

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DIRETORIA DE GRADUAÇÃO E EDUCAÇÃO PROFISSIONAL  
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

ALLAN JUNIOR GONÇALVES AFONSO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO  
OBTIDOS POR PROCESSOS *BOTTOM-UP***

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

TOLEDO

2019

ALLAN JUNIOR GONÇALVES AFONSO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO  
OBTIDOS POR PROCESSOS *BOTTOM-UP***

Trabalho de conclusão de Curso apresentado a Coordenação do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos – COPEQ – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR *Campus* Toledo, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Químicos.

Orientadora: Kelen M. F. Rossi de Aguiar

TOLEDO

2019



---

## TERMO DE APROVAÇÃO

### SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO OBTIDOS POR PROCESSOS *BOTTOM-UP*

por

**Allan Junior Gonçalves Afonso**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado às 14:00 h do dia 26 de Junho de 2019 como requisito parcial para a obtenção do título **Tecnólogo em Processos Químicos**. Após deliberação da Banca Examinadora, composta pelos professores abaixo assinados, o trabalho foi considerado **APROVADO**.

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Kelen M. F. Rossi de Aguiar  
(UTFPR – TD)  
Orientadora

---

Prof. Dr. Rafael Bini  
(UTFPR – TD)

---

Prof. Dr. Felipe Thomaz Aquino  
(UFMT)

---

Visto da Coordenação

*A folha de aprovação assinada encontra-se na coordenação do curso.*

Dedicado à Maiara e Rodrigo: as pessoas sem  
as quais nada disso seria possível.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente à minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Kelen M. F. Rossi de Aguiar, pelo constante auxílio e apoio no desenvolvimento desta pesquisa, pela paciência e atenção cedida a todo tempo no decorrer deste trabalho.

Agradeço à UTFPR, Campus Toledo, e à toda sua equipe dos laboratórios pelo suporte e disponibilização de equipamentos e materiais, além do apoio financeiro da universidade para a execução do Trabalho de Conclusão de Curso com recursos da Pró-Reitoria de Relações Empresariais e Comunitárias (PROREC) e da Pró-Reitoria de Graduação e Educação Profissional (PROGRAD), conforme Edital 01/2018.

Agradeço ainda aos demais profissionais e instituições que auxiliaram na realização das análises: Prof. Dr. Felipe Thomaz Aquino, da Universidade Federal de Mato Grosso; Dr.<sup>a</sup> Gisele M. L. Dalmônico, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas; Daniel Vianey Cardoso, da Prati-Donaduzzi; e à Embrapa Instrumentações.

Agradeço pela oportunidade de conhecer pessoas incríveis durante o curso, que foram fundamentais para não ter desistido até aqui, tanto pela ajuda nos momentos difíceis ou pela companhia em momentos de descontração.

E por fim, agradeço à minha família e, especialmente, Maiara e Rodrigo. Serei eternamente grato por terem me ajudado no momento mais importante. Não foi nada fácil, mas sem vocês seria impossível.

À todas as pessoas que, direta ou indiretamente, fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

## RESUMO

AFONSO, A. J. G. **Síntese e caracterização de pontos quânticos de carbono obtidos por processos *bottom-up***. Trabalho de Conclusão de Curso – Tecnologia em Processos Químicos – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Toledo. 2018.

A presente pesquisa apresenta a síntese verde de pontos quânticos de carbono (PQCs) – classe de nanopartículas orgânicas multifuncionais, biocompatíveis e emissores fluorescentes, com uma vasta área de aplicação – a partir de *Lolium perenne*, planta popularmente conhecida como azevém. Os PQCs foram obtidos por três metodologias sintéticas do tipo *bottom-up*: método hidrotérmico, micro-ondas e via forno mufla, a partir de diferentes partes do azevém (espiguetas e folhas). Em todas as amostras foram utilizadas somente água Milli-Q® como solvente, e testadas diferentes condições sintéticas visando a otimização das metodologias. Seis amostras foram caracterizadas quanto à sua estrutura e suas propriedades ópticas por espectroscopia UV-Vis, espectroscopia de Fluorescência molecular, espectroscopia de Infravermelho (FTIR), espectroscopia Raman e Microscopia Eletrônica de Transmissão, além de caracterizações preliminares sob luz ultravioleta (UV-C). A microscopia confirmou a presença de nanopartículas nas amostras analisadas, com diâmetros entre 5 e 10 nm. As análises de FTIR sugerem que existe pouca quantidade de grupos nitrogenados e uma possível presença de grupos sulfonados, além de diferentes grupos oxigenados, provenientes da matéria-prima. Foram observados sinais característicos da presença de carbonos  $sp^3$  e  $sp^2$ . As análises Raman sugerem haver um grande caráter cristalino nas nanopartículas, devido à presença da banda G ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ), reforçada pela presença de carbono  $sp^2$  observadas por FTIR. As amostras apresentaram emissão fluorescente dependente do comprimento de onda de excitação, predominantemente na região entre 430 e 470 nm, de cor azul, com rendimento quântico de até 11%. Foram realizados estudos preliminares que sugerem a capacidade dos PQCs atuarem como sensores fluorescentes para a detecção de íons  $Cr^{6+}$  em água, por apresentarem efeitos de supressão de fluorescência na presença de baixas concentrações do metal.

**Palavras-Chave:** Fluorescência. *Carbon Dots*. Nanopartículas. Nanomateriais. Síntese Verde. *Lolium perenne*.

## ABSTRACT

AFONSO, A. J. G. **Synthesis and characterization of carbon quantum dots obtained by bottom-up processes.** Undergraduate Thesis – Technology in Chemical Processes – Federal Technological University of Paraná. Toledo. 2018.

This research presents a green synthesis of carbon quantum dots (CQDs) - a class of multifunctional organic nanoparticles, biocompatible and fluorescent emitters, with a wide application area - from *Lolium perenne*, a plant popularly known as ryegrass. The obtained CQDs were synthesized by three bottom-up processes: hydrothermal, microwave and muffle, from different parts of the ryegrass (spikelets and leaves). Ultrapure water (Milli-Q<sup>®</sup>) was the only solvent used and, different synthetic conditions tested. Six samples were characterized, regarding molecular structure and optical properties, by UV-Vis spectroscopy, molecular fluorescence spectroscopy, infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and Transmission Electron Microscopy (TEM), as well as qualitative characterizations under ultraviolet light (UV-C). TEM confirmed the presence of nanoparticles with diameters between 5 and 10 nm. FTIR suggested that there are a few nitrogen groups and a possible presence of sulfonated groups, besides different oxygenated groups. Raman spectroscopy indicated that there is a great crystalline character in the nanoparticles, due to the presence of the G band ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ), reasserting the presence of  $\text{sp}^2$  carbon found by FTIR. The samples were fluorescent emission dependent on the excitation wavelength, predominantly in the region between 430 – 470 nm, shown blue color, and quantum yield up to 11%. Preliminary studies have suggested the ability of CQDs to act as fluorescent sensors for the detection of  $\text{Cr}^{6+}$  ions in water, as they have fluorescence suppression effects in the presence of low concentrations of the metal.

**Keywords:** Fluorescence. Carbon Dots. Nanoparticles. Nanomaterials. Green Synthesis. *Lolium perenne*.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Grupo dos nanomateriais de carbono e os respectivos anos de suas descobertas...	16
Figura 2 – Levantamentos que mostram o aumento do número de trabalhos publicados entre 2010 e fevereiro de 2019 relacionados aos Pontos Quânticos de Carbono (palavra-chave: <i>carbon dots</i> ).....	18
Figura 3 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) de PQC's com maior (a) e menor (b) nível de oxidação; e histogramas de distribuição de tamanho para os respectivos produtos (c) e (d). As inserções em (a) e (b) enfatizam os parâmetros de rede gráficas.....	19
Figura 4 – Representação estrutural de um Ponto Quântico de Carbono e possíveis grupos de superfície.....	20
Figura 5 – Proposta estrutural de um PQC de 3 nm de diâmetro formado por fragmentos de grafeno e passivado nas bordas com hidrogênio: (a) condição inicial, vista frontal; (b) vista lateral após a relaxação estrutural.....	21
Figura 6 – Mecanismo simplificado de emissão fluorescente dependente do comprimento de onda incidente.....	22
Figura 7 – Representação ilustrativa da formação de um éxciton em um semicondutor.....	23
Figura 8 – Cálculo de níveis de energia induzidos por dopantes nitrogenados e distribuição da densidade de carga de níveis LUMO e HOMO em diferentes modelos teóricos..	24
Figura 9 – Mecanismos de quenching de fluorescência por Transferência de Elétron Fotoinduzida (PET).....	27
Figura 10 – Representação ilustrativa das etapas teóricas do mecanismo de síntese <i>bottom-up</i> .....	31
Figura 11 – Azevém ( <i>Lolium perenne</i> ).....	32
Figura 12 – Reator Hidrotérmico e recipiente de Teflon.....	33
Figura 13 – Fluxograma simplificado dos métodos de obtenção, purificação e caracterização utilizados. ....	34
Figura 14 – Espectros UV-Vis das amostras analisadas.....	38
Figura 15 – Espectros FTIR das amostras previamente liofilizadas.....	40
Figura 16 – Espectros de fotoluminescência e inserções mostrando as respectivas amostras sob luz ultravioleta UV-A (254 nm).....	42
Figura 17 – Espectros Raman das amostras analisadas.....	44



Figura 18 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão das amostras CH2 (a) e CMO50 (b), e histogramas da distribuição estatística dos diâmetros das respectivas partículas (c e d) .....	45
Figura 19 – Espectros de fluorescência das amostras CH2 e CMO50 em contato com $\text{Cr}^{6+}$ ( $10^{-3}$ M) durante 24 h ( $\lambda_{\text{exc.}}$ : 420 nm).....	46

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo dos rendimentos quânticos observados a partir diferentes métodos e matérias-primas .....	26
Tabela 2 – Resumo de aplicações de PQC's para sensores fluorescentes por mecanismos de <i>quenching</i> .....	28
Tabela 3 – Resumo de aplicações de PQC's obtidos por diferentes metodologias e precursores .....	30
Tabela 4 – Amostras obtidas e sua respectiva denominação.....	35
Tabela 5 – Grupos funcionais identificados por FTIR nas amostras analisadas .....	41
Tabela 6 – Resumo das características de emissão fluorescente das amostras caracterizadas.	43

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>1.1</b>	<b>Justificativa</b> .....	<b>14</b>
<b>1.2</b>	<b>Objetivos</b> .....	<b>15</b>
1.2.1	Objetivo Geral.....	15
1.2.2	Objetivos Específicos .....	15
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>16</b>
<b>2.1</b>	<b>Pontos Quânticos de Carbono (<i>Carbon Quantum Dots</i>)</b> .....	<b>16</b>
2.1.1	Estrutura.....	18
<b>2.2</b>	<b>Propriedades Ópticas</b> .....	<b>21</b>
2.2.1	Mecanismos Teóricos de Emissão de Fluorescência em PQC's .....	21
2.2.2	Rendimento quântico.....	25
2.2.3	<i>Quenching</i> de Fluorescência.....	26
<b>2.3</b>	<b>Métodos Sintéticos</b> .....	<b>28</b>
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>32</b>
<b>3.1</b>	<b>Material</b> .....	<b>32</b>
<b>3.2</b>	<b>Metodologia Experimental</b> .....	<b>33</b>
3.2.1	Tratamento prévio das matérias-primas .....	33
3.2.2	Métodos de Síntese e Purificação .....	33
3.2.3	Síntese Hidrotérmica .....	34
3.2.4	Síntese via Micro-ondas .....	34
3.2.5	Síntese via Pirólise em Forno Mufla .....	34
<b>3.3</b>	<b>Métodos de Caracterização</b> .....	<b>35</b>
3.3.1	Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	35
3.3.2	Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR).....	35
3.3.3	Espectroscopia de Fotoluminescência .....	36
3.3.4	Espectroscopia Raman.....	36
3.3.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	36
<b>3.4</b>	<b>Aplicação dos PQC's para detecção de íons metálicos</b> .....	<b>37</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>38</b>
<b>4.1</b>	<b>Espectroscopia de UV-Vis</b> .....	<b>38</b>
<b>4.2</b>	<b>Espectroscopia no Infravermelho</b> .....	<b>39</b>

<b>4.3</b>	<b>Espectroscopia de Fotoluminescência .....</b>	<b>41</b>
<b>4.4</b>	<b>Espectroscopia Raman .....</b>	<b>44</b>
<b>4.5</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) .....</b>	<b>45</b>
<b>4.6</b>	<b>Aplicação dos PQC's para detecção de íons metálicos .....</b>	<b>45</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>47</b>
<b>5.1</b>	<b>Perspectivas Futuras .....</b>	<b>47</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>48</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A Nanociência e Nanotecnologia (N&N) consolidou-se como a área da ciência que estuda os fenômenos que envolvem a manipulação de materiais em escala atômica e molecular, além da produção, caracterização e aplicação dos nanomateriais – materiais nanoestruturados, que com ao menos uma dimensão na faixa entre 1 e 100 nanômetros (nm). O grande avanço da N&N se deve à vasta área de aplicação dos nanomateriais. Grandes áreas da ciência como a química, biologia, física, medicina, engenharia e informática vêm desenvolvendo estudos voltados a N&N, com o principal intuito de entender e potencializar as aplicações destas tecnologias (MARCONE, 2015).

Em nanoescala, um material pode ter propriedades totalmente diferentes do que em macroescala. Segundo Emil Roduner (2006), estas discrepâncias têm duas causas principais: a primeira seria a grande área superficial das nanopartículas, pois existem muito mais átomos em sua superfície, tornando-os mais instáveis e reativos. A segunda causa seriam os efeitos quânticos existentes em nanoescala, onde o comportamento das partículas é descrito pelas leis da mecânica quântica.

Nesse contexto, um novo tipo de nanomaterial vem se destacando nas pesquisas relacionadas à N&N, que são os Pontos Quânticos de Carbono (PQCs), obtidos pela primeira vez, de forma acidental, por Xiaoyou Xu *et al.* (2004). Estudando a purificação de nanotubos de carbono de parede única foi observada uma impureza interessante, que eles chamaram de “carbono fluorescente”. Os PQCs tratam-se, basicamente, de nanopartículas com diâmetro entre 1 e 50 nm, que apresentam emissão fluorescente dependente do comprimento de onda de excitação, alta biocompatibilidade, resistência à fotodegradação, baixíssima toxicidade entre outras propriedades importantes (MACHADO *et al.*, 2015).

Até então, os pontos quânticos produzidos eram inorgânicos, obtidos principalmente a partir de cádmio (DABBOUSI, *et al.* 1997; CHAVES, 2006) e outros metais pesados, com risco de toxicidade ambiental e biológica (JUNIOR, 2015; HARDMAN, 2005). Assim, os PQCs apresentam-se como um potencial substituinte aos PQs inorgânicos, por ser uma alternativa benéfica ao meio ambiente. Além de ser obtida por métodos mais simples e a partir de matérias-primas renováveis, apresentam baixíssima toxicidade (RODRIGUES, 2016), característica questionada há muito tempo nos pontos quânticos inorgânicos (DERFUS; CHAN; BHATIA, 2004).

As importantes propriedades dos PQCs possibilitam uma ampla área de aplicações

para este material, dentre elas: dispositivos fotovoltaicos e optoeletrônicos (MACHADO *et al.*, 2015) sensores analíticos (KUMAR *et al.*, 2017), bioimagem e marcação celular (SIMÕES, 2014), fotocatalise (SUN, *et al.* 2006), entre outras.

Com base nas principais características apresentadas pelos PQC's, como facilidade de síntese e vasta área de aplicação, é que propomos neste trabalho obter e caracterizar PQC's a partir de azevém (*Lolium perenne*), matéria-prima renovável nunca utilizada anteriormente na literatura. Métodos sintéticos como pirólise, tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas e tratamento hidrotérmico tradicional foram utilizados a fim de estudar a eficiência do método na obtenção dos PQC's. Os produtos obtidos foram caracterizados quanto ao seu rendimento quântico de fluorescência, absorção na região do ultravioleta (UV), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), e espectroscopia Raman. Posteriormente foram realizados testes de aplicação do material obtido como sensor de íons metálicos por supressão de fluorescência.

## 1.1 Justificativa

A ciência e a tecnologia vêm trabalhando para efetivar soluções e produtos que visam reduzir cada vez mais os danos ao meio ambiente e à saúde da população. Da mesma forma, a N&N busca aperfeiçoar a produção de nanomateriais e ampliar o seu uso nos diversos ramos da ciência e tecnologia seguindo princípios da Química Verde (*Green Chemistry*), ou seja, a síntese de bens e produtos que não gerem substâncias nocivas à saúde e ao meio ambiente e, que proponham o uso de fontes alternativas àquelas já amplamente exploradas pelo homem.

Sabendo da importância dos pontos quânticos para os avanços tecnológicos nos setores industriais e de saúde, a descoberta de PQC's é um marco importante para a N&N e um fomento à Química Verde. O uso de fontes orgânicas provenientes de resíduos sem valor agregado na produção de PQC's, por exemplo, substitui a aplicação de materiais caros, com alto grau de toxicidade que são usados atualmente para produzir os pontos quânticos inorgânicos, como o cádmio. É possível ainda reaproveitar resíduos orgânicos e subprodutos industriais – como o azevém (*Lolium perenne*), pastagem de fácil cultivo e baixo custo, utilizada como recuperadora de solo na agropecuária sem muitas opções de reaproveitamento em outras áreas.

Portanto, a relevância deste trabalho está em contribuir para o avanço dos estudos sobre o preparo de PQC's, utilizando um precursor carbonáceo de baixo custo, ainda não mencionado na literatura, facilmente encontrado na natureza com base em metodologias sintéticas que apresentaram bons resultados em trabalhos reportados anteriormente, que necessitam de baixa

demanda energética, livres de solventes orgânicos, catalisadores ou aditivos, inserindo-se portanto no contexto da química verde.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar pontos quânticos de carbono a partir de azevém (*Lolium perenne*), comparando diferentes métodos de síntese e condições experimentais.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

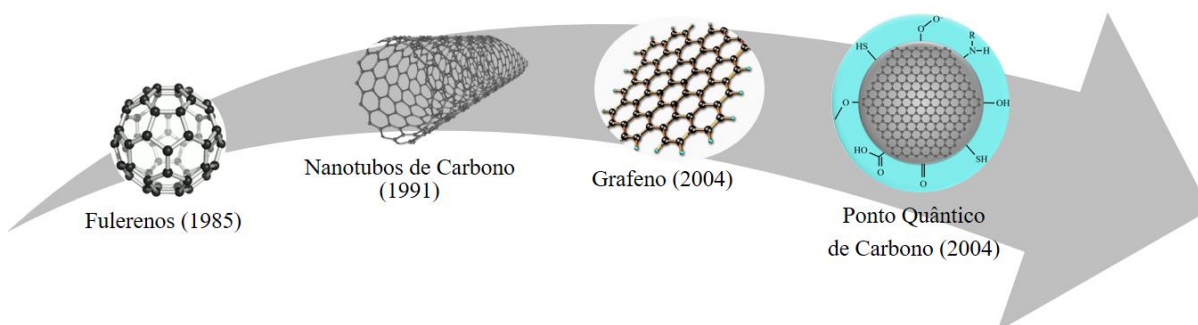
- Utilizar metodologias simples e baratas conhecidas na literatura para obter PQC's, como a síntese hidrotérmica tradicional, pirólise e síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas;
- Avaliar a influência do método utilizado em cada processo e a interferência da matéria-prima nas propriedades do produto final;
- Realizar caracterizações químicas, ópticas e estruturais do material obtido por técnicas como a Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis), Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman; Fluorescência molecular e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM);
- Realizar um estudo preliminar dos PQC's obtidos como sensores de íons metálicos por supressão de fluorescência.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Pontos Quânticos de Carbono (*Carbon Quantum Dots*)

Sintetizado pela primeira vez de forma acidental em 2004 (XU *et al.*, 2004), chamados de “carbono fluorescente” pelos autores e, posteriormente, nomeados como *carbon dots* (LIU *et al.*, 2009; SUN *et al.*, 2006), os pontos quânticos de carbono (PQCs) são considerados um novo tipo de nanomaterial de carbono, grupo de grande relevância na ciência dos materiais, do qual fazem parte os fulerenos (KROTO *et al.*, 1985) e o grafeno (NOVOSELOV *et al.*, 2004) – laureados pelo Prêmio Nobel de química em 1996 e de física em 2010, respectivamente (THE NOBEL PRIZE, 1996, 2010) – além dos nanotubos de carbono (IJIMA, 1991), um nanomaterial de extrema importância atualmente. A evolução dos nanomateriais de carbono está ilustrada na (Fig. 1).

Figura 1 – Grupo dos nanomateriais de carbono e os respectivos anos de suas descobertas



Fonte: A autoria própria (2019).

A princípio, os nanomateriais conhecidos como “pontos quânticos” (*quantum dots*) tratavam-se apenas de nanopartículas cristalinas semicondutoras, de natureza inorgânica. Segundo Reshma e Mohanan (2018), *quantum* refere-se à noção de unidades diminutas e discretas de quaisquer propriedades físicas. O termo origina-se, portanto, do fato de que as propriedades ópticas dos “*dots*” são ditadas pelas leis da mecânica quântica. Após o início dos estudos sobre os PQCs importantes trabalhos pioneiros associaram o termo às nanopartículas de carbono, popularizando a nomenclaturas utilizadas até a atualidade, como pontos de carbono (*carbon dots*) (LIU *et al.*, 2009; SUN *et al.*, 2006); e pontos quânticos de carbono (*carbon quantum dots*), em importantes revisões posteriores de grande impacto (LIM, SHEN, GAO, 2015).



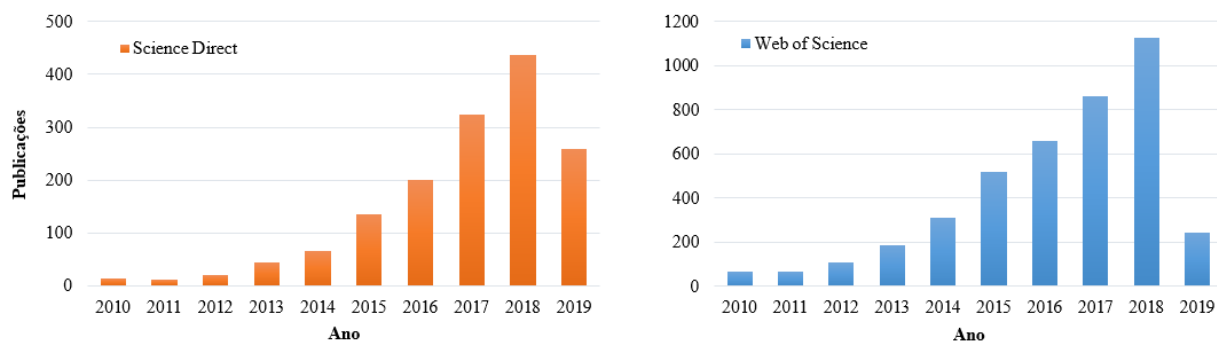
As primeiras aplicações biológicas utilizando pontos quânticos inorgânicos foram relatadas em 1998, utilizando principalmente seleneto de cádmio (CdSe) como componente central, em testes bem sucedidos como sondas para marcação biológica (BRUCHEZ *et al.*, 1998) e detectores biológicos seletivos (CHAN, NIE, 1998). Porém, já no início do século, trabalhos de grande relevância (DERFUS; CHAN; BHATIA, 2004) descobriram a elevada citotoxicidade associada às nanopartículas com núcleo constituído de CdSe, um dos principais tipos de pontos inorgânicos sintetizados até então (DABBOUSI *et al.*, 1997; EMPEDOCLES; NORRIS; BAWENDI, 1996).

A toxicidade é, portanto, um grande obstáculo ao considerar PQs para várias aplicações biomédicas. Estudos *in vivo* mostram que no rim o acúmulo de QD aumenta em relação ao tempo (FISCHER *et al.*, 2006; YANG *et al.*, 2007; LIN *et al.*, 2008), e que o fígado pode ser o principal alvo de lesões por conta da ligação de cádmio a grupos sulfidrilas de proteínas mitocondriais (DERFUS; CHAN; BHATIA, 2004).

Song, *et al.* (2013) realizaram um estudo comparativo entre pontos quânticos inorgânicos (CdTe) e pontos quânticos de carbono para demonstrar seus respectivos níveis de toxicidade em diferentes tipos de células *in vitro* e em células de plantas vivas (grama verde). *In vitro*, os efeitos tóxicos de PQs (CdTe), dependentes da dose e do tempo, levaram à morte parcial das células, diminuição da atividade metabólica, danos à membrana e mitocôndria; na grama verde, inibiu fortemente seu crescimento. Os PQCs não exerceram toxicidade evidente em nenhum caso. O estudo mostrou que a toxicidade – com base nos valores do potencial de inibição de funções biológicas ou bioquímicas (IC<sub>50</sub>) – dos pontos inorgânicos pode chegar a ser 250 vezes maior do que os PQCs (IC<sub>50</sub> equivalente a 0,98 e 250 µg.mL<sup>-1</sup>, respectivamente).

Portanto, um dos pontos de maior relevância dos PQCs é a sua biocompatibilidade e baixa toxicidade (CHANDRA *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2012; SIMÕES, 2014). Além desta característica, fatores como a simplicidade dos métodos de obtenção e sua diversa gama de aplicações têm propiciado o rápido e expressivo crescimento dos trabalhos científicos voltados ao seu estudo. O número de artigos publicados contendo o termo “*carbon dots*” em seu título vêm aumentando significativamente ano a ano, conforme apresentado em levantamento realizado nas plataformas *Science Direct* e *Web of Science* (Fig. 2).

Figura 2 – Levantamentos que mostram o aumento do número de trabalhos publicados entre 2010 e fevereiro de 2019 relacionados aos Pontos Quânticos de Carbono (palavra-chave: *carbon dots*)



Fonte: Autoria própria (2019).

Alguns estudos têm demonstrado a estabilidade e fotoestabilidade dos PQC's. Hou *et al.* (2013) obtiveram PQC's via forno micro-ondas com tempo entre 2 e 3 minutos, utilizando diferentes carboidratos e aminoácidos como matéria-prima. O material não apresentou nenhuma diminuição na fluorescência perceptível após 400 minutos submetidos a uma excitação de 365 nm. Li *et al.* (2010) observaram que após um ano de armazenamento em condições ambiente, PQC's sintetizados pelo método alcalino-assistido, mantiveram propriedades inalteradas. Em 2011, Li *et al.* sintetizaram PQC's a partir de etanol, em tratamento eletroquímico assistido por NaOH, e após seis meses de armazenamento não foi observada alteração em suas propriedades, demonstrando novamente sua estabilidade a longo prazo.

A estabilidade de fluorescência de PQC's sintetizados com ácido cítrico e fenazina-2,3-diamina por um método solvotérmico foi investigada sob diferentes condições. Quanto ao pH, o produto se manteve estável na faixa de pH entre 5,0 e 10,0; não apresentou instabilidade aumentando a temperatura próximo a 70 °C; e manteve 70% da intensidade da fluorescência após 180 minutos sob irradiação UV (YAN *et al.*, 2019).

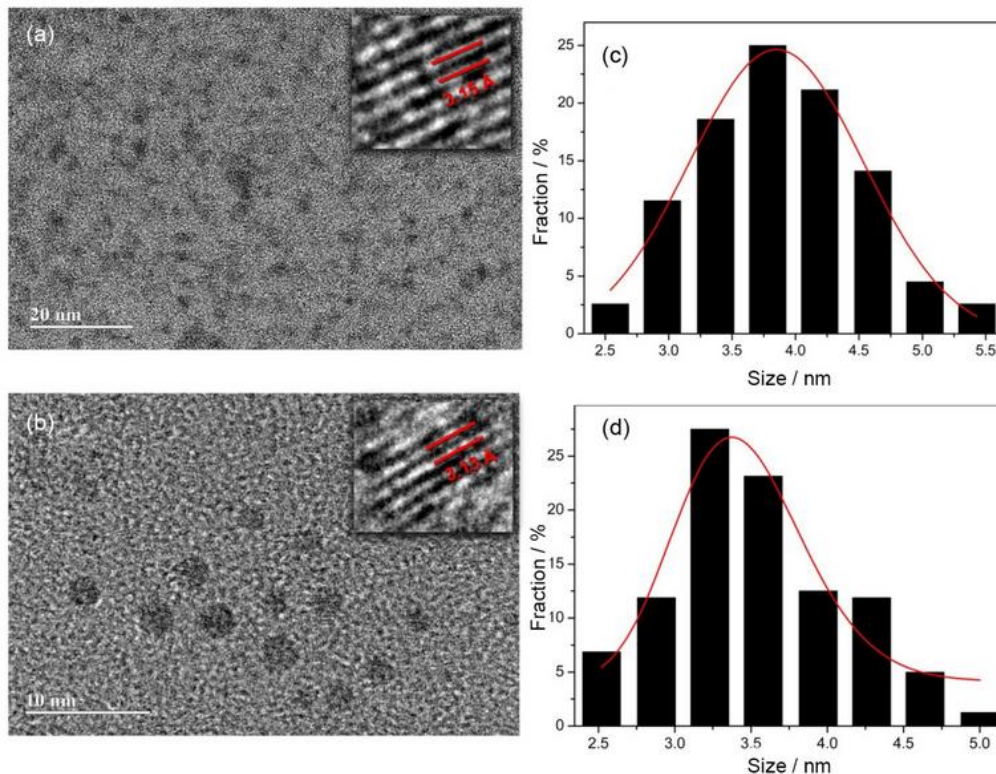
### 2.1.1 Estrutura

Estruturalmente, os PQC's são nanopartículas orgânicas de rede cristalina gráfica *quasi*-esférica, com diâmetro que varia entre 1 e 50 nm, constituídas por um núcleo de carbonos predominantemente do tipo  $sp^2$ , com uma superfície externa funcionalizada por variados grupos polares, principalmente oxigenados e nitrogenados. (MACHADO *et al.*, 2015). Segundo Demchenko e Dekaliuk (2013), um PQC pode ser visto como uma composição altamente

defeituosa de regiões aromáticas e alifáticas coexistentes, cujos constituintes elementares são o grafeno, óxido de grafeno e diamante, montados em diferentes proporções e com diversos tipos de grupos de superfície que dependem diretamente dos parâmetros sintéticos e do material precursor. Existem relatos de estruturas interessantes que não seguem o padrão conhecido, onde os PQC's formados apresentam estruturas amorfas (SIDDIQUE *et al.*, 2018) em formatos surpreendentemente triangulares (YUAN *et al.*, 2018).

Rodrigues *et al.* (2016) obtiveram imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) para dois tipos de PQC's com diferentes níveis de oxidação a partir do resíduo de malte cervejeiro. As imagens mostraram partículas bem dispersas, com morfologias esferoidais, com tamanhos médios de 4,08 e 3,72 nm. As inserções nas Figuras 3 (a) e 3 (b) exibem imagens de partículas individuais, indicando a alta cristalinidade, com parâmetros de rede de 3.13 e 3.15 Å, que correspondem ao plano de difração grafítico.

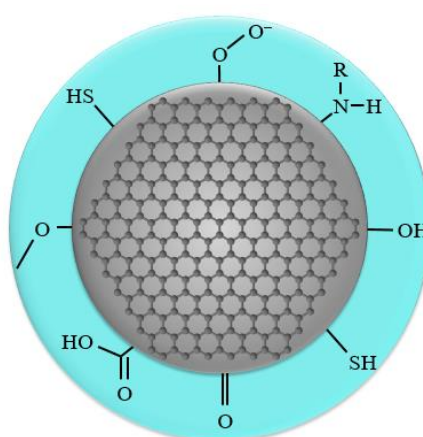
Figura 3 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) de PQC's com maior (a) e menor (b) nível de oxidação; e histogramas de distribuição de tamanho para os respectivos produtos (c) e (d). As inserções em (a) e (b) enfatizam os parâmetros de rede grafíticos



Fonte: Rodrigues *et al.* (2016).

A partir das imagens microscópicas de PQC's dispersos, como as demonstradas na Figura 3 – além do conhecimento sobre a evidente organização de redes gráficas no núcleo *quasi*-esférico da nanopartícula, confirmados por técnicas de espectroscopia Raman (LI *et al.*, 2018), e da presença de grupos funcionais de superfície, evidenciados com técnicas de FTIR e/ou XPS (KOKORINA *et al.*, 2017) – é possível propor representações ilustrativas do formato e organização estrutural de um PQC (ZHU *et al.*, 2015), como sugerido na Figura 4.

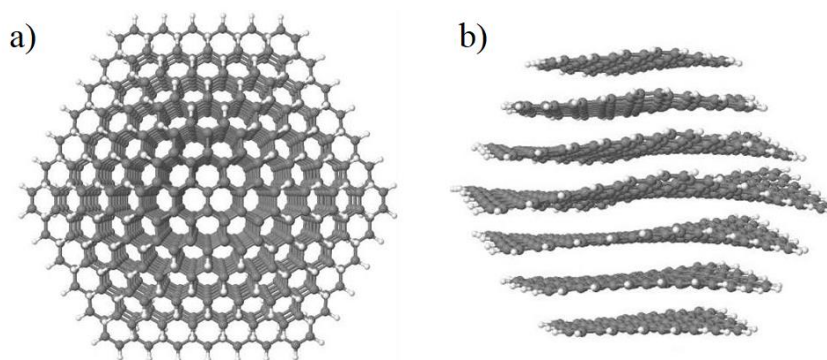
Figura 4 – Representação estrutural de um Ponto Quântico de Carbono e possíveis grupos de superfície



Fonte: Autoria própria (2019).

Froelich (2018) utilizou simulações de dinâmica molecular e Monte Carlo para explorar detalhes da estrutura atômica dos PQC's, partindo de *nanoflakes* de grafeno de diferentes tamanhos, propondo estruturas que representasse resultados empíricos. Observou-se que após a relaxação estrutural das simulações houveram reorientações dos fragmentos, levando a um alinhamento entre camadas, com espaçamento próximo aos característicos do grafite – com uma distância interplanar de cerca de 0,34 nm (Fig. 5). A inserção de grupos funcionais melhorou a adesão entre as camadas, sendo que quando passivadas com hidroxilas nas bordas fornecem maior estabilidade quando comparado com outros grupos funcionais.

Figura 5 – Proposta estrutural de um PQC de 3 nm de diâmetro formado por fragmentos de grafeno e passivado nas bordas com hidrogênio: (a) condição inicial, vista frontal; (b) vista lateral após a relaxação estrutural



Fonte: Adaptado de Froelich (2018).

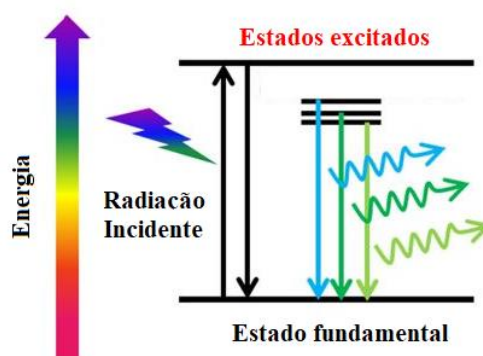
## 2.2 Propriedades Ópticas

### 2.2.1 Mecanismos Teóricos de Emissão de Fluorescência em PQC's

As propriedades ópticas dos PQC's ainda são amplamente discutidas por não haver consenso sobre as origens de sua emissão fotoluminescente. Diversos autores vêm propondo explicações para a origem da luminescência nos PQC's, ainda que existam controversas. Uma característica comum é que, geralmente, a posição dos picos de emissão está diretamente relacionada com o comprimento de onda da excitação (ZHU, S. *et al.*, 2015), característica incomum na fluorescência molecular clássica (SKOOG *et al.*, 2009; LACOWICZ, 2006).

A Figura 6 mostra uma representação simplificada do tipo de fluorescência dependente do comprimento de onda de excitação, que seria influenciada pelos diferentes estados da superfície funcionalizada dos PQC's. Relatos mostram que, apesar de grupos funcionais oxigenados aumentarem o rendimento quântico e provocarem o efeito de emissão dependente da excitação (SHANG *et al.*, 2012), a presença grupos funcionais nitrogenados condicionam o ponto quântico a apresentar emissão independente da excitação (Li *et al.*, 2014).

Figura 6 – Mecanismo simplificado de emissão fluorescente dependente do comprimento de onda incidente



Fonte: Adaptada de Li *et al.* (2014).

Conforme demonstrado por Xiaoming Li *et al.*, (2014), tanto experimentalmente quanto em cálculos teóricos, a maior presença de nitrogênio na forma de grupos amino passavam por completo a superfície da partícula, gerando um único estado energético, diferente da Figura 6 que apresenta múltiplos estados de superfície (estados excitados). A presença deste estado unificado é comprovada por espectro UV-Vis, com o aumento expressivo da intensidade da transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  que ocorre devido ao efeito conjugado dos elétrons livres do  $\text{NH}_2$  com o sistema insaturado de carbonos  $\text{sp}^2$  dos PQC's, provocando uma redução no *band gap* energético e deslocamento da emissão para o vermelho. A partícula passa então a emitir fluorescência sem depender do comprimento de onda de excitação. O efeito de emissão independente induzida pela presença de nitrogênio também foi relatado posteriormente (WANG, R.; WANG, X.; SUN, 2017).

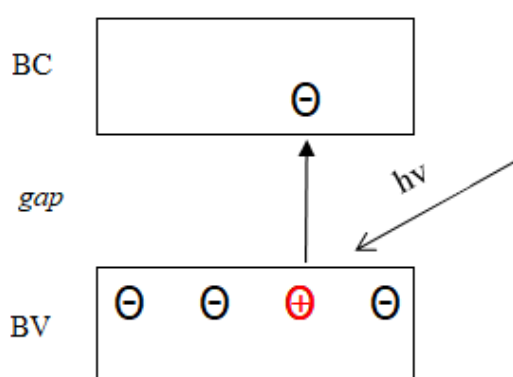
Segundo Zhang *et al.* (2010), os grupos amina na superfície dos PQC's transfere elétrons para o aglomerado de carbonos  $\text{sp}^2$  no núcleo da partícula, aumentando a densidade de elétrons na superfície e reduzindo o grau de curvatura da banda HOMO/LUMO. Conseqüentemente, ocorre uma recombinação direta entre as bandas, resultando em uma melhora na eficiência de emissão fotoluminescente.

Na literatura, o mecanismo de luminescência em PQC's já foi relacionado ao efeito quântico (JIANG *et al.*, 2015; YUAN *et al.*, 2017; YUAN *et al.*, 2018), comum em PQs inorgânicos (SCHIFFMAN *et al.*, 2018), em que a intensidade e o comprimento de onda de emissão fluorescente dependeriam diretamente do tamanho das partículas e, portanto, quanto menor seu tamanho maior o deslocamento da emissão para o azul (YE *et al.*, 2013; LI *et al.*,

2010). Este mecanismo é válido para nanopartículas semicondutoras porque o tamanho influencia diretamente seu *band gap* e a energia da fluorescência emitida, resultando em cores diferentes de acordo com o diâmetro. Entretanto, esta hipótese já foi questionada por não ser sempre válida em pontos quânticos orgânicos (TANG *et al.*, 2012; ZHU *et al.*, 2015).

Outro mecanismo de emissão em pontos quânticos inorgânicos, que em sua maioria são semicondutores, utilizado para descrever a emissão nos PQC's, envolve a formação de pares elétron-buraco, ou “éxcitons”. A energia dos fótons da radiação incidente ( $h\nu$ ) excita os elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando o éxciton (Fig. 7). A recombinação radiativa (ou, não vibracional) do par elétron-buraco seria responsável pela emissão luminescente. (CHAVES, 2006; MACHADO *et al.*, 2015).

Figura 7 – Representação ilustrativa da formação de um éxciton em um semicondutor



Fonte: Autoria própria (2018).

Entretanto, existem discussões sobre a ocorrência do efeito conhecido como confinamento quântico tridimensional nos PQC's, comum em pontos inorgânicos semicondutores (CHAVES, 2006). Algumas interpretações sugerem que os éxcitons formados se propagam dentro de todo o volume de partículas – hipótese vista com mais frequência em trabalhos relacionados aos pontos quânticos de grafeno (SHANG *et al.*, 2012; SUN *et al.*, 2008); e outras afirmam que ocorre através da superfície da nanopartículas (NGUYEN *et al.*, 2015) resultando em sua recombinação radiativa estritamente localizada nos defeitos superficiais (BAO *et al.*, 2011).

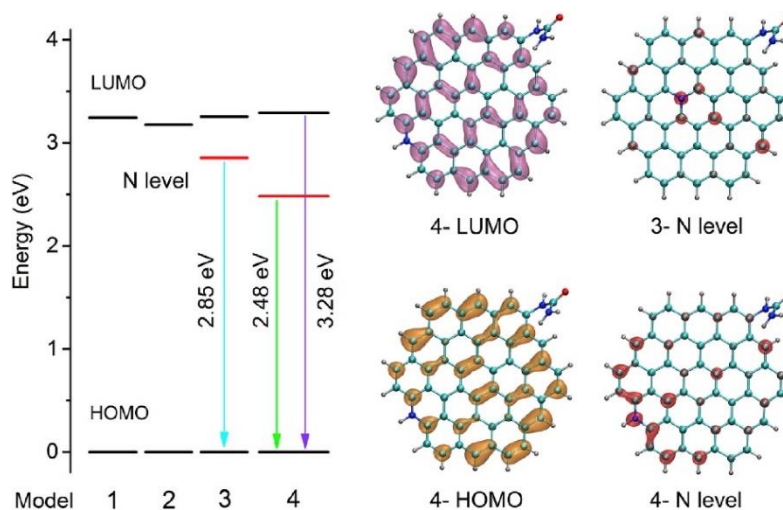
A terceira hipótese – que tende a ser considerada como “complementar” às demais e talvez a que é vista com mais frequência nos trabalhos que discutem a luminescência em nanopartículas orgânicas – é a de que os grupos funcionais superficiais provocam defeitos

localizados que geram diferentes “estados de superfície” na partícula. Conseqüentemente, são observados múltiplos níveis de energia, como no exemplo da Figura 6, apresentada anteriormente (LI *et al.*, 2017; SU *et al.*, 2018; ZHU *et al.*, 2015).

Com base nesta hipótese, os diferentes estados de superfície provocariam alterações nos *band gap* e o tamanho do *gap* seria influenciado pela composição e posição dos grupos funcionais (ZHU *et al.*, 2015; SU *et al.* 2018). Este mecanismo é usado para explicar o efeito chamado na literatura de emissão ajustável, em que é possível modificar a região do espectro que ocorre a emissão com base apenas no controle dos grupos funcionais da partícula (HU *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2017).

Relacionado a ideia que os diferentes grupos funcionais provocam alterações no *band gap*, Su *et al.* (2018) desenvolveram demonstrações teóricas computacionais (Fig. 8) baseadas em cálculos da teoria funcional da densidade (DFT) para explicar a emissão dependente da excitação. Neste trabalho os PQC's são representados de forma semelhante a fragmentos de folhas de grafeno, com monocamadas de 54 átomos de carbono dopados com grupos funcionais nitrogenados, em diferentes posições na estrutura. A demonstração teórica mostra que os grupos de atuam como múltiplos fluoróforos.

Figura 8 – Cálculo de níveis de energia induzidos por dopantes nitrogenados e distribuição da densidade de carga de níveis LUMO e HOMO em diferentes modelos teóricos



Fonte: Su *et al.* (2018).

A separação energética observada nos modelos teóricos “3” e “4” (Fig. 8, a esquerda) foram de 2,85 e 2,48 eV, respectivamente. Segundo os autores (SU *et al.*, 2018) estes valores são fortemente consistentes com as bandas em 440 nm e 500 nm, correspondentes as emissões



fluorescentes azul e verde, respectivamente, observadas em PQC's obtidos experimentalmente no mesmo estudo. Os resultados mostram que a posição em que os átomos dopantes são incorporados à nanopartícula influencia diretamente a intensidade do *bandgap* dos Níveis de Energia Induzidos pelo Dopante (ou, *N level*) e, conseqüentemente, a região do espectro visível que o material emite.

### 2.2.2 Rendimento quântico

O rendimento quântico é o principal parâmetro que caracteriza a eficiência do processo de emissão de materiais fluorescentes (DEMCHENKO; DEKALIUK, 2016). Por definição, trata-se da razão entre o número de moléculas que emitem luminescência em relação ao número total de moléculas excitadas pela radiação incidente. Ou ainda, o número de fótons emitidos em relação ao número de fótons absorvido pela estrutura. Geralmente, seu valor é apresentado como uma porcentagem, que representa quantitativamente a eficiência emissiva do material (LACOWICZ, 2006; SKOOG *et al.*, 2009).

De modo geral, a fluorescência mais intensa e mais útil é encontrada em compostos contendo grupos aromáticos funcionais, com transições eletrônicas de baixa energia, como  $\pi \rightarrow \pi^*$ . (SKOOG *et al.*, 2009; ZHU *et al.*, 2015). Os compostos contendo estruturas alifáticas e carbonilas alicíclicas ou estruturas de ligações duplas altamente conjugadas também podem apresentar fluorescência. A maioria dos hidrocarbonetos aromáticos não-substituídos emitem fluorescência em solução, e a eficiência quântica geralmente aumenta com o número de anéis e seu grau de condensação (SKOOG *et al.*, 2009).

Nos PQC's, o rendimento quântico é influenciado por múltiplos fatores, principalmente as matérias-primas e a metodologia (MISHRA *et al.*, 2018), conforme demonstrado na Tabela 1. Os resultados mostram que a funcionalização da superfície das nanopartículas aumentam seu rendimento (DIMOS, 2016), seja por tratamentos químicos posteriores de passivação da superfície (ZHU *et al.*, 2013) ou a funcionalização resultante da própria composição química da matéria-prima, sem necessidade de tratamentos posteriores (FAN *et al.*, 2014; SAHU *et al.*, 2012). A literatura sugere que principalmente grupos funcionais oxigenados (SHANG *et al.*, 2012; YUAN *et al.*, 2018) e nitrogenados (Li *et al.*, 2014) potencializam o rendimento quântico. Entretanto, grupos contendo enxofre (WU *et al.*, 2017) e boro (MISHRA *et al.*, 2018) também já foram utilizados para potencializar a emissão fluorescente.

Tabela 1 – Resumo dos rendimentos quânticos observados a partir diferentes métodos e matérias-primas

<b>Matéria-prima</b>	<b>Método sintético</b>	<b>Rendimento quântico (%)</b>	<b>Referência</b>
Fuligem de vela	Tratamento com HNO <sub>3</sub>	3,00	Ray <i>et al.</i> (2009)
Poli (etilenoglicol)	Micro-ondas	6,00	Zhu <i>et al.</i> (2009)
Suco de morango	Hidrotérmico	6,30	Huang <i>et al.</i> (2013)
Ovo de galinha	Irradiação plasmática	6,80	Wang, J.; Wang, C-F.; Chen, (2012)
Cascas de melancia	Carbonização	7,10	Zhou <i>et al.</i> (2012)
Fibra capilar	Tratamento com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11,10	Sun <i>et al.</i> (2013)
Suco de laranja	Hidrotérmico	26,00	Sahu <i>et al.</i> (2012)
Gelatina	Hidrotérmico	31,60	Liang <i>et al.</i> (2013)
Citrato	Hidrotérmico	68,00	Guo <i>et al.</i> (2013)
Ácido cítrico e etilenodiamina	Hidrotérmico	80,00	Zhu <i>et al.</i> (2013)

Fonte: Autoria própria (2019).

### 2.2.3 *Quenching* de Fluorescência

O fenômeno chamado de *quenching* (supressão, ou extinção) de fluorescência refere-se a qualquer processo que diminua a intensidade de emissão fluorescente de uma amostra. Uma variedade de interações moleculares pode resultar em extinção e, em geral, ocorre sem qualquer alteração permanente nas moléculas (LACOWICZ, 2006). O processo de *quenching* pode ocorrer por diversos mecanismos, dentre eles estão: supressão estática, supressão dinâmica, transferência de elétron fotoinduzida (PET), transferência de energia de ressonância de Förster (FRET), efeito de filtro interno (IFE) entre outros (YAN *et al.*, 2019).

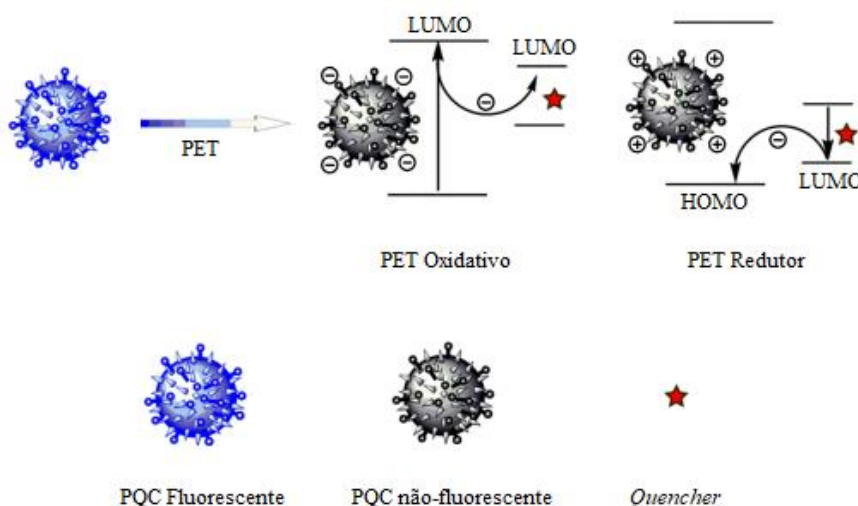
A extinção dinâmica ocorre quando o fluoróforo no estado excitado é desativado em contato com alguma outra molécula em solução, que é chamada de *quencher* (ou supressora). Neste caso, o fluoróforo retorna ao estado fundamental durante um encontro difusivo com o extintor, sem emissão de fótons (LACOWICZ, 2006).

A supressão estática ocorre com a formação de complexos não fluorescentes entre a espécie supressora e a fluorescente. Ocorre no estado fundamental e não depende de colisões moleculares ou de difusão (LACOWICZ, 2006; YAN *et al.*, 2019). Em PQCs, é identificada pela não alteração da vida útil da fluorescência e variações no espectro de absorção (YAN *et*

*al.*, 2019).

No mecanismo PET, ocorre a transferência do elétron excitado entre o PQC e o supressor, formando o cátion e o ânion, respectivamente. Neste processo, um complexo entre o doador e receptor de elétrons é formado, retornando ao estado fundamental sem emissão de um fóton. Pode ocorrer o PET “reductor”, que a transferência acontece no *gap* de energia entre os orbitais moleculares mais baixos desocupados (LUMO) do *quencher* e os orbitais moleculares mais elevados ocupados (HOMO) do PQC; ou PET “oxidativo”, no *gap* energético entre os orbitais LUMO dos PQC e o LUMO do *quencher* (Fig. 9) (ZU *et al.*, 2017).

Figura 9 – Mecanismos de quenching de fluorescência por Transferência de Elétron Fotoinduzida (PET)



Fonte: Adaptado de Zu *et al.* (2017).

O *quenching* do tipo FRET é um fenômeno eletrodinâmico que ocorre entre os PQC no estado excitado e o *quencher* no estado fundamental, quando o espectro de emissão da nanopartícula se sobrepõe ao espectro de absorção do inibidor. A energia fotônica de um primeiro fluoróforo (doador) é adquirida por um segundo fluoróforo (aceptor) e então emitida pelo fluoróforo aceptor. Pode ocorrer sem a emissão de fótons, devido às interações dipolo-dipolo de longo alcance entre o PQC e o *quencher* (ZU *et al.*, 2017).

O efeito de filtro interno (IFE), também chamado de extinção aparente, ocorre quando absorção do *quencher* sobrepõe aos espectros de excitação ou emissão dos PQC. Esse efeito leva a uma redução da intensidade, mas não do tempo de decaimento da amostra. Os picos de absorção dos PQC não mudam significativamente, e não há uma nova substância sendo

formada (ZU *et al.*, 2017).

Existe uma área ativa da pesquisa que estuda a detecção de espécies químicas e bioquímicas utilizando *quenching* de fluorescência. Há uma necessidade de desenvolver métodos de análises rápidas, de baixo custo e ambientalmente corretos, já que muitos corantes e compostos inorgânicos eficientes não atendem a todos estes requisitos (LACOWICZ, 2006). Inclusive, atualmente trata-se de uma das aplicações de maior desenvolvimento nas pesquisas sobre PQC's. A Tabela 2 reúne algumas aplicações de PQC's para a detecção de espécies químicas – orgânicas e inorgânicas – por diversos dos mecanismos de *quenching* descritos anteriormente.

Tabela 2 – Resumo de aplicações de PQC's para sensores fluorescentes por mecanismos de *quenching*

Matéria-prima	Metodologia	Mecanismo	Soluto detectado	Referência
Raiz de lótus	Micro-ondas	Estático	Hg <sup>2+</sup>	Gu <i>et al.</i> (2016)
Tioureia e dietilenoglicol	Micro-ondas	Estático	Cu <sup>2+</sup>	Wang <i>et al.</i> (2016)
Ác. cítrico e dietileno triamina	Hidrotérmico	Estático	Dopamina	Zhu <i>et al.</i> (2016)
Ác. cítrico	Hidrotérmico	Estático	Ác. nicotínico	Zuo <i>et al.</i> (2016)
Glicose e ác. bórico	Hidrotérmico	Dinâmico	Fe <sup>3+</sup>	Wang <i>et al.</i> (2016)
Chocolate	Hidrotérmico	PET	Pb <sup>2+</sup>	Liu <i>et al.</i> (2016a)
Água de coco	Micro-ondas	PET	Cu <sup>2+</sup>	Purbia <i>et al.</i> (2016)
Ác. cítrico e lisina	Pirólise	PET	Fe <sup>3+</sup>	Gao <i>et al.</i> (2015)
Ác. cítrico	Hidrotérmico	FRET	Glifosato	Yuan <i>et al.</i> (2017)
Ác. cítrico e L-cisteína	Hidrotérmico	FRET	Co <sup>2+</sup>	Chen <i>et al.</i> (2017)
Cogumelos	Hidrotérmico	IFE	Cr <sup>6+</sup>	Pacquiao <i>et al</i> (2018)

Fonte: Autoria própria (2019).

### 2.3 Métodos Sintéticos

O campo de aplicações dos PQC's vem sendo desenvolvido de maneira rápida e eficiente. Os experimentos bem-sucedidos se distribuem em campos variados da pesquisa

científica, que vão da optoeletrônica à farmacologia; com relatos sobre aplicações já bem consolidadas, como para a química analítica experimental, e experimentos inovadores no tratamento de doenças.

Dentre as diversas aplicações reportadas estão as conhecidas sondas para bioimagens e marcação celular (SUN *et al.*, 2006); detecção (YAN *et al.*, 2014) e quantificação (NIU, GAO, 2014) de íons e moléculas específicas; marcação celular seletiva (HSU *et al.*, 2013); tratamentos fototerápicos em células cancerígenas (JUZENAS *et al.*, 2013); transporte e liberação assistida de fármacos (CHANDRA *et al.*, 2011; LAI *et al.*, 2012), moléculas de DNA (LIU *et al.*, 2012) e siRNA (WANG *et al.*, 2014); atividade antibacteriana contra microorganismos resistente a penicilina e outros antibióticos (JIAN *et al.*, 2017); dispositivos fotovoltaicos (HUANG *et al.*, 2014) entre outras.

Quanto aos procedimentos de obtenção dos PQCs, são utilizadas as classificações em dois grupos conhecidos na Nanotecnologia: os métodos *bottom-up* (“de baixo para cima”) e *top-down* (“de cima para baixo”). Grafite (SUN *et al.*, 2006), nanotubos de carbono (ZHOU *et al.*, 2007), e fibras de carbono (PENG *et al.*, 2012) são utilizados para obtenção de PQCs por métodos *top-down*, que inclui métodos como: ablação a laser (SUN *et al.*, 2006), descarga de arco (XU *et al.* 2004), técnicas eletroquímicas (ZHOU *et al.*, 2007) e redução de compostos de carbono a pontos quânticos com ácidos oxidantes concentrados (TAO *et al.*, 2012).

Utilizando abordagens *bottom-up* são empregados precursores moleculares como ácidos orgânicos (WANG *et al.*, 2014), carboidratos (SIMÕES, 2014), ou resíduos orgânicos (RODRIGUES *et al.*, 2016) e produtos naturais (LIU *et al.*, 2012a) de modo geral, onde os precursores moleculares fazem parte de sua composição. Neste tipo de procedimento estão envolvidos processos mais simples e de menor custo com relação às abordagens *top down*, como tratamento hidrotérmico (SIMÕES, 2014), micro-ondas (TANG *et al.*, 2012), pirólise (JIAN *et al.*, 2017) e tratamentos químicos (RODRIGUES *et al.*, 2016).

Conforme descrito, as áreas de aplicação dos pontos de carbono são amplas e em grande desenvolvimento, com a vantagem do baixo custo e fácil obtenção. A Tabela 3 apresenta um apanhado dos diversos métodos de sintéticos empregados na obtenção dos PQCs, e suas respectivas matérias-primas e possíveis aplicações.

Tabela 3 – Resumo de aplicações de PQC's obtidos por diferentes metodologias e precursores

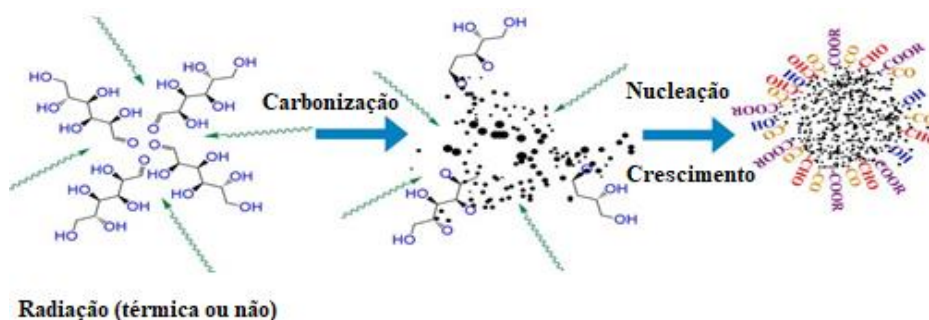
<b>Tipo de Síntese</b>	<b>Método</b>	<b>Matéria-prima</b>	<b>Aplicações</b>	<b>Ref.</b>
<i>Top-down</i>	Ablação a laser	Pó de grafite e de cimento	Marcação celular	Sun <i>et al.</i> (2006)
	Eletroquímico	Nanotubos de C	-	Zhou <i>et al.</i> (2007)
	Eletroquímico	Grafite	Fotocatálise	Sun <i>et al.</i> (2006)
	Tratamento químico	Fibras de C	Bioimagens	Peng <i>et al.</i> (2012)
<i>Bottom-up</i>	Oxidação química	Malte cervejeiro	Imageamento celular	Rodrigues <i>et al.</i> (2016)
	Hidrotérmico	Glicose	Testes biológicos	Simões (2014)
	Micro-ondas	Ácido cítrico	Transporte de RNA	Wang <i>et al.</i> (2014)
	Micro-ondas	Glicerol	Transporte de DNA	Liu <i>et al.</i> (2012)
	Micro-ondas	Glicose	LEDs	Tang <i>et al.</i> (2012)
	Hidrotérmico	Capim	Detecção de íons Cu <sup>2+</sup>	Liu <i>et al.</i> (2012a)
	Pirólise	Glicerol	Transporte e liberação de droga anti-câncer	Lai <i>et al.</i> (2012)
	Pirólise	Espermidina	Bactericida ocular	Jian <i>et al.</i> (2017)

Fonte: Autoria própria (2019).

Na maioria das vezes, a estratégia de síntese *top-down* apresenta limitações relacionadas ao controle inadequado do tamanho da partícula, baixo rendimento quântico, processos mais complexos e de maior custo, além da necessidade de equipamentos especiais. Os métodos *bottom-up* têm se mostrado mais viáveis, por exercer melhor controle de propriedades importantes como distribuição de tamanho e morfologia, com procedimentos mais acessíveis e sem demanda de equipamentos complexos (CHHABRA *et al.*, 2018).

Trabalhos que propõem mecanismos teóricos para a síntese *bottom-up* sugerem os seguintes passos: pirólise de precursores ricos em carbono sob temperaturas elevadas; resultando na carbonização seguida da nucleação/crescimento; seguido ou acompanhado da passivação superficial por grupos funcionais presentes na matéria-prima ou agentes passivantes (Fig. 10) (SIDDIQUE *et al.*, 2018).

Figura 10 – Representação ilustrativa das etapas teóricas do mecanismo de síntese *bottom-up*



Fonte: Adaptado de Siddique *et al.* (2018).

O método de síntese hidrotérmica, tem sido muito utilizado na síntese de nanomateriais, inclusive de PQC's (SIMÕES, 2014), por possibilitar o controle, tamanho e morfologia das partículas, além da pureza e homogeneidade dos produtos. Geralmente, são processos de etapa única, com baixa demanda energética. Um sistema hidrotérmico funciona sob pressão elevada, permitindo que o solvente continue em estado líquido durante o processo mesmo em temperaturas superiores ao seu ponto de ebulição, aumentando consideravelmente a solubilidade do precursor (MOURÃO, 2012; YOSHIMURA; BYRAPPA, 2008).

O método de pirólise em forno mufla é muito utilizado na síntese de PQC's por ser uma metodologia simples e por serem obtidos produtos de alta qualidade. A principal diferença, com relação à síntese hidrotérmica, é que na pirólise o solvente é adicionado após o aquecimento e geralmente as temperaturas utilizadas são superiores (DOMINGOS, 2016; GUO *et al.*, 2016).

Na síntese assistida por micro-ondas o aquecimento da matéria-prima ocorre por conta da transformação da energia eletromagnética em calor, e a água presente na matéria-prima é aquecida. Trata-se de um método simples, extremamente rápido, que pode ser realizado em forno caseiro de baixa potência, em poucos minutos. Trabalhos anteriores já aplicaram esta metodologia na síntese dos PQC's (CHANDRA *et al.*, 2011; ZHU *et al.*, 2009). A síntese via micro-ondas mostra-se eficiente por fornecer energia intensiva, homogênea e eficiente para alcançar a temperatura elevada em um tempo extremamente curto (HOU *et al.*, 2013).

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Material

Os materiais utilizados como matérias-primas para a síntese dos PQCs foram as folhas e as espiguetas (cachos) de azevém (*Lolium perenne*), colhidos na região de Toledo/PR (Fig. 11), importante forrageira do sul do país (CARVALHO et al., 2010). Sua composição apresenta aproximadamente 16,5% proteínas, 15,7% minerais, 31,9% fibras (celulose), 1,9% lignina (RODRIGUES; COELHO; REIS, 2002).

Figura 11 – Azevém (*Lolium perenne*)



Fonte: Wythe (2015).

O único solvente utilizado foi a água Milli-Q<sup>®</sup> (condutividade 0,05  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) obtida em sistema de obtenção de água ultrapurificada (Direct-Q 3 UV, Merck<sup>®</sup>). Na síntese hidrotérmica foi utilizado reator de aço inoxidável com recipiente de Teflon de 30 mL (Fig. 12), aquecido em estufa Nova Técnica<sup>®</sup> (NT 514, potência de 1320 W). A pirólise foi realizada em forno mufla Fornitec<sup>®</sup>, com a amostra em cadinho de porcelana. Foi utilizado micro-ondas caseiro Philco<sup>®</sup> de potência nominal 1200 W, e frequência de 2450 MHz.



Figura 12 – Reator Hidrotérmico e recipiente de Teflon



Fonte: Autoria própria (2019).

A solução foi aquecida em agitador magnético EVEN HJ-S (XMTD-204), e ultrassonicada em cuba Cristófoli® (potência 170 W, frequência ultrassônica de 42 kHz), com posterior centrifugação em centrífuga Nova Técnica (NT 800). O sobrenadante foi filtrado em membrana PVDF 0,22  $\mu\text{m}$  (Millipore Millex-GV).

## 3.2 Metodologia Experimental

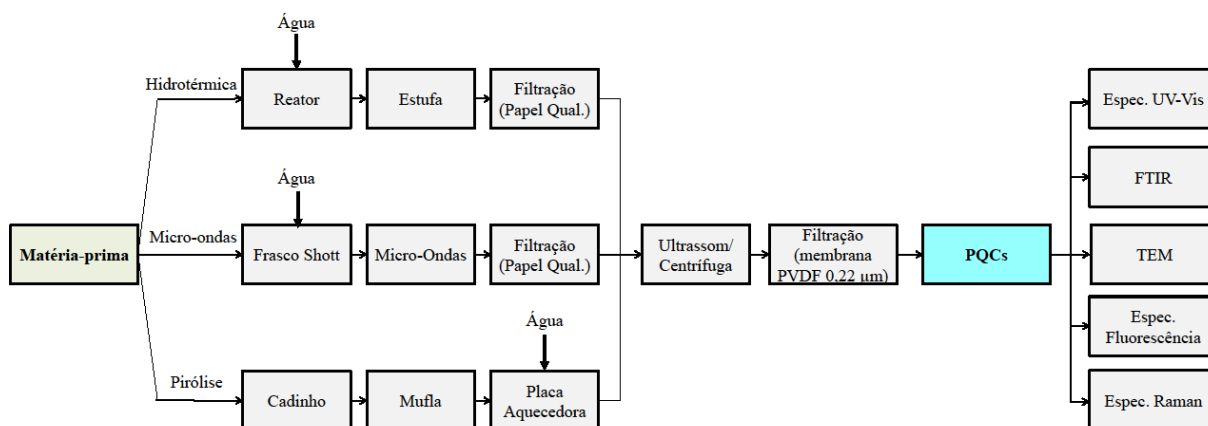
### 3.2.1 Tratamento prévio das matérias-primas

As amostras selecionadas foram previamente lavadas para remover impurezas, e em seguida secas em estufa por 24 h a 60 °C. Foi realizada a separação manual das partes estruturais do azevém (folhas e cachos), e reduzidas com auxílio de tesoura, para que houvesse maior área superficial da matéria-prima na síntese. A amostragem foi feita pelo método de quarteamento.

### 3.2.2 Métodos de Síntese e Purificação

Foram adaptadas três metodologias já utilizadas na literatura (Fig. 13): síntese hidrotérmica (DOMINGOS, 2016), síntese via micro-ondas (CHANDRA *et al.*, 2011) e pirólise em forno mufla (VAZ *et al.*, 2015).

Figura 13 – Fluxograma simplificado dos métodos de obtenção, purificação e caracterização utilizados.



Fonte: Autoria própria (2019).

### 3.2.3 Síntese Hidrotérmica

Foi transferido 0,5 g de amostra previamente separada e reduzida com auxílio de tesoura, separadamente, para o reator hidrotérmico juntamente com 30 mL de água Milli-Q<sup>®</sup> e submetidos a temperaturas de 180 °C em estufa durante 1, 2 e 4 h. Após o tempo determinado, o recipiente foi resfriado naturalmente até a temperatura ambiente, e a amostra filtrada em filtro de papel faixa azul, por gravidade. O filtrado foi centrifugado a 13000 rpm durante 10 minutos, e o sobrenadante foi filtrado em filtro de membrana PVDF 0,22 µm. A amostra filtrada foi armazenada em condição refrigerada.

### 3.2.4 Síntese via Micro-ondas

Foi transferido 0,5 g de amostra previamente separada e reduzida com auxílio de tesoura, separadamente, para frasco Shott (Laborglas<sup>®</sup>), juntamente com 30 mL água Milli-Q<sup>®</sup>, e levadas ao forno micro-ondas durante 50, 80 e 120 s. Após o tempo determinado, o recipiente foi resfriado naturalmente até a temperatura ambiente, e a amostra filtrada em filtro de papel faixa azul, por gravidade. O filtrado foi centrifugado a 13000 rpm durante 10 minutos, e o sobrenadante foi filtrado em filtro de membrana PVDF 0,22 µm. A amostra filtrada foi armazenada em condição refrigerada.

### 3.2.5 Síntese via Pirólise em Forno Mufla

Foram transferidas 2,0 g de amostra previamente separada e reduzida com auxílio de tesoura, separadamente, para o cadinho de porcelana e levadas ao aquecimento em forno mufla (taxa de aquecimento de 30 °C por minuto) a 280 °C durante 1, 2 e 4 h. Em seguida, a amostra carbonizada foi finamente dividida com auxílio de pistilo de porcelana e dispersas em 100 mL de água Milli-Q®, para então serem aquecidas a 90 °C durante 30 minutos, em agitador magnético com aquecimento. Em seguida, a mistura foi ultrassonificada por 15 minutos e então centrifugada a 13000 rpm durante 10 minutos. O sobrenadante foi filtrado em membrana PVDF 0,22 µm (Millipore Millex-GV). O filtrado foi armazenado em condição refrigerada.

As amostras obtidas foram nomeadas de acordo com sua matéria-prima, método de síntese e tempo de aquecimento, conforme descrito na Tabela 4.

Tabela 4 – Amostras obtidas e sua respectiva denominação

	<b>Hidrotérmico</b>			<b>Mufla</b>			<b>Micro-ondas</b>		
	1 h	2 h	4 h	1 h	2 h	4 h	50 s	80 s	110 s
<b>Cachos</b>	CH1	CH2	CH4	CM1	CM2	CM4	CMO50	CMO80	CMO110
<b>Folhas</b>	FH1	FH2	FH4	FM1	FM2	FM4	FMO50	FMO80	FMO110

Fonte: Autoria própria (2019).

### 3.3 Métodos de Caracterização

#### 3.3.1 Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível foram obtidos usando espectrofotômetro com varredura (PG Instruments, T80<sup>+</sup>), na faixa entre 200 e 700 nm, com resolução de 1 nm, em cubetas de quartzo Ionlab® (caminho óptico 10 mm). Água Milli-Q® foi utilizada como branco para as medidas de absorbância.

#### 3.3.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

Foram obtidos os espectros de FTIR (de 4000 a 650 cm<sup>-1</sup>) em espectrofotômetro Perkin Elmer® (Frontier) das amostras previamente liofilizadas (12 h a -61 °C, 500 µmHg) utilizando

módulo de refletância total atenuada (ATR), com 32 scans e  $4 \text{ cm}^{-1}$  de resolução.

### 3.3.3 Espectroscopia de Fotoluminescência

Foram enviadas amostras para a Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT) para obtenção dos espectros de fluorescência em espectrofluorímetro com contador de fótons PC1 da ISS, com excitação de lâmpada de Xe (300 W), livre de ozônio. O comprimento de onda de excitação foi de 300 à 500 nm, com intervalos de 20 nm, e fenda de 0,5 nm. O tempo de integração foi de 1 ms e o incremento de 3,0 nm.

O rendimento quântico dos PQC's foi calculado usando uma solução padrão de sulfato de quinina ( $0,01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ) como referência, com auxílio do software livre de análise espectral a/e UV-Vis-IR (FluorTools), baseado na Equação 1 (KUMAR *et al.*, 2017).

$$QY_{PQCs} = QY_{Ref} \frac{I_{PQCs} A_{Ref} n_{PQCs}}{A I_{Ref} n_{Ref}} \quad (1)$$

Onde  $QY$  representa o rendimento quântico,  $I$  representa a intensidade de fluorescência,  $A$  se refere à absorvância medida no comprimento de onda da excitação (360 nm) e  $n$  é o índice de refração do solvente usado. O subscrito *Ref* denota a solução de referência, enquanto que *PQCs* a amostra analisada. O cálculo foi baseado na área de fluorescência integrada entre 360 – 700 nm. O valor do  $QY_{ref}$  é de 0,54; enquanto que  $n_{Ref}$  e  $n_{PQCs}$  são 1,35 e 1,33, respectivamente (KUMAR *et al.*, 2017).

### 3.3.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman das amostras selecionadas foi realizada na Embrapa Instrumentação, em um módulo Bruker (RAM II), com excitação de 1054 nm, 200 varreduras e resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Foram enviadas amostras para o Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) para as análises de MET. Uma pequena quantidade de amostra liofilizada foi dispersa em acetona,

pipetada diretamente na grade de cobre e coberta com renda de carbono. O microscópio eletrônico de transmissão utilizado foi da marca JEOL 2100F, operando com tensão de aceleração de 200 kV e equipado com detector de energia dispersiva de raios-X (EDX) (Bruker), modo varredura (STEM) e resolução de 0,7 nm. Uma câmera CCD de 11 megapixels (GATAN Orius) foi usada para adquirir as imagens e selecionar a área para difração de elétrons (SAED). Foi utilizado o ImageJ, programa computacional de domínio público, para o processamento das imagens de MET e analisar a distribuição de tamanhos das partículas.

### **3.4 Aplicação dos PQC's para detecção de íons metálicos**

Foi preparada uma solução de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ), com concentração na ordem de  $10^{-3}$  M, em seguida misturada com o mesmo volume de solução de PQC's e deixado em repouso por 24 h. Após esse período, o espectro de fluorescência das amostras contendo o metal e PQC's foi obtido em comprimentos de onda de excitação entre 300-400 nm, com incrementos de 20 nm.

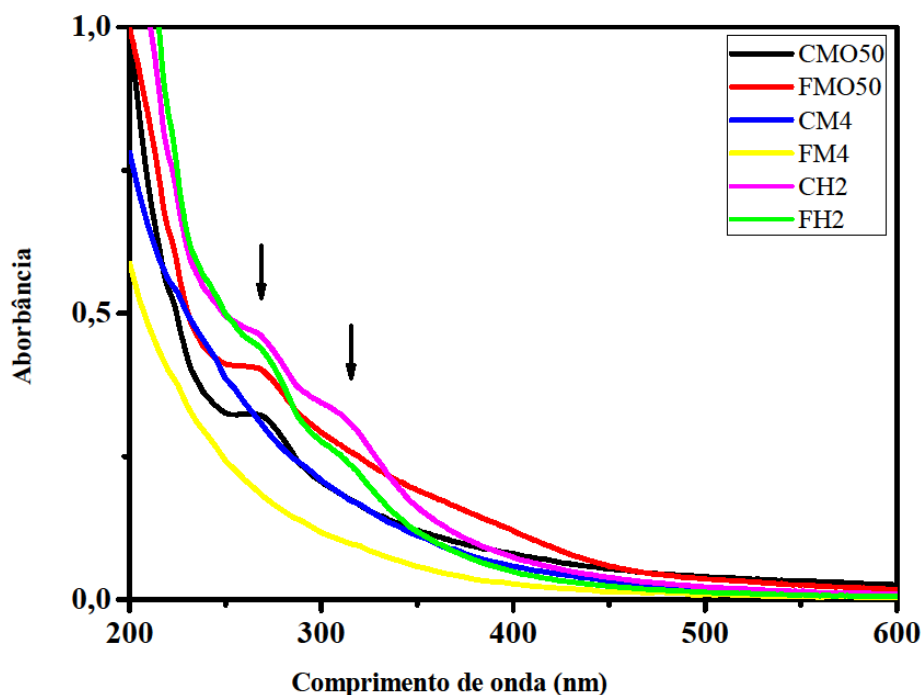
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a síntese e purificação das amostras, as mesmas foram submetidas a luz ultravioleta UV-A (254 nm) com o objetivo de observar a fluorescência visual para, após este teste qualitativo, avaliá-las por outras caracterizações mais eficazes. Observou-se que no método via micro-ondas o tempo de aquecimento influenciou pouco na emissão visível da amostra, sendo selecionado, portanto, o menor tempo testado (50 s). Enquanto que no método hidrotérmico, o menor tempo de aquecimento pareceu insuficiente, sendo necessário aquecimento de 2 h. Diferentemente do método via forno mufla, que apresentou uma aparente dependência do tempo de aquecimento para melhor resultado qualitativo, levando a selecionar a amostra aquecida por 4 h.

### 4.1 Espectroscopia de UV-Vis

Após a síntese das amostras foram realizadas diferentes diluições com água Milli-Q® para obter espectros eletrônicos com máximo de absorbância próximo a 1. A Figura 14 apresenta os espectros UV-Vis das amostras selecionadas.

Figura 14 – Espectros UV-Vis das amostras analisadas



Fonte: Autoria própria (2019).

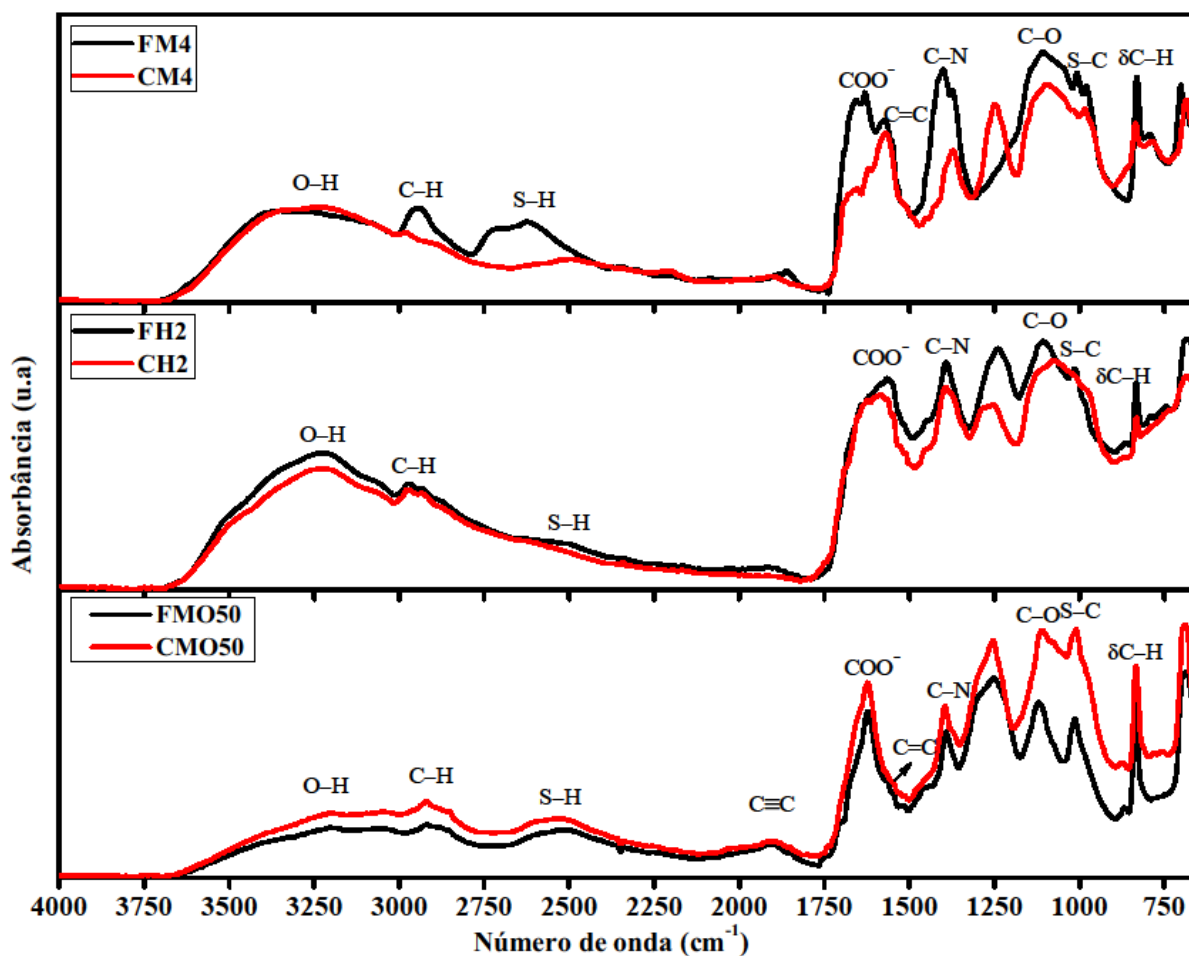
As amostras obtidas pelo método hidrotérmico (CH2 e FH2) e via micro-ondas (CMO50 e FMO50) apresentaram a mesma banda de absorção entre 250 e 300 nm. Segundo Li *et al.* (2010) esta banda representa uma absorção típica de um sistema aromático  $\pi$ , que é semelhante ao dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Esta região representa, portanto, transição eletrônica do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  atribuídas a compostos com ligações insaturadas e C=C aromáticos.

Os espectros das amostras obtidos via método hidrotérmico apresentaram transição eletrônica do tipo  $n \rightarrow \pi^*$  (próximo a 320 nm), característica de grupos C=O (SKOOG *et al.*, 2009). Os PQC's obtidos via forno mufla não apresentaram bandas definidas das transições. As amostras apresentaram semelhanças entre si e, principalmente, uma forte relação entre as características de absorção e o método sintético de obtenção. Enquanto que a matéria-prima, a princípio, não teve grande influência nesta característica.

## 4.2 Espectroscopia no Infravermelho

As funcionalidades químicas nos PQC's foram investigadas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), confirmando as possíveis transições eletrônicas sugeridas por espectroscopia UV-Vis. A Figura 15 mostra as bandas características dos PQC's liofilizados previamente. As amostras apresentaram espectros semelhantes entre si, principalmente quando obtidas pelo mesmo método e, quando comparadas quanto à sua matéria-prima, não há diferenças consideráveis, nem sinais importantes observados em uma e não na outra.

Figura 15 – Espectros FTIR das amostras previamente liofilizadas



Fonte: Autoria própria (2019).

A banda larga de absorção entre 3600-3000 cm<sup>-1</sup> corresponde à vibração de estiramento das ligações hidroxila ( $\nu$ O-H) (SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2005) e amina ( $\nu$ N-H) (LAN *et al.*, 2015). A faixa entre 1100-900 cm<sup>-1</sup> está relacionada às vibrações de estiramento  $\nu$ C-O, enquanto as bandas que aparecem em 2960 cm<sup>-1</sup> e 830 cm<sup>-1</sup> indicam a presença do modo de vibração de estiramento ( $\nu$ C-H) e modo de deformação fora do plano ( $\delta$ C-H), respectivamente (DENG *et al.*, 2014; LAN *et al.*, 2015). Enquanto os picos intensos em 1400 cm<sup>-1</sup> podem estar relacionados à deformação  $\delta$ C-H<sub>2</sub> (SU *et al.*, 2018) e à vibração de estiramento  $\nu$ C-N (LIU *et al.*, 2016b). Os picos por volta de 1660 – 1630 cm<sup>-1</sup> indicam a existência do modo de vibração de estiramento COO<sup>-</sup> (LAN *et al.*, 2015) e C=O (SU *et al.*, 2018), ao lado de sinais correspondentes a estiramento de ligações saturadas ( $\nu$ C=C) (HU *et al.*, 2014).

Os picos a 2600-2500 e 1100-1000 cm<sup>-1</sup> podem sugerir a presença de estiramentos S-H (DING, WEI, XIONG, 2014; LIANG *et al.*, 2013; SUN *et al.*, 2013) e S-C (HU *et al.*, 2014;



XU *et al.*, 2015), respectivamente. Aminoácidos contendo enxofre, como metionina, cisteína, além de sulfatos presentes na matéria-prima de *Lolium perenne*, podem ser a fonte desses grupos funcionais encontrados nos PQCs (ANSARI, SHENBAGAMURTHI, MARSH, 1989). Estes resultados indicam claramente que os PQCs de azevém como fonte de carbono foram funcionalizados com grupos funcionais contendo hidroxila, carbonila, nitrogênio, enxofre e oxigênio. A Tabela 5 reúne os principais grupos funcionais identificados nas amostras analisadas e a respectiva região do espectro FTIR.

Tabela 5 – Grupos funcionais identificados por FTIR nas amostras analisadas

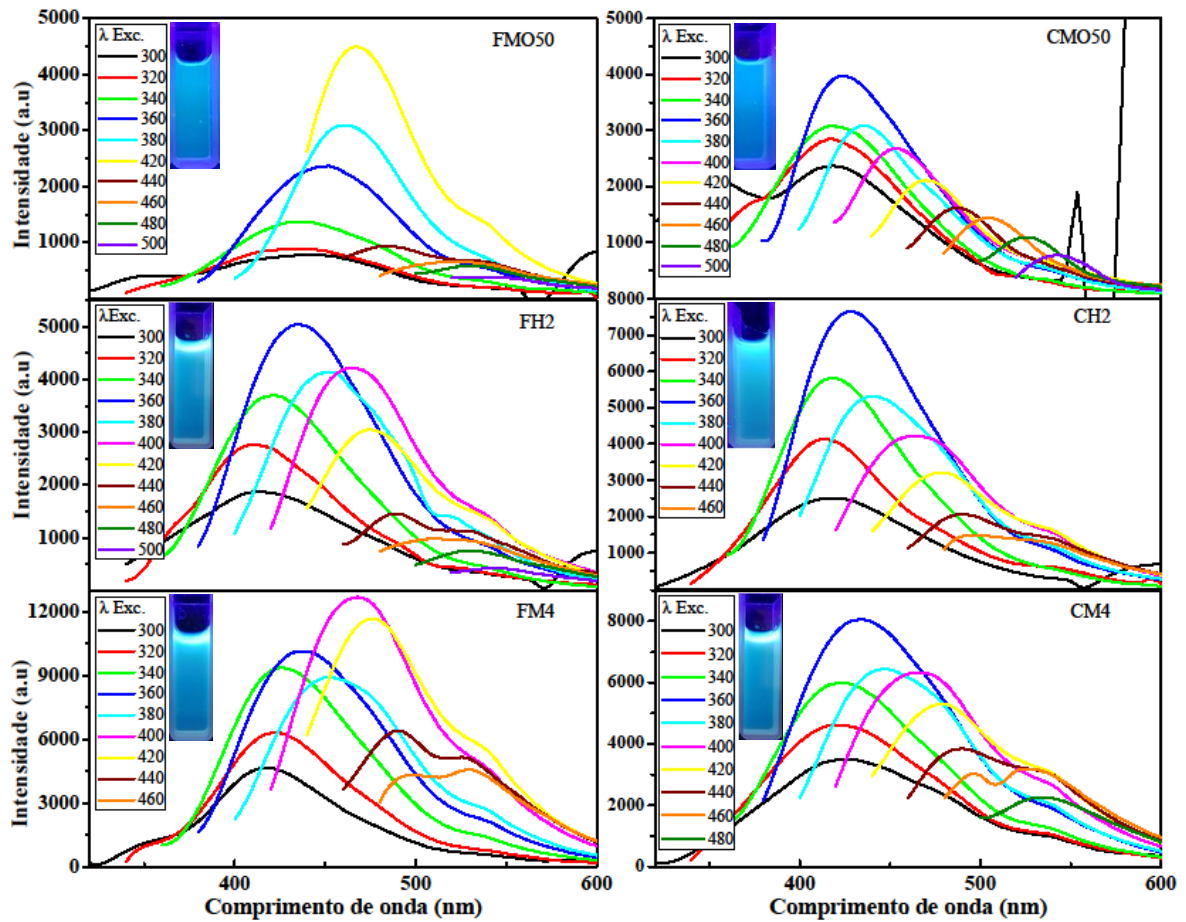
<b>Grupo Funcional</b>	<b>Região (cm<sup>-1</sup>)</b>
vO–H	3300 – 3200
vN–H	3300 – 3200
vC–H	3000 – 2900
vS–H	2600 – 2500
vC≡C	2250 – 2150
vCOO <sup>-</sup>	1660 – 1630
vC=O	1660 – 1630
vC=C	1600 – 1500
vC–N	1450 – 1350
δC–H <sub>2</sub>	1460 – 1450
vC–O	1100 – 900
vS–C	1100 – 1000
δC–H	850 – 800

Fonte: Autoria própria (2019).

### 4.3 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência (Fig. 16) dos PQCS sintetizados demonstram a capacidade de emissão fluorescente das nanopartículas suspensas quando submetidas a diferentes comprimentos de onda de excitação ( $\lambda_{exc.}$ ). Ficou evidenciada em todas as amostras uma propriedade característica, que é a dependência da emissão de fluorescência com o comprimento de onda de excitação.

Figura 16 – Espectros de fotoluminescência e inserções mostrando as respectivas amostras sob luz ultravioleta UV-A (254 nm)



Fonte: Autoria própria (2019).

Os espectros de emissão apresentam semelhanças entre si quanto à faixa de emissão e deslocamento de Stokes, principalmente quando comparadas as amostras obtidas a partir da mesma matéria-prima. As amostras obtidas a partir de cachos de azevém (CMO50, CH2 e CM4) apresentam emissão entre 430 – 440 nm, quando excitadas a 360 nm, assim como a amostra FH2. As demais, apresentaram emissão em uma faixa superior do espectro, mostrando uma maior facilidade de emissão fluorescente quando excitadas em menor energia. A Tabela 6 reúne as principais características de emissão fluorescente das amostras, inclusive os respectivos valores de rendimento quântico (QY).

Tabela 6 – Resumo das características de emissão fluorescente das amostras caracterizadas

Amostra	$\lambda$ Exc. (nm)	Emissão (nm)	QY (%)
FMO50	420	460	1,37
FM4	400	470	11,67
FH2	360	430	5,74
CMO50	360	430	3,50
CM4	360	440	6,35
CH2	360	430	6,21

Fonte: Autoria própria (2019).

As diferenças observadas entre as amostras, como a faixa de emissão das amostras e seu rendimento quântico, mostram que existe influência da matéria-prima e do método utilizado nas propriedades de emissão. Isso deve estar relacionado ao grau de oxidação na superfície dos POCs, dados os diferentes mecanismos de formação das nanopartículas, os quais não foram estudados ou elucidados neste trabalho, mas que são conhecidos na literatura, como a condensação, polimerização, carbonização e passivação (RODRIGUES *et al.*, 2016; SIDDIQUE *et al.*, 2018). A quantidade de substâncias fonte de nitrogênio, como as proteínas da folha ou da espiguetta, possuem um papel fundamental no grau de passivação ou natureza dos grupos funcionais de superfície.

Segundo Li *et al.* (2018), a característica de emissão dependente do comprimento de onda de excitação observada está relacionada com a presença de diferentes estados de superfície da partícula, formados na presença de múltiplos grupos funcionais e quando há poucos grupos de superfície nitrogenados. Os orbitais moleculares de grupos contendo nitrogênio tendem a formar um único estado de superfície, resultando em uma emissão independente do comprimento de onda de excitação.

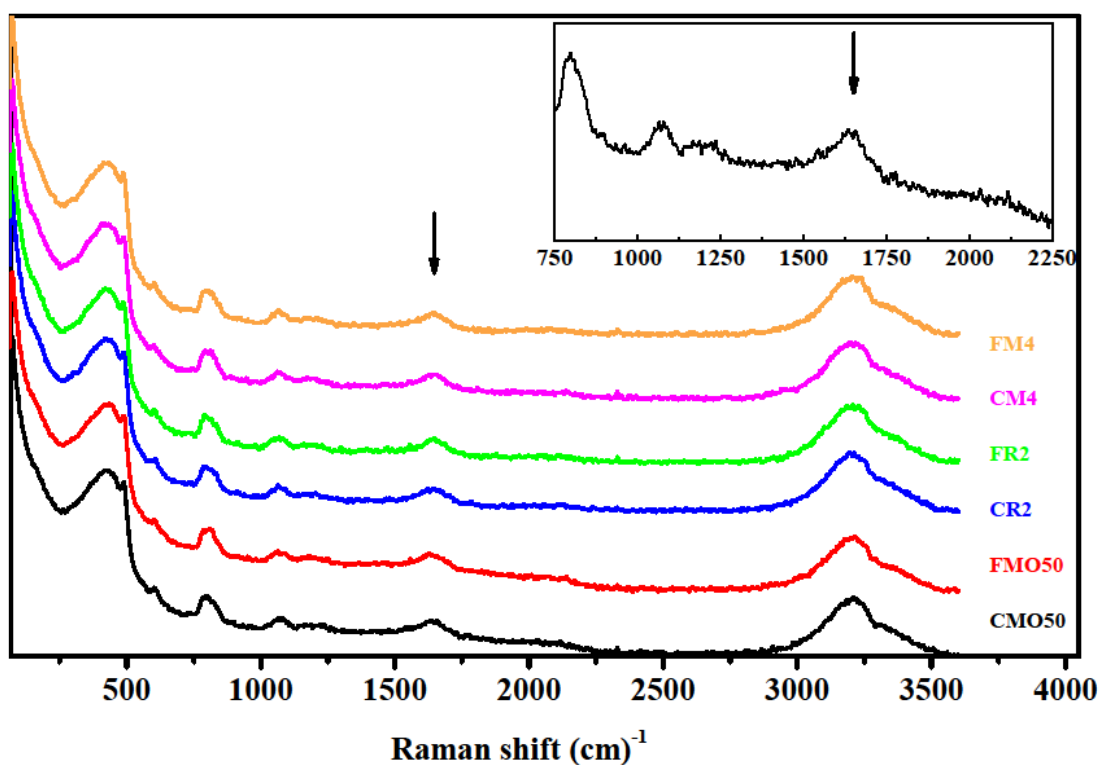
Outra característica observada foram sinais de espalhamento da luz do tipo Rayleigh de Segunda Ordem (Fig. 16, CMO50). O espalhamento Rayleigh é elástico e causado por moléculas ou agregados com dimensões menores que o comprimento de onda da radiação que incide sobre a amostra. O espalhamento Rayleigh de Primeira Ordem ocorre em comprimentos de onda de emissão iguais aos de excitação, por não haver perda de energia (BERNARDES, 2009). O espalhamento Rayleigh de Segunda Ordem (gerado pela grade de difração) é observado em comprimento de onda duas vezes maior que a radiação incidente, o de Terceira Ordem três vezes maior, sucessivamente (RINNAN; BOOKSH; BRO; 2005). Existem filtros

ópticos capazes de resolver este tipo de interferência na análise (HUTNIK; SZABO, 1988; LACOWICZ, 2006; YIP, 2018).

#### 4.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica eficiente para fornecer informações sobre o estado de cristalinidade ou desordem estrutural no material. Na Figura 17 estão disponíveis os espectros Raman, com o nome da respectiva amostra ao lado direito. São observadas bandas comuns em todas as amostras, sendo a de maior importância observada próxima a  $1600\text{ cm}^{-1}$ , conhecida como banda G (apresentada em detalhe na inserção da Figura 17), que confirma a existência de carbono hibridizado  $\text{sp}^2$  (caroço cristalino) (HAACK, 2015).

Figura 17 – Espectros Raman das amostras analisadas



Fonte: Autoria própria (2019).

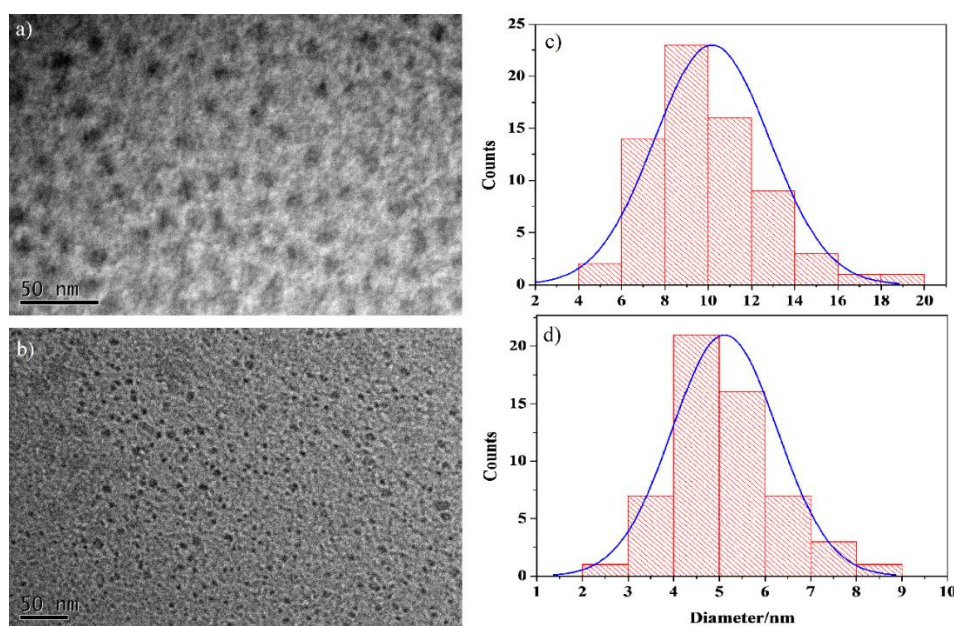
Segundo Haitao Li *et al.* (2010), o pico próximo a  $1600\text{ cm}^{-1}$  (banda G) corresponde à simetria  $E_{2g}$  da estrutura gráfica dos PQC's e está relacionado à vibração de átomos de carbono  $\text{sp}^2$  ligados em uma rede hexagonal bidimensional (2D). Defeitos cristalinos e carbono amorfo altamente desordenado são identificados pela presença de banda D, entre  $1330\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$

(ZHAN, *et al.* 2018) – no caso dos PQC's sintetizados neste trabalho, tal banda não foi identificada, indicando uma estrutura com maior teor cristalino.

#### 4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (Fig. 18 a e b) sugerem a presença de nanopartículas dispersas em ambos os métodos de síntese analisados, micro-ondas e hidrotérmico, a partir de espiguetas. Por meio de estatística, o tamanho médio dos PQC's CH2 e CMO50 foram 10,18 nm ( $\pm 2,66$ ) e 5,17 nm ( $\pm 1,15$ ), respectivamente (Fig. 18 c e d) (CUEVAS *et al.*, 2019; DENG *et al.*, 2014).

Figura 18 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão das amostras CH2 (a) e CMO50 (b), e histogramas da distribuição estatística dos diâmetros das respectivas partículas (c e d)



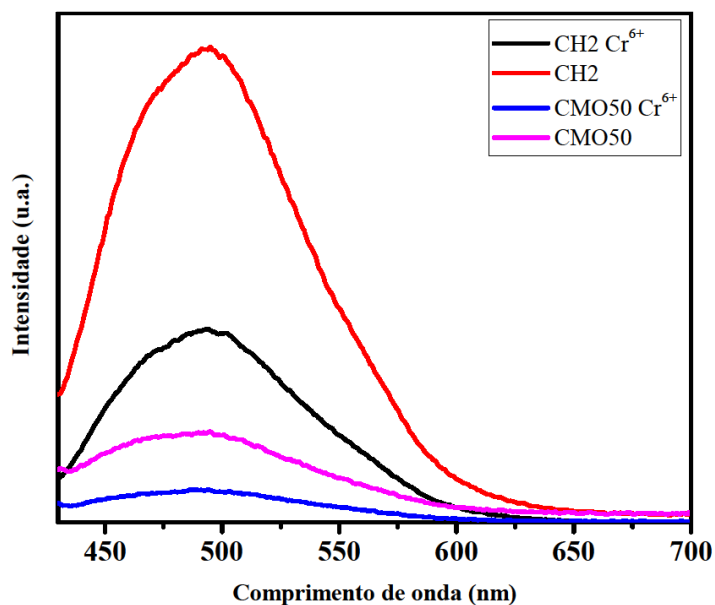
Fonte: Autoria própria (2019).

Os PQC's identificados nas amostras apresentaram dispersibilidade em água vários meses após a síntese, sob condições refrigeradas. Essa característica é muito importante para a aplicações como bioimagens, dispositivos fotônicos, sensores de metais pesados e outras (DAS; BANDYOPADHYAY; PRAMANIK, 2018).

#### 4.6 Aplicação dos PQC's para detecção de íons metálicos

As análises realizadas mostram que em contato com os íons  $\text{Cr}^{6+}$  ocorre o efeito de redução da intensidade de emissão das nanopartículas, possivelmente resultante de um mecanismo de *quenching* de fluorescência, descrito anteriormente (seção 2.2.3). A Figura 19 apresenta os espectros de fluorescência das amostras CH2 e CMO50, e também das mesmas amostras em contato com uma solução de íons  $\text{Cr}^{6+}$  ( $10^{-3}$  M) após 24h.

Figura 19 – Espectros de fluorescência das amostras CH2 e CMO50 em contato com  $\text{Cr}^{6+}$  ( $10^{-3}$  M) durante 24 h ( $\lambda_{\text{exc.}}$ : 420 nm)



Fonte: Autoria própria (2019).

Observa-se que ambas as amostras sofrem uma supressão da fluorescência em contato com a solução diluída de íons metálicos. Esta importante característica das nanopartículas possibilita a aplicação como detector seletivo de íons  $\text{Cr}^{6+}$  como contaminantes de água potável.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram obtidos com sucesso, pela primeira vez reportada na literatura, pontos quânticos de carbono a partir de azevém. Foi possível demonstrar ainda que podem ser utilizadas metodologias simples, rápidas e de baixo custo, sem a adição de nenhum solvente além da água, sem a realização de nenhum procedimento complexo e dispendioso de separação ou purificação e, ainda assim, obter nanopartículas fluorescentes com propriedades promissoras para futuras aplicações.

O presente estudo mostra que há viabilidade em dar continuidade no desenvolvimento do nanomaterial obtido a partir de uma matéria-prima inovadora, renovável e de baixo custo. Diversas técnicas de passivação de superfície podem ser testadas com o objetivo de aumentar a quantidade de funcionalidades – como compostos sulfonados ou nitrogenados, já que os resultados mostram a presença de grande quantidade de oxigênio. As metodologias utilizadas podem ser otimizadas por um planejamento fatorial, estudando um número maior de variáveis (além do tempo de aquecimento)

### 5.1 Perspectivas Futuras

É possível ainda realizar estudos como a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para elucidar as características da superfície das partículas; e empregar diferentes técnicas de separação e purificação das nanopartículas, como a diálise ou extração com solventes, para garantir a remoção de impurezas e outros compostos. As aplicações podem ser desenvolvidas aprimorando os estudos sobre os mecanismos de *quenching* de fluorescência na presença de metais, e ainda, com novas aplicações – como testes de biocompatibilidade para marcação celular *in vivo*.

## REFERÊNCIAS

- A | e - **Software espectral UV-Vis-IR**. Versão 1.2. FluorTools. Disponível em: [www.fluortools.com](http://www.fluortools.com). Acesso em: 10 mai. 2019.
- ANSARI, A. A.; SHENBAGAMURTHI, P.; MARSH, D. G. **Complete amino acid sequence of a *Lolium perenne* (perennial rye grass) pollen allergen, Lol p II**. Journal of Biological Chemistry, v. 264, n. 19, p. 11181-11185, 1989.
- BAO, L. *et al.* **Electrochemical tuning of luminescent carbon nanodots: from preparation to luminescence mechanism**. Advanced Materials, v. 23, n. 48, p. 5801-5806, 2011.
- BERNARDES, C. D. **Determinação direta de Trans-Resveratrol em plasma humano usando Espectrofluorimetria e adição-padrão de segunda ordem**. Universidade Estadual de Goiás. Dissertação de Mestrado em Ciências Moleculares, 72 f., 2009.
- BOURLINOS, A. B. *et al.* **Surface functionalized carbogenic quantum dots**. Small, v. 4, n. 4, p. 455-458, 2008.
- BRUCHEZ, M. *et al.* **Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels**. Science, v. 281, n. 5385, p. 2013-2016, 1998.
- CARVALHO, P. *et al.* **Forrageiras de clima temperado**. Plantas forrageiras (Eds DM Fonseca, JA Martuscello) pp, p. 494 - 53, 2010.
- CHAN, W. C. W.; NIE, S. **Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection**. Science, v. 281, n. 5385, p. 2016-2018, 1998.
- CHANDRA, S. *et al.* **Synthesis, functionalization and bioimaging applications of highly fluorescent carbon nanoparticles**. Nanoscale, v. 3, n. 4, p. 1533-1540, 2011.
- CHASTEEN, T. G. **Relaxation mechanism for excited state molecules**. 2006. Disponível em: [https://www.shsu.edu/chm\\_tgc/chemilumdir/JABLONSKI.html](https://www.shsu.edu/chm_tgc/chemilumdir/JABLONSKI.html). Acesso em: 10 mar. 2019.
- CHAVES, C. R. **Síntese e caracterização de nanopartículas de sulfeto de cádmio: aplicações biomédicas**. Universidade Federal de Pernambuco, 2006.
- CHEN, Y. *et al.* **Regulating the overlap between the absorption spectrum of metal ion-chromogenic agent and the emission spectrum of carbon-based dots to improve the sensing performance for metal ions**. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 242, p. 1210-1215, 2017.
- CHHABRA, V. A. *et al.* **Synthesis and spectroscopic studies of functionalized graphene quantum dots with diverse fluorescence characteristics**. RSC Advances, v. 8, n. 21, p. 11446-11453, 2018.
- CUEVAS, A. *et al.* **Eco-friendly modification of a regenerated cellulose based film by**



**silicon, carbon and N-doped carbon quantum dots.** Carbohydrate polymers, v. 206, p. 238-244, 2019.

DA SILVA, J. C. E.; GONÇALVES, H. M. **Analytical and bioanalytical applications of carbon dots.** TrAC Trends in Analytical Chemistry, v. 30, n. 8, p. 1327-1336, 2011.

DABBOUSI, B. O. *et al.* **(CdSe) ZnS core – shell quantum dots: synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites.** The Journal of Physical Chemistry B, v. 101, n. 46, p. 9463-9475, 1997.

DAS, R.; BANDYOPADHYAY, R.; PRAMANIK, P. **Carbon quantum dots from natural resource: A review.** Materials today chemistry, v. 8, p. 96-109, 2018.

DEMCHENKO, A. P.; DEKALIUK, M. O. **Novel fluorescent carbonic nanomaterials for sensing and imaging.** Methods and applications in fluorescence, v. 1, n. 4, p. 042001, 2013.

DEMCHENKO, A. P.; DEKALIUK, M. O. **The origin of emissive states of carbon nanoparticles derived from ensemble-averaged and single-molecular studies.** Nanoscale, v. 8, n. 29, p. 14057-14069, 2016.

DENG, Y. *et al.* **Environment-dependent photon emission from solid state carbon dots and its mechanism.** Nanoscale, v. 6, n. 17, p. 10388-10393, 2014.

DERFUS, A. M.; CHAN, W. C. W.; BHATIA, S. N. **Probing the cytotoxicity of semiconductor quantum dots.** Nano letters, v. 4, n. 1, p. 11-18, 2004.

DIMOS, K. **Carbon quantum dots: surface passivation and functionalization.** Current Organic Chemistry, v. 20, n. 6, p. 682-695, 2016.

DING, H.; WEI, J.-S.; XIONG, H.-M.. **Nitrogen and sulfur co-doped carbon dots with strong blue luminescence.** Nanoscale, v. 6, n. 22, p. 13817-13823, 2014.

DOMINGOS, L. F. T. **Preparação e Caracterização de Pontos de Carbono Obtidos a Partir de Proteínas.** Universidade Federal de São João del-Rei - UFSJ, p. 25 f, 2016.

DONINI, Í. A. *et al.* **Biossíntese e recentes avanços na produção de celulose bacteriana.** Eclética Química, v. 35, n. 4, 2010.

EMPEDOCLES, S.A.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G. **Photoluminescence spectroscopy of single CdSe nanocrystallite quantum dots.** Physical review letters, v. 77, n. 18, p. 3873, 1996.

FAN, R.-J. *et al.* **Photoluminescent carbon dots directly derived from polyethylene glycol and their application for cellular imaging.** Carbon, v. 71, p. 87-93, 2014.

FISCHER, H. C. *et al.* **Pharmacokinetics of nanoscale quantum dots: in vivo distribution, sequestration, and clearance in the rat.** Advanced Functional Materials, v. 16, n. 10, p. 1299-1305, 2006.

FROELICH, D. B. **Investigação da Estrutura de C-Dots por Simulações de Dinâmica Molecular**. 2018. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

FU, M. *et al.* **Carbon dots: a unique fluorescent cocktail of polycyclic aromatic hydrocarbons**. *Nano letters*, v. 15, n. 9, p. 6030-6035, 2015.

GAO, Z. *et al.* **A carbon dot-based “off-on” fluorescent probe for highly selective and sensitive detection of phytic acid**. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 70, p. 232-238, 2015.

GAUTHIER, T. D. *et al.* **Fluorescence quenching method for determining equilibrium constants for polycyclic aromatic hydrocarbons binding to dissolved humic materials**. *Environmental Science & Technology*, v. 20, n. 11, p. 1162-1166, 1986.

GU, D. *et al.* **Green synthesis of nitrogen-doped carbon dots from lotus root for Hg (II) ions detection and cell imaging**. *Applied Surface Science*, v. 390, p. 38-42, 2016.

GUO, Y. *et al.* **Thermal treatment of hair for the synthesis of sustainable carbon quantum dots and the applications for sensing Hg<sup>2+</sup>**. *Scientific Report*, v. 6, p. 35795, Oct 20 2016.

GUO, Y. *et al.* **Hydrothermal synthesis of highly fluorescent carbon nanoparticles from sodium citrate and their use for the detection of mercury ions**. *Carbon*, v. 52, p. 583-589, 2013.

HAACK, M. DE SOUZA. **Identificação e Caracterização de Materiais por Espectroscopia Raman**. Instituto De Física, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul. Porto Alegre. 2015.

HOU, J. *et al.* **A novel one-pot route for large-scale preparation of highly photoluminescent carbon quantum dots powders**. *Nanoscale*, v. 5, n. 20, p. 9558-9561, 2013.

HSU, P.-C. *et al.* **Extremely high inhibition activity of photoluminescent carbon nanodots toward cancer cells**. *Journal of Materials Chemistry B*, v. 1, n. 13, p. 1774-1781, 2013.

HU, S. *et al.* **Multicolour emission states from charge transfer between carbon dots and surface molecules**. *Materials*, v. 10, n. 2, p. 165, 2017.

HU, Y. *et al.* **Waste frying oil as a precursor for one-step synthesis of sulfur-doped carbon dots with pH-sensitive photoluminescence**. *Carbon*, v. 77, p. 775-782, 2014.

HUANG, H. *et al.* **One-pot green synthesis of nitrogen-doped carbon nanoparticles as fluorescent probes for mercury ions**. *Rsc Advances*, v. 3, n. 44, p. 21691-21696, 2013.

HUANG, J. J. *et al.* **An easy approach of preparing strongly luminescent carbon dots and their polymer based composites for enhancing solar cell efficiency**. *Carbon*, v. 70, p. 190-198, 2014.

HUTNIK, C. M.; SZABO, A. G. **Long-wavelength fluorescence of tyrosine and tryptophan: a classic example of second order diffraction.** *Biochemistry international*, v. 16, n. 4, p. 587-591, 1988.

IJIMA, S. **Helical microtubules of graphitic carbon.** *Nature*, v. 354, n. 6348, p. 56, 1991.

JIAN, Hong-Jyuan *et al.* **Super-cationic carbon quantum dots synthesized from spermidine as an eye drop formulation for topical treatment of bacterial keratitis.** *ACS nano*, v. 11, n. 7, p. 6703-6716, 2017.

JIANG, K. *et al.* **Red, green, and blue luminescence by carbon dots: full-color emission tuning and multicolor cellular imaging.** *Angewandte Chemie International Edition*, v. 54, n. 18, p. 5360-5363, 2015.

JUNIOR, L. **Produção e caracterização de pontos quânticos de CdS em meio aquoso.** Universidade Federal de Viçosa, 2015.

JUZENAS, P. *et al.* **Photoactivatable carbon nanodots for cancer therapy.** *Applied Physics Letters*, v. 103, n. 6, p. 063701, 2013.

KOKORINA, A. A. *et al.* **Luminescent carbon nanoparticles: synthesis, methods of investigation, applications.** *Russian Chemical Reviews*, v. 86, n. 11, p. 1157, 2017.

KROTO, H. W. *et al.* **C60: Buckminsterfullerene.** *Nature*, v. 162 - 163, p. 162 - 163, 1985.

KUMAR, A. *et al.* **Green synthesis of carbon dots from *Ocimum sanctum* for effective fluorescent sensing of Pb<sup>2+</sup> ions and live cell imaging.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 242, p. 679-686, 2017.

KUMAR, P; MINA, U. **Fundamentals and Techniques of Biophysics and Molecular Biology.** Pathfinder Publication unit of PAPL, 2016.

LAI, C.-W. *et al.* **Facile synthesis of highly emissive carbon dots from pyrolysis of glycerol; gram scale production of carbon dots/mSiO<sub>2</sub> for cell imaging and drug release.** *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 29, p. 14403-14409, 2012.

LAKOWICZ, J. R.. **Principles of fluorescence spectroscopy.** 3. ed. Baltimore, Maryland, USA. Springer US, 960 f., 2006.

LAN, M. *et al.* **A recyclable carbon nanoparticle-based fluorescent probe for highly selective and sensitive detection of mercapto biomolecules.** *Journal of Materials Chemistry B*, v. 3, n. 1, p. 127-134, 2015.

LI, H. *et al.* **Fluorescent carbon nanoparticles: electrochemical synthesis and their pH sensitive photoluminescence properties.** *New Journal of Chemistry*, v. 35, n. 11, p. 2666-2670, 2011.

LI, H. *et al.* **Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design.**

Angewandte Chemie International Edition, v. 49, n. 26, p. 4430-4434, 2010.

LI, H. *et al.* **Impacts of Carbon Dots on Rice Plants: Boosting the Growth and Improving the Disease Resistance.** ACS Applied Bio Materials, v. 1, n. 3, p. 663-672, 2018.

LI, X., *et al.* **Engineering surface states of carbon dots to achieve controllable luminescence for solid-luminescent composites and sensitive Be<sup>2+</sup> detection.** Scientific reports, v. 4, p. 4976, 2014.

LIANG, Q. *et al.* **Easy synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from gelatin and their luminescent properties and applications.** Carbon, v. 60, p. 421-428, 2013.

LIM, S. Y.; SHEN, W.; GAO, Z. **Carbon quantum dots and their applications.** Chemical Society Reviews, v. 44, n. 1, p. 362-381, 2015.

LIN, P. *et al.* **Computational and ultrastructural toxicology of a nanoparticle, Quantum Dot 705, in mice.** Environmental science & technology, v. 42, n. 16, p. 6264-6270, 2008.

LIU, C. *et al.* **Nano-carrier for gene delivery and bioimaging based on carbon dots with PEI-passivation enhanced fluorescence.** Biomaterials, v. 33, n. 13, p. 3604-3613, 2012.

LIU, C. *et al.* **One-step synthesis of surface passivated carbon nanodots by microwave assisted pyrolysis for enhanced multicolor photoluminescence and bioimaging.** Journal of Materials Chemistry, v. 21, n. 35, p. 13163-13167, 2011.

LIU, H.; YE, T.; MAO, C. **Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot.** Angew Chem Int Ed Engl, v. 46, n. 34, p. 6473-5, 2007.

LIU, R. *et al.* **An aqueous route to multicolor photoluminescent carbon dots using silica spheres as carriers.** Angew Chem Int Ed Engl, v. 48, n. 25, p. 4598-601, 2009.

LIU, S. *et al.* **Hydrothermal treatment of grass: a low-cost, green route to nitrogen-doped, carbon-rich, photoluminescent polymer nanodots as an effective fluorescent sensing platform for label-free detection of Cu (II) ions.** Advanced materials, v. 24, n. 15, p. 2037-2041, 2012a.

LIU, S. *et al.* **A general strategy for the production of photoluminescent carbon nitride dots from organic amines and their application as novel peroxidase-like catalysts for colorimetric detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and glucose.** Rsc Advances, v. 2, n. 2, p. 411-413, 2012b.

LIU, Y. *et al.* **Selective and sensitive chemosensor for lead ions using fluorescent carbon dots prepared from chocolate by one-step hydrothermal method.** Sensors and Actuators B: Chemical, v. 237, p. 597-604, 2016a.

LIU, Y. *et al.* **Facile synthesis of nitrogen-doped carbon dots with robust fluorescence in a strongly alkaline solution and a reversible fluorescence 'off-on' switch between strongly acidic and alkaline solutions.** RSC Advances, v. 6, n. 110, p. 108203-108208, 2016b.

MACHADO, C. E. *et al.* **Pontos Quânticos de Carbono: Síntese Química, Propriedades e**

Aplicações. Revista Virtual de Química, v. 7, n. 4, p. 1306-1346, 2015.

MAO, Q. X. *et al.* **Improving the biocompatibility of carbon nanodots for cell imaging.** Talanta, v. 161, p. 54-61, 2016.

MARCONE, G. P. S. **Nanotechnology and nanoscience:** general aspects, applications and perspectives in the context of Brazil. Perspectivas da Ciência e Tecnologia, v.7, 2015.

MATHIAS, T. R. S.; DE MELLO, P. P. M.; ERVULO, E. F. C. **Solid wastes in brewing process:** A review. Journal of Brewing and Distilling, v. 5, n. 1, p. 1-9, 2014.

MISHRA, V. *et al.* **Carbon dots:** emerging theranostic nanoarchitectures. Drug discovery today, v. 23, n. 6, p. 1219-1232, 2018.

MOURÃO, H. A. D. J. L. **Novas rotas para a síntese hidrotérmica de nanoestruturas de óxidos de titânio.** 2012.

MUSSATTO, S.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. **Brewers' spent grain:** generation, characteristics and potential applications. Journal of Cereal Science, v. 43, n. 1, p. 1-14, 2006.

NGUYEN, V. *et al.* **Electron-hole recombination dynamics in carbon nanodots.** Carbon, v. 95, p. 659-663, 2015.

NIU, J.; GAO, H. **Synthesis and drug detection performance of nitrogen-doped carbon dots.** Journal of Luminescence, v. 149, p. 159-162, 2014.

NOVOSELOV, K. S. *et al.* **Electric field effect in atomically thin carbon films.** Science, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.

PACQUIAO, M. R. *et al.* **Highly fluorescent carbon dots from enokitake mushroom as multi-faceted optical nanomaterials for Cr<sup>6+</sup> and VOC detection and imaging applications.** Applied Surface Science, v. 453, p. 192-203, 2018.

PENG, J. *et al.* **Graphene quantum dots derived from carbon fibers.** Nano letters, v. 12, n. 2, p. 844-849, 2012.

PURBIA, R.; PARIA, S. **A simple turn on fluorescent sensor for the selective detection of thiamine using coconut water derived luminescent carbon dots.** Biosensors and Bioelectronics, v. 79, p. 467-475, 2016.

QU, Dan *et al.* **Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantum dots.** Scientific reports, v. 4, p. 5294, 2014.

RAY, S. C. *et al.* **Fluorescent carbon nanoparticles:** synthesis, characterization, and bioimaging application. The Journal of Physical Chemistry C, v. 113, n. 43, p. 18546-18551, 2009.

RINNAN, Â.; BOOKSH, K. S.; BRO, R. **First order Rayleigh scatter as a separate component in the decomposition of fluorescence landscapes.** Analytica Chimica Acta, v.

537, n. 1-2, p. 349-358, 2005.

RODRIGUES, C. V. *et al.* **Down-and Up-Conversion Photoluminescence of Carbon-Dots from Brewing Industry Waste:** Application in Live Cell-Imaging Experiments. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 26, n. 12, p. 2623-2628, 2015.

RODRIGUES, R. C.; COELHO, R. W.; REIS, J. C. L. **Rendimento de Forragem e Composição Química de Cinco Gramíneas de Estação Fria.** Comunicado técnico: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, v. 77, 2002.

RODUNER, E. **Size matters:** why nanomaterials are different. *Chemical Society Reviews*, v. 35, n. 7, p. 583-592, 2006.

SAHU, S. *et al.* **Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice:** application as excellent bio-imaging agents. *Chemical Communications*, v. 48, n. 70, p. 8835-8837, 2012.

SCHIFFMAN, J. D. *et al.* **Quantum dots as fluorescent probes:** Synthesis, surface chemistry, energy transfer mechanisms, and applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 258, p. 1191-1214, 2018.

SHANG, Jingzhi *et al.* **The origin of fluorescence from graphene oxide.** *Scientific reports*, v. 2, p. 792, 2012.

SIDDIQUE, A. B. *et al.* **Amorphous Carbon Dots and their Remarkable Ability to Detect 2, 4, 6-Trinitrophenol.** *Scientific reports*, v. 8, n. 1, p. 9770, 2018.

SILVERSTEIN, D.; WEBSTER, R.; KIEMLE, F. **Spectrometric identification of organic compounds.** John Wiley & Sons, New York, v. 3, ed. 7, 2005. doi: 10.1016/0026-265X(76)90069-2.

SIMÕES, M. B. **Estudo da síntese de carbon dots via carbonização hidrotérmica e avaliação frente à biosistemas.** 2014.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental.** Bookman, ed. 6, ISBN 8577804607, 1055 f. 2009.

SONG, Y. *et al.* **Parallel comparative studies on the toxic effects of unmodified CdTe quantum dots, gold nanoparticles, and carbon nanodots on live cells as well as green gram sprouts.** *Talanta*, v. 116, p. 237-244, 2013.

SOUZA, D. R. da Silva. **Preparação e caracterização de pontos de carbono e material carbonoso nanoestruturado a partir da celulose e nanocristais de celulose.** 169 f. Tese de Doutorado. Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2017.

STOKES, G. G. **On the change of refrangibility of light.** In: Abstracts of the Papers Communicated to the Royal Society of London. London: The Royal Society, p. 195-200. 1854.

SU, Z. C. *et al.* **Understanding and manipulating luminescence in carbon nanodots.** Carbon, v. 126, p. 58-64, 2018.

SUN, D. *et al.* **Hair fiber as a precursor for synthesizing of sulfur-and nitrogen-co-doped carbon dots with tunable luminescence properties.** Carbon, v. 64, p. 424-434, 2013.

SUN, X. *et al.* **Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery.** Nano research, v. 1, n. 3, p. 203-212, 2008.

SUN, Y.-P. *et al.* **Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence.** J. Am. Chem. Soc., v. 128, n. 24, p. 7756-7757, 2006.

TAN, X. W. *et al.* **Carbon dots production via pyrolysis of sago waste as potential probe for metal ions sensing.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 105, p. 157-165, 2014.

TANG, L. *et al.* **Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots.** ACS nano, v. 6, n. 6, p. 5102-5110, 2012.

TAO, H. *et al.* **In vivo NIR fluorescence imaging, biodistribution, and toxicology of photoluminescent carbon dots produced from carbon nanotubes and graphite.** Small, v. 8, n. 2, p. 281-290, 2012.

TAO, S. *et al.* **A new type of polymer carbon dots with high quantum yield: From synthesis to investigation on fluorescence mechanism.** ScienceDirect, v. 116, p. 472-478, 2017.

THE NOBEL PRIZE (Org.). The Nobel Prize: Physics 2010. 2010. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/summary/>>. Acesso em: 23 mar. 2019.

THE NOBEL PRIZE (Org.). The Nobel Prize: Chemistry 1996. 1996. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1996/summary/>>. Acesso em: 23 mar. 2019.

VAZ, R. *et al.* **Preparação de pontos de carbono e sua caracterização óptica: um experimento para introduzir nanociência na graduação.** Quim. Nova, v. 38, n. 10, p. 1366-1373, 2015.

WANG, F. *et al.* **Fluorescence quenchometric method for determination of ferric ion using boron-doped carbon dots.** Microchimica Acta, v. 183, n. 1, p. 273-279, 2016.

WANG, J.; WANG, C-F.; CHEN, S. **Amphiphilic egg-derived carbon dots: Rapid plasma fabrication, pyrolysis process, and multicolor printing patterns.** Angewandte Chemie International Edition, v. 51, n. 37, p. 9297-9301. 2012.

WANG, L. *et al.* **Carbon dots based turn-on fluorescent probes for the sensitive determination of glyphosate in environmental water samples.** RSC Advances, v. 6, n. 89, p. 85820-85828, 2016.

WANG, Q. *et al.* **Fluorescent carbon dots as an efficient siRNA nanocarrier for its interference therapy in gastric cancer cells.** Journal of nanobiotechnology, v. 12, n. 1, p. 58, 2014.

WANG, R.; WANG, X.; SUN, Y. **One-step synthesis of self-doped carbon dots with highly photoluminescence as multifunctional biosensors for detection of iron ions and pH.** Sensors and Actuators B: Chemical, v. 241, p. 73-79, 2017.

WU, H. *et al.* **Nitrogen and sulfur co-doped carbon quantum dots for highly selective and sensitive fluorescent detection of Fe (III) ions and L-cysteine.** Microchimica Acta, v. 184, n. 7, p. 2291-2298, 2017.

WYTHE, J. **UM PERFIL NA GRAMA E ERVAS DANINHAS QUE CAUSAM FEBRE DO FENO.** THE BLOG HAYMAX, 2015. Disponível em: <<https://haymax.biz/blog/2015/08/06/the-third-pollen-season/>>. Acesso em: 28 abr. 2019.

XU, Q. *et al.* **Preparation of highly photoluminescent sulfur-doped carbon dots for Fe (III) detection.** Journal of Materials Chemistry A, v. 3, n. 2, p. 542-546, 2015

XU, X. *et al.* **Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments.** J Am Chem Soc, v. 126, n. 40, p. 12736-7, 2004.

YAN, F. *et al.* **Highly photoluminescent carbon dots-based fluorescent chemosensors for sensitive and selective detection of mercury ions and application of imaging in living cells.** Sensors and Actuators B: Chemical, v. 192, p. 488-495, 2014.

YAN, F. *et al.* **Yellow-emissive carbon dots with a large Stokes shift are viable fluorescent probes for detection and cellular imaging of silver ions and glutathione.** Microchimica Acta, v. 186, n. 2, p. 113, 2019.

YANG, R. S. H. *et al.* **Persistent tissue kinetics and redistribution of nanoparticles, quantum dot 705, in mice: ICP-MS quantitative assessment.** Environmental health perspectives, v. 115, n. 9, p. 1339-1343, 2007.

YANG, Z.-C. *et al.* **Intrinsically fluorescent carbon dots with tunable emission derived from hydrothermal treatment of glucose in the presence of monopotassium phosphate.** Chemical communications, v. 47, n. 42, p. 11615-11617, 2011.

YE, R. *et al.* **Coal as an abundant source of graphene quantum dots.** Nature communications, v. 4, p. 2943, 2013.

YIP, P. **Nanometrology using Time-Resolved Fluorescence Techniques.** Tese de Doutorado. National Physical Laboratory. 2018.

YOSHIMURA, M.; BYRAPPA, K. **Hydrothermal processing of materials: past, present and future.** Journal of Materials Science, v. 43, n. 7, p. 2085-2103, 2008.

YUAN, F. *et al.* **Bright Multicolor Bandgap Fluorescent Carbon Quantum Dots for Electroluminescent Light-Emitting Diodes.** Advanced materials, v. 29, n. 3, p. 1604436,



2017.

YUAN, F. *et al.* **Engineering triangular carbon quantum dots with unprecedented narrow bandwidth emission for multicolored LEDs.** *Nature communications*, v. 9, n. 1, p. 2249, 2018.

YUAN, Y. *et al.* **Fluorescent carbon dots for glyphosate determination based on fluorescence resonance energy transfer and logic gate operation.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 242, p. 545-553, 2017.

ZHAN, Jing *et al.* **A solvent-engineered molecule fusion strategy for rational synthesis of carbon quantum dots with multicolor bandgap fluorescence.** *Carbon*, v. 130, p. 153-163, 2018.

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

ZHOU, J. *et al.* **Facile synthesis of fluorescent carbon dots using watermelon peel as a carbon source.** *Materials Letters*, v. 66, n. 1, p. 222-224, 2012.

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

ZHU, H. *et al.* **Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties.** *Chemical Communications*, n. 34, p. 5118-5120, 2009.

ZHU, L. *et al.* **Highly sensitive determination of dopamine by a turn-on fluorescent biosensor based on aptamer labeled carbon dots and nano-graphite.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 231, p. 506-512, 2016.

ZHU, S. *et al.* **The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective.** *Nano Research*, v. 8, n. 2, p. 355-381, 2015.

ZHU, S. *et al.* **Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging.** *Angewandte Chemie*, v. 125, n. 14, p. 4045-4049, 2013.

ZU, F. *et al.* **The quenching of the fluorescence of carbon dots: a review on mechanisms and applications.** *Microchimica Acta*, v. 184, n. 7, p. 1899-1914, 2017.

ZUO, P. *et al.* **A sol-gel based molecular imprint incorporating carbon dots for fluorometric determination of nicotinic acid.** *Microchimica Acta*, v. 183, n. 1, p. 329-336, 2016.