

## Síntese verde e caracterização de pontos quânticos de carbono obtidos por processos *bottom-up*

## Green synthesis and characterization of carbon quantum dots obtained by bottom-up processes

### 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 de resíduos de malte cervejeiro por três métodos diferentes: via micro-ondas, reator hidrotérmico e forno mufla, com três variações 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 ( $\nu$  3100 cm<sup>-1</sup> - 3300 cm<sup>-1</sup>) e C=O ( $\nu$  1650 cm<sup>-1</sup>). 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:** Materiais nanoestruturados. Malte. Fluorescência.

### ABSTRACT

This work deals with obtaining carbon quantum dots (CQDs) from industrial residues, by three bottom-up methods, in addition to optical and structural characterization of the obtained nanoparticles. The property of most interest in carbon quantum dots is its 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 different chemical methods: by microwave, hydrothermal reactor, and muffle furnace 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 ( $\nu$  3100 cm<sup>-1</sup> - 3300 cm<sup>-1</sup>) and C = O ( $\nu$  1650 cm<sup>-1</sup>). 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.

Allan Junior Gonçalves Afonso  
[allan.1997@alunos.utfpr.edu.br](mailto:allan.1997@alunos.utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal  
do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

Kelen Menezes Flores Aguiar  
[kelenaguiar@utfpr.edu.br](mailto:kelenaguiar@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal  
do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

**Recebido:** 19 ago. 2019.

**Aprovado:** 01 out. 2019.

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

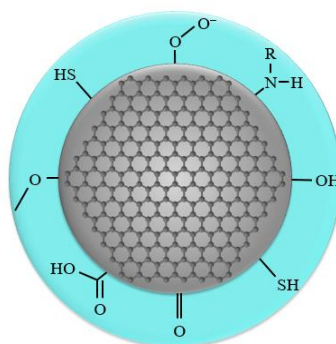


## INTRODUÇÃO

Os pontos quânticos de carbono (PQCs) foram descobertos, acidentalmente, em 2004 por Xiaoyou Xu e colaboradores (2004), em um trabalho sobre purificação de nanotubos de carbono, em que separaram como impureza o que foi chamado de “carbono fluorescente”.

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 (MACHADO, *et al.* 2015). A Figura 1 mostra representações da estrutura dos PQCs funcionalizados.

Figura 1 – Representação estrutural de um Ponto Quântico de Carbono e possíveis grupos de superfície



Fonte: Autoria própria (2019).

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 verdes de obtenção e matéria-prima renováveis e 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  $0,05 \mu S.cm^{-1}$ ) (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 0,50 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 VIA MICRO-ONDAS

Foram transferidos aproximadamente 0,50 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.

### SÍNTESE VIA FORNO MUFLA

Foram transferidos aproximadamente 2,00 g de resíduo de malte para cadinho de porcelana e então aquecido em forno mufla com tempos de aquecimento variados (1, 2 e 4h). O carvão obtido foi triturado e misturado com 100 mL de água. 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<sup>+</sup>), 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.

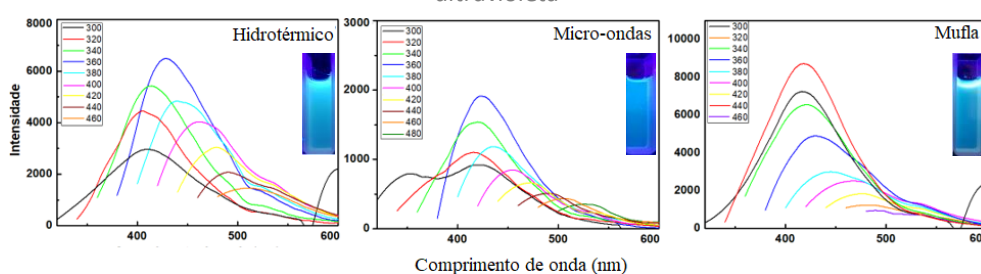
A partir de análise qualitativa e obtenção dos espectros de absorbância, foi possível selecionar quais as melhores amostras para posteriores caracterizações. As mesmas foram enviadas ao laboratório da empresa Prati Donaduzzi, Toledo, Paraná, onde foram obtidos os espectros de fluorescência das amostras diluídas, (padrão: sulfato de quinino (0,01 mg.L<sup>-1</sup>), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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  $\text{cm}^{-1}$ ) com transformada de Fourier (IVTF) das amostras liofilizadas por 12h utilizando sensor de refletância total atenuada (ATR), com 32 scans e 4  $\text{cm}^{-1}$  de resolução.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras obtidas apresentaram emissão de fluorescência na região da luz visível quando submetidas a luz ultravioleta, conforme apresentado nas inserções da Figura 2 e nos seus respectivos espectros de fotoluminescência.

Figura 2 – Espectros de fotoluminescência das amostras obtidas e imagens sob luz ultravioleta

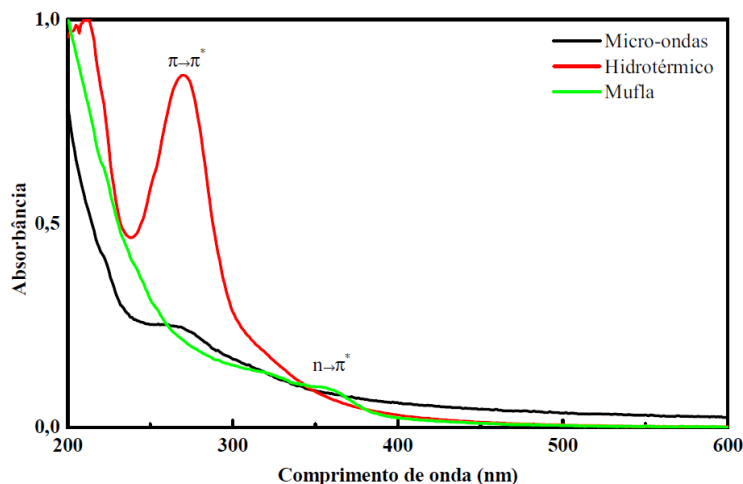


Fonte: Autoria própria (2019).

Os espectros de fluorescência confirmaram a emissão na faixa do espectro visível observada na região do azul. A amostra obtida pelo método hidrotérmico em 2h (H2) e micro-ondas em 50s (MO50) apresentaram emissão mais intensa sob excitação de 360 nm na região entre 400 e 450 nm; enquanto que a amostra via forno mufla, aquecida por 4 h (M4), apresentou maior emissão sob 440 nm de excitação.

Os espectros de absorbância obtidos (Fig. 3) 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), características de compostos carbonílicos.

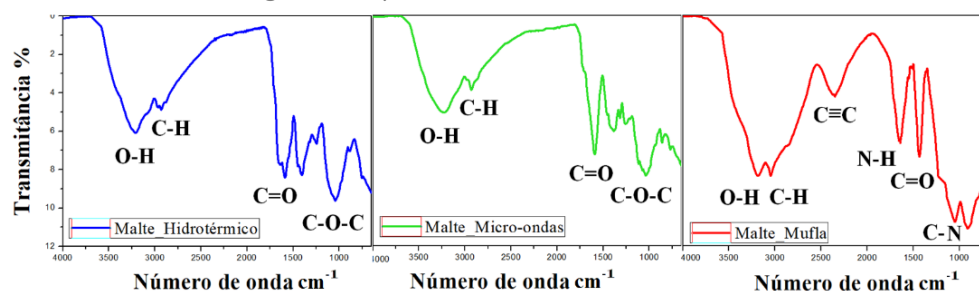
Figura 3 – Espectros eletrônicos de absorção das amostras obtidas



Fonte: Autoria própria (2019).

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Fig. 4) confirmaram a presença de grupos insaturados e carbonílicos observados nos espectros UV-Vis. Entre  $1700 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  é observada banda característica de carbonilas (C=O), onde pode haver sobreposição de sinal de média intensidade característica de alcenos e aminas. Próximo a  $1650 \text{ cm}^{-1}$  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 ( $1000 \text{ cm}^{-1}$ ).

Figura 4 – Espectros FTIR das amostras obtidas



Fonte: Autoria própria (2019).

## 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 importantes. Futuras análises como microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia Raman podem esclarecer propriedades estruturais do produto obtido. Com base nas propriedades observadas, futuros estudos podem desenvolver aplicações para o nanomaterial obtido, como a marcação celular e detecção de íons metálicos específicos.

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Mato Grosso, pela obtenção dos espectros de fluorescência.

## REFERÊNCIAS

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.sbg.org.br/detalhe\\_artigo.asp?id=192](http://rvq.sbg.org.br/detalhe_artigo.asp?id=192). Acesso em: 17 Ago. 2019.

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: 17 Ago.

2019.

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: 17 ago. 2019.

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: 17 ago. 2019.