

Obtenção e caracterização óptica e estrutural de pontos quânticos de carbono por processos *bottom-up*

Obtaining and optical and structural characterization of carbon quantum dots by bottom-up process

Allan Junior Gonçalves Afonso
allan.1997@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil
Daniel Vianey Cardoso
daniel.vianey.cardoso@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil
Kelen Menezes Flores Aguiar
kelenaguiar@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo obter e caracterizar pontos quânticos de carbono (PQCs) a partir de resíduo industrial de malte cervejeiro por diferentes métodos sintéticos do tipo *bottom-up*. A propriedade de maior interesse nos PQCs é sua emissão de fluorescência dependente do comprimento de onda, propriedade esta que possibilita uma vasta gama de aplicações, como biomarcadores, sensores de metais, LEDs, entre outras. Os PQCs foram obtidos a partir resíduos de malte cervejeiro por dois métodos diferentes: via micro-ondas e reator hidrotérmico, com variação de tempo de aquecimento. Os espectros eletrônicos de absorbância na região do UV-Vis das amostras apresentaram bandas características de transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (250 nm – 300 nm) e $n \rightarrow \pi^*$ (300 nm – 400 nm). Os espectros na região do infravermelho identificaram bandas características de grupos funcionais O–H (ν 3100 cm^{-1} - 3300 cm^{-1}) e C=O (ν 1650 cm^{-1}). Os espectros de fluorescência mostraram emissões na região do visível e do ultravioleta, dependentes do comprimento de onda de excitação. Portanto, as caracterizações mostraram que os produtos obtidos neste trabalho apresentaram uma das principais propriedades dos PQCs, que é a emissão de fluorescência. Os métodos de síntese mostraram-se eficientes e de baixo custo na síntese das nanopartículas fluorescentes.

PALAVRAS-CHAVE: Fluorescência. *Carbon-dots*. Nanopartículas.

ABSTRACT

This work deals with obtaining carbon quantum dots (CQDs) from industrial residues, by two bottom-up methods, in addition to optical and structural characterization of the obtained nanoparticles. The property of most interest in carbon quantum dots is fluorescence emission dependent on the wavelength, this property that allows a wide range of applications biomarkers, metal sensors, LEDs, among others. The CQDs of this work were obtained from industrial waste of brewing malt by two different chemical methods: by microwave and hydrothermal reactor, with variation of heating time. The absorption spectrum UV-Vis presented characteristic bands of transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ (250 nm - 300 nm) and $n \rightarrow \pi^*$ (300 nm - 400 nm). Fourier transform infrared spectra identified the characteristics of O-H groups (ν 3100 cm^{-1} - 3300 cm^{-1}) and C = O (ν 1650 cm^{-1}). Fluorescence spectra showed emission in the visible and ultraviolet region, dependent on the excitation wavelength. Therefore, the characterizations showed that products obtained in this study showed one of the main properties of CQDs, which is the fluorescence emission. Synthesis methods were efficient and inexpensive in the synthesis of fluorescent nanoparticles.

KEYWORDS: Fluorescence. *Carbon-dots*. Nanoparticles.

Recebido: 31 ago. 2018.
Aprovado: 04 out. 2018.

Direito autoral:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



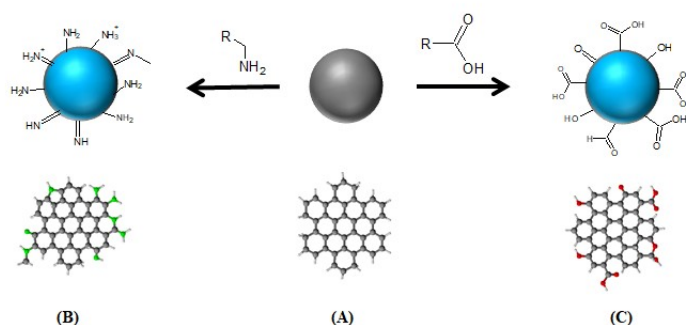
INTRODUÇÃO

Um nanomaterial é definido, basicamente, como um material que possua ao menos uma de suas dimensões nanométrica (1 a 100 nm), com propriedades e estrutura manipuláveis, sendo diferentes dos materiais em macroescala (JACOBI, 2014). Segundo Roduner (2006), a primeira causa desta discrepância seria a grande área superficial das nanopartículas, e a segunda causa seriam os efeitos quânticos existentes em escala nanométrica, onde o comportamento das partículas é descrito pelos princípios da mecânica quântica.

Um dos mais recentes nanomateriais de carbono foi descoberto, acidentalmente, em 2004. Xiaoyou Xu e colaboradores (2004), em um trabalho sobre purificação de nanotubos de carbono, separaram como impureza o que eles chamaram de “carbono fluorescente”. Atualmente conhecidos como pontos quânticos de carbono (PQCs), *carbon-nanodots*, *carbon dots* (CDs), ou ainda *C-dots*.

Estruturalmente, os PQCs são nanopartículas com diâmetro variando entre 5 e 10 nanômetros, de estrutura cristalina gráfitica ou amorfa, *quasi*-esférica, com um núcleo constituído principalmente de carbonos sp^2 e sp^3 , e superfície externa funcionalizada por grupos orgânicos polares, principalmente oxigenados e nitrogenados – com composição superficial dependente da matéria-prima e do método de obtenção utilizado (MACHADO, *et al.* 2015). A Figura 1 mostra representações das estruturas dos PQCs funcionalizados com diferentes grupos orgânicos.

Figura 1 – Representação dos PQCs não funcionalizados (A), e estruturas funcionalizadas com grupos nitrogenados (B) e grupos oxigenados (C).



Fonte: Autoria própria (2018).

A principal característica dos PQCs é a sua intensa emissão de fluorescência dependente do comprimento de onda de excitação. Ainda que não haja um consenso na literatura, o mecanismo mais aceito para descrever a emissão de fluorescência nos PQCs é o de que ocorrem recombinações radiativas de éxcitons (pares elétron-buraco) sob confinamento quântico tridimensional em armadilhas energéticas, formadas por defeitos de superfície. Este mecanismo emissivo possibilita que a intensidade da fluorescência (ou, rendimento quântico) nos PQCs seja manipulável, a partir de tratamentos químicos ou físicos, que modifiquem os grupos funcionais que geram os defeitos (MACHADO, *et al.* 2015; SUN, *et al.* 2006; ZHOU, *et al.* 2007).

Com base no que foi previamente reportado e na importância do estudo da nanotecnologia nos dias atuais, este trabalho visa a obtenção de nanopartículas

fluorescentes, utilizando métodos brandos de síntese e matéria-prima de baixo custo.

MATÉRIAS E MÉTODOS

O material utilizado como matéria-prima foi o resíduo de malte da Cervejaria Colônia - Toledo. O solvente utilizado foi água Mili-Q (condutividade $0,05 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) (Direct-Q 3 UV, Merck®). Foi utilizada estufa da marca Nova Técnica® (NT 514, potência de 1320 W), e micro-ondas Philco® de potência nominal 1200 W, frequência de 2450 MHz.

SÍNTESE HIDROTÉRMICA

Foram transferidos aproximadamente 0,500 g resíduo de malte e 30 mL de água Mili-Q para um frasco de Teflon com capacidade de 40 mL, que foi inserido e fechado em reator de aço inoxidável. O reator foi aquecido a 180 °C em estufa com tempos de aquecimento variados (1, 2 e 4h). Após resfriamento em temperatura ambiente, as amostras foram previamente filtradas em papel filtro, e então centrifugada por 10 minutos (13000 rpm). O sobrenadante foi filtrado em filtro de membrana PVDF 0,22 μm (Millipore Millex-GV).

SÍNTESE EM MICRO-ONDAS

Foram transferidos aproximadamente 0,500 g de resíduo de malte e 30 mL de água Mili-Q para um frasco Shott (Laborglas®) com capacidade de 250 mL, e então aquecido em micro-ondas com tempos de aquecimento variados (50, 80, 110s). As posteriores etapas de separação e purificação foram repetidas conforme descrito na síntese hidrotérmica.

CARACTERIZAÇÕES

Após obtenção e purificação das amostras que foram acondicionadas em tubos fechados a 6 – 10 °C, foram realizadas as devidas análises para caracterização do produto. Primeiramente, as amostras foram submetidas a luz ultravioleta (354 nm) para análise qualitativa. Em seguida, foram obtidos os espectros eletrônicos de absorbância das amostras diluídas em espectrofotômetro de feixe duplo com varredura (PG Instruments, T80+), na faixa de 200 a 700 nm, com resolução de 1 nm, em cubetas de quartzo (caminho óptico 10 mm). Água Mili-Q foi utilizada como branco.

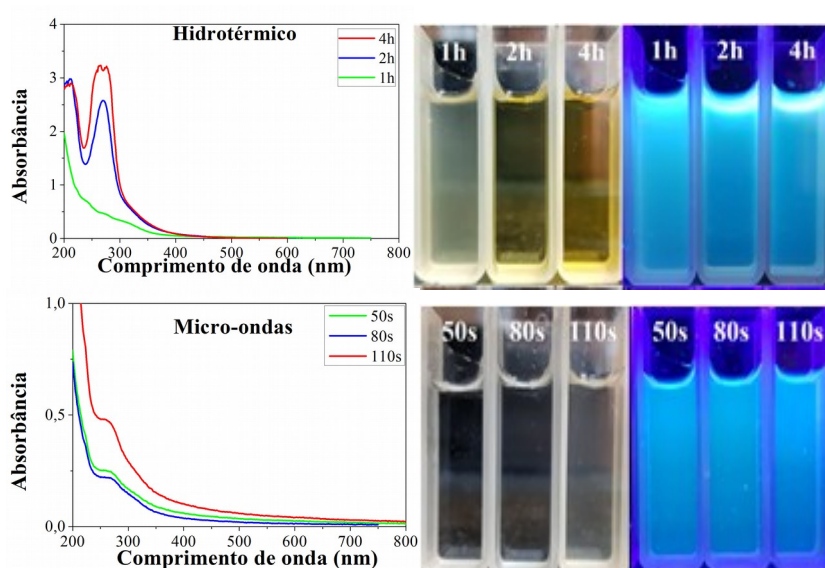
A partir de análise qualitativa e obtenção dos espectros de absorbância, foi possível selecionar quais as melhores amostras para posteriores caracterizações. As mesmas foram enviadas ao laboratório da empresa Prati Donaduzzi, Toledo, Paraná, onde foram obtidos os espectros de fluorescência das amostras diluídas, (padrão: sulfato de quinino ($0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), H_2SO_4 0,5 M) em espectrofotômetro Shimadzu (RF-6000) com lâmpada de hidrogênio, na faixa de emissão entre 200 e 600 nm, com excitação em 300, 330, 360, 390 e 410 nm.

Foram obtidos os espectros de absorção na região do infravermelho (de 4000 a 1000 cm^{-1}) com transformada de Fourier (IVTF) das amostras liofilizadas por 12h utilizando sensor de refletância total atenuada (ATR), com 32 scans e 4 cm^{-1} de resolução.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Todas as amostras obtidas apresentaram emissão de fluorescência na região da luz visível quando submetidas a luz ultravioleta, conforme apresentado na Figura 2. Ao lado das amostras, seus respectivos espectros eletrônicos de absorbância na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).

Figura 2 – Amostras obtidas pelo método hidrotérmico e micro-ondas sob luz ambiente e a luz UV (356 nm), respectivamente. Ao lado esquerdo, os respectivos espectros eletrônicos de absorbância UV-Vis.



Fonte: Autoria própria (2018).

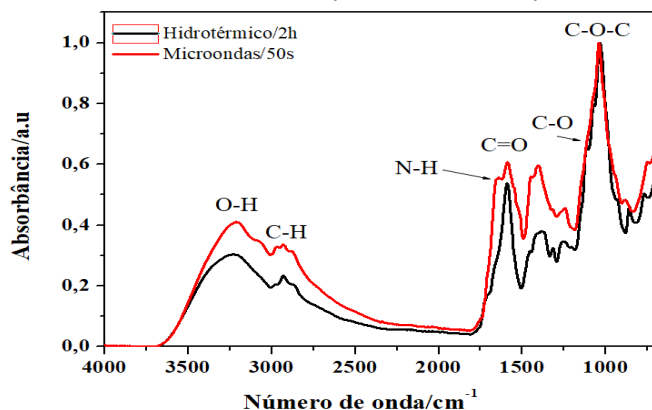
Os espectros de absorbância obtidos (Fig. 2) mostraram a presença de transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ (250 – 300nm), geralmente observada em compostos com ligações insaturadas, e transição $n \rightarrow \pi^*$ (300 – 400nm) nas amostras obtidas em reator hidrotérmico, características de compostos carbonílicos.

As amostras selecionadas para análises posteriores foram obtidas via método hidrotérmico com 2h de aquecimento (Amostra: Hidrotérmico/2h) e com 50s de aquecimento em micro-ondas (Amostra: Micro-ondas/50s). A escolha das amostras foi visando o menor tempo de aquecimento e a melhor emissão visual.

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) (Fig. 3) confirmaram a presença de grupos insaturados e carbonílicos observados nos espectros UV-Vis. Entre 1700 – 1500 cm^{-1} é observada banda característica de carbonilas (C=O), onde pode haver sobreposição de sinal de média intensidade característica de alcenos. Próximo a 1650 cm^{-1} observa-se sinal atribuído a grupos N-H. Além de bandas características

de hidroxilas (entre $3600 - 3100 \text{ cm}^{-1}$), ligações $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ($3000 - 2850 \text{ cm}^{-1}$), e C-O-C (1000 cm^{-1}).

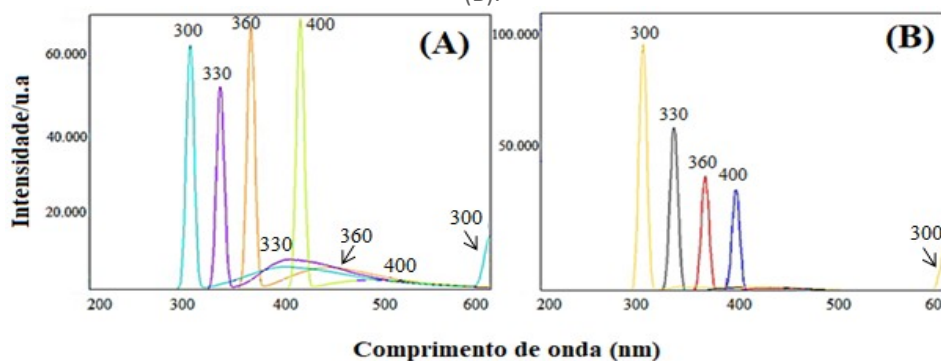
Figura 3 – Espectros com Transformada de Fourier na região do Infravermelho da amostra Hidrotérmico/2h e Micro-ondas/50s.



Fonte: Autoria própria (2018).

Os espectros de fluorescência confirmaram a emissão na faixa do espectro visível, conforme apresentado na Figura 4. As inserções mostram o comprimento de onda (nm) de excitação que gerou o respectivo pico de emissão.

Figura 4 – Espectro de fluorescência da amostra Hidrotérmico/2h (A) e Micro-ondas/50s (B).



Fonte: Autoria própria (2018).

É possível observar picos de menor intensidade acima de 400 nm em ambos os espectros, principalmente no espectro (A). Para a excitação de 300 e 330 nm é observada emissão em 400 nm, para a excitação de 360 nm uma banda de emissão em 450 nm – provavelmente responsável pela fluorescência observada na Figura 2 sob lâmpada UV – e com a excitação de 400 nm banda de emissão próximo a 500 nm. Em ambos os espectros, observa-se também o início de um pico de emissão em 600 nm, provocado pela excitação em 300 nm, porém, a limitação da faixa de trabalho do equipamento não permitiu a observação do mesmo.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos por análise qualitativa e métodos espectroscópicos mostram que através de métodos químicos ambientalmente limpos, a partir de



resíduos industriais de baixíssimo custo, é possível obter PQC's com propriedades ópticas e estruturais coincidentes com dados da literatura. Futuras análises como microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e Raman podem esclarecer propriedades estruturais do produto obtido, e novos parâmetros na espectroscopia de fluorescência podem mostrar qual a faixa de emissão mais intensa.

REFERÊNCIAS

- GEIM, A.; NOVOSELOV, K. **The Nobel Prize in Physics 2010**. Nature Physics, v. 6, 2010. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/summary/>. Acesso em: 27 ago. 2018.
- IJIMA, S. **Helical microtubules of graphitic carbon**. Nature, v. 354, n. 6348, p. 56, 1991. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/354056a0>. Acesso em: 27 ago. 2018.
- JACOBI, M. M. **O Admirável Mundo Nano: Nanociência e Nanotecnologia**. SLCT – Sociedade Latinoamericana De Tecnología Del Caucho. 2014. Disponível em: <http://www.sltcaucho.org/nanociencia-e-nanotecnologia-marly-jacobi/>. Acesso em: 27 ago. 2018.
- KROTO, H. W. *et al.* **C60: Buckminsterfullerene**. Nature, v. 162 - 163, p. 162 - 163, 1985. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/279139951_C60_Buckminsterfullerene. Acesso em: 27 ago. 2018.
- 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. Disponível em: http://rvq.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=192. Acesso em: 27 ago. 2018.
- NOVOSELOV, K. S. *et al.* **Electric field effect in atomically thin carbon films**. Science, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004. Disponível em: <http://science.sciencemag.org/content/306/5696/666>. Acesso em: 27 ago. 2018.
- RODUNER, E. **Size matters: why nanomaterials are different**. Chemical Society Reviews, v. 35, n. 7, p. 583-592. 2006. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16791330>. Acesso em: 27 ago. 2018.
- 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. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja062677d>. Acesso em: 27 ago. 2018.
- 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, Oct 13 2004. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja040082h>. Acesso em: 27 ago. 2018.



ZHOU, J. *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. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja0669070>. Acesso em: 27 ago. 2018.

AGRADECIMENTOS

Prati Donaduzzi, pela obtenção dos espectros de fluorescência.