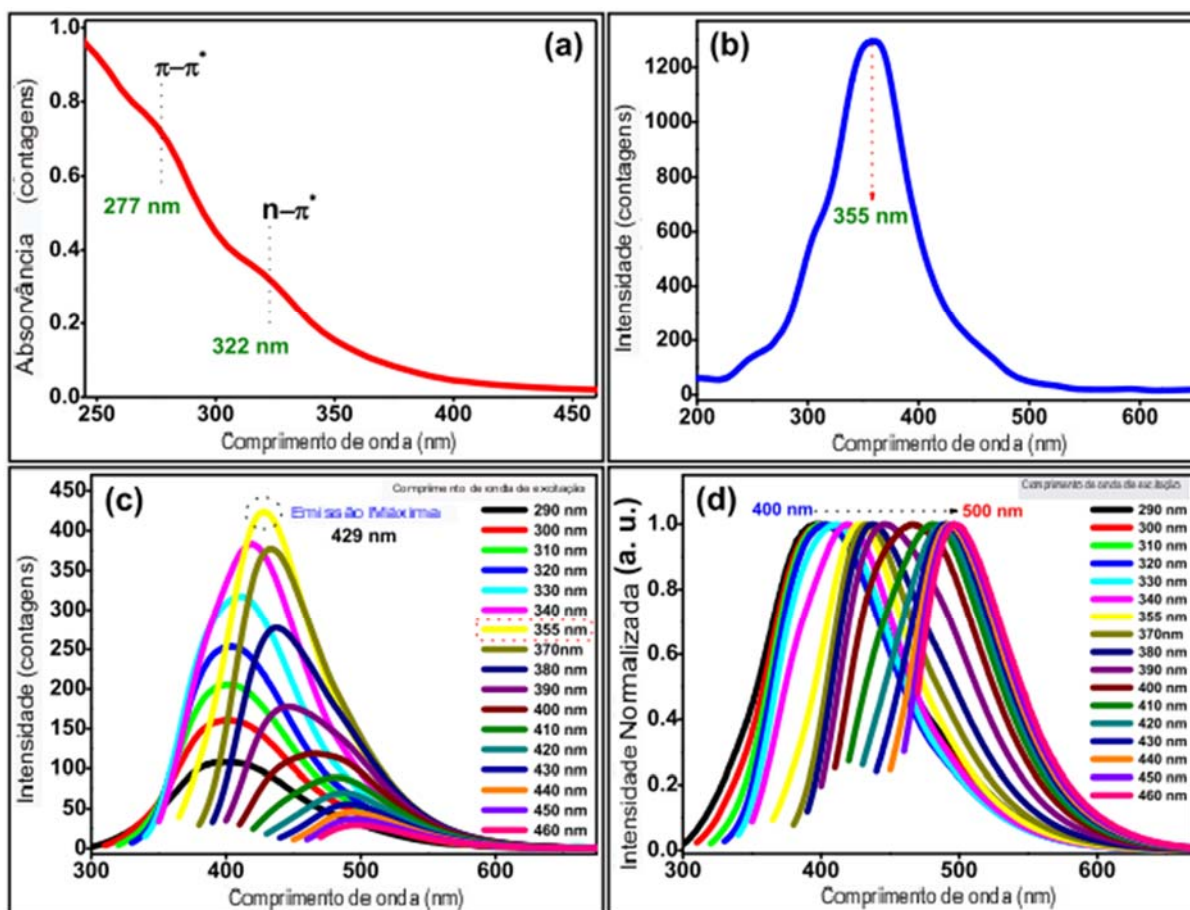


Figura 38: (a) espectro UV-Vis, (b) espectro de excitação de fluorescência, (c) espectros de emissão de fluorescência dependentes de excitação e (d) espectros normalizados de emissão de fluorescência dependentes de excitação de PQC's sintetizados.

Fonte: Adaptado de (ATCHUDAN *et al.*, 2021)

O espectro de absorção típico de UV-visível dos PQC's sintetizados por Tyagi *et al.*, é ilustrado na Figura 39. Foi observado um aumento contínuo na absorção de 800 a 200 nm, com uma banda ampla de absorção em 270 nm. Essa banda foi atribuída à transição $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$ das ligações $-C=O$ e $C=C$ conjugadas, e está de acordo com relatos anteriores para nanocarbônicos grafíticos (CAO *et al.*, 2011; SAHU *et al.*, 2012). A solução aquosa dos PQC's exibiu luminescência azul brilhante sob irradiação de luz UV, conforme demonstrado na inserção da Figura 39. Os PQC's formam uma suspensão altamente dispersa (inserção da Figura 39).

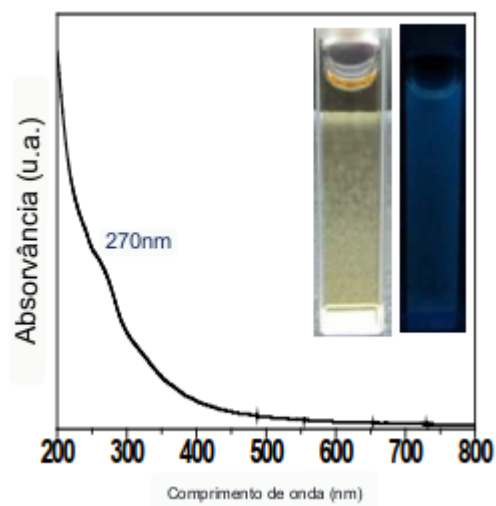


Figura 39: Espectro de absorção UV-vis de PQC's em solução aquosa; (inserção) imagens fotográficas de solução aquosa de PQC's sob luz normal (esquerda) e UV (direita).

Fonte: Adaptado de (TYAGI *et al.*, 2016)

Conforme podemos ver nos espectros de absorção UV-Visível e emissão de fluorescência do estudo de Prasannan, representado na Figura 40, os PQC's preparados apresentam uma banda fraca de absorção em torno de 268 nm, o que é atribuído à transição eletrônica π - π^* .

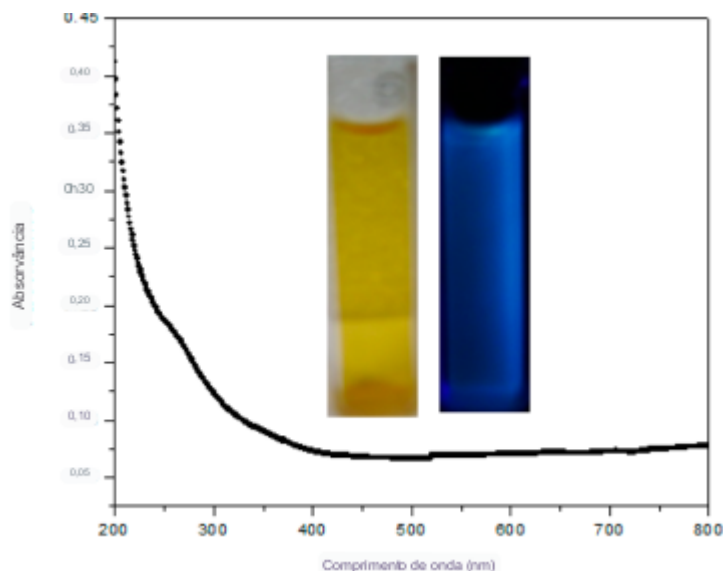


Figura 40: Espectro de absorção UV-visível de PQC's; inserção, sob a luz do dia (esquerda) e luz UV (direita).

Fonte: Adaptado de (PRASANAN; IMAE, 2013)

5.1.2.4 Análise de fluorescência

A fluorescência é um fenômeno em que um material emite luz após a absorção de energia, normalmente na forma de luz ultravioleta (UV) ou luz visível. No contexto dos PQC's, a análise de fluorescência é utilizada para avaliar o comportamento de emissão de luz, uma vez que a faixa espectral de emissão, a intensidade de emissão e as características do espectro de fluorescência podem revelar detalhes sobre as transições eletrônicas e as propriedades eletrônicas dos PQC's.

A Figura 41 exibe os padrões de fluorescência emitidos em diferentes comprimentos de onda pelos PQC's preparados por Rajamanikandan *et al.* (2021). Esses padrões foram obtidos ao medir a luz emitida quando as partículas foram estimuladas por duas diferentes frequências de luz: 230 nm e 330 nm. A luz emitida pelo pico máximo das partículas, que ocorre a 438 nm, é chamada de comprimento de onda de emissão.

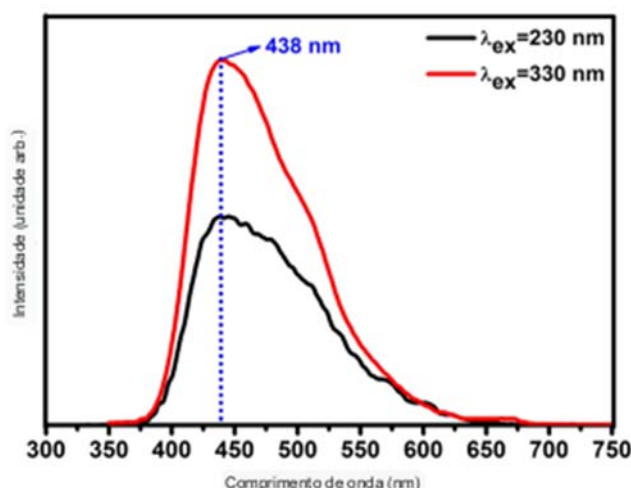


Figura 41: Espectros de fluorescência de PQC's em dois comprimentos de onda de excitação.

Fonte: Adaptado de (RAJAMANIKANDAN; BIRUNTHA; RAMALINGAM, 2021)

Ao analisar os padrões de luz emitida, observou-se que, à medida que a intensidade da luz aumenta, o comprimento de onda da luz estimulante também aumenta, mas o pico máximo da luz emitida não apresenta uma mudança notável.

Isso sugere que as características de emissão não são afetadas de maneira mensurável pelo comprimento de onda da luz estimulante (DUBEY *et al.*, 2013; LIM; SHEN; GAO, 2015; MEILING; CYWIŃSKI; BALD, 2016).

Como mostrado na Figura 41, os resultados indicam que a intensidade do padrão de luz emitida aumenta simetricamente conforme a intensidade da luz absorvida também aumenta. Essas partículas de carbono com alta capacidade de emitir luz são úteis em aplicações como imagens de fluorescência, marcação óptica e dispositivos optoeletrônicos. Esse alto grau de fluorescência é resultado da presença de sítios de armadilhas emissivas em cada partícula de carbono, que contribuem para as propriedades de emissão de luz observadas nos espectros (SUZUKI *et al.*, 2017).

O espectro que mostra a fluorescência dos PQC's que foram sintetizados por Surendran *et al.* (2020), está representado na Figura 42. As medições revelaram que a luz emitida pela amostra ocorre em comprimentos de onda específicos, sendo observados valores de 432, 435 e 445 nm a uma temperatura de cerca de 25°C. Esses PQC's exibiram uma emissão de luz fluorescente muito eficaz devido à sua grande área superficial, efeitos relacionados ao tamanho nanométrico e à presença de armadilhas de energia na superfície (SUZUKI *et al.*, 2017; ZHAO, 2018).

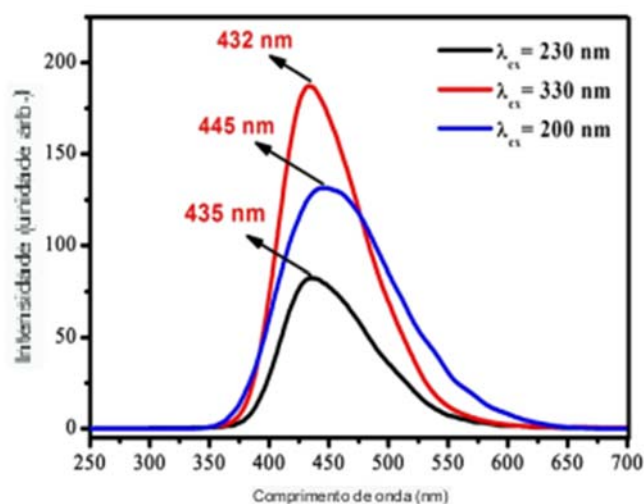


Figura 42: Espectro de emissão de fluorescência de pontos quânticos de carbono em diferentes comprimentos de onda de excitação.

Fonte: Adaptado de (SURENDRAN *et al.*, 2020)

À medida que aumenta o comprimento de onda da luz que os estimula, a intensidade da fluorescência dos PQC's também aumenta. Esse efeito foi confirmado ao variar a concentração da amostra em uma solução aquosa. Por exemplo, quando a excitação ocorreu a 330 nm, os valores de absorção ultravioleta foram de 0,02, 0,04, 0,08 e 0,10, para diferentes concentrações.

Como visto, a Figura 42 ilustra claramente que, com diferentes concentrações, a intensidade de absorção aumentou, o que consequentemente amplificou a intensidade do espectro de fluorescência. As bordas de absorção e emissão nos espectros indicam que essas partículas têm uma resposta visível à luz, sugerindo que os PQC's têm potencial para diversas aplicações, tanto em termos de fluorescência quanto em contextos biológicos (RAMALINGAM *et al.*, 2018; YIN *et al.*, 2019).

Conforme ilustrado na Figura 43(a), o resultado dos pontos quânticos de carbono (PQC's) sintetizados por Atchudan *et al.* (2021) apresenta uma coloração amarelada quando em solução aquosa exposta à luz do dia. No entanto, quando submetidos à luz ultravioleta (UV) com uma frequência de 365 nm, esses PQC's emitem uma fluorescência intensa na cor azul/ciano. Para avaliar como a exposição à luz UV afeta a intensidade da fluorescência, uma solução aquosa contendo os PQC's foi exposta à luz UV com uma duração variável. Os resultados dessa exposição são exibidos na Figura 43(b).

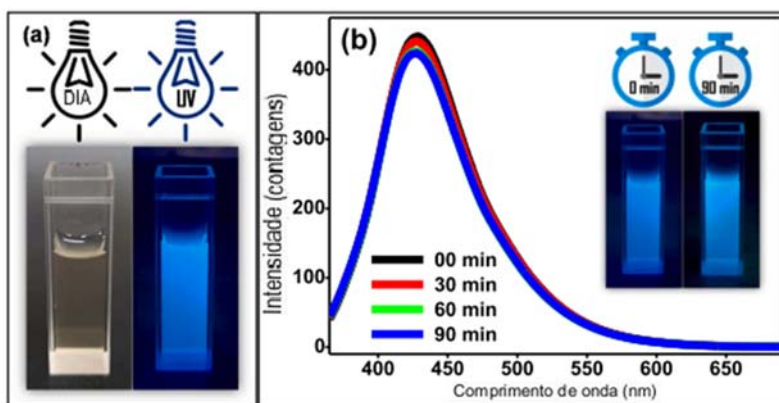


Figura 43: (a) Imagens ópticas de PQC's sintetizados sob a luz do dia e luz UV e (b) espectros de fluorescência de solução aquosa de PQC's sintetizados em diferentes tempos de irradiação de luz UV de 365 nm (Inserção: Imagens ópticas de solução de PQC's em irradiações).

Fonte: Adaptado de (ATCHUDAN *et al.*, 2021)

Observou-se que a curva que representa a intensidade de fluorescência dos PQC's não apresenta um enfraquecimento significativo à medida que o tempo de exposição à luz UV varia de 0 a 90 minutos. O ponto alto de intensidade de emissão da fluorescência manteve-se constante em relação ao valor original (correspondente a 0 minutos) mesmo após 90 minutos de exposição. Essa descoberta sugere que os PQC's produzidos demonstram uma notável estabilidade quando expostos à luz, mesmo ao longo de um período prolongado.

Essa característica de estabilidade torna os PQC's uma opção promissora como marcadores fluorescentes para a observação de células vivas, o que poderia ser aplicado em técnicas de microscopia e outras aplicações analíticas (ATCHUDAN *et al.*, 2020).

Os PQC's sintetizados por Tyagi *et al.* (2016), tiveram seus espectros de emissão de luz analisados em diferentes comprimentos de onda, variando de 300 a 540 nm em intervalos de 20 nm. Os resultados dessas análises são apresentados na Figura 43(a), e eles revelam claramente que os PQC's podem ajustar a cor da luz que emitem.

Quando a luz estimulante de diferentes comprimentos de onda é utilizada, observa-se que o comprimento de onda da luz emitida muda para tons mais avermelhados à medida que o comprimento de onda de excitação aumenta. Esse deslocamento na cor da emissão é uma característica típica de nanocristais de carbono com núcleo grafitico. Essas mudanças na cor da emissão refletem a natureza multicolorida dos PQC's. A intensidade da luz emitida aumenta quando a luz estimulante passa de um comprimento de onda de 300 nm para 360 nm e, em seguida, diminui gradualmente à medida que o comprimento de onda da luz estimulante continua a aumentar até 540 nm. A maior intensidade de emissão ocorre quando a luz de excitação tem um comprimento de onda de 360 nm, e essa configuração foi selecionada para o estudo posterior sobre a detecção de metais. Observa-se na Figura 44(b) a intensidade de emissão fluorescente normalizada.

No entanto, a explicação exata por trás dessas mudanças de cor da emissão dos CQDs ainda não está completamente esclarecida. Diversos estudos recentes têm

investigado as possíveis causas dessas mudanças (WANG *et al.*, 2009). Alguns pesquisadores propuseram que essas mudanças estão relacionadas a características de superfície e ao efeito de confinamento quântico (DENG *et al.*, 2015). Esses aspectos foram explorados em experimentos recentes que envolveram a síntese de CQDs com diferentes propriedades de superfície. Esses estudos sugeriram que as emissões de cores variáveis dos CQDs provavelmente surgem de estados moleculares na superfície das partículas, independentemente do tamanho das partículas (DHENADHAYALAN *et al.*, 2016)

Os PQC's demonstraram ser bastante estáveis em termos de sua emissão de luz. Não foi observada quase nenhuma redução na intensidade de emissão após cinco horas de irradiação contínua com luz de excitação de 360 nm, conforme mostrado na Figura 43(c). Além disso, nas Figuras 43(e) e (f), pode-se observar cores verdes e vermelhas quando a luz de excitação tem comprimentos de onda de 488 nm e 540 nm, respectivamente. Isso indica que esses CQDs têm a capacidade de emitir luz em diferentes cores, tornando-os promissores para aplicações biomédicas e outras áreas.

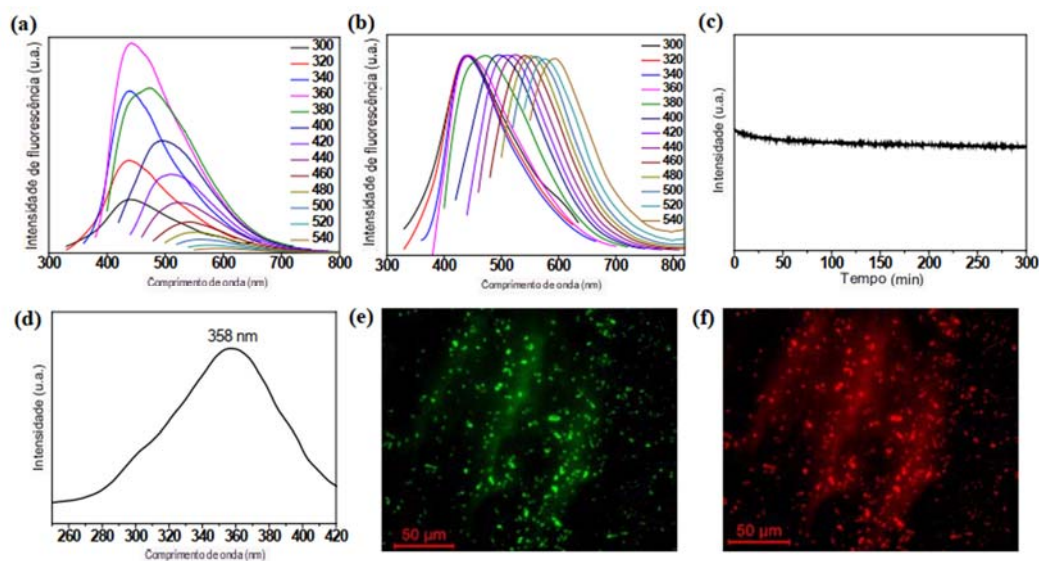


Figura 44: (a) Espectros de fluorescência de PQC's obtidos em diferentes comprimentos de onda de excitação, aumentando progressivamente de 300-540 nm em incrementos de 20 nm. (b) Intensidade de fluorescência normalizada. (c) Teste de fotoestabilidade de PQC's em excitação contínua de 360 nm por 5 h. (d) Espectros de excitação em $\lambda_{em} = 441$ nm. Imagens digitais de fluorescência de PQC's emissores de verde (e) ($\lambda_{ex} = 488$ nm, $\lambda_{em} = 535$ nm) e (f) wsCQDs emissores de vermelho ($\lambda_{ex} = 540$ nm, $\lambda_{em} = 605$ nm).

Fonte: Adaptado de (TYAGI *et al.*, 2016)

A solução aquosa de pontos quânticos de carbono sintetizados por Prasannan *et al.* (2013), exibiu uma faixa de emissão de fluorescência em 431 nm quando é estimulada por luz com comprimento de onda de 340 nm. Observa-se na Figura 45 o espectro de fluorescência dos pontos quânticos em solução aquosa sintetizados.

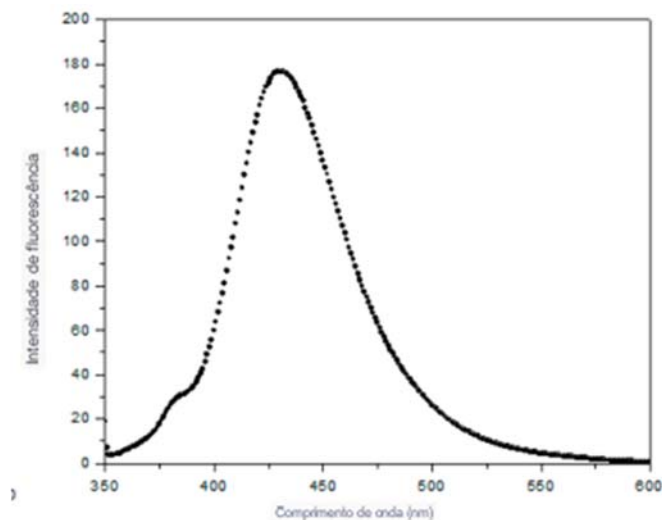


Figura 45: Comportamento de fotoluminescência de PQC's.

Fonte: Adaptado de (PRASANNAN; IMAE, 2013)

5.1.2.5 Rendimento Quântico

O rendimento quântico (do inglês *Quantum Yield (QY)*) dos pontos quânticos de carbono refere-se à eficiência com que eles emitem luz (fluorescência) quando excitados por uma fonte UV. O rendimento quântico é representado como um valor numérico entre 0 e 1, sendo 1 indicativo de que todos os fótons absorvidos resultam em fótons emitidos (eficiência de 100%), e valores mais baixos indicam uma emissão de luz menos eficiente.

O sulfato de quinina é frequentemente utilizado como um padrão de referência para medir o rendimento quântico de materiais fluorescentes, incluindo os pontos quânticos de carbono. O sulfato de quinina é um composto fluorescente bem conhecido, com um rendimento quântico alto e estável. Ao comparar a intensidade de fluorescência e o rendimento quântico dos pontos quânticos de carbono com os do

sulfato de quinina, os pesquisadores podem estimar o rendimento quântico dos pontos quânticos de carbono.

O sulfato de quinina possui um rendimento quântico conhecido de aproximadamente 0,54 quando está em uma solução aquosa e sob condições experimentais apropriadas. Esse valor de referência permite que os pesquisadores calibrem seus instrumentos e validem suas técnicas de medição (PHAM *et al.*, 2017).

O rendimento quântico das amostras de pontos quânticos de carbono é calculado usando a seguinte fórmula:

$$QY_s = QY_r \times (\eta^2_s/\eta^2_r) \times (I_r/I_s) \times (A_s/A_r)$$

Onde I é a área de fotoluminescência, A é o valor de absorvância e η é o índice de refração do solvente. Os subscritos "S" e "R" representam a amostra (CQDs) e a referência (sulfato de quinina), respectivamente. A Tabela 2 apresenta os valores dos rendimentos quânticos dos artigos escolhidos.

Tabela 2: Valores dos rendimentos quânticos dos artigos escolhidos.

Artigo	Rendimento Quântico (QY)
Rajamanikandan	10,65%
Surendran	11,37%
Atchudan	20%
Tyagi	14%
Prasannan	36%

Fonte: Autor

5.1.3 Influência dos Parâmetros de Síntese na Formação dos Pontos Quânticos de Carbono

O processo hidrotérmico para a redução de carboidratos é bastante complicado e um esquema claro para a redução destas complexas moléculas ainda não foi descrito na literatura. Isso se deve principalmente à formação de uma multiplicidade de moléculas intermediárias devido a desidratação a partir de carboidratos.

Sevilla *et al.* (2009) observaram que, independentemente do tipo de carboidrato, o aumento da temperatura de reação, da concentração da mistura ou do

tempo de reação leva a um aumento do diâmetro médio das nanopartículas de carbono. Eles também concluíram que em condições operacionais semelhantes, o diâmetro das nanopartículas de carbono muda em função do tipo de sacarídeo utilizado, sendo que os sacarídeos mais complexos como a sacarose e o amido dão origem a PQC's maiores que os PQC's originados da glicose. Esta variação está relacionada ao número de espécies decompostas geradas pelos diferentes sacarídeos durante o tratamento hidrotérmico sendo obviamente maior no caso do amido e da sacarose devido à sua natureza polissacarídica e dissacarídeos.

5.1.3.1 Tempo de Aquecimento

Uma vez que as matérias-primas (precursores) sofrem processos de hidrólise e desidratação durante um tratamento hidrotérmico, podemos dizer que as variáveis que regem essas reações são responsáveis pelos resultados do processo. Cada tipo de precursor é composto por matérias orgânicas diferentes, tendo em comum a quantidade de carboidrato em suas composições (em diferentes proporções).

Quando o processo se inicializa é notório que estamos saindo de pontos de partida diferentes com composições distintas, no entanto as macromoléculas que vão dar origem aos PQC's são as mesmas (glicose, sacarose ou amido). Tang (2012), com bases em seus experimentos, deduziu que a maioria dos carboidratos que contém C, H e O na proporção 1:2:1 podem ser usados como fonte de carbono para preparar PQC's desde que H e O existam em formas de grupos hidroxila, carboxila ou carbonila podendo se desidratarem sob condições hidrotérmicas.

Sendo assim, com a desidratação dessas moléculas e o surgimento de carbonos dispersos no meio, ocorre o processo de nucleação o qual é composto de carbonos com ligações do tipo sp^2 que vão dar origem ao núcleo do PQC. Em seguida, o crescimento do PQC ocorre na superfície esférica (crescimento da borda), à medida que o tempo de aquecimento aumenta. A fonte de moléculas alcança a borda dos PQC's criando ligações sp^2 por desidratação. Observa-se na Figura 46 a representação do esquema de produção de PQC's.

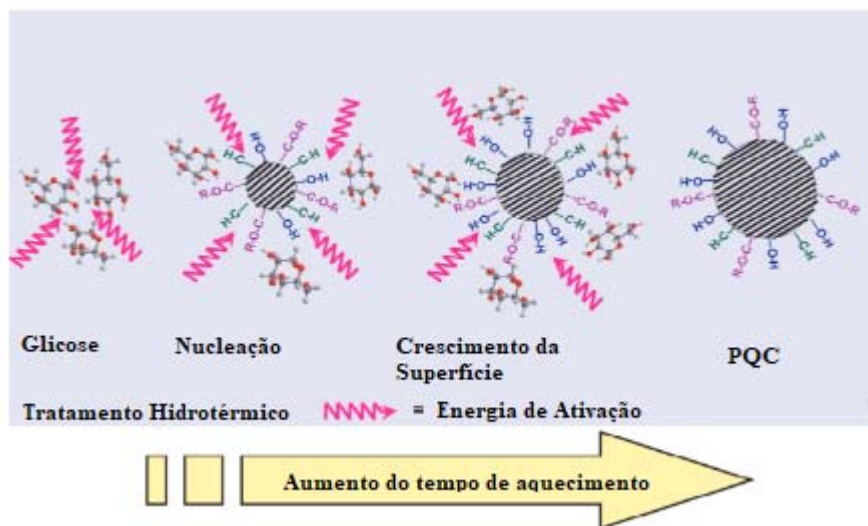


Figura 46: Produção de PQC's.

Fonte: Adaptado de (TANG et al., 2012)

Desta forma, podemos perceber que o PQC se torna maior à medida que o tempo de aquecimento aumenta. Deste modo, não importa a quantidade de carboidratos que o precursor carrega consigo. O tamanho do PQC vai estar relacionado com a desidratação dessas moléculas (concentração), energia (temperatura) e o tempo de nucleação necessário para o seu crescimento (tempo de reação).

Tang *et al.* (2017) demonstrou que quando as matérias-primas sofrem processos de hidrólise e desidratação durante as reações hidrotérmicas o tempo de aquecimento é significativo para ajustar o tamanho e concentração dos PQC's produzidos por meio destas matérias. Ele concluiu que em tempos de aquecimento curtos as soluções reagentes, as quais eram transparentes, dão origem a soluções amarelas claras, com PQC's de baixa concentração e tamanho inferiores a 10 nm. Já com tempos de aquecimento mais longos, as soluções resultantes tornam-se marrom-escuras, compreendendo PQC's de alta densidade com tamanhos que podem ultrapassar 10 nm. Por fim, espera-se que aquecimentos exacerbados gerem nanopartículas de carbono de tamanho grande, sem efeitos fotoluminescentes sob irradiação de luz. Observa-se na Figura 47 os experimentos de Tang.



Figura 47: Imagem dos PQC's sintetizados em diferentes tempos de aquecimento em um ambiente sob luz UV.

Fonte: (TANG et al., 2017).

É importante ressaltar também que quando irradiadas por uma lâmpada UV, as soluções mais claras apresentam um efeito fotoluminescente mais escuro e as soluções mais escuras apresentam um efeito fotoluminescente mais brilhante, indicando assim que a cor de emissão aumenta à medida que o tempo de aquecimento aumenta e a solução escurece até chegarmos em um ponto de saturação.

Eles relataram que os tamanhos dos CQDs diminuíram e seu nível de cristalinidade aumentou com o aumento do tempo de reação.

Para estudar o efeito do tempo de aquecimento nos PQC's e corroborar com a teoria proposta nesta seção. Tomaremos como exemplos os dados sobre tempo de aquecimento, temperatura e diâmetro médio do artigos que utilizaram cascas de frutas como precursores para a produção de PQC's.

A Tabela 3 mostra o tempo de aquecimento, temperatura e tamanho dos pontos quânticos de cada um dos artigos.

Tabela 3: Tempo de aquecimento, temperatura e diâmetro dos PQC's que utilizados no estudo.

Artigo	Tempo de aquecimento (h)	Temperatura (°C)	Diâmetro médio (nm)
Rajamanikandan	6	200	2,5
Surendran	6	200	2,9
Atchudan	24	200	5,0
Tyagi	12	200	2,0
Prasannan	12	180	5,0

Fonte: Autor

Na Figura 48, podemos ver um gráfico que apresenta a produção dos PQC's, elaborado com base nos dados da Tabela 3. Esse gráfico ilustra como o tempo de aquecimento, a temperatura e o diâmetro dos PQC's estão relacionados. Uma observação importante é que os estudos que adotaram a mesma temperatura de reação e tempos semelhantes apresentaram PQC's com tamanhos parecidos.

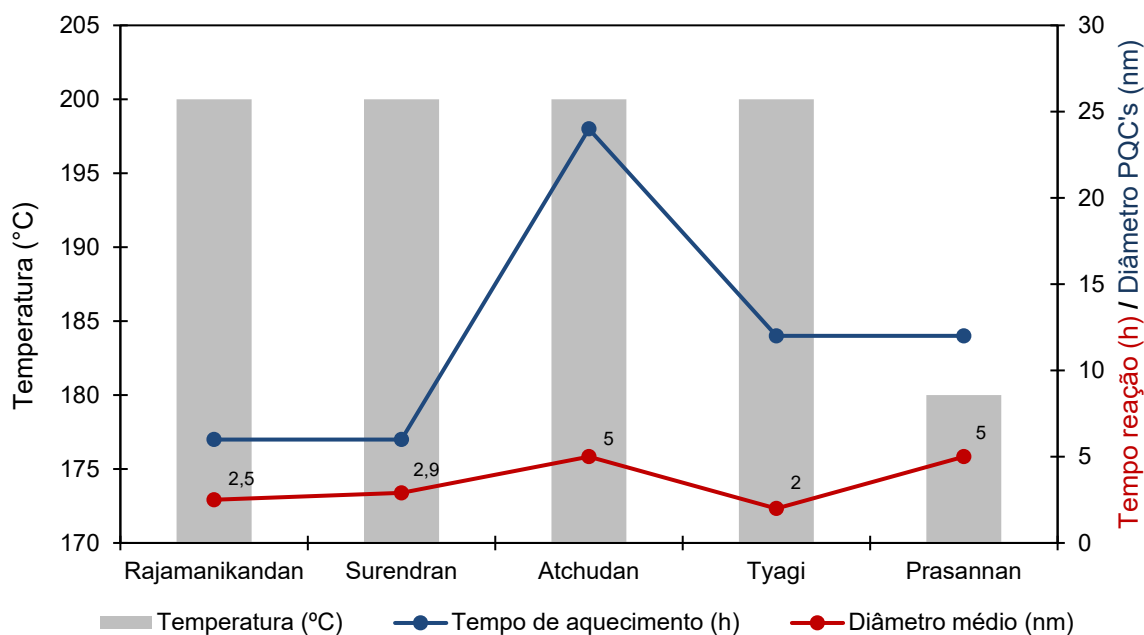


Figura 48: Relação entre tempo de aquecimento (h), temperatura (°C) e diâmetro (nm).

Fonte:Autor

Por exemplo, quando comparamos um aumento no tempo de aquecimento de 6 para 24 horas a uma temperatura de 200°C, houve um crescimento significativo no diâmetro médio das partículas, passando de 2,5 para 5,0 nm. Isso indica que um tempo de aquecimento mais longo está associado ao aumento no tamanho das partículas. O artigo de Prasannan *et al.* (2013) mostrou que ao duplicar o tempo de reação e reduzir a temperatura em 20 °C, o tamanho dos PQC's ficou praticamente duas vezes maior em relação aos PQC's de outros estudos.

Outro aspecto interessante é quando analisamos um tempo de aquecimento de 12 horas: ao diminuir a temperatura de 200 para 180 °C, ocorreu uma mudança no diâmetro médio das partículas, que aumentou de 2,0 para 5,0 nm. Isso ressalta que a temperatura de reação exerce influência sobre o tamanho das partículas.

Como dito por Sevilla, no começo desta sessão, os principais fatores que influenciam no diâmetro do PQC são a temperatura de reação, a concentração da mistura e o tempo de reação, os quais são diretamente proporcionais ao diâmetro da nanopartícula. Nos experimentos listados a temperatura do processo e a concentração das substâncias são muito semelhantes entre si. Porém, o trabalho de Prasanna uniu um tempo de reação maior com uma temperatura que, para a casca de laranja, foi excelente gerando PQC's de tamanho grandes com rendimento quântico alto.

5.1.3.2 Efeito da Temperatura

A temperatura desempenha um papel crucial na síntese de Pontos Quânticos de Carbono (PQC's) devido à natureza endotérmica do processo de carbonização hidrotérmica. Para a síntese de PQC's a partir de componentes de biomassa, como celulose, hemicelulose, quitina e lignina, foi observado que uma temperatura acima de 180 °C é necessária para a hidrólise e carbonização desses componentes (YANG *et al.*, 2018). No entanto, em temperaturas acima de 300 °C, ocorre uma superoxidação da fonte de carbono, resultando na destruição significativa da estrutura superficial dos PQC's. Isso leva a uma degradação no desempenho óptico dos PQC's (NAZIBUDIN; ZAINUDDIN; ABDULLAH, 2023) .

Saafie *et al.* (2023), sintetizaram PQC's baseados em cânhamo com o objetivo de investigar a influência da temperatura no tratamento hidrotérmico afim de melhorar as propriedades dos PQC's. No estudo realizado, a morfologia dos PQC's preparados sob diferentes condições hidrotérmicas foi analisada, com as amostras exibidas nas Figuras 49(b), (d) e (e), e Figuras 49(b), (f) e (g), em uma sequência ascendente correspondente às temperaturas de 150, 200 e 250 °C, bem como aos tempos de 12 h, 24 h e 36 h, respectivamente. A Tabela 4 representa o experimento de Saafie e seu grupo.

Tabela 4: Experimentos de Saafie

Amostra	Temperatura (°C)	Massa (g)	Tempo (h)
C200-0.1-24	200	0.1	24
C200-0.5-24	200	0.5	24
C200-1.0-24	200	1.0	24
C150-0.5-24	150	0.5	24
C250-0.5-24	250	0.5	24
C200-0.5-12	200	0.5	24
C200-0.5-36	200	0.5	36

Fonte: Adaptado de (SAAFIE *et al.*, 2023)

Podemos observar na Figura 49 as imagens de microscopia eletrônica de varredura em baixa e alta resolução, bem como os histogramas das amostras dos PQC's em várias condições hidrotérmicas.

Observou-se que o tamanho das partículas de PQC's tende a adotar uma morfologia esférica maior à medida que tanto a temperatura quanto o tempo hidrotérmico aumentam. As variações no diâmetro foram observadas, com um aumento de $3,1 \pm 0,9$ para $17,9 \pm 3,4$ nm e de $3,3 \pm 0,7$ para $21,4 \pm 5,6$ nm em relação à temperatura e ao tempo, respectivamente. Adicionalmente, ao observar o histograma da distribuição de tamanho das partículas, verificou-se uma diminuição nas contagens totais em temperaturas mais elevadas (C250-0.5-24) e tempos mais longos (C200-0.5-36), indicando uma desnaturação dos PQC's. Isso reforça a influência da temperatura e do tempo hidrotérmico (duração) no controle da taxa de

carbonização das fibras de cânhamo, pois temperaturas elevadas tendem a promover uma carbonização mais intensa e crescimento das partículas, resultando em efeitos adversos na fluorescência. Novamente, destaca-se que a combinação ideal de temperatura e tempo durante o tratamento hidrotérmico foi determinada como sendo 200 °C e 24 h, respectivamente, sendo identificada como C200-0.5-24.

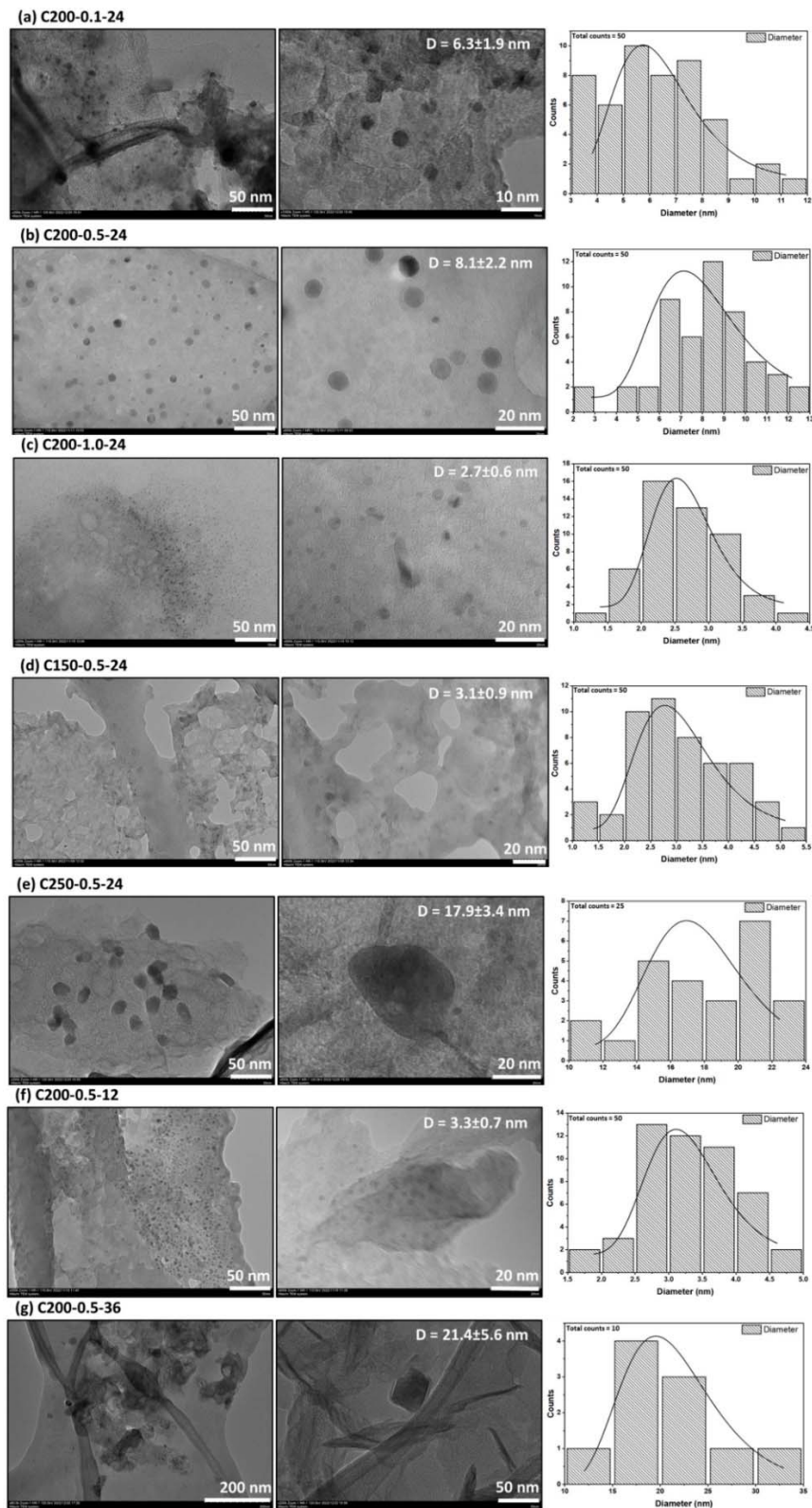


Figura 49: Imagens TEM em baixa e alta ampliação, bem como os histogramas das amostras dos PQC's em várias condições hidrotérmicas (a) C200-0.1-24, (b) C200-0.5-24, (c) C200-1.0-24, (d) C150- 0,5-24, (e) C250-0,5-24, (f) C200-0,5-12 e (g) C200-0,5-36.

Fonte: Adaptado de (SAAFIE *et al.*, 2023)

Essa variação na fluorescência dos PQC's com a temperatura é consistentemente observada em materiais quânticos semelhantes. À medida que a temperatura aumenta, canais não radiativos são ativados, e elétrons excitados tendem a retornar ao estado fundamental por meio de um mecanismo não radiativo. Isso resulta em uma diminuição na intensidade de fluorescência dos PQC's, refletindo a influência das condições de síntese nas propriedades fotoluminescentes dos materiais.

Portanto, a diminuição da temperatura de reação é o motivo implícito para a observada mudança no espectro de emissão dos PQC's, que passa da região azul para a faixa vermelha. Em resumo, a temperatura desempenha um papel crucial na síntese e nas propriedades ópticas dos PQC's, afetando tanto a estrutura quanto o desempenho de fluorescência desses materiais.

A análise feita por Fang *et al.* (2021) sobre as propriedades físicas e químicas dos PQC's, preparados sob diversas temperaturas a partir de citrato de amônio, evidencia que, dentro de um intervalo específico, a morfologia e o tamanho não se configuram como os principais determinantes das propriedades ópticas desses PQC's, uma vez que exibem semelhanças nesses aspectos. Contudo, é notável que a quantidade e o tipo de defeitos estruturais desempenham um papel crucial na intensidade de fluorescência e no comportamento luminescente. O aumento da temperatura de síntese incorpora uma maior proporção de heteroátomos O e N nos PQC's, gerando uma ampliação dos defeitos estruturais, especialmente os de nitrogênio. Isso resulta em uma intensificação da fluorescência nos PQC's produzidos a temperaturas mais elevadas. Os distintos padrões de luminescência observados nos PQC's, em diferentes temperaturas, são atribuídos às variações nas proporções de defeitos estruturais presentes.

No que diz respeito à morfologia dos pontos quânticos de carbono, é possível afirmar que todos os artigos alcançaram com sucesso seus objetivos, uma vez que conseguiram produzir partículas com um núcleo paracristalino e grupos funcionais presentes em sua superfície.

Uma relação aparente surge entre a temperatura de síntese e as dimensões dos pontos quânticos de carbono (PQC's). Nos experimentos conduzidos por

Rajamanikandan, Surendran e Tyagi, os PQC's sintetizados em temperaturas mais elevadas (200 °C) apresentaram tamanhos menores, com diâmetros médios de 2,5 nm, 2,9 nm e 2-3 nm, respectivamente. Por outro lado, os PQC's obtidos por Prasannan a uma temperatura ligeiramente mais baixa (180 °C) revelaram um diâmetro médio maior, atingindo 5 nm. Essa discrepância de tamanho pode ser atribuída ao tempo de residência, uma vez que o trabalho de Prasannan envolveu um tempo de residência maior em comparação com os trabalhos de Rajamanikandan e Surendran.

Ao comparar os estudos de Tyagi e Prasannan, não parece haver divergências significativas em relação ao processo utilizado. Isso nos leva à conclusão de que a casca de laranja se apresenta como um precursor mais eficaz em comparação com a casca de limão, e a temperatura ideal para o processo hidrotérmico é de 180 °C.

A análise dos espectros de FTIR revelou a presença de grupos funcionais hidrofílicos na superfície dos PQC's em todos os artigos. Esses grupos conferem excelente solubilidade em água aos PQC's. Embora os artigos não forneçam detalhes diretos sobre a correlação entre a temperatura de síntese e os grupos funcionais identificados, é possível observar uma relação entre diferentes temperaturas e os padrões de grupos na superfície dos PQC's como discutido por Fang *et al.* (2021). Essa relação está diretamente ligada ao rendimento quântico e a capacidade de emissão de luz, o que resulta em PQC's com diferentes níveis de eficiência luminosa (QY).

5.1.3.3 Efeito da concentração e dos tipos precursores

A eficiência da formação dos pontos quânticos é diretamente influenciada pelo tipo de precursores. Uma concentração ótima de precursores pode promover uma taxa de reação adequada, permitindo a formação eficiente de núcleos de pontos quânticos.

Zhang *et al.* (2022), observaram que para obter um desempenho ideal na síntese de PQC's a partir de sementes de ginkgo biloba, eles teriam que explorar a variação da concentração do precursor, (Figura 50). Conforme mostrado na Figura

50(a), a intensidade de fluorescência aumentou de 5 para 15 mg/mL devido ao aumento na concentração do precursor. No entanto, a intensidade de fluorescência diminuiu com o aumento contínuo da concentração do precursor, possivelmente devido à agregação dos PQC's. Conseqüentemente, a concentração ótima do precursor foi de 15 mg/mL. Como mostrado na Figura 50(b), a intensidade de fluorescência dos PQC's foi a mais alta a uma temperatura de reação de 220 °C. Portanto, 220 °C foi selecionado como a melhor temperatura de reação. Conforme mostrado na Figura 50(c), os PQC's têm a maior intensidade de fluorescência quando o tempo de reação foi de 12 horas, o que pode ser utilizado como condição de primeira classe para experimentos subsequentes.

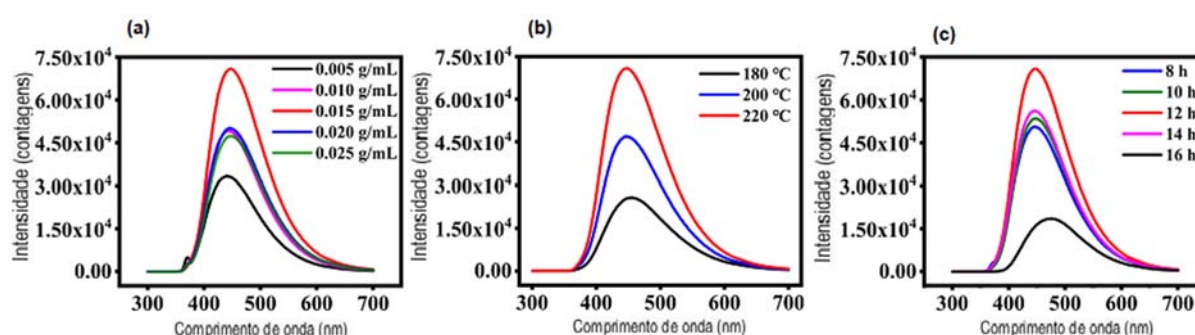


Figura 50: (a) variação da concentração do precursor, (b) variação da temperatura e (c) variação do tempo de reação do experimento realizado por Zhang *et al.* (2022).

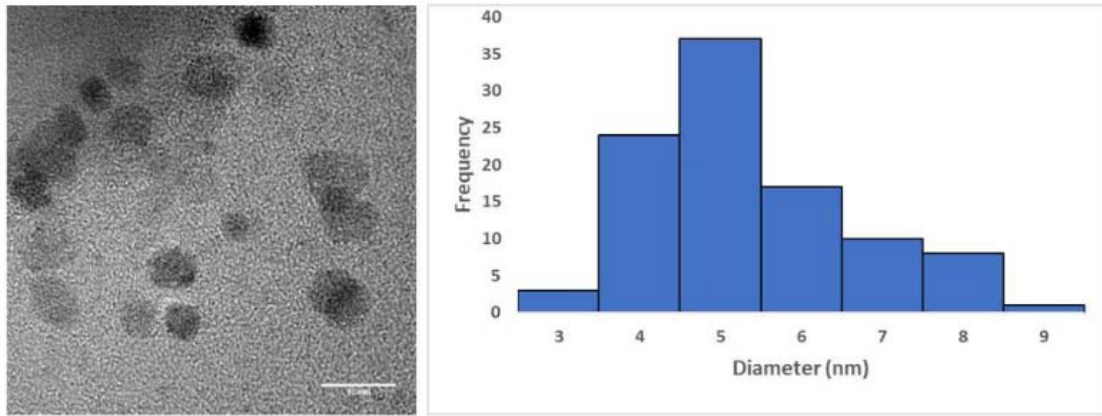
Fonte: Adaptado de (ZHANG *et al.*, 2022)

O trabalho de Zhang mostrou que as propriedades ópticas dos PQC's são fortemente dependentes da concentração ótima do precursor, uma vez que foi possível sintetizar as partículas sem qualquer tratamento adicional e os pontos quânticos exibiram um rendimento quântico de 37 %.

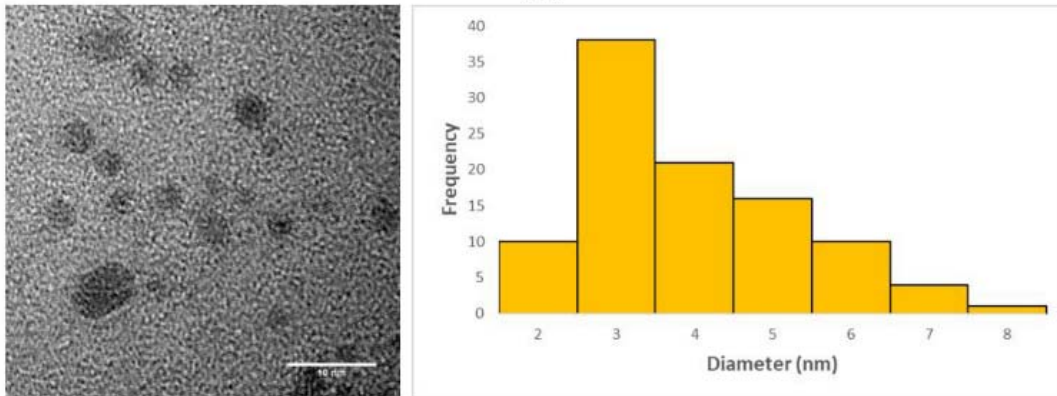
Hasan *et al.* (2021), investigaram como as propriedades dos PQC's mudam com a variação da matéria-prima nas mesmas condições experimentais (temperatura e tempo de residência). Para atingir esse objetivo eles realizaram reações hidrotérmicas de três precursores orgânicos (furfural, 5-hidroximetilfurfural (HMF) e celulose) a 220 °C por 30 minutos de tempo de residência. Neste estudo, as reações hidrotérmicas foram conduzidas a uma temperatura de 220 °C e um tempo de

residência de 30 minutos, escolhidos como parâmetros favoráveis à produção de PQC's. Embora se saiba que o HMF e o furfural possam reagir a temperaturas inferiores a 220 °C em um ambiente de carbonização hidrotérmica, a literatura ressalta que a celulose entra em reação por volta dessa temperatura (SAHA; MCGAUGHY; REZA, 2020; SEVILLA, M.; FUERTES, 2009). Considerando o propósito deste estudo, que consistia em investigar o efeito do precursor, a opção foi pela temperatura mais baixa onde todos os precursores pudessem reagir sob as condições hidrotérmicas.

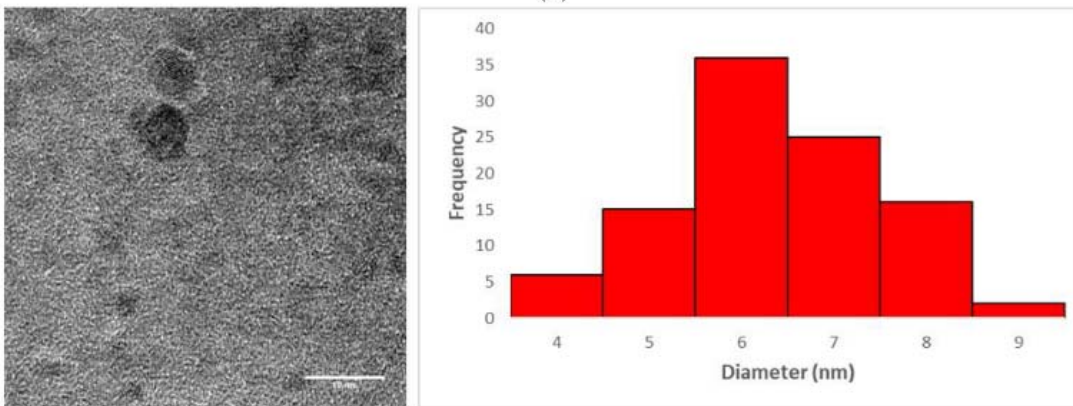
Eles empregaram a análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para avaliar a morfologia e o tamanho das partículas dos PQC's produzidos, conforme ilustrado na Figura 51. Evidenciou-se que essas partículas de PQC's exibem uma configuração esférica, com a maioria delas apresentando separação entre si. As conclusões da distribuição de tamanhos revelaram que o diâmetro das nanopartículas esféricas oscilava entre 2 e 9 nm. Embora a síntese dos PQC's tenha ocorrido sob condições hidrotérmicas uniformes, os tamanhos das partículas demonstraram variações. Isso pode ser atribuído às diferentes temperaturas de degradação dos precursores, que resultam na nucleação em diferentes circunstâncias e, conseqüentemente, na formação de PQC's de dimensões distintas (WONGSO *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2016). Adicionalmente, a possibilidade de aglomeração das partículas poderia explicar as discrepâncias nos tamanhos médios obtidos (ZHANG *et al.*, 2016). Foi observada uma relação entre a capacidade de emissão dos PQC's e o tamanho médio.. Por exemplo, a maior capacidade de emissão foi associada ao diâmetro médio de partícula de $6,36 \pm 0,54$ nm para os PQC's derivados de celulose, enquanto a intensidade de emissão mais baixa ocorreu com o diâmetro médio de partícula de $3,94 \pm 0,60$ nm dos PQC's oriundos de furfural. Isso pode ser atribuído ao aumento da área superficial das partículas, proporcionando uma maior presença e atividade de grupos funcionais emissores de luz.



(A)



(B)



(C)

Figura 51: Imagens obtidas por MET juntamente com os gráficos de distribuição de tamanho de partícula dos diferentes tipos de PQC's sintetizados a partir de: A) HMF; B) Furfural; C) Celulose.

5.2 Considerações sobre o estudo teórico

A análise dos artigos apresentados revela que os principais fatores que influenciam as características dos PQC's são o tempo de aquecimento, a temperatura de reação, a concentração dos precursores e o tipo de precursores utilizados. Esses fatores são inter-relacionados e desempenham um papel crucial na determinação do diâmetro e da morfologia dos PQC's, bem como em suas propriedades ópticas.

A relação entre o tempo de aquecimento e o tamanho dos PQC's é clara nos resultados apresentados. Um aumento no tempo de aquecimento está associado a um aumento no tamanho das partículas, como demonstrado pela comparação entre diferentes tempos de aquecimento mantendo a temperatura constante. Isso indica que o tempo de aquecimento é um parâmetro que pode ser controlado para ajustar o tamanho dos PQC's, com tempos mais longos levando a partículas maiores. Sendo o tempo de aquecimento de 24h e a temperatura de 200°C um bom ponto de partida para a realização de experimentos.

Além disso, a temperatura de reação também desempenha um papel significativo na determinação do tamanho dos PQC's. Geralmente, temperaturas mais altas levam a PQC's menores, enquanto temperaturas mais baixas resultam em PQC's maiores. Isso é ilustrado pela comparação entre diferentes artigos que utilizaram a mesma temperatura de reação, mas variaram o tempo de aquecimento. Nesses casos, o aumento da temperatura levou a PQC's de tamanho menor. No entanto, um aumento excessivo na temperatura pode levar à degradação estrutural dos PQC's e à redução da eficiência de emissão luminescente. Além disso, a temperatura influencia a incorporação de grupos funcionais na superfície dos PQC's, afetando suas propriedades ópticas.

A concentração dos precursores também é um fator crítico. A variação da concentração do precursor pode afetar a taxa de reação e a formação eficiente de núcleos de pontos quânticos. Estudos como o de Zhang *et al.* demonstraram que a intensidade de fluorescência dos PQC's é influenciada pela concentração do precursor, atingindo um ponto ótimo antes de ocorrer a agregação das partículas devido ao aumento excessivo da concentração.

Outro aspecto importante é o tipo de precursores utilizados. Diferentes fontes de precursores orgânicos, como cascas de frutas, sementes de plantas e outros materiais, podem influenciar nas propriedades dos PQC's. Por exemplo, a escolha entre casca de laranja e casca de limão como precursores resultou em diferentes tamanhos de partículas, com a casca de laranja gerando PQC's maiores em condições específicas.

Todas essas considerações indicam que existe uma interação complexa entre o tempo de aquecimento, a temperatura de reação, a concentração dos precursores e o tipo de precursores na síntese de PQC's. A otimização desses parâmetros pode permitir a produção de PQC's com tamanhos e propriedades ópticas desejadas. No entanto, é importante destacar que a busca por condições ideais pode ser influenciada pela natureza específica dos precursores e pela necessidade de evitar a formação de agregados indesejados.

5.3 Resultados práticos da síntese de pontos quânticos de carbono em laboratório

Uma das principais análises para comprovar a formação de PQC's é sem dúvida a microscopia de transmissão (MET). A Figura 52 (a, b) apresenta imagens obtidas por MET e a respectiva distribuição de tamanho (determinados através de medidas realizadas com auxílio do software *Image J*) dos PQC's obtidos através de tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas a 200 °C após 5 ou 60 minutos de reação.

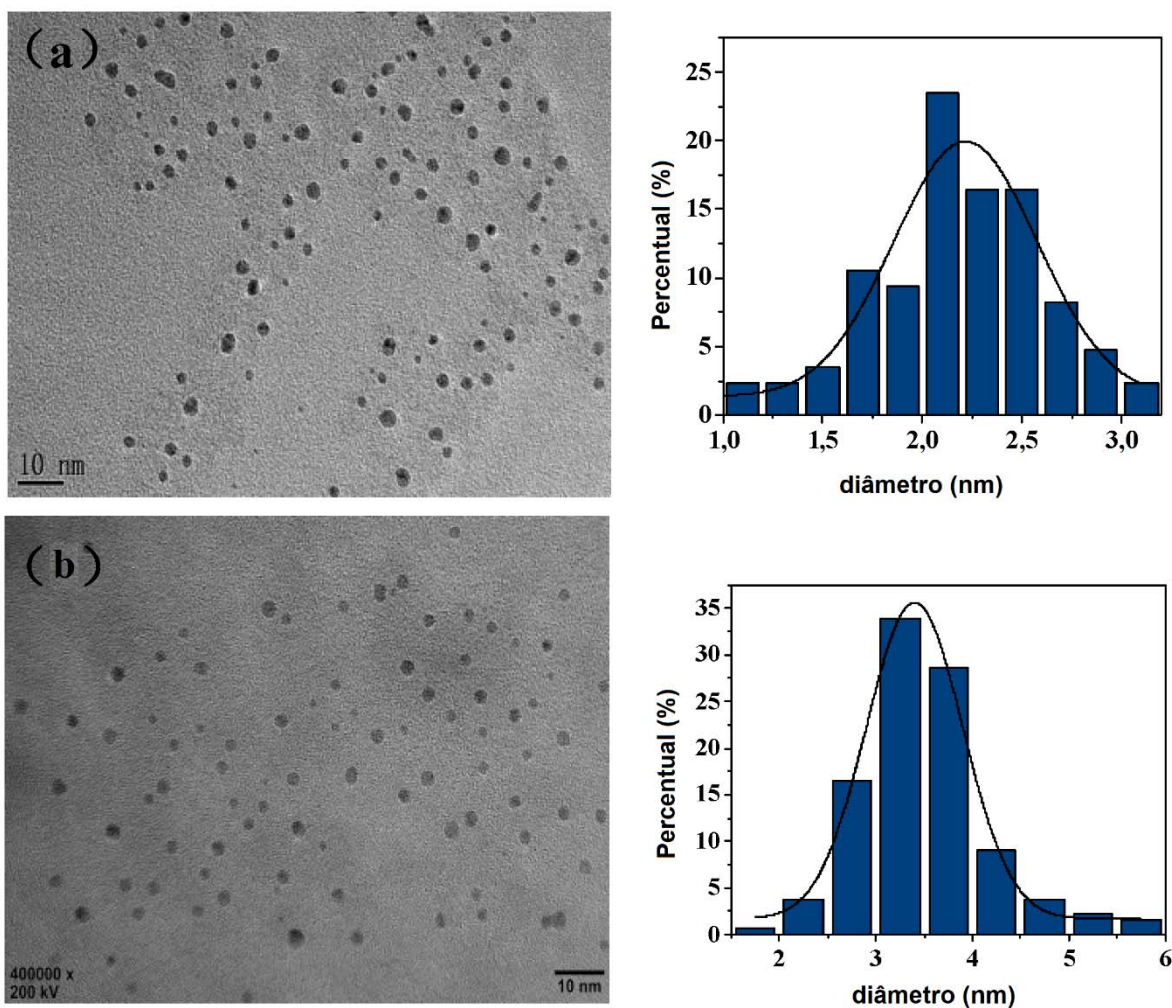


Figura 52: Imagens obtidas por MET e distribuição do tamanho dos PQC's obtidos por tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas após 5 minutos (a) e 60 minutos (b), a 200°C.

Observa-se nas imagens que os PQC's produzidos são esféricos e dispersos. O tamanho médio das partículas após 5 minutos de tratamento é de aproximadamente 2,3 nm, variando de 1 a 3 nm, enquanto que um tratamento mais longo, de 60 minutos, produziu partículas maiores, com média de 3,5 nm, variando de 1 a 6 nm.

O crescimento das partículas com o aumento do tempo de reação é esperado, pois após o início do processo de hidrólise e desidratação das moléculas carbonosas, inicia-se o processo de nucleação e crescimento que é um fenômeno cinético (Tang *et. al*).

A Figura 53 a e b apresentam o espectro de absorção UV-Vis (Abs) e os espectros de fotoluminescência de excitação (EX) e emissão (EM) dos PQC's obtidos após 5 e 60 minutos de tratamento.

É possível observar que tanto o material obtido após 5 minutos de síntese, quanto os obtidos após 60 minutos apresentam um pico de absorção no espectro UV-Vis em torno de 280 nm e um aumento contínuo na absorção de 450 a 200 nm. O pico de absorção pode ser atribuído à transição $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$ das ligações $-C=O$ e $C=C$ conjugadas, e está de acordo com relatos anteriores para PQC's (CAO *et al.*, 2011; SAHU *et al.*, 2012).

Foi observado por medidas de luminescência que quando o líquido contendo PQC's (de aparência amarelada mais clara para menores tempos de síntese e amarela mais escura para tempos maiores de síntese) era iluminado (excitado, espectro EX) com comprimento de onda em torno de 400 nm, havia uma emissão luminosa (emissão, espectro EM) mais intensa na faixa entre 500 – 600 nm, indicando uma emissão na faixa do visível entre o azul e o verde (Figura 51 a, b, espectros EX/EM), isto é, o líquido mudava de coloração, apresentando um brilho azul/esverdeado. Esse fenômeno é o que permite o uso de PQC's como biomarcadores, por exemplo.

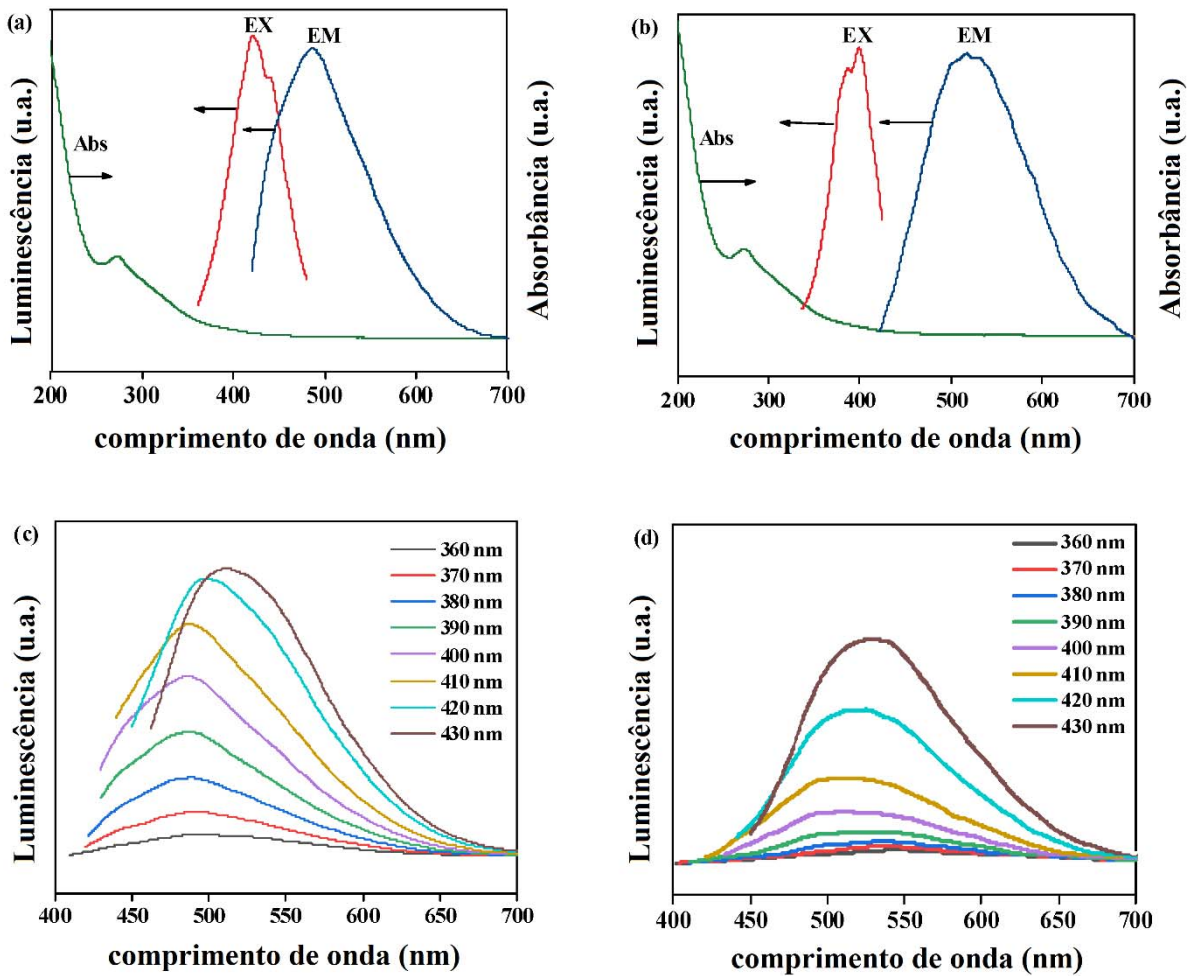


Figura 53: (a, b) Espectro de absorvância UV-Vis, espectro de emissão e excitação e, (c, d) espectro de luminescência para diferentes comprimentos de onda de excitação dos PQC's obtidos por tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas após 5 minutos (a, c) e 60 minutos (b, d), a 200°C.

É também possível observar que a intensidade de emissão varia com o comprimento de onda da radiação de excitação e tempo de síntese (Figura 51, c, d). De maneira geral, a variação da intensidade da luminescência é dependente do tamanho das partículas e do estado de suas superfícies (XIONG *et al.*, 2023). Para os PQC's obtidos uma maior luminescência é observada para excitação a 430 nm. Porém, nota-se que para aqueles obtidos após 5 minutos além de apresentarem uma intensidade de luminescência maior, para todos os comprimentos de onda de excitação estudados, apresentam também uma queda menor entre cada comprimento

de onda de excitação menor. Moléculas que apresentam maior número de ligações duplas conjugadas absorvem maior quantidade de energia luminosa e podem emitir mais. Isso pode explicar a razão da amostra com 5 minutos de síntese, que provavelmente apresenta menor degradação das ligações pois foi submetida por menos tempo à ação das condições de síntese, possuem maior luminescência para os comprimentos de onda avaliados, em relação àquela amostra que reagiu por 60 minutos e pode ter sofrido maior degradação, em especial quebra das ligações triplas e duplas.

6 CONCLUSÕES

Dentre as diversas abordagens para a síntese de Pontos Quânticos Coloidais (PQC's), o trabalho realizado destacou a síntese hidrotérmica como um método particularmente eficiente. Isso se deve à sua configuração experimental simplificada, que elimina a necessidade de produtos químicos altamente tóxicos ou de altas temperaturas. Neste contexto, o tratamento hidrotérmico investigado, que envolveu o uso de cascas de frutas e castanhas, revelou-se promissor, resultando na produção de PQC's estruturados e funcionalizados com um notável rendimento quântico. Por exemplo, o artigo de Prasannan alcançou um impressionante rendimento quântico de 37%%.

A relação entre o tempo de aquecimento e o tamanho das partículas de PQC's, como demonstrada nos resultados apresentados, encontra respaldo nas observações feitas na análise microscópica detalhada no estudo prático. Nesse sentido, ambas as análises teórica e prática convergem ao destacar que um aumento no tempo de aquecimento está intrinsecamente ligado ao aumento das dimensões das partículas de PQC's, evidenciando a influência desse parâmetro controlável na síntese desses materiais nanoestruturados.

As propriedades ópticas dos PQC's, inicialmente concebidas na teoria, foram devidamente confirmadas na prática, o que abre perspectivas promissoras para sua aplicação em diversos campos, incluindo biomarcadores e dispositivos optoeletrônicos. Além disso, a variação na intensidade de emissão dos PQC's, correlacionada com o tempo de síntese, reforçou a relação entre o tamanho das partículas e sua capacidade de emissão de luz, fornecendo uma sólida validação dos princípios teóricos subjacentes.

Este estudo aprofundou nosso entendimento sobre a síntese e caracterização de PQC's, ressaltando a eficácia do método hidrotérmico. Além disso, enfatizou a importância do controle cuidadoso do tempo de reação, oferecendo insights valiosos para aplicações futuras em optoeletrônica e biomarcadores. Comprovadamente, a correlação entre a teoria e a prática fornece uma base sólida para pesquisas posteriores que possam explorar novos precursores, aplicações específicas e funcionalizações de superfície neste campo em constante evolução.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

O presente trabalho teve como principal objetivo realizar um estudo detalhado sobre os principais fatores que influenciam a síntese de Pontos Quânticos de Carbono via tratamento hidrotérmico. No entanto, o estudo do processo e das partículas está apenas no começo. Sem sombra de dúvidas, mais pesquisas devem ser realizadas para o desenvolvimento e entendimento dos Pontos Quânticos de Carbono. Ao finalizar o presente trabalho ficam algumas sugestões para trabalhos futuros para preencher lacunas e questões não respondidas neste momento:

- Pesquisar a influência de diferentes tipos de precursores na formação de pontos quânticos de carbono. Além dos precursores mencionados nos artigos, explorar outros materiais de biomassa ou fontes de carbono para entender como diferentes estruturas químicas afetam as propriedades dos pontos quânticos resultantes;

- Explorar as aplicações específicas dos pontos quânticos de carbono sintetizados sob diferentes condições. Isso pode envolver o teste dos pontos quânticos em dispositivos optoeletrônicos, sensores, marcadores biológicos e outras aplicações relevantes.;

- Investigar como diferentes tipos de biomassa, além das cascas de frutas mencionadas nos textos, afetam a formação e as propriedades dos pontos quânticos de carbono. Isso pode incluir materiais vegetais, resíduos agrícolas e outros tipos de biomassa;

- Estudar a possibilidade de modificar a superfície dos pontos quânticos de carbono com diferentes grupos funcionais, visando aprimorar suas propriedades e aplicações específicas;

- Realizar modelagem teórica para prever as propriedades dos pontos quânticos de carbono em função dos parâmetros de síntese, fornecendo insights valiosos antes mesmo da síntese experimental;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATCHUDAN, Raji *et al.* Eco-friendly synthesis of tunable fluorescent carbon nanodots from *Malus floribunda* for sensors and multicolor bioimaging. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 390, 2020.

ATCHUDAN, Raji *et al.* Green synthesized multiple fluorescent nitrogen-doped carbon quantum dots as an efficient label-free optical nanoprobe for in vivo live-cell imaging. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 372, p. 99–107, 2019.

ATCHUDAN, Raji *et al.* Hydrothermal conversion of *Magnolia liliiflora* into nitrogen-doped carbon dots as an effective turn-off fluorescence sensing, multi-colour cell imaging and fluorescent ink. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [s. l.], v. 169, p. 321–328, 2018.

ATCHUDAN, Raji *et al.* Sustainable synthesis of carbon quantum dots from banana peel waste using hydrothermal process for in vivo bioimaging. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, [s. l.], v. 126, 2021.

BAKER, Sheila N.; BAKER, Gary A. Luminescent carbon nanodots: Emergent nanolights. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 49, n. 38, p. 6726–6744, 2010.

BOTTINI, Massimo *et al.* Isolation and characterization of fluorescent nanoparticles from pristine and oxidized electric arc-produced single-walled carbon nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 110, n. 2, p. 831–836, 2006.

BOURLINOS, Athanasios B. *et al.* Photoluminescent carbogenic dots. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 20, n. 14, p. 4539–4541, 2008a.

BOURLINOS, Athanasios B. *et al.* Surface functionalized carbogenic quantum dots. **Small**, [s. l.], v. 4, n. 4, p. 455–458, 2008b.

BRISCOE, Joe *et al.* Biomass-Derived Carbon Quantum Dot Sensitizers for Solid-State Nanostructured Solar Cells. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 54, n. 15, p. 4463–4468, 2015.

BRITO, Jackeline Barbosa. **Pontos Quânticos em Matriz de Sílica Produzidos em Alta Pressão**. 2017. 90 f. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2017. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/169589>.

CALINK I. L. SANTOS *et al.* Síntese E Caracterização De Pontos Quânticos Ambientalmente Amigáveis, Um Meio Simples De Exemplificar E Explorar Aspectos Da Nanociência E Nanotecnologia Em Cursos De Graduação. **Química Nova**, [s. l.], v. 43, n. 6, p. 813–822, 2020.

CAO, Li *et al.* Carbon dots for multiphoton bioimaging. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 129, n. 37, p. 11318–11319, 2007.

CAO, Li *et al.* Carbon nanoparticles as visible-light photocatalysts for efficient CO₂ conversion and beyond. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 133, n. 13, p. 4754–4757, 2011.

CARNEIRO, SAMUEL VELOSO. **Pontos quânticos de carbono e nanopartículas de prata: potencial aplicação para sensoriamento de pesticidas**. 2019. 98 f. Dissertação de Mestrado - UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ CENTRO, [s. l.], 2019.

CHANDRA, Sourov *et al.* Synthesis, functionalization and bioimaging applications of highly fluorescent carbon nanoparticles. **Nanoscale**, [s. l.], v. 3, n. 4, p. 1533–1540, 2011.

CHEN, Bin Bin *et al.* **Fluorescent carbon dots functionalization**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2019.

DA COSTA, Rafael souza. **ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA TURFA E SUA UTILIZAÇÃO NA OBTENÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO**. 2018. 1–102 f. - UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, Brasília, 2018.

DEKALIUK, Mariia O. *et al.* Fluorescent carbon nanomaterials: “quantum dots” or nanoclusters? **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 16, n. 30, p. 16075–16084, 2014.

DEMCHENKO, Alexander P.; DEKALIUK, Mariia O. **Novel fluorescent carbonic nanomaterials for sensing and imaging**. [S. l.]: IOP Publishing Ltd, 2013.

DENG, Li *et al.* Development of hydrophilicity gradient ultracentrifugation method for photoluminescence investigation of separated non-sedimental carbon dots. **Nano Research**, [s. l.], v. 8, n. 9, p. 2810–2821, 2015.

DHENADHAYALAN, Namasivayam *et al.* Unravelling the Multiple Emissive States in Citric-Acid-Derived Carbon Dots. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 120, n. 2, p. 1252–1261, 2016.

DIAS, Janine Hastenteufel. **Síntese e caracterização de nanopartículas de carbono**. 2015. 1–37 f. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2015.

DING, Hui *et al.* Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism. **ACS Nano**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 484–491, 2016.

DO, Sungan; KWON, Woosung; RHEE, Shi Woo. Soft-template synthesis of nitrogen-doped carbon nanodots: Tunable visible-light photoluminescence and phosphor-based light-emitting diodes. **Journal of Materials Chemistry C**, [s. l.], v. 2, n. 21, p. 4221–4226, 2014.

DONG, Yongqiang *et al.* Carbon-based dots co-doped with nitrogen and sulfur for high quantum yield and excitation-independent emission. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 52, n. 30, p. 7800–7804, 2013.

DONG, Yongqiang *et al.* Polyamine-functionalized carbon quantum dots for chemical sensing. **Carbon**, [s. l.], v. 50, n. 8, p. 2810–2815, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.02.046>.

DUBEY, Prashant *et al.* Isolation of water soluble carbon nanotubes with network structure possessing multipodal junctions and its magnetic property. **RSC Advances**, [s. l.], v. 3, n. 20, p. 7306–7312, 2013.

ESKALEN, Hasan *et al.* Microwave-assisted ultra-fast synthesis of carbon quantum dots from linter: Fluorescence cancer imaging and human cell growth inhibition properties. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 147, 2020.

FANG, Li Yang; ZHENG, Jing Tang. Carbon quantum dots: Synthesis and correlation of luminescence behavior with microstructure. **Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials**, [s. l.], v. 36, n. 3, p. 625–631, 2021.

FAROOQ, Aslam *et al.* **Fabrication and study of structural and optical properties of Cadmium Telluride quantum dots Spectroscopic studies of heavy metals in agricultural samples View project Characterization of ultrafast white laser light generated via supercontinuum in a hollow-fiber waveguide. View project Fabrication and study of structural and optical properties of Cadmium Telluride quantum dots**Article in **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**. [S. l.: s. n.], 2019. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/334120000>. .

GEORGAKILAS, Vasilios *et al.* Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 115, n. 11, p. 4744–4822, 2015. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr500304f>.

GOKUS, T. *et al.* Making Graphene Luminescent. [s. l.], 2009. Disponível em: <http://arxiv.org/abs/0909.3641>.

GONÇALVES, Helena M.R.; DUARTE, Abel J.; ESTEVES DA SILVA, Joaquim C.G. Optical fiber sensor for Hg(II) based on carbon dots. **Biosensors and Bioelectronics**, [s. l.], v. 26, n. 4, p. 1302–1306, 2010.

GUAN, Weiwei *et al.* Microwave-assisted polyol synthesis of carbon nitride dots from folic acid for cell imaging. **International Journal of Nanomedicine**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 5071–5078, 2014.

HALEY, Michael M. Carbon allotropes: On the road to carbyne. **Nature Chemistry**, [s. l.], v. 2, n. 11, p. 912–913, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/nchem.884>.

HAN, Lei *et al.* Nanosized carbon particles from natural gas soot. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 21, n. 13, p. 2803–2809, 2009.

HASAN, Md Rifat *et al.* Formation of carbon quantum dots via hydrothermal carbonization: Investigate the effect of precursors. **Energies**, [s. l.], v. 14, n. 4, 2021.

HOLA, Katerina *et al.* **Carbon dots - Emerging light emitters for bioimaging, cancer therapy and optoelectronics**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2014.

HONG, Yang *et al.* **Overview of Computational Simulations in Quantum Dots**. [S. l.]: Wiley-VCH Verlag, 2019.

HU, Bo *et al.* **Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass**. [S. l.: s. n.], 2010.

HU, Sheng Liang *et al.* One-step synthesis of fluorescent carbon nanoparticles by laser irradiation. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 19, n. 4, p. 484–488, 2009.

HU, Ruoxin; LI, Lili; JIN, Wei Jun. Controlling speciation of nitrogen in nitrogen-doped carbon dots by ferric ion catalysis for enhancing fluorescence. **Carbon**, [s. l.], v. 111, p. 133–141, 2017.

JAIN, Shikshita *et al.* **I-III-VI core/shell QDs: Synthesis, characterizations and applications**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2020.

JIN, Pengkang *et al.* Two-dimensional correlation spectroscopic analysis on the interaction between humic acids and aluminum coagulant. **Journal of Environmental Sciences (China)**, [s. l.], v. 64, p. 181–189, 2018.

JINDAL, Shikha *et al.* Green synthesis of CuInS₂/ZnS core-shell quantum dots by facile solvothermal route with enhanced optical properties. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [s. l.], v. 114, p. 163–172, 2018.

JU, Jian; CHEN, Wei. Synthesis of highly fluorescent nitrogen-doped graphene quantum dots for sensitive, label-free detection of Fe (III) in aqueous media. **Biosensors and Bioelectronics**, [s. l.], v. 58, p. 219–225, 2014.

KANG, Chao *et al.* A review of carbon dots produced from biomass wastes. **Nanomaterials**, [s. l.], v. 10, n. 11, p. 1–24, 2020.

KHATRI, Nitasha; TYAGI, Sanjiv; RAWTANI, Deepak. **Recent strategies for the removal of iron from water: A review.** [S. l.]: Elsevier Ltd, 2017.

KONG, Biao *et al.* Branched artificial nanofinger arrays by mesoporous interfacial atomic rearrangement. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 137, n. 12, p. 4260–4266, 2015.

KONG, Biao *et al.* Oriented mesoporous nanopyramids as versatile plasmon-enhanced interfaces. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 136, n. 19, p. 6822–6825, 2014.

KWON, Woosung *et al.* Electroluminescence from graphene quantum dots prepared by amidative cutting of tattered graphite. **Nano Letters**, [s. l.], v. 14, n. 3, p. 1306–1311, 2014.

LI, D. Y. *et al.* Single-step synthesis of polychromatic carbon quantum dots for macroscopic detection of Hg²⁺. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 190, 2020.

LI, Haitao *et al.* Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 49, n. 26, p. 4430–4434, 2010.

LIM, Shi Ying; SHEN, Wei; GAO, Zhiqiang. **Carbon quantum dots and their applications.** [S. l.]: Royal Society of Chemistry, 2015.

LIMA, Sarah. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS DE CARBONO PARA DESENVOLVIMENTO DE SENSORES PARA ANÁLISE DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM COMPOSTOS ORGÂNICOS.** São João Del Rei: [s. n.], 2020.

LIU, Ruili *et al.* An aqueous route to multicolor photoluminescent carbon dots using silica spheres as carriers. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 48, n. 25, p. 4598–4601, 2009.

LIU, Meng Li *et al.* **Carbon dots: Synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications.** [S. l.]: Royal Society of Chemistry, 2019.

LIU, Haochi *et al.* **Construction of biomass carbon dots based fluorescence sensors and their applications in chemical and biological analysis.** [S. l.]: Elsevier B.V., 2019.

LIU, Jun Jun *et al.* One-Step Hydrothermal Synthesis of Nitrogen-Doped Conjugated Carbonized Polymer Dots with 31% Efficient Red Emission for In Vivo Imaging. **Small**, [s. l.], v. 14, n. 15, 2018.

LIU, Haipeng; YE, Tao; MAO, Chengde. Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 46, n. 34, p. 6473–6475, 2007.

LU, Jiong *et al.* One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids¹. Lu J, Yang J, Wang J, Lim A, Wang S, Loh KP. One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids. **ACS Nano**. 2009. **ACS nano**, [s. l.], v. 3, n. 8, p. 2367–2375, 2009a.

LU, Jiong *et al.* One-pot synthesis of fluorescent carbon nanoribbons, nanoparticles, and graphene by the exfoliation of graphite in ionic liquids. **ACS Nano**, [s. l.], v. 3, n. 8, p. 2367–2375, 2009b.

LU, Jiong *et al.* Transforming C 60 molecules into graphene quantum dots. **Nature Nanotechnology**, [s. l.], v. 6, n. 4, p. 247–252, 2011.

LUDMERCZKI, Robert *et al.* Carbon Dots from Citric Acid and its Intermediates Formed by Thermal Decomposition. **Chemistry - A European Journal**, [s. l.], v. 25, n. 51, p. 11963–11974, 2019.

MACHADO, Cláudia Emanuele *et al.* Carbon Quantum Dots: Chemical Synthesis, Properties and Applications. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 7, n. 4, p. 1306–1346, 2015. Disponível em: <http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/1984-6835.20150073>.

MEHTA, Vaibhavkumar N.; JHA, Sanjay; KAILASA, Suresh Kumar. One-pot green synthesis of carbon dots by using *Saccharum officinarum* juice for fluorescent imaging of bacteria (*Escherichia coli*) and yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) cells. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 38, n. 1, p. 20–27, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2014.01.038>.

MEILING, Till T.; CYWIŃSKI, Piotr J.; BALD, Ilko. White carbon: Fluorescent carbon nanoparticles with tunable quantum yield in a reproducible green synthesis. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 6, 2016.

MIAO, Shihai *et al.* **Hetero-atom-doped carbon dots: Doping strategies, properties and applications**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2020.

MITRA, Shouvik *et al.* Rapid microwave synthesis of fluorescent hydrophobic carbon dots. **RSC Advances**, [s. l.], v. 2, n. 32, p. 12129–12131, 2012.

MOHAMED, Elham F. Nanotechnology: Future of Environmental Air Pollution Control. **Environmental Management and Sustainable Development**, [s. l.], v. 6, n. 2, p. 429, 2017.

NAZIBUDIN, Nazatul Akmal; ZAINUDDIN, Mohammad Faiz; ABDULLAH, Che Azurahaman Che. Hydrothermal Synthesis of Carbon Quantum Dots: An Updated Review. **Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences**, [s. l.], v. 101, n. 1, p. 192–206, 2023.

PAJEWSKA-SZMYT, Martyna; BUSZEWSKI, Bogusław; GADZAŁA-KOPCIUCH, Renata. Sulphur and nitrogen doped carbon dots synthesis by microwave assisted method as quantitative analytical nano-tool for mercury ion sensing. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 242, 2020.

PAN, Dengyu *et al.* Cutting sp² clusters in graphene sheets into colloidal graphene quantum dots with strong green fluorescence. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 22, n. 8, p. 3314–3318, 2012.

PARK, Y. *et al.* Improving the functionality of carbon nanodots: Doping and surface functionalization. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 4, n. 30, p. 11582–11603, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C6TA04813G>.

PARK, So Young *et al.* Photoluminescent green carbon nanodots from food-waste-derived sources: Large-scale synthesis, properties, and biomedical applications. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 6, n. 5, p. 3365–3370, 2014.

PENG, Hui; TRAVAS-SEJDIC, Jadranka. Simple aqueous solution route to luminescent carbogenic dots from carbohydrates. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 21, n. 23, p. 5563–5565, 2009.

PHAM, Susan N. *et al.* Carbon Dots: A Modular Activity to Teach Fluorescence and Nanotechnology at Multiple Levels. **Journal of Chemical Education**, [s. l.], v. 94, n. 8, p. 1143–1149, 2017.

PRASANAN, Adhimoorthy; IMAE, Toyoko. One-pot synthesis of fluorescent carbon dots from orange waste peels. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 52, n. 44, p. 15673–15678, 2013.

PU, Zheng Fen *et al.* Fluorescent carbon quantum dots synthesized using phenylalanine and citric acid for selective detection of Fe³⁺ ions. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 229, 2020.

QIAN, Zhaosheng *et al.* Si-doped carbon quantum dots: A facile and general preparation strategy, bioimaging application, and multifunctional sensor. *Em:* , 2014. **ACS Applied Materials and Interfaces**. [S. l.]: American Chemical Society, 2014. p. 6797–6805.

RAJAMANIKANDAN, Sundaraj; BIRUNTHA, Muniyandi; RAMALINGAM, Gopal. Blue Emissive Carbon Quantum Dots (CQDs) from Bio-waste Peels and Its Antioxidant Activity. **Journal of Cluster Science**, [s. l.], v. 0, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10876-021-02029-0>.

RAMALINGAM, G. *et al.* Synthesis of water-soluble and bio-tagable CdSe@ZnS quantum dots. **RSC Advances**, [s. l.], v. 8, n. 16, p. 8516–8527, 2018.

RAY, S C *et al.* **Fluorescent Carbon Nanoparticle: Synthesis, Characterization and Bio-imaging Application** Private Bag. [S. l.: s. n.], 2050.

SAAFIE, Nabilah *et al.* Effect of Hydrothermal Conditions on Kenaf-Based Carbon Quantum Dots Properties and Photocatalytic Degradation. **Separations**, [s. l.], v. 10, n. 2, 2023.

SAHA, Nepu; MCGAUGHY, Kyle; REZA, M. Toufiq. Elucidating hydrochar morphology and oxygen functionality change with hydrothermal treatment temperature ranging from subcritical to supercritical conditions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 152, 2020.

SAHU, Swagatika *et al.* Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: Application as excellent bio-imaging agents. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 48, n. 70, p. 8835–8837, 2012.

SEVILLA, Marta; FUERTES, Antonio B. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. **Chemistry - A European Journal**, [s. l.], v. 15, n. 16, p. 4195–4203, 2009.

SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. **Carbon**, [s. l.], v. 47, n. 9, p. 2281–2289, 2009.

SHEN, Chen *et al.* Facile access to B-doped solid-state fluorescent carbon dots toward light emitting devices and cell imaging agents. **Journal of Materials Chemistry C**, [s. l.], v. 3, n. 26, p. 6668–6675, 2015.

SONSIN, Artur Sonsin. **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E CONTROLE DA DENSIDADE DE ESTADOS DE SUPERFÍCIE DE PONTOS DE QUÂNTICOS DE CARBONO**. 2021. 1–100 f. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2021.

SUN, Ya Ping *et al.* Doped carbon nanoparticles as a new platform for highly photoluminescent dots. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 112, n. 47, p. 18295–18298, 2008.

SUN, Ya Ping *et al.* Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 128, n. 24, p. 7756–7757, 2006.

SURENDRAN, Pandiyan *et al.* Facile preparation of high fluorescent carbon quantum dots from orange waste peels for nonlinear optical applications. **Luminescence**, [s. l.], v. 35, n. 2, p. 196–202, 2020.

SURESH, S.; KARTHIKEYAN, S.; JAYAMOORTHY, K. FTIR and multivariate analysis to study the effect of bulk and nano copper oxide on peanut plant leaves. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, [s. l.], v. 1, n. 3, p. 343–350, 2016.

SUZUKI, Kazumasa *et al.* Design of Carbon Dots Photoluminescence through Organo-Functional Silane Grafting for Solid-State Emitting Devices. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 7, n. 1, 2017.

TABISH, Tanveer A. *et al.* A facile synthesis of porous graphene for efficient water and wastewater treatment. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 8, n. 1, 2018.

TANG, Libin *et al.* Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots. **ACS Nano**, [s. l.], v. 6, n. 6, p. 5102–5110, 2012.

TANG, Qunwei *et al.* Rapid Conversion from Carbohydrates to Large-Scale Carbon Quantum Dots for All-Weather Solar Cells. **ACS Nano**, [s. l.], v. 11, n. 2, p. 1540–1547, 2017.

TIAN, P. *et al.* Graphene quantum dots from chemistry to applications. **Materials Today Chemistry**, [s. l.], v. 10, p. 221–258, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.09.007>.

TITIRICI, Maria Magdalena; THOMAS, Arne; ANTONIETTI, Markus. **Back in the black: Hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problem?**. [S. l.]: Royal Society of Chemistry, 2007.

TYAGI, Ankit *et al.* Green synthesis of carbon quantum dots from lemon peel waste: Applications in sensing and photocatalysis. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 76, p. 72423–72432, 2016.

WANG, Xiaohui *et al.* Microwave assisted one-step green synthesis of cell-permeable multicolor photoluminescent carbon dots without surface passivation reagents. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 21, n. 8, p. 2445–2450, 2011.

WANG, Xin *et al.* Photoinduced electron transfers with carbon dots. **Chemical Communications**, [s. l.], n. 25, p. 3774–3776, 2009.

WEI, Weili *et al.* Non-enzymatic-browning-reaction: A versatile route for production of nitrogen-doped carbon dots with tunable multicolor luminescent display. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 4, n. SREP03564, 2014.

WONGSO, Viona *et al.* The effect of hydrothermal conditions on photoluminescence properties of rice husk-derived silica-carbon quantum dots for methylene blue degradation. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [s. l.], v. 11, n. 6, p. 2641–2654, 2021.

XIAO, Deli *et al.* Microwave assisted one-step green synthesis of fluorescent carbon nanoparticles from ionic liquids and their application as novel fluorescence probe for quercetin determination. **Journal of Luminescence**, [s. l.], v. 140, p. 120–125, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.02.032>.

XIONG, Yuanyuan *et al.* Synthesis of Up-Conversion Fluorescence N-Doped Carbon Dots with High Selectivity and Sensitivity for Detection of Cu²⁺ Ions. **Crystals**, [s. l.], v. 13, n. 5, 2023.

XU, Xiaoyou *et al.* Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 126, n. 40, p. 12736–12737, 2004a.

XU, Xiaoyou *et al.* Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 126, n. 40, p. 12736–12737, 2004b.

XU, Quan *et al.* Heteroatom-doped carbon dots: synthesis, characterization, properties, photoluminescence mechanism and biological applications. **Journal of Materials Chemistry B**, [s. l.], v. 4, n. 45, p. 7204–7219, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C6TB02131J>.

XUE, Mingyue *et al.* Green preparation of fluorescent carbon dots from lychee seeds and their application for the selective detection of methylene blue and imaging in living cells. **Journal of Materials Chemistry B**, [s. l.], v. 3, n. 33, p. 6783–6789, 2015. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TC02043C>.

XUE, Mingyue *et al.* Green synthesis of stable and biocompatible fluorescent carbon dots from peanut shells for multicolor living cell imaging. **New Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 40, n. 2, p. 1698–1703, 2016.

YAN, Fanyong *et al.* **The fluorescence mechanism of carbon dots, and methods for tuning their emission color: a review**. [S. l.]: Springer-Verlag Wien, 2019.

YANG, Sheng Tao *et al.* Carbon dots as nontoxic and high-performance fluorescence imaging agents. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 113, n. 42, p. 18110–18114, 2009a.

YANG, Sheng Tao *et al.* Carbon dots for optical imaging in vivo. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 131, n. 32, p. 11308–11309, 2009b.

YANG, K *et al.* **The Effect of Reaction Temperature on Fluorescence Properties of Carbon Dots**. [S. l.: s. n.], 2018.

YANG, Zheng Chun; LI, Xu; WANG, John. Intrinsically fluorescent nitrogen-containing carbon nanoparticles synthesized by a hydrothermal process. **Carbon**, [s. l.], v. 49, n. 15, p. 5207–5212, 2011.

YAO, Bowen *et al.* **Carbon Dots: A Small Conundrum**. [S. l.]: Cell Press, 2019.

YIN, Luqiao *et al.* Yellow fluorescent graphene quantum dots as a phosphor for white tunable light-emitting diodes. **RSC Advances**, [s. l.], v. 9, n. 16, p. 9301–9307, 2019.

YUAN, Fanglong *et al.* Bright Multicolor Bandgap Fluorescent Carbon Quantum Dots for Electroluminescent Light-Emitting Diodes. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 29, n. 3, 2017.

YUAN, Ting *et al.* Carbon quantum dots: an emerging material for optoelectronic applications. **Journal of Materials Chemistry C**, [s. l.], v. 7, n. 23, p. 6820–6835, 2019a. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C9TC01730E>.

YUAN, Ting *et al.* **Carbon quantum dots: An emerging material for optoelectronic applications**. [S. l.]: Royal Society of Chemistry, 2019b.

YUAN, Fanglong *et al.* **Shining carbon dots: Synthesis and biomedical and optoelectronic applications**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2016.

YUAN, Kang *et al.* Surface state modulation of red emitting carbon dots for white light-emitting diodes. **Journal of Materials Chemistry C**, [s. l.], v. 6, n. 46, p. 12631–12637, 2018.

ZARBIN, Aldo J. G.; OLIVEIRA, Marcela M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis?. **Química Nova**, [s. l.], v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422013001000009&lng=pt&nrm=iso&tlng=en.

ZHAI, Xinyun *et al.* Highly luminescent carbon nanodots by microwave-assisted pyrolysis. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 48, n. 64, p. 7955–7957, 2012.

ZHANG, Xiaoyu *et al.* Color-switchable electroluminescence of carbon dot light-emitting diodes. **ACS Nano**, [s. l.], v. 7, n. 12, p. 11234–11241, 2013.

ZHANG, Jingchun *et al.* Controlled synthesis of green and blue luminescent carbon nanoparticles with high yields by the carbonization of sucrose. **New Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 34, n. 4, p. 591–593, 2010.

ZHANG, Yi *et al.* Effect of reaction temperature on structure and fluorescence properties of nitrogen-doped carbon dots. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 387, p. 1236–1246, 2016.

ZHANG, Hengchao *et al.* Fe₂O₃/carbon quantum dots complex photocatalysts and their enhanced photocatalytic activity under visible light. **Dalton Transactions**, [s. l.], v. 40, n. 41, p. 10822–10825, 2011.

ZHANG, Qianchun *et al.* Targeted ginkgo kernel biomass precursor using eco-friendly synthesis of efficient carbon quantum dots for detection of trace nitrite ions and cell imaging. **Inorganic Chemistry Communications**, [s. l.], v. 140, 2022.

ZHANG, Cuimiao; LIN, Jun. Defect-related luminescent materials: Synthesis, emission properties and applications. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 41, n. 23, p. 7938–7961, 2012.

ZHAO, Meilian. Direct synthesis of graphene quantum dots with different fluorescence properties by oxidation of graphene oxide using nitric acid. **Applied Sciences (Switzerland)**, [s. l.], v. 8, n. 8, 2018.

ZHAO, Qiao Ling *et al.* Facile preparation of low cytotoxicity fluorescent carbon nanocrystals by electrooxidation of graphite. **Chemical Communications**, [s. l.], n. 41, p. 5116–5118, 2008.

ZHENG, Liyan *et al.* Electrochemiluminescence of water-soluble carbon nanocrystals released electrochemically from graphite. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 131, n. 13, p. 4564–4565, 2009.

ZHONG, Jian *et al.* Blood compatible heteratom-doped carbon dots for bio-imaging of human umbilical vein endothelial cells. **Chinese Chemical Letters**, [s. l.], v. 31, n. 3, p. 769–773, 2020.

ZHOU, Jigang *et al.* An electrochemical avenue to blue luminescent nanocrystals from multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs). **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 129, n. 4, p. 744–745, 2007.

ZHOU, Jiaojiao *et al.* Facile synthesis of fluorescent carbon dots using watermelon peel as a carbon source. **Materials Letters**, [s. l.], v. 66, n. 1, p. 222–224, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2011.08.081>.

ZHU, Hui *et al.* Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties. **Chemical Communications**, [s. l.], n. 34, p. 5118–5120, 2009.

ZUO, Pengli *et al.* A review on syntheses, properties, characterization and bioanalytical applications of fluorescent carbon dots. **Microchimica Acta**, [s. l.], v. 183, n. 2, p. 519–542, 2016.