

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ANA PAULA DE MELLO ROCHA

**SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS DE GRAFENO A PARTIR DA
CARBONIZAÇÃO DA SACAROSE PARA APLICAÇÕES EM FOTÔNICA**

São Paulo

2023

ANA PAULA DE MELLO ROCHA

**SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS DE GRAFENO A PARTIR DA
CARBONIZAÇÃO DA SACAROSE PARA APLICAÇÕES EM FOTÔNICA**

Versão Revisada

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Microeletrônica

Orientadores:

Prof. Dr. Marco Isaías Alayo Chávez

Prof. Dr. Davinson Mariano da Silva

São Paulo

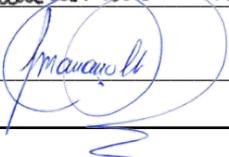
2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 02 de Setembro de 2023

Assinatura do autor: Ana Paula de Mello Rocha

Assinatura do orientador: 

Catálogo-na-publicação

ROCHA, ANA PAULA DE MELLO

Síntese de pontos quânticos de grafeno a partir da carbonização da sacarose para aplicações em fotônica. / A. P. D. M. ROCHA -- versão corr. -- São Paulo, 2023.

76 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.GRAFENO 2.PONTOS QUÂNTICOS 3.LUMINESCÊNCIA 4.PONTOS QUÂNTICOS DE GRAFENO 5.CARBONO I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

À todos aqueles cientistas que dentro de seus laboratórios encaram fenômenos naturais e se maravilham como se fossem um conto de fadas.

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial aos meus pais pelo apoio em meio as mudanças no caminho e por todo amor e amizade. À minha irmã, por sempre vibrar com cada aprovação, sempre pronta para me ajudar a desacelerar e aproveitar cada fase, e ao meu sobrinho, por me presentear com novas esperanças e altas doses de amor.

Ao Prof. Dr. Marco Isaías Alayo Chávez, por ter me recebido e possibilitado a realização do projeto, pela orientação e conhecimentos passados.

Ao Prof. Dr. Davinson Mariano da Silva, meu coorientador, pelas inúmeras vezes em que me recebeu com um sorriso e palavras de conforto desde o início da minha iniciação científica, pela amizade e pelos ótimos ensinamentos passados. Saiba que você é o responsável por meus olhos brilharem pela ciência.

Ao Fábio, por todo amor e companheirismo durante estes anos. Você é um dos meus maiores incentivadores, obrigada por me fazer comemorar cada conquista, me apoiar e por estar comigo em mais uma trajetória.

Aos meus amigos, em especial ao sr. Bruno Silva, meu grande amigo. Obrigada por estar junto comigo desde a faculdade, por fazer com que meus dias de pesquisa fossem mais leves e por partilhar está caminhada em meio a pandemia.

À Me. Karina Feliciano do Centro de Tecnologia e ao Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer, pelas análises de FTIR e por toda amizade, companheirismo e apoio durante esses anos. Você é uma amiga incrível, obrigada pela colaboração.

Ao Prof. Dr. Silvano Leal dos Santos e Prof. Dr. Renato Antunes, Universidade Federal do UFABC, pelas medidas XPS, e ao Me. Igor Yamamoto Abe pelas medidas Raman.

Aos Laboratórios de Cristalografia do Instituto de Física da USP, e Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do Instituto de Química da USP pelas análises de DRX e AFM, respectivamente.

À FATEC-SP, pelo espaço oferecido no Laboratório de Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO), Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) e Laboratório de Síntese de Materiais (LSM) utilizados na pesquisa.

À Agência de Fomento CAPES pelo apoio financeiro com a bolsa de mestrado.

A todos que contribuíram em minha trajetória, muito obrigada.

*“Happiness can be found, even in the darkest of times, if one only remembers to turn on the **light** (...) After all, what we love will always be part of us”*

Joanne Rowling

RESUMO

A síntese de pontos quânticos baseados em carbono tem sido amplamente explorada na literatura nos últimos anos. No entanto, apesar de os processos de síntese terem sido aprimorados para obter pontos quânticos de carbono (PQC) e grafeno (PQG) altamente eficientes com fotoluminescência (FL) com desvio para o vermelho, são poucos os trabalhos que exploram a sacarose na síntese de PQG com alta eficiência FL. Neste trabalho, a sacarose, que é um sacarídeo não tóxico amplamente disponível, foi utilizada como precursor de PQG. Inicialmente, a sacarose foi carbonizada em ácido sulfúrico e, posteriormente, o material obtido foi tratado em dimetilsulfóxido (DMSO). A dopagem com nitrogênio também foi realizada neste trabalho, através de uma etapa adicional referente ao tratamento da sacarose carbonizada em refluxo de ácido nítrico. PQG dopados com nitrogênio (N-PQG) mostraram FL ajustável, dependente do comprimento de onda de excitação. Verificou-se também que a intensidade da emissão na região vermelha é muito maior nos N-PQG em comparação aos PQG não dopados. Análises de Difração de Raios X, Raman, FTIR, TEM, XPS e AFM também foram realizadas para obter maiores detalhes estruturais dos PQG obtidos, indicando um tamanho médio das NPs entre 1 e 20 nm.

Palavras-chave: Carbono, pontos quânticos, grafeno, luminescência, síntese, sacarose.

ABSTRACT

Synthesis of carbon-based quantum dots has been widely explored in the literature in recent years. However, despite the fact that synthesis processes have been improved to obtain highly efficient carbon quantum dots (CQDs) and graphene quantum dots (GQDs) with red-shifted photoluminescence (PL), there are few works that exploit sucrose in the synthesis of GQDs with high PL efficiency. In this work, sucrose, which is a widely available non-toxic saccharide, was used as a precursor of GQDs. Initially, sucrose was carbonized in sulfuric acid and, thereafter, the material obtained was treated in dimethyl sulfoxide (DMSO). Nitrogen doping was also performed in this work, through an additional step concerning treatment of carbonized sucrose in nitric acid reflux. Nitrogen-doped GQDs (N-GQDs) showed tunable PL, dependent on the excitation wavelength. It was also verified that the intensity of the emission in the red region is much higher in the N-GQDs in comparison to undoped GQDs. X-Ray Diffraction, Raman, FTIR, TEM, XPS and AFM analyzes were also performed in for obtaining greater structural details of the obtained GQDs, indicating an average size of the NPs between 1 and 20 nm.

Keywords: Carbon, quantum dots, graphene, luminescence, synthesis, sucrose.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Representação dos alótropos do carbono nas dimensões, 0D, 1D, 2D e 3 D.....	19
Figura 2: Estrutura do Grafeno.	20
Figura 3: Cones de Dirac no Grafeno.	21
Figura 4: Obtenção do grafeno oxidado a partir do grafite.....	22
Figura 5: Ilustração da redução nas três dimensões espaciais, poço quântico (1D), fio quântico (2D) e ponto quântico(3D).	23
Figura 6: Ilustração dos métodos top-down e bottom-up.	25
Figura 7: Níveis eletrônicos de átomos, moléculas, corpos massivos e pontos quânticos.	27
Figura 8: Mecanismos de luminescência relacionado ao tamanho dos domínios n conjugados.	29
Figura 9: Variação da fotoluminescência de PQs com a variação dos estados de energia de superfície.	30
Figura 10: Ilustração do mecanismo de luminescência de PQs por defeitos na superfície.....	30
Figura 11: Desenho esquemático das diferentes espécies N formadas em grafeno.	32
Figura 12: Mecanismos de obtenção de NPs de carbono.	33
Figura 13: Micrografia das diferentes etapas em uma síntese de PCs de Grafeno.	33
Figura 14: Tecnologia Hidrotérmica no século 21.....	34
Figura 15: Esquema da formação de PQs de carbono a partir do tratamento hidrotérmico de suco de laranja.	35
Figura 16: Mecanismo de formação dos pontos quânticos de grafeno sintetizados neste projeto.....	37
Figura 17: Procedimento experimental para a obtenção do precursor. Em (a) adição da sacarose em água deionizada, (b) processo de homogeneização em ácido sulfúrico, (c) solidificação do precursor e (d) desaglomeração do precursor A.....	39
Figura 18: Aparato experimental utilizado no processo de dopagem com nitrogênio.....	40

Figura 19: Esquema de funcionamento espectrofotômetro QE Pro Ocean Optics.	41
Figura 20: Espectrofluorímetro utilizado nas medições de emissão fluorescente das amostras.	42
Figura 21: Microscópio Raman confocal Alpha 300R.	42
Figura 22: Equipamento de FTIR utilizado na caracterização de infravermelho.....	43
Figura 23: – Equipamento Rigaku utilizado para a caracterização das amostras de QDs.	43
Figura 24: Microscópio eletrônico de força atômica.....	44
Figura 25: Espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios X.....	45
Figura 26: Microscópio eletrônico de transmissão (TEM).	45
Figura 27: Resultados AFM de (a) PQG não dopados e (b) N-PQG. As imagens à esquerda mostram imagens AFM dos pontos de grafeno e as curvas à direita mostram perfis de partículas que foram destacadas nas imagens AFM.	47
Figura 28: Imagem TEM da amostra PQG (a) e N-PQG (b). As inserções mostram a distribuição de tamanho das partículas.	48
Figura 29: Resultados de DRX do Precursor A e do Precursor B usados na síntese dos PQG.	49
Figura 30: Resultados de DRX de PQG e N-PQG não dopados.	50
Figura 31: Espectros Raman obtidos para (a) Precursor A e PQG não dopados, e (b) Precursor B e N-PQG.....	51
<i>Figura 32: Espectros FTIR de (a) Precursores A e B e (b) PQG e N-PQG não dopados.....</i>	52
Figura 33: Espectro XPS dos PQG (a) e N-PQG (b).	54
Figura 34: Espectro XPS de alta resolução do C1s em PQG (a) e N-PQG (b).....	54
Figura 35: Espectro XPS de alta resolução do N1s em PQG (a) e N-PQG (b).....	55
Figura 36: Espectro XPS de alta resolução do S2p em PQG (a) e N-PQG (b).....	56
Figura 37: Espectros de absorção UV-VIS de PQG e N-PQG.....	57
Figura 38: Gráficos de Tauc de band gap direto para PQG e N-PQG.	58

Figura 39: Gráficos de contorno de intensidade de emissão-excitação de (a) PQG não dopados e (b) N-PQG.	59
Figura 40: Diagramas de energia mostrando possíveis mecanismos para a FL de (a) PQG e (b) N-PQG. Os estados de energia entre as bandas de valência e condução são inerentes à presença de heteroátomos na estrutura do PQG.	61
Figura 41: FL de (a) PQG e (b) N-PQG, sob diferentes comprimentos de onda de excitação.	62
Figura 42: Diagrama de cromaticidade CIE 1931 (a) do PQG e (b) do N-PQG, sob diferentes excitações. As linhas tracejadas brancas são guias para os olhos; fotos de (d) PQG não dopado e (e) N-PQG dispersos em DMSO e excitados com lasers cw a 405, 470 e 532 nm, respectivamente.....	63
Figura 43: Intensidades FL máximas normalizadas para (a) PQG e (b) N-PQG em função do comprimento de onda de excitação. As linhas sólidas são apenas guias para os olhos.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação de reagentes utilizados na síntese de PQG.....	38
Tabela 2 - Relação de precursores e pontos quânticos de grafeno obtidos ...	40
Tabela 3 - Número de onda dos espectros FTIR de PQG e N-PQG.	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
CVD	Deposição Química à Vapor
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
ECQ	Efeito de Confinamento Quântico
EG	Energia de <i>Gap</i>
EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
FATEC-SP	Faculdade de Tecnologia de São Paulo
FL	Fotoluminescência
HOMO	Orbital Molecular mais alto ocupado
LUMO	Orbital Molecular mais baixo desocupado
NaOH	Hidróxido de Sódio
NPs	Nanopartículas
N-PCG	Pontos Quânticos de Grafeno dopados com Nitrogênio
PECVD	Deposição Química à Vapor Assistida por Plasma
PQC	Pontos Quânticos de Carbono
PCG	Pontos Quânticos de Grafeno
PQOG	Pontos Quânticos de Óxido de Grafeno
PQs	Pontos Quânticos
UFABC	Universidade Federal do ABC
UV	Ultravioleta
VIS	Visível

Sumário

1	Introdução	15
2	Revisão Bibliográfica	19
2.1	O carbono e seu alótropo grafeno	19
2.2	Óxido de Grafite e Óxido de Grafeno	21
2.3	Nanomateriais	23
2.4	Pontos Quânticos de Carbono	25
2.5	Mecanismos de fluorescência dos pontos quânticos de grafeno	26
2.5.1	Efeito do confinamento quântico	27
2.5.2	Estados de energia gerados por defeitos de superfície	29
2.5.3	Efeito de dopantes	31
2.6	Síntese de Pontos Quânticos de Carbono	32
2.6.1	Carbonização controlada de carboidratos	32
2.6.2	Tratamento hidrotérmico / solvotérmico	34
2.6.3	Síntese em solução	35
3	Materiais e Métodos	38
3.1	Síntese de PQG	38
3.2	Caracterização dos resultados obtidos	41
3.2.1	Espectrofotometria	41
3.2.2	Espectrofluorímetro	41
3.2.3	Espectroscopia Raman	42
3.2.4	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	42
3.2.5	Difração de Raios-X	43
3.2.6	Microscópio de Força Atômica	44
3.2.7	Espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios X	44
3.2.8	Microscópio eletrônico de transmissão (TEM)	45

4	Resultados e Discussões	46
4.1	Caracterização Estrutural	46
4.2	Espectros de Absorção e Gráficos Tauc	56
4.3	Fotoluminescência (FL)	58
5	Conclusões	65
6	Participações e Publicações	66
	Referências	67

1 Introdução

O crescente interesse no desenvolvimento de novos materiais com melhores propriedades mecânicas, elétricas e ópticas deu origem a um rico campo de pesquisa de materiais com baixa dimensionalidade. Nesse aspecto, pesquisas envolvendo materiais de dimensão zero, como pontos quânticos de carbono (PQC), pontos quânticos de óxido de grafeno (PQOG) e pontos quânticos de grafeno (PQG), trouxeram resultados muito interessantes para aplicações em fotônica [1–4], biofotônica [5–8], geração de energia [9], fotocatalise [1,9–11], sensores [3,12–14], dispositivos optoeletrônicos [4,11,15], entre outros.

Os PQC são pequenas nanopartículas fluorescentes, com um tamanho típico na faixa de 1-10 nm [16–19]. PQG, são um subconjunto de PQC, composto por pequenos fragmentos de grafeno, com tamanhos laterais variando de 1-10 nm com uma ou poucas camadas [14,20–22]. A luminescência dos pontos quânticos à base de carbono está entre as características mais interessantes desses materiais. Embora os mecanismos envolvendo a fotoluminescência (FL) dos PQC e PQG ainda esteja em discussão, muito progresso tem sido feito nesse sentido nos últimos anos. Existem muitas variáveis que podem desempenhar um papel importante na sintonia da FL a partir do PQC e PQG, como o tamanho das partículas, o tamanho médio dos domínios sp^2 (também chamados de domínios π conjugados), a presença de heteroátomos e como eles se ligam à estrutura da nanopartícula, além do ambiente hospedeiro [1]. Em geral, os PQC e PQG podem apresentar FL ajustável entre as regiões ultravioleta, visível e infravermelho próximo [3,6,15,23]. Os PQC e PQG também possuem bandas largas de absorção e, dependendo do processo de síntese, PQG com eficiência quântica superior a 70% podem ser obtidos [1].

É consenso que a FL está intrinsecamente ligada à estrutura dos PQC. As características estruturais dos PQC dependem, sobretudo, dos métodos de síntese e dos materiais precursores. Entre os pontos quânticos à base de carbono, os PQG são singulares, pois apresentam predominantemente carbonos com hibridização sp^2 , e sua estrutura é baseada em nanofolhas de grafeno de camada única ou nanopartículas de grafeno com poucas camadas [14,24,25]. A presença de carbonos hibridizados sp^3 pode dar origem a “*cross-links*” entre as folhas, resultando em PQC

com estrutura desordenada. O tamanho dos domínios sp^2 , portanto, tem uma grande influência nas propriedades ópticas dos PQG [1,23].

O efeito de confinamento quântico é geralmente usado para explicar a FL de pontos quânticos semicondutores e ocorre quando o movimento de portadores de carga (elétrons e buracos) é restrito nas três dimensões do espaço [26]. No caso de PQG, o confinamento quântico deve ser considerado quanto ao tamanho da partícula, ou o tamanho dos domínios sp^2 (ou domínios π conjugados) é menor que o raio de Bohr do éxciton [7,23]. O confinamento quântico resulta em um aumento da energia *do gap* óptico (*band gap*) do material, pois nestes materiais a densidade de estados de energia é muito menor quando comparado ao mesmo material massivo [23]. Ressalta-se que coloides obtidos experimentalmente podem apresentar PQC ou PQG com ampla distribuição de tamanhos e com diferentes características químicas, o que pode resultar em bandas de absorção e emissão mais amplas [1]. Nesse sentido, o uso de técnicas de separação como cromatografia e centrifugação também podem ser utilizados para sintonizar a FL dos PQC [27,28].

A FL do PQG também pode ser influenciada pela dopagem do PQG com heteroátomos, como oxigênio, nitrogênio, boro, enxofre e fósforo, entre outros [5,23,29–37]. Em geral, as impurezas que aceitam elétrons agem aumentando a diferença de energia entre os orbitais moleculares ocupados mais altos (HOMO) e os orbitais moleculares desocupados mais baixos (LUMO) [6,11]. Por outro lado, as impurezas doadoras de elétrons agem para reduzir o *gap* de energia entre HOMO e LUMO. A presença de grupos funcionais com oxigênio (álcoois, epóxi, carbonilas, carboxilas e aldeídos) na superfície do PQG é bastante comum, principalmente quando a síntese é realizada em meio aquoso [1]. A dopagem de nitrogênio pode ser alcançada com a introdução de ureia [38,39] ou tratamento com ácido nítrico [38,40] durante a síntese. Vale ressaltar que estudos envolvendo a dopagem dos PQG com nitrogênio têm ganhado destaque na literatura [29–34] devido à semelhança que o átomo de nitrogênio apresenta em relação ao raio atômico e eletronegatividade do carbono. Em geral, a presença de nitrogênio provoca um desvio para o vermelho da FL e proporciona um aumento no rendimento quântico do PQG [35–37]. Vários estudos recentes envolvendo a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foram realizados com o objetivo de melhorar o entendimento dos efeitos da introdução de dopantes na estrutura do PQG. Em geral, partículas com maior grau de oxidação têm maior tendência a apresentar FL na região do azul, quando excitadas na região do

UV. Por outro lado, a presença de nitrogênio, enxofre e boro pode dar origem a novos estados de energia permitindo a expansão da janela de excitação do PQG, maior controle da sintonia luminescente na faixa do visível e infravermelho próximo e redução das perdas de fônons [37].

Como já mencionado, os precursores utilizados para a síntese de pontos quânticos baseados em carbono desempenham um papel crucial na determinação da estrutura dos PQC e PQG e, conseqüentemente, nas suas propriedades ópticas. Neste trabalho realizamos a síntese de sistemas coloidais de PQG a partir de sacarose. A sacarose foi escolhida por ser um carboidrato atóxico e de alta disponibilidade. Embora os PQC baseados em sacarose já tenham sido relatados na literatura [41–43], a maioria dos trabalhos relatou a síntese de PQG com FL na região azul, e obtida através de sínteses hidrotermais [44,45], ou após carbonização ácida [45]. No entanto, o uso de sacarose para obtenção de PQG com emissão estendendo-se para as regiões do vermelho e do infravermelho próximo não foi explorado. Por outro lado, as emissões de PQC na região vermelha já foram realizadas usando precursores muito menos disponíveis, tóxicos ou mais caros, como isômeros de fenilenodiamina [46], sulfato de 2,5-diaminotolueno [47] e glutatona reduzida [48]. Pontos quânticos com emissão intensa nas regiões do vermelho/infravermelho próximo são fundamentais para aplicações em diodos emissores de luz branca e para campos biológicos, uma vez que as emissões azuis e verdes não podem penetrar profundamente no tecido e são mais propensas a causar a autofluorescência de bioamostras [1].

Neste trabalho propomos uma nova abordagem para o uso da sacarose, obtida a partir do açúcar refinado comercial, como precursor dos PQG fotoluminescentes sintonizáveis de emissão para o vermelho. Propomos um método de síntese simples que se baseia na carbonização da sacarose seguida pela síntese do PQG em um tratamento com dimetilsulfóxido (DMSO), em vez de usar água como solvente. O DMSO é um solvente polar aprótico e seu uso já foi realizado em outros trabalhos para obtenção de PQG com emissões *redshifted* [1] e seu uso para a redução química do óxido de grafeno já foi relatado em outros lugares [49]. Os resultados referentes à dopagem de PQG obtidos de sacarose com nitrogênio também serão apresentados pela primeira vez, para conhecimento dos autores.

A seção 2 desta dissertação apresenta a revisão bibliográfica com os principais aspectos dos materiais carbonosos e seus alótropos, as características dos

nanomateriais, e em especial os pontos quânticos. Também são discutidas as propriedades e processos de obtenção de pontos quânticos de carbono, além de suas características e mecanismos de fluorescência responsáveis pela fotoluminescência das nanopartículas (NPs). Ainda nesta seção, são apresentadas também sínteses de PQG convencionais. Na seção 3 são apresentados os materiais e métodos utilizados na produção de PQG, e as técnicas de caracterização utilizadas. A seção 4 apresenta os resultados das caracterizações das propriedades morfológicas e espectroscópicas dos PQG obtidos. Nas seções seguintes, 5, 6 e 7 são apresentadas, respectivamente, as conclusões finais, as participações e publicações decorrentes desta pesquisa e a bibliografia utilizada.

2 Revisão Bibliográfica

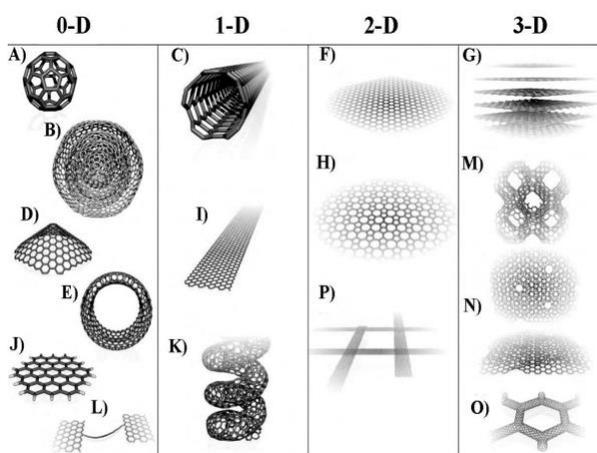
Esta seção abordará os principais conceitos e definições sobre pontos quânticos e nanopartículas de grafeno. Será também detalhado o método de síntese escolhido para a obtenção dos pontos quânticos de carbono.

2.1 O carbono e seu alótropo grafeno

O carbono, elemento encontrado em 0,02% da crosta Terrestre [50], apresenta-se em estruturas cristalinas diversas (os chamados alótropos do carbono) [51], que também se apresentam em dimensões distintas do tipo 0D, 1D, 2D e 3D. O carbono apresenta nanoestruturas com ampla variedade de propriedades químicas, físicas, mecânicas e ópticas. Entre as nanoestruturas de carbono, podem ser citados o grafeno, material de estudo deste projeto, os fulerenos, nanotubos de carbono, nanofitas, nanocones, entre outros [51,52].

Na Figura 1 podem ser visualizadas as representações dos alótropos do grafeno e suas referentes dimensões, sendo eles (a) buckyfullereno, (b) cebola de grafite, (c) nanotubos de carbono, (d) nanocones, (e) nanotoróide, (f) grafeno, (g) grafite, (h) heackelite, (i), nanofitas, (j) cluster de grafeno, (k) nanotubo helicodal, (l) nanofita de carbono, (m) schwarzite, (n) nanoespumas de carbono, (o) rede de nanotubos de carbono, e (p) rede de nanofitas de carbono [53].

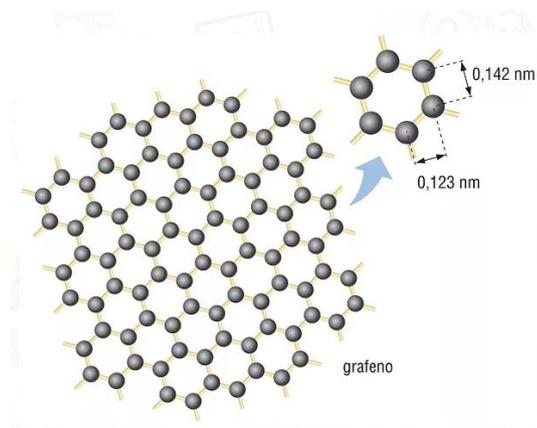
Figura 1: Representação dos alótropos do carbono nas dimensões, 0D, 1D, 2D e 3D.



Fonte: [53].

O grafeno, em especial, tem sido extensivamente estudado nos últimos anos [2,4] pelas suas excelentes propriedades de condução térmica e elétrica, além da alta mobilidade do material [51]. O grafeno consiste em um cristal bidimensional com arranjo hexagonal que apresenta em sua célula unitária dois átomos de carbono com distância interatômica de 1,42 Å, conforme ilustrado na Figura 2. O grafeno apresenta *band gap* nulo e raio do éxciton de Bohr infinito [2,6].

Figura 2: Estrutura do Grafeno.



Fonte: [51].

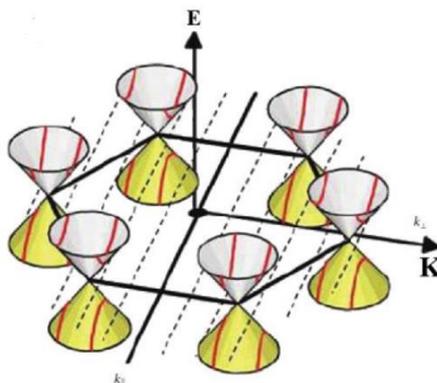
A descoberta do grafeno foi realizada por Geim, Novoselov e colaboradores em 2003, após um processo de esfoliação mecânica de pequenas partículas pirolíticas altamente orientadas de grafite [54], e desde então vem sendo promissor para extensas aplicações em dispositivos eletrônicos e ópticos, como células fotovoltaicas [6,55,56], diodos emissores de luz [15], ultracapacitores [8,57] e telas de toque flexíveis [2,57].

O grafeno apresenta alta transmitância óptica de 97,707% [51] no visível, alta mobilidade óptica intrínseca [4,57], flexibilidade [51] e resistência mecânica [58]. O grafeno apresenta um orbital s e dois orbitais p no plano (hibridização sp^2), sendo um dos orbitais p responsáveis pela estabilidade da folha de grafeno, com a formação de ligações sigma, e o outro responsável pela formação das bandas de condução (BC) e valência (BV), relevantes para o transporte de cargas [51].

Uma das características mais fascinantes do grafeno é a relação momento e *band gap* zero, uma vez que a BV e BC formam dois cones de Dirac que se tocam no ponto K, ou ponto de Dirac, conforme ilustrado na Figura 3 [59]. No grafeno, os

férmions de Dirac apresentam uma velocidade tão alta que se aproximam com a da luz no material, tornando o grafeno bastante atraente pelas propriedades de condução, ao seguirem a equação de Dirac Hamiltoniano e não de Schroedinger [2].

Figura 3: Cones de Dirac no Grafeno.



Fonte: [51].

Atualmente, os principais processos utilizados para a obtenção do grafeno são os métodos de esfoliação e clivagem, crescimento epitaxial, deposição química em fase vapor (CVD) ou deposição química em fase vapor assistida por plasma (PECVD). Entre os pontos positivos do processo de esfoliação e clivagem, podemos citar o baixo custo e a facilidade de obtenção, uma vez que não há necessidade de equipamentos especiais. Por outro lado, este processo gera camadas desiguais de grafeno e pouco material. Já os processos de crescimento epitaxial, CVD e PECVD, apresentam dificuldade no controle da morfologia e alto custo. No caso do CVD ainda há necessidade de equipamento especial para atingir as altas temperaturas requeridas. As vantagens do processo CVD são a produção em grandes áreas, condutividade alta do material, e únicas ou poucas camadas obtidas. A busca por processos de sínteses para o grafeno que sejam mais sustentáveis, de baixo custo e maior rendimento continua sendo objeto de pesquisa.

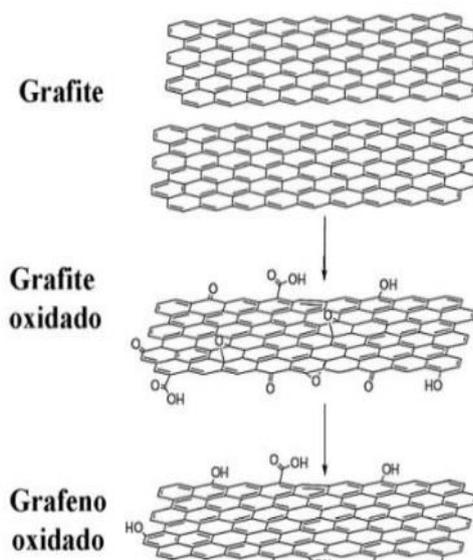
2.2 Óxido de Grafite e Óxido de Grafeno

O grafite oxidado foi relatado primeiramente por Brodie em 1859, que introduziu grupos funcionais no grafite por oxidação, o que possibilitou a esfoliação no grafite. A

técnica utilizada por Brodie consiste na introdução de grupos funcionais na estrutura do grafite, gerando um aumento na distância interplanar das folhas, facilitando a obtenção de folhas de grafite menores, sendo este processo geralmente realizado por meio da mistura do grafite com agentes oxidantes e ácidos, como o ácido sulfúrico [51].

A obtenção do grafite oxidado facilita, portanto, a etapa de esfoliação do material. A esfoliação pode ser realizada na presença de solventes polares, pela facilidade de dispersão das folhas por meio da sonificação. A maioria das folhas apresenta ligações do tipo sp^2 , embora algumas folhas possam apresentar ligações do tipo sp^3 . Ao inserirmos grupos funcionais na estrutura, ocorre uma mudança na condutividade do material, que se torna isolante em razão da perda de ligações do tipo sp^2 . Por esta razão, o processo de redução dos grupos funcionais presentes deve ser realizado de forma cautelosa e eficiente para a recuperação da condutividade do material. A Figura 4 ilustra a modificação das cadeias de grafite para a obtenção do grafeno oxidado [51].

Figura 4: Obtenção do grafeno oxidado a partir do grafite.



Fonte: [51].

O grafeno oxidado apresenta como vantagens o aumento da escala de produção, facilidade de processo e também a possibilidade de ancoragem de partículas metálicas sem funcionalização da rede. No entanto, a baixa estabilidade da

dispersão coloidal, a perda de condutividade elétrica e o elevado nível de desordem da rede cristalina são desvantagens do método citado.

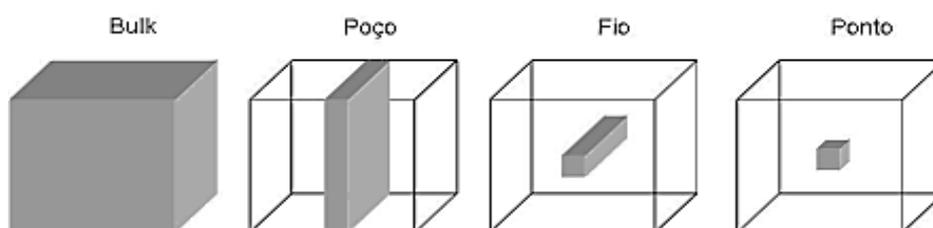
O grafeno oxidado apresenta várias formas e domínios de carbono sp^2 de tamanho nanométrico localizados nas estruturas de carbono sp^3 , o que resulta em propriedades semicondutoras e de fotoluminescência [51].

2.3 Nanomateriais

Os nanomateriais apresentam propriedades fascinantes que surgem principalmente devido ao seu tamanho. Podem ser constituídos de qualquer tipo básico de material, como polímeros, metais, cerâmicos e compósitos. A classificação deste material tem relação com a sua dimensão, sendo o prefixo nano referente a estruturas da ordem de 10^{-9} m, que variam de 1 à 100 nanômetros [60].

Como exemplo, ao gerarmos mudanças dimensionais em um material semicondutor massivo (*bulk*), damos origem a novos materiais com novas propriedades e nomenclaturas. Se uma das três dimensões é reduzida a nanoescala, obtemos uma estrutura conhecida como poço quântico. No caso da redução de duas dimensões temos um fio quântico e no caso de três dimensões reduzidas, temos um ponto quântico, que será o principal objeto de estudo neste trabalho. A Figura 5 ilustra esquematicamente a redução nas três dimensões de um material massivo, sendo eles: poço quântico, fio quântico e ponto quântico [61].

Figura 5: Ilustração da redução nas três dimensões espaciais, poço quântico (1D), fio quântico (2D) e ponto quântico (3D).



Fonte: [61].

Com a diminuição da dimensão do material, algumas características químicas e físicas do *bulk* sofrem mudanças à medida que o tamanho do material se aproxima das dimensões atômicas e as leis da física quântica se tornam evidentes.

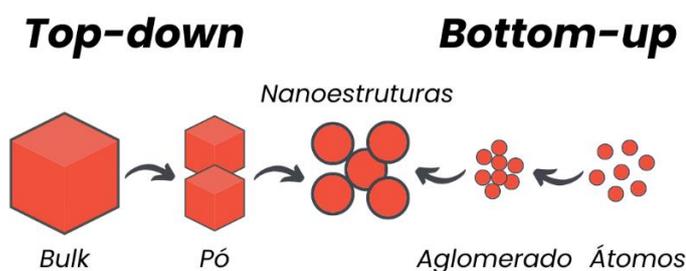
Os pontos quânticos (PQs) surgiram em 1980 [60] e consistem em nanopartículas fluorescentes de materiais semicondutores com dimensões inferiores a 10 nm. Nesses materiais, a composição química e o tamanho das NPs são fatores determinantes para as propriedades espectroscópicas obtidas, devido ao efeito do confinamento quântico presente, que será mais bem explicado na próxima seção. Os PQs semicondutores tradicionais podem ser classificados de acordo com os diferentes grupos da Tabela Periódica aos quais seus elementos constituintes pertencem. No grupo IV-VI, por exemplo, tem-se os PQs de sulfeto de chumbo; no grupo II-VI, o telureto de cádmio e no grupo III-V, o fosfeto de gálio [62]. É importante destacar que os pontos quânticos semicondutores se diferenciam de nanopartículas de outros materiais por apresentarem o efeito do confinamento quântico. Este efeito, que será melhor explicado na seção seguinte, é a razão destas partículas apresentarem fluorescência sintonizável e é dependente do tamanho das nanopartículas. É muito comum que nos processos de obtenção dos pontos quânticos, haja uma etapa de passivação de superfície, de forma a minimizar os efeitos decorrentes de defeitos de superfície e aglomeração das nanopartículas [63].

Entre as vantagens dos PQs podemos citar as excelentes propriedades ópticas, como elevada absorção óptica, ampla janela de excitação, estreitas bandas de emissão, baixa tendência à fotodegradação e fotoestabilidade. Contudo, entre seus pontos de melhoria destaca-se a toxicidade das NPs sintetizadas a partir dos elementos citados anteriormente. Isso restringe as aplicações dos pontos quânticos semicondutores na área biomédica [7,64]. Por outro lado, aplicações em células solares e em diodos emissores de luz já vem sendo realizadas, sendo possível encontrar no mercado os televisores Q-Leds com facilidade.

Os processos de obtenção de nanopartículas podem ser divididos em duas metodologias: o método *top-down* e *bottom-up*. O primeiro método, “de cima para baixo”, consiste na obtenção de nanocristais a partir do *bulk* em partículas menores através de algumas técnicas químicas, como corrosão química em solução, eletrodeposição e litografia por feixes de íons ou lasers; uma vantagem das técnicas *top-down* é a obtenção de nanomateriais com grau elevado de pureza e grande quantidade de material para produção em larga escala, contudo com maior dificuldade no controle de tamanho das partículas [7]. O método “de baixo para cima”, em contrapartida, consiste na produção de materiais a partir de rotas sintéticas em

sistemas coloidais com maior homogeneidade de dispersão, como será abordado na síntese deste projeto, partindo de átomos/moléculas para formar as nanoestruturas; entre as vantagens dos métodos *bottom-up* destacam-se o melhor controle na uniformidade e tamanho dos nanocristais, e a grande variedade de precursores moleculares com funcionalidades químicas diferentes que podem ser utilizados. A abordagem *bottom-up* para a obtenção de pontos quânticos de grafeno será melhor detalhada na seção 3.1 [52]. A Figura 6 retrata de maneira simplificada os dois métodos explicados anteriormente, sendo o *bottom-up* derivado de átomos e *top-down* do material massivo, o *bulk*.

Figura 6: Ilustração dos métodos *top-down* e *bottom-up*.



Fonte: Adaptado de [65].

2.4 Pontos Quânticos de Carbono

O termo “pontos quânticos de carbono” vem sendo utilizado por muitos para denotar uma classe bastante diversificada de materiais com estruturas diferentes, originados de técnicas de síntese distintas. Os PQs de carbono são pequenas nanopartículas fluorescentes, geralmente com tamanho inferior a 10 nm e podem ser amorfos, nanocristalinos ou semicristalinos [11,66]. Com emissão de luminescência dependente do comprimento de onda, alta resistência a fotodegradação e facilidade de bioconjugação, os PQC têm se apresentado como uma alternativa viável aos PQs tradicionais devido a sua estabilidade coloidal, abundância elementar e baixa toxicidade ambiental e biológica [11].

Os pontos quânticos de grafeno estão entre as possíveis estruturas de PQC. Compostos por pequenos fragmentos de grafeno, com tamanhos laterais que variam de 1-10 nm, os PQG apresentam predominantemente carbonos com hibridização sp^2 , com uma estrutura baseada em nanofolhas de grafeno de camada única ou

nanopartículas de grafeno com poucas camadas [14,24,25], frequentemente funcionalizadas com moléculas e/ou grupos funcionais na superfície, apresentando propriedades luminescentes sintonizáveis nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo [14,27,66,67].

Em comparação aos pontos quânticos semicondutores tradicionais, os PQs de grafeno são promissores para diversas aplicações nas áreas da fotônica e optoeletrônica por serem atóxicos, biocompatíveis e fotoestáveis, além de apresentarem excelentes propriedades ópticas, com largas bandas de absorção óptica que se estendem do ultravioleta até a região do visível, intensa fluorescência, e altos coeficientes de extinção molar devido a seus defeitos estruturais, composição elementar e grupos de superfície, conforme será detalhado na seção a seguir [3,14,15]. Entre suas aplicações potenciais podemos citar os super capacitores, transistores, fotocatalisadores, entrega de medicamentos e também na geração de imagem médicas [11,68].

Nos últimos anos, um grande número de trabalhos foram realizados para a síntese de pontos quânticos de carbono a partir dos métodos *bottom-up* e *top-down* e o uso de recursos naturais tem sido utilizado, como farinha [69], suco de laranja [12], café em pó [70], farinha de aveia [40], leite de soja [71], resíduo de papel [70], arroz [40], grama [32], e até mesmo urina humana [72]. Desta forma, os PQs de grafeno tem sido amplamente pesquisados, já que são de fácil obtenção e apresentam propriedades interessantes para aplicações em biofotônica [52].

2.5 Mecanismos de fluorescência dos pontos quânticos de grafeno

A fotoluminescência (FL) é uma das propriedades ópticas mais fascinantes dos PQs de carbono, e se refere à capacidade que uma substância tem de emitir luz, ou seja, radiação no espectro visível quando exposta a radiações do tipo ultravioleta, por exemplo. Diferentemente dos PQs tradicionais, os PQs de grafeno podem apresentar emissão dependente da excitação utilizada, com espectros de emissão amplos e que se estendem a comprimentos de onda mais longos [1,73]. Ademais, as propriedades ópticas dos PQs de grafeno estão intimamente relacionadas ao tipo de precursor empregado, tamanho das partículas, estrutura e estado de superfície [2].

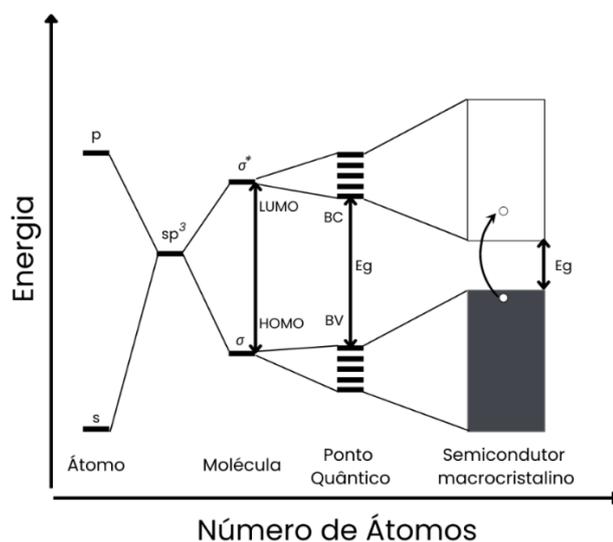
A seguir serão apresentados os principais mecanismos associados à fluorescência nos pontos quânticos de grafeno, sendo eles relacionados ao efeito de confinamento quântico, efeito do solvente e efeito de dopagem com heteroátomos.

2.5.1 Efeito do confinamento quântico

O efeito de confinamento quântico (ECQ) presente nos PQs de grafeno é uma característica importante em nanopartículas com tamanho inferior ao raio do éxciton de Bohr, ocasionada pelas restrições de movimento dos portadores de carga, elétrons e lacunas, nas três dimensões do espaço [26]. Este efeito de confinamento está relacionado ao aumento do *gap* de energia entre a banda de valência e de condução do material.

Nos pontos quânticos a densidade de estados de energia é muito menor quando comparado com o mesmo material massivo. Com isso, no lugar de bandas contínuas, são observados estados discretos de energia, justificado pelo número reduzido de átomos e moléculas contidos no material, de forma semelhante aos estados de energia observados em átomos e moléculas. A Figura 7 ilustra os níveis eletrônicos presentes em átomos, moléculas, corpos massivos e pontos quânticos, sendo possível observar os níveis discretos gerados nos PQs advindo de seu tamanho [23,62].

Figura 7: Níveis eletrônicos de átomos, moléculas, corpos massivos e pontos quânticos.



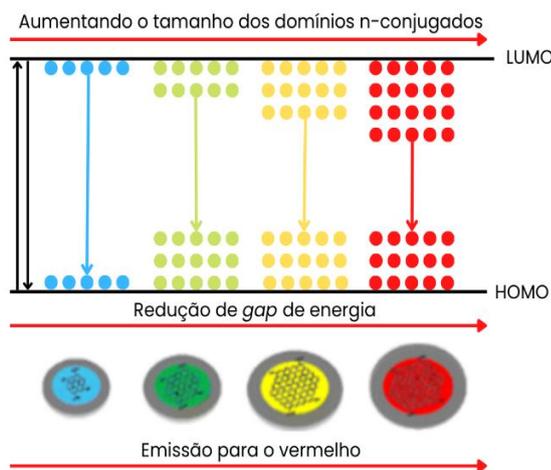
Fonte: Adaptado de [62].

Em pontos quânticos de carbono com poucos grupos funcionais na superfície e grandes domínios π conjugados, a fluorescência das nanopartículas está relacionada ao Efeito de Confinamento Quântico (ECQ) dos elétrons π conjugados. Um sistema conjugado ocorre quando dois ou mais orbitais p são coplanares e adjacentes, e geram a deslocalização de elétrons, reduzindo a energia geral da molécula e aumentando sua estabilidade. Além disto, o tamanho dos domínios π conjugados está relacionado ao *band gap* do material: quanto maior o tamanho dos domínios sp^2 menor o *band gap* dos PQs, o que ocasiona um deslocamento da emissão fluorescente de PQs para comprimentos de onda maiores (*redshift*) [23].

Os domínios π conjugados resultam na separação entre as BC e BV, fazendo com que os elétrons da banda de condução façam transições diretas para estados vazios na banda de valência, facilitando a recombinação direta de elétrons e lacunas, de forma a privilegiar transições radiativas, que são responsáveis pela emissão fluorescente. Desta forma, se for possível controlar o tamanho dos domínios π conjugados, é possível também alterar o valor de *band gap* das NPs, possibilitando o a sintonia da emissão fluorescente nos PQs. Neste contexto, faz-se necessário conhecer muito bem como as condições do processo de síntese das NPs se relacionam com o tamanho dos domínios π conjugados. Por exemplo, o solvente utilizado durante o processo de síntese pode ter grande influência nas características dos PQs de carbono, conforme será explicado na seção 2.5.2 [23].

A Figura 8 exemplifica a sintonização da cor emitida pela NP em função do tamanho dos domínios π conjugados, sendo o HOMO relacionado ao maior orbital molecular ocupado, e o LUMO o menor orbital molecular desocupado. Nota-se que a emissão fluorescente das NPs tende para o vermelho, à medida que o tamanho dos domínios π conjugados aumenta.

Figura 8: Mecanismos de luminescência relacionado ao tamanho dos domínios n -conjugados.



Fonte: Adaptado de [23].

2.5.2 Estados de energia gerados por defeitos de superfície

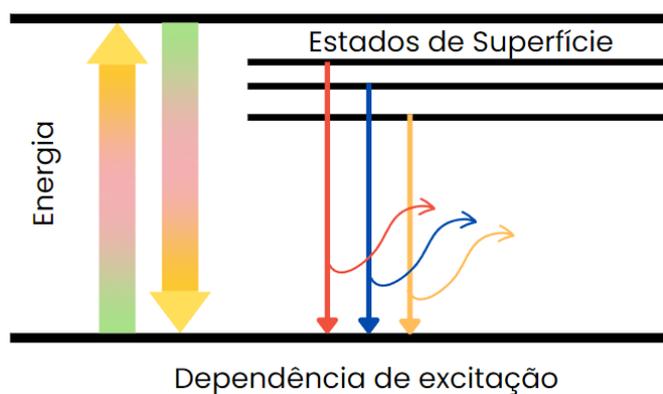
A FL das NPs também pode ser explicada considerando os estados de energia dos defeitos de superfície, sendo possível modular a emissão dos PQs através da inserção de defeitos de superfície e ajuste dos estados de energia entre a BV e BC. Uma opção utilizada para a sintonização da emissão é através do uso de diferentes solventes.

Os solventes utilizados na síntese de pontos quânticos são responsáveis pelo controle dos processos de desidratação e carbonização dos precursores, resultando na formação de diferentes tamanhos dos domínios π conjugados. Conforme relatado por Tian e colaboradores [7] ao prepararem pontos quânticos de carbono com emissão multicolorida usando três diferentes solventes, água, glicerol e dimetilformamida por meio do método solvotérmico, foi possível modular a emissão das NPs [38]. Além disto, a variação de precursores e tempo de reação acarreta também na emissão das NPs em comprimentos de onda diferentes, conforme mostrado por Yuan e colegas, ao controlar a fusão e carbonização de ácido cítrico e diaminonaftaleno [74]. A relação encontrada por Yuan e colegas, é a de que à medida que o tamanho do ponto quântico aumenta, há um aumento do domínio π conjugado e, portanto, uma diminuição gradual do *band gap*, o que resulta na emissão sintonizável sobre o espectro de emissão. Uma outra maneira de ajustar a emissão das nanopartículas é através da variação da razão molar dos precursores, conforme

realizado por Miao e colaboradores [75], o qual controlou o grau de grafitação e o número de grupos -COOH na superfície [23].

A Figura 9 ilustra a variação da fotoluminescência dos PQs de grafeno atribuída aos diferentes estados de energia de superfície, indicando as transições diretas dos fótons entre os estados de energias criados pelos defeitos de superfície.

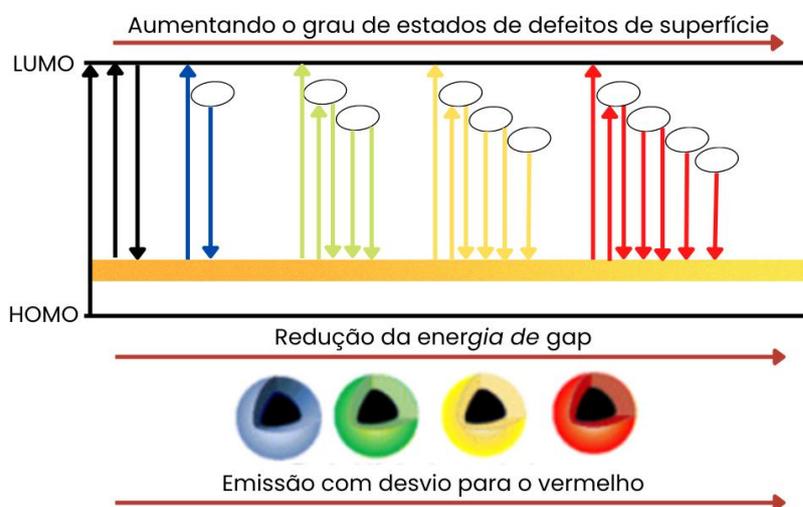
Figura 9: Variação da fotoluminescência de PQs com a variação dos estados de energia de superfície.



Fonte: Adaptado de [76].

A Figura 10 também ilustra o mecanismo de FL ocasionado por mudanças na estrutura eletrônica do material, com os subníveis energéticos modificando a energia de *band gap* necessária para a emissão de um fóton.

Figura 10: Ilustração do mecanismo de luminescência de PQs por defeitos na superfície.



Fonte: Adaptado de [23].

2.5.3 Efeito de dopantes

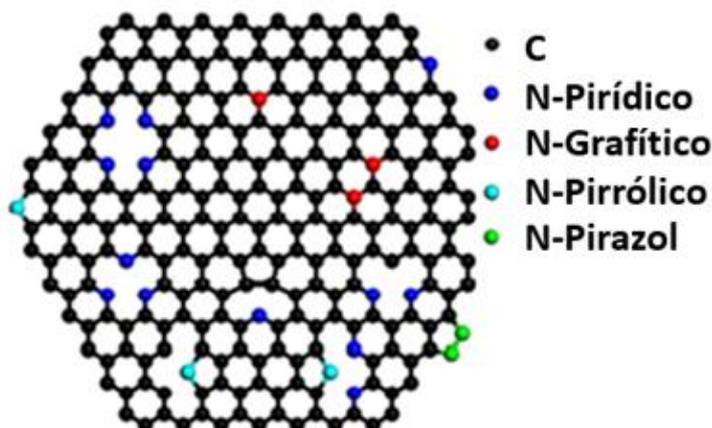
Segundo a literatura, uma proposta interessante é a dopagem dos PQs de grafeno para aprimorar suas propriedades através do ajuste de *band gap*, introduzindo mais estados de defeitos no material e adaptando assim as propriedades de fotoluminescência através das distorções estruturais e eletrônicas [29]. A substituição parcial dos átomos de carbono por átomos não metálicos, como flúor, boro, cloro, nitrogênio e selênio (Se) tem como objetivo a inserção de grupos aceitadores e doadores de elétrons, sendo um método bastante utilizado para a introdução de defeitos na estrutura do material, gerando melhorias nas propriedades físicas e químicas [29]. A inserção de heteroátomos na estrutura dos PQs pode alterar a interação entre os átomos de carbono e seus vizinhos, gerando novos estados de superfície que podem suprir ou eliminar os estados de energia originais gerados pela oxidação dos PQs, evitando a perda de energia pelos fônons.

O nitrogênio vem sendo usado como candidato para a dopagem dos PQC, por possuir um raio e eletronegatividade semelhantes ao do carbono [35]. A dopagem com nitrogênio ocasiona um deslocamento no comprimento de onda de emissão dos PQs para o vermelho, além de aumentar o rendimento quântico do material. Essa dopagem introduz novos estados de energia entre a BV e a BC das NPs, sendo que quando há recombinação excitônica, ou seja, a recombinação lacuna-elétron, os fótons emitidos terão menos energia, ocasionando FL desviada para o vermelho [29].

No trabalho realizado por Peng e colaboradores [44], o uso de ácido nítrico pelo período de 12 horas ocasionou uma mudança nos comprimentos de onda máximo de emissão dos PQs, fato possivelmente obtido pela diminuição dos tamanhos das partículas. Em complemento, as NPs tratadas com o ácido indicaram composição diferente das NPs carbogênicas, com uma espécie de passivação da superfície com nitrogênio [44]. Por outro lado, o tempo de reação apresentou interferência no processo de dopagem, sendo que quanto maior o tempo de reação maior a substituição de átomos de carbono por nitrogênio, aumentando a quantidade de sítios sp^3 [58].

O nitrogênio pode se ligar aos átomos de carbono de quatro maneiras diferentes, conforme representado na Figura 11, sendo elas o N-Pirazol, N-Pirrólico, N-Piridínico e N-Grafítico. A formação do N-Piridínico ocorre normalmente em nanoburacos ou na borda do grafeno, e seu alto teor significa a existência de uma grande quantidade de nanoburacos que irão reduzir em grande parte a condutividade do grafeno. O N-grafítico, no entanto, apresenta uma maior estabilidade térmica devido à incorporação na rede do grafeno. O N-Pirrólico é formado pela substituição de um átomo de carbono por um átomo de nitrogênio em anéis pentatômicos [30].

Figura 11: Desenho esquemático das diferentes espécies N formadas em grafeno.



Fonte: Adaptado de [30].

2.6 Síntese de Pontos Quânticos de Carbono

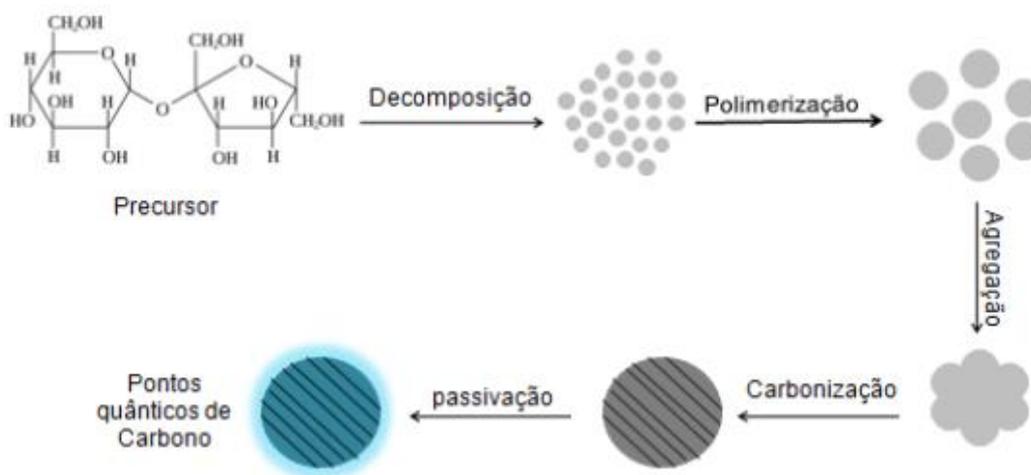
A seguir serão discutidas algumas das possibilidades de síntese para os PQG e suas metodologias.

2.6.1 Carbonização controlada de carboidratos

Os carboidratos têm apresentado grande uso na produção de materiais de carbono por tratamento hidrotérmico devido à sustentabilidade do material [44]. A formação dos PQs a partir da carbonização controlada de carboidratos se inicia, geralmente, com a decomposição das moléculas precursoras em compostos

intermediários, seguida pelo processo de auto polimerização, agregação, carbonização e passivação da superfície. Os cinco estágios mencionados são ilustrados na Figura 12 [5].

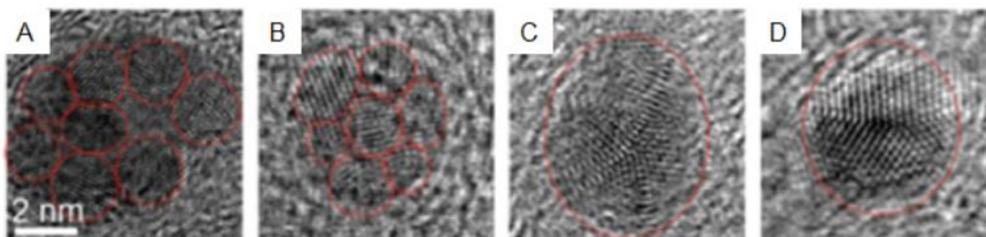
Figura 12: Mecanismos de obtenção de NPs de carbono.



Fonte: Adaptado de [5].

A formação das NPs de carbono foi demonstrada por Song e colegas em quatro estágios, sendo eles a nucleação, crescimento, coalescência e carbonização, conforme pode ser visto na Figura 13, com imagens retiradas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) [5].

Figura 13: Micrografia das diferentes etapas em uma síntese de PCs de Grafeno.

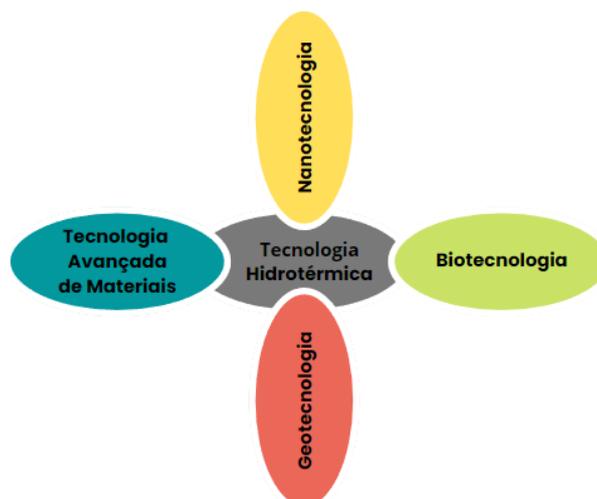


Fonte: [5].

2.6.2 Tratamento hidrotérmico / solvotérmico

O método hidrotérmico/solvotérmico é uma abordagem de síntese de baixo custo, atóxica e ecologicamente correta para a produção de materiais à base de carbono a partir de vários precursores, e tem sido amplamente utilizado em diversos ramos da ciência, como na geologia, química, biologia, física, engenharia, entre outros. No século XXI este método ganhou uma nova perspectiva, ilustrada na Figura 14, conectando todas as tecnologias importantes na atualidade [58].

Figura 14: Tecnologia Hidrotérmica no século 21.



Fonte: Adaptado de [58].

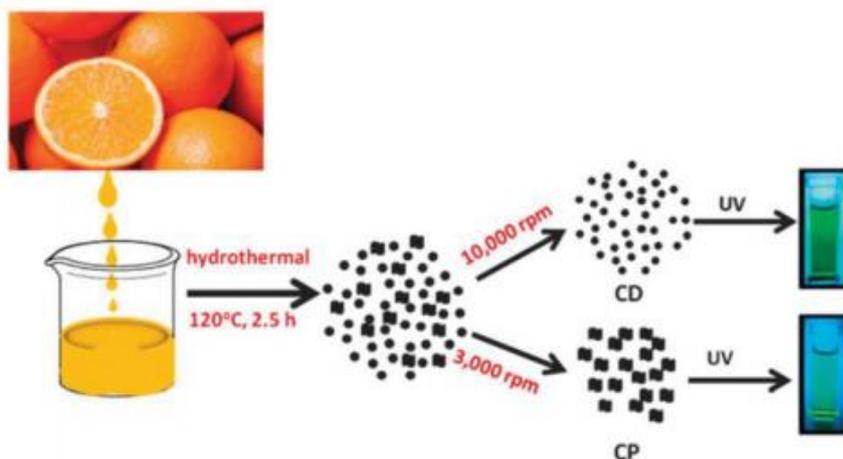
O termo hidrotermal tem seu significado de origem grega “hydros”, que significa água, e “thermos” calor. Sendo definido por Byrappa e Yoshimura, como “qualquer reação química heterogênea ou homogênea na presença de um solvente (seja aquoso ou não aquoso) acima da temperatura ambiente e a pressão superior a 1 atm em um sistema fechado” [58].

No processo de obtenção de nanomateriais, o método hidrotermal apresenta como benefícios únicos sua difusividade controlada, obtendo maior controle das características físico-químicas necessárias para este material. A medida que o método hidrotérmico é utilizado, e o tamanho é reduzido a nanômetros, as propriedades físicas e mecânicas do material apresentam características decorrentes do efeito de

quantização, como resistência mecânica superior, difusividade otimizada, maior calor específico e resistividade elétrica [58]. Os materiais obtidos por este método são geralmente amorfos e possuem defeitos superficiais que podem dar origem a estados de energia no material, possibilitando a modulação da FL.

PQs de carbono altamente fluorescentes foram sintetizados por Sahu e colaboradores [11] a partir de suco de laranja e etanol em uma única etapa pelo tratamento solvotérmico, conforme ilustrado na Figura 15. No trabalho desses autores, os PQs foram purificados a partir da centrifugação da solução aquosa, obtendo NPs luminescentes com diâmetros de 30-50 nm, quando submetidos a centrifugação de 3000 rpm e PQs de 1,5 e 4,5 nm altamente fluorescentes quando centrifugados a 10.000 rpm, sendo ambas as sínteses realizadas com temperatura superior a 60°C e sem interação com a atmosfera ambiente em refluxo [11].

Figura 15: Esquema da formação de PQs de carbono a partir do tratamento hidrotérmico de suco de laranja.



Fonte: [11].

2.6.3 Síntese em solução

A síntese de nanopartículas luminescentes em solução tem sido bastante empregada pela flexibilidade na introdução de heteroátomos na estrutura dos pontos quânticos, possibilitando o ajuste da fotoluminescência (FL) pelo controle de tamanho das nanopartículas, ajuste da lacuna de banda, e pela presença de grupos funcionais como carboxilas, amidas, hidroxilas e dopantes, que conferem alta solubilidade, fácil funcionalização, excelente estabilidade em um ambiente

biológico e excelente biocompatibilidade ao material [1,2]. Diferentemente da síntese hidrotérmica ou solvotérmica, a síntese em solução não envolve ambientes de alta pressão durante o processo.

Os PQC obtidos por sínteses em solução são promissores para aplicações em bioimagem, biosensoriamento e fotocatalise [11], e apresentam propriedades interessantes, como luminosidade estável, baixa toxicidade e melhor solubilidade, sendo um ótimo método de ajuste dos PQs através do controle dos parâmetros com protocolos bem definidos [2,15].

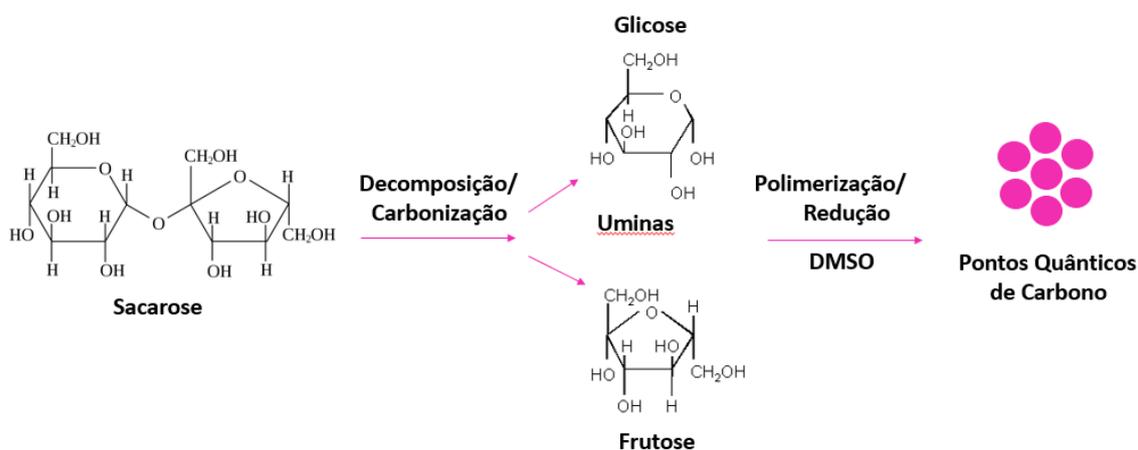
O uso de uma base forte, como o hidróxido de sódio, funciona no processo de síntese, como um catalisador de reações com adição aldólica. A adição aldólica é uma reação importante para a construção de ligações simples entre carbonos a partir de duas substâncias carbonílicas [38,77].

A natureza do solvente desempenha um papel significativo no grau de desidratação e carbonização de precursores durante o processo de fabricação de pontos de carbono. Por exemplo, o tamanho dos domínios sp^2 pode ser ajustado variando os solventes durante a síntese. Nos primeiros trabalhos que relataram a síntese de PQs de carbono, a água, que é um solvente prótico polar doadora de ligações de hidrogênio, foi usada como meio predominante devido à sua segurança, conveniência e por apresentar alta solubilidade para pequenas moléculas [78]. No entanto, a maioria dos PQC preparados em solução aquosa apresenta emissão azul devido à alta polaridade da água que induz a baixa dispersividade das estruturas conjugadas, o que não é benéfico para a formação do centro de FL conjugado. Assim, os solventes com baixa polaridade são mais desejáveis porque PQC com um grande tamanho de domínio conjugado e bandas estreitas de energia seriam gerados em solventes orgânicos [1,78]. O uso de solventes apróticos, portanto, gera um maior grau de carbonização, o que resulta em PQs com maior tamanho de domínio π conjugado e bandas de emissão deslocadas para o vermelho. Neste trabalho utilizamos o DMSO, solvente polar aprótico, doador de pares de elétrons [78].

A Figura 16 ilustra os mecanismos de formação de NPs obtidas neste projeto. Na primeira etapa de síntese, a sacarose passa pelo processo de decomposição e carbonização de sua molécula, gerando três novos compostos, a glicose, frutose e uminas, material carbonáceo composto por carbono,

hidrogênio e oxigênio, sendo substâncias oligoméricas/poliméricas solúveis ou não na mistura de reação [79]. Em seguida, o processo de polimerização tem início, com a agregação dos produtos formados na fase anterior, dando origem aos pontos quânticos de carbono. Como esperado, a glicose e frutose são os produtos iniciais derivados da hidrólise catalisada por ácido em sacarose [79].

Figura 16: Mecanismo de formação dos pontos quânticos de grafeno sintetizados neste projeto.



Fonte: Adaptado de [79].

Peng e colaboradores [44] obtiveram PQs de grafeno multicoloridos a partir de uma rota de solução aquosa simples utilizando carboidratos. Nesse trabalho, o ácido sulfúrico foi usado para desidratar o precursor e formar materiais carbonáceos. Em seguida, o uso de ácido nítrico foi utilizado para a decomposição em nanopartículas individuais, e por fim as NPs sofreram passivação com compostos com amina. Neste projeto, a síntese utilizada foi do tipo coloidal com semelhanças ao método hidrotérmico, contudo sendo realizada em atmosfera ambiente. O trabalho de Peng *et.al* foi tomado como base para a produção das NPs de carbono, neste trabalho [44].

3 Materiais e Métodos

Nesta seção serão apresentadas o método de síntese das amostras utilizadas neste trabalho e detalhes de preparação. A tabela 1 apresenta a relação dos reagentes utilizados nos diferentes processos de síntese empregados.

Tabela 1 - Relação de reagentes utilizados na síntese de PQG.

Reagente	Fórmula	Fabricante	Pureza (%)
Sacarose	$C_{12}H_{22}O_{11}$	Açúcar União	-
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	Química Moderna	95-97%
Ácido Nítrico	HNO_3	Synth	65%
Dimetil Sulfóxido	C_2H_6OS	Sigma-Aldrich	$\geq 99,5\%$

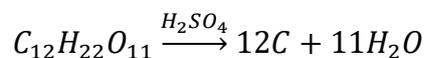
Fonte: [Própria Autoria].

O uso de carboidrato neste trabalho tem sua motivação a partir da sustentabilidade do precursor, neste caso, a sacarose e sua vasta disponibilidade no Brasil, sendo o país o maior produtor e exportador mundial da matéria-prima [80]. Relatamos aqui rotas de solução aquosa simples para a preparação de PQs de grafeno luminescentes.

3.1 Síntese de PQG

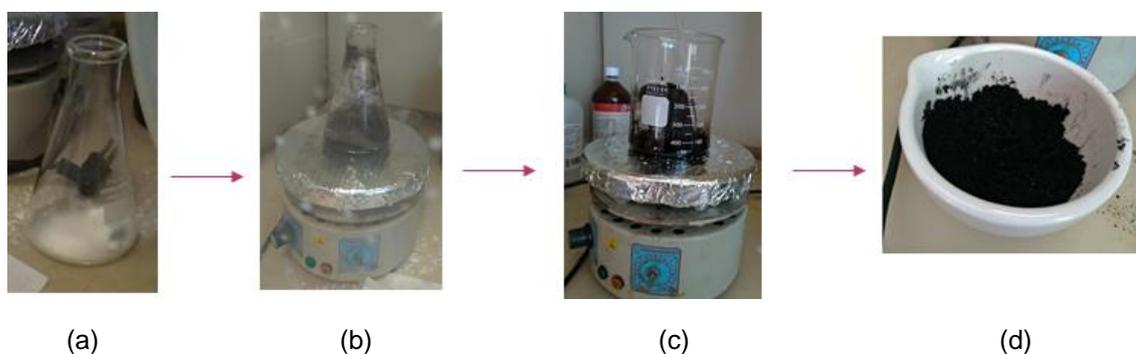
A síntese dos PQG foi realizada a partir da sacarose, obtida a partir do açúcar refinado comercial. Primeiramente, foi obtida uma solução de sacarose (1g/mL) em água deionizada com condutividade máxima de 18MΩ/cm. Ácido sulfúrico concentrado (pureza > 95%) foi adicionado à solução, na proporção de 2mL/mL para realizar a carbonização inicial da sacarose. Esta etapa foi realizada em capela química à temperatura ambiente, por aproximadamente 10 minutos e deu origem a um material sólido carbonáceo (**Precursor A**) após lavagem em água D.I., filtragem e secagem

em chapa aquecedora. A seguinte reação estequiométrica foi balanceada para obtenção das proporções corretas de reagente e produto final.



A Figura 17 ilustra as etapas de procedimento experimental para a obtenção do Precursor A, o precursor sem dopagem.

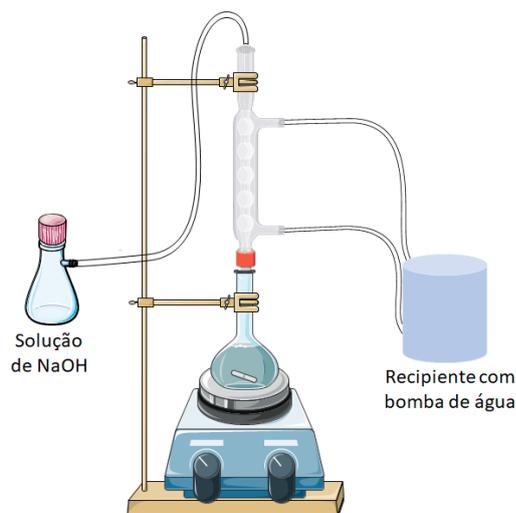
Figura 17: Procedimento experimental para a obtenção do precursor. Em (a) adição da sacarose em água deionizada, (b) processo de homogeneização em ácido sulfúrico, (c) solidificação do precursor e (d) desaglomeração do precursor A.



Fonte: [Própria Autoria].

Para obter a suspensão coloidal contendo o PQG não dopado, adicionaram-se 3,5 g de Precursor A desaglomerarão 25 mL de DMSO (pureza > 99,9%). A mistura foi mantida sob agitação magnética por 4 horas, sob refluxo a 60°C, em banho-maria. Ao final do processo, foi realizada uma etapa de lavagem em água D.I. e filtragem para obtenção do PQG não dopado. A Figura 18 ilustra o aparato experimental utilizado no processo de dopagem do precursor A.

Figura 18: Aparato experimental utilizado no processo de dopagem com nitrogênio.



Fonte: [Própria Autoria].

Para obter PQG dopado com nitrogênio (N-PQG), 7 g do Precursor A foram adicionados em 25 mL de ácido nítrico azeotrópico. A mistura foi refluxada por 4 horas em um condensador de bolas e aquecida em banho-maria a 60°C. Em seguida, evaporou-se o ácido nítrico e obteve-se um pó sólido (**Precursor B**). Nestas etapas, uma solução de NaOH foi utilizada para a neutralização dos gases provenientes da reação, afim de tornar esta etapa do processo menos poluente ao meio ambiente.

N-PQG foram então obtidos após mistura de 3,5 g de Precursor B em DMSO. A mistura foi mantida sob agitação magnética por 3 horas, sob refluxo a 60°C. Ao final do processo, foi realizada uma etapa de lavagem e filtragem para obtenção do N-PQG. A Tabela 2 apresenta uma relação entre os precursores A e B com os pontos quânticos de grafeno obtidos.

Tabela 2 - Relação de precursores e pontos quânticos de grafeno obtidos.

	Precursor A	Precursor B
Descrição	Precursor sem dopagem	Precursor com dopagem de Nitrogênio
Material obtido	PQG – Pontos Quânticos de Grafeno	N-PQG – Pontos Quânticos de Grafeno dopados com Nitrogênio

Fonte: [Própria Autoria].

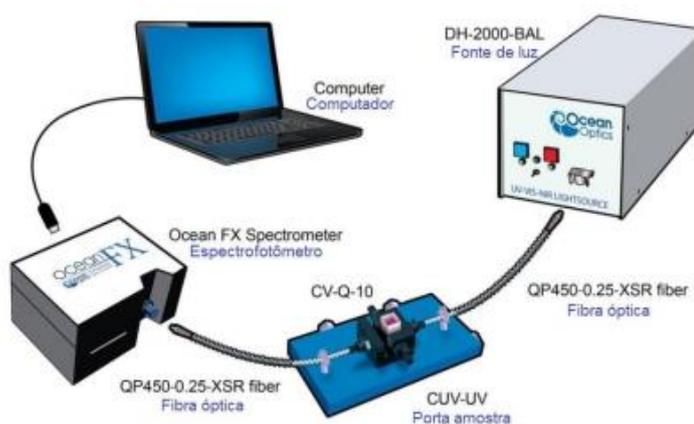
3.2 Caracterização dos resultados obtidos

Nesta subseção serão apresentadas as principais técnicas utilizadas para a caracterização dos PQG.

3.2.1 Espectrofotometria

O espectrofotômetro utilizado nas medições de absorvância das amostras foi o QE Pro da *Ocean Optics* de feixe simples, que opera em comprimentos de onda de 200 a 850 nm. Este arranjo possui uma lâmpada de tungstênio e uma de deutério, que funcionam como fonte de excitação da amostra que é colocada dentro de uma cubeta e, que ao interagir com este feixe de luz, transmite uma porção da luz que é captada por uma fibra ótica que está ligada ao espectrofotômetro, o qual transmite o sinal para o computador. A Figura 19 mostra como ocorre o funcionamento do espectrofotômetro utilizado no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da FATEC-SP.

Figura 19: Esquema de funcionamento espectrofotômetro QE Pro Ocean Optics.



Fonte: [81].

3.2.2 Espectrofluorímetro

Neste trabalho, foi utilizado um espectrofluorímetro CaryEclipse / Varian. O equipamento possibilitou a obtenção de espectros de excitação / emissão nas faixas

do UV/VIS. A Figura 20 é uma imagem do espectrofluorímetro de mesmo modelo e marca do utilizado nas medições para obtenção das emissões das amostras sintetizadas, realizadas no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais da FATEC-SP.

Figura 20: Espectrofluorímetro utilizado nas medições de emissão fluorescente das amostras.



Fonte: [82].

3.2.3 Espectroscopia Raman

A medida de espectro Raman foi realizada em um microscópio Raman confocal, Alpha 300R, da marca WITEC do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). O equipamento utiliza como fonte de excitação um laser CW de 532 nm com potência máxima de 45 mW e objetiva de 50x/NA 0,7 conforme ilustrado na Figura 21.

Figura 21: Microscópio Raman confocal Alpha 300R.



Fonte: [83].

3.2.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A análise de FTIR foi realizada nas amostras para a obtenção de informações sobre a estrutura molecular e para verificar a presença de grupos

funcionais ligados à estrutura dos PQG. Esta técnica é utilizada em avaliações qualitativa e semiquantitativas para identificação de compostos de grupos orgânicos e inorgânicos presentes amostras, e foi realizada no Laboratório de Caracterização Espectroscópica do Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer. A Figura 22 é uma imagem do equipamento Perkin Elmer, Spectrum 100 precisely, que operou no modo de reflexão total atenuada (ATR).

Figura 22: Equipamento de FTIR utilizado na caracterização de infravermelho.



Fonte: [84].

3.2.5 Difração de Raios X

Neste projeto, a caracterização por meio da difração de raios x foi realizada para a obtenção de informações quanto à cristalinidade dos PQGs e identificação das fases cristalinas presentes.

A Figura 23 é uma imagem do equipamento Rigaku Ultima III, utilizado no Laboratório de Cristalografia no Instituto de Física da USP para a caracterização das NPs de grafeno. O equipamento opera com radiação característica de Cu-K α ($\lambda \sim 1,54 \text{ \AA}$) com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA.

Figura 23: – Equipamento Rigaku utilizado para a caracterização das amostras de PQGs.



Fonte: [Própria Autoria].

3.2.6 Microscópio de Força Atômica

A análise AFM neste trabalho foi realizada para a determinação dos tamanhos dos PQG. As amostras foram preparadas com a deposição de 2 μL de pontos quânticos sobre a superfície de mica previamente clivada.

As análises foram analisadas após evaporação do solvente (etanol), em um equipamento LensAFM (Nanosurf), com controlador C3000, operando no modo de contato intermitente com pontas de silício TAP 190 AL-G (*Budget Sensors*), no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia (LQSN) no Instituto de Química da USP. A Figura 24 representa o modelo e marca utilizados na caracterização.

Figura 24: Microscópio eletrônico de força atômica.



Fonte: [85].

3.2.7 Espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios X

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi utilizada neste trabalho, para obtenção da composição química dos PQGs [86]. As amostras foram depositadas em lâminas de sílica para análise, e foram analisadas em um ThermoFisher Scientific de modelo K-alpha+ [87].

Figura 25: Espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios X.



Fonte: [87].

3.2.8 Microscópio eletrônico de transmissão (TEM)

Neste trabalho, a caracterização por microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada na Central Analítica do Instituto de Química da USP em um equipamento Jeol JEM 2100 (200 kV) para a obtenção de imagens bidimensionais das nanopartículas obtidas de acordo com a densidade, espessura e difração, informação estrutural e tamanho de partículas abaixo de 20 nm [88].

Figura 26: Microscópio eletrônico de transmissão (TEM).



Fonte: [88].

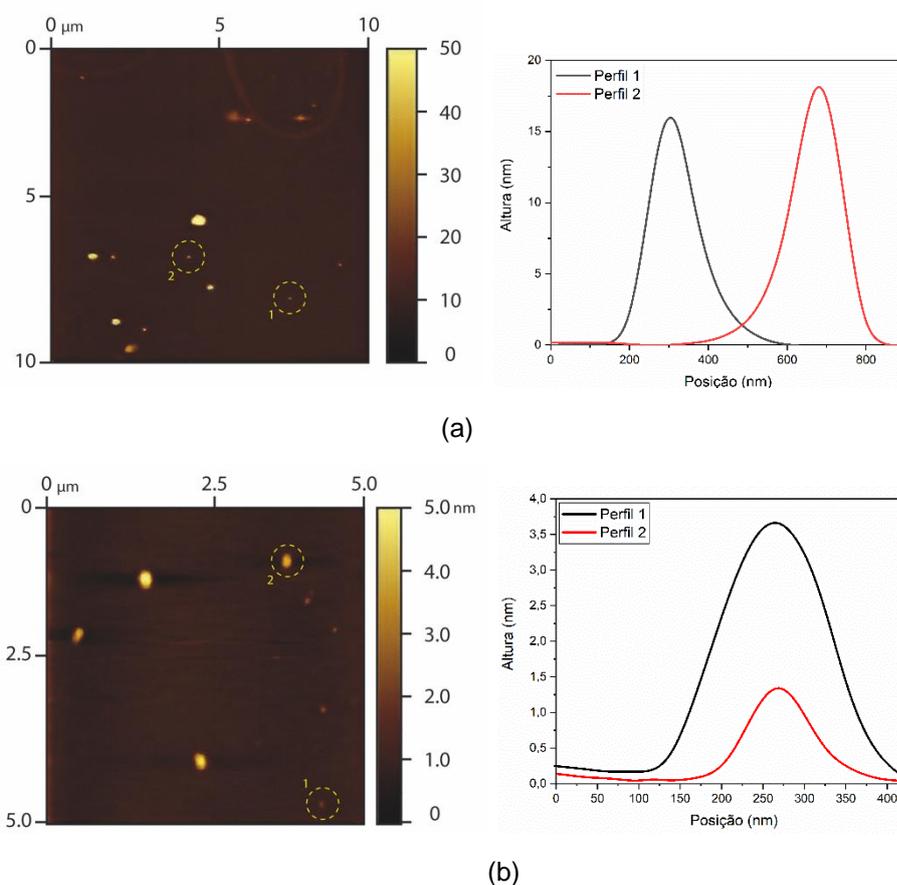
4 Resultados e Discussões

Esta seção apresenta os resultados obtidos após as sínteses de NPs de grafeno luminescentes em solução pela técnica solvotérmica, em pressão atmosférica. São apresentados resultados relacionados à influência do solvente nas amostras, além de imagens obtidas através de excitação com lâmpada UV (~365 nm) e também com laser com excitações em 405, 473, 542 nm em algumas amostras.

4.1 Caracterização Estrutural

A distribuição do tamanho das partículas e a morfologia do PQG foram avaliadas por AFM (Figura 27). O PQG não dopado apresentou alturas entre aproximadamente 9 e 21 nm e larguras entre aproximadamente 344 e 396 nm. As razões de aspecto ($RA = \text{largura/altura}$) do PQG não dopado ficaram, portanto, em torno de $RA = 29,15$, o que indica que as partículas têm morfologia lamelar, como esperado para grafeno e nanopartículas de grafeno oxidado. Também foram encontrados aglomerados com alturas superiores a 100 nm, que refletem a tendência do material em formar aglomerados, principalmente após a secagem. O N-PQG apresentou alturas na faixa de 0,8 e 5,0 nm e larguras entre 197 e 311 nm. Neste caso, a razão de aspecto foi $RA = 106,53$, mais uma vez refletindo a morfologia lamelar, esperada para nanoclusters de grafeno [89]. Deve-se notar que as medidas para as larguras dos PQG podem estar superestimadas, devido ao efeito de convolução da ponta do AFM [89]. As alturas obtidas pelo AFM já indicam que os PQG não dopados são ligeiramente maiores (1-20 nm) em comparação aos N-PQG (1-6 nm). No entanto, as dimensões das alturas obtidas pelo AFM já indicam que os PQG, com ou sem dopagem, apresentam tamanhos na faixa de 1 a 20 nm.

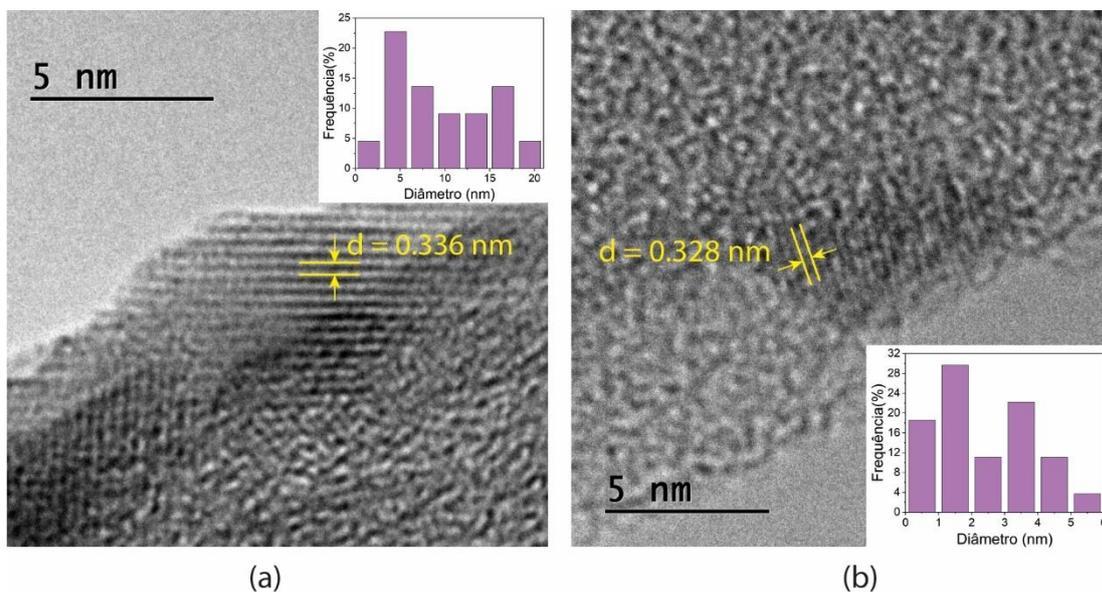
Figura 27: Resultados AFM de (a) PQG não dopados e (b) N-PQG. As imagens à esquerda mostram imagens AFM dos pontos de grafeno e as curvas à direita mostram perfis de partículas que foram destacadas nas imagens AFM.



Fonte: [Própria Autoria].

As imagens de TEM e a distribuição de tamanho dos PQG são mostrados na Figura 28. As imagens de alta ampliação resolvidas em rede de pontos quânticos únicos revelaram um espaçamento d de 0,336 e 0,328 nm para PQG e N-PQG, respectivamente. Essas distâncias estão de acordo com os planos de rede (002) do grafeno multicamadas. Os tamanhos médios de PQG não dopados foram ligeiramente maiores em comparação com N-PQG, na faixa de 1-20 nm, como foi observado com a análise de AFM.

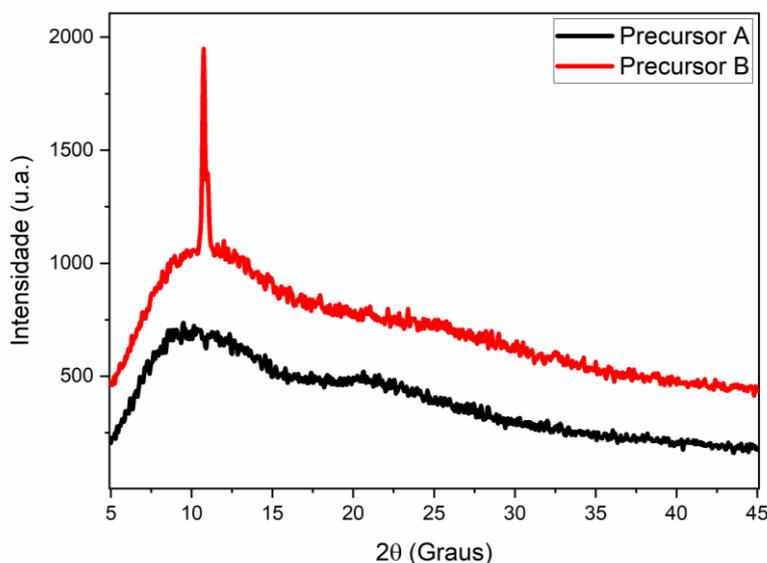
Figura 28: Imagem TEM da amostra PQG (a) e N-PQG (b). As inserções mostram a distribuição de tamanho das partículas.



Fonte: [Própria Autoria].

Os difratogramas obtidos para os diferentes precursores utilizados nas sínteses são mostrados na Figura 29. O precursor carbonizado (Precursor A) apresenta apenas dois picos largos, localizados em 10° e 23° . O pico largo próximo a 10° pode estar associado à presença de nanofolhas de óxido de grafeno [29,90] e o pico centrado em 23° pode ser causado pela presença de nanofolhas de grafeno [29,90]. É interessante notar que no precursor dopado (Precursor B), além dos picos largos, foi observado um pico bem mais estreito, em aproximadamente $10,8^\circ$, correspondendo a uma distância interplanar de $0,818 \text{ nm}$. Este pico pode estar associado ao plano cristalino (100) do óxido de grafeno [34,90]. Este resultado indica, portanto, que o processo de dopagem realizado sob refluxo em ácido nítrico deve atuar também na condensação das nanofolhas de óxido de grafeno, de modo a gerar chapas maiores e com menos defeitos.

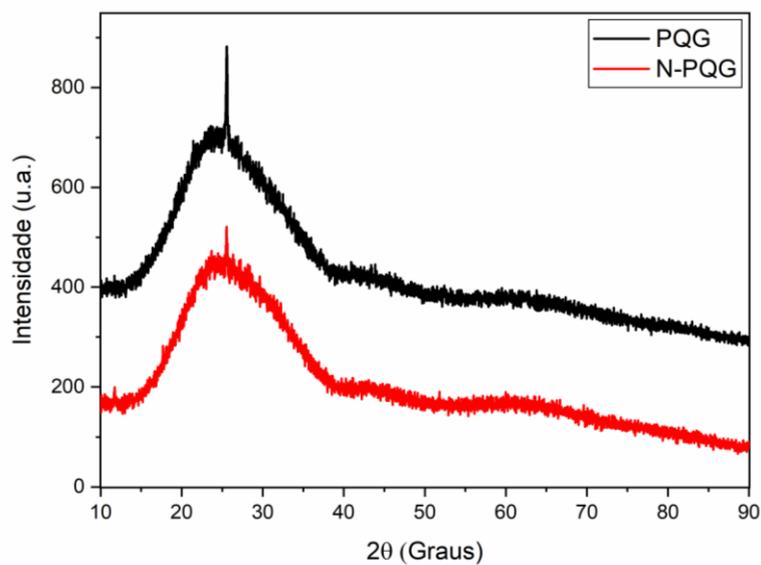
Figura 29: Resultados de DRX do Precursor A e do Precursor B usados na síntese dos PQG.



Fonte: [Própria Autoria].

Figura 30 apresenta os difratogramas do PQG produzidos neste trabalho. As curvas obtidas para os PQG e N-PQG foram muito semelhantes, apresentando um pico largo, centrado em aproximadamente 25° e um pico bem mais estreito, localizado em torno de 26° . O pico largo localizado em torno de 25° também é observado em análises de DRX de amostras de grafeno puro e nanofolhas de grafeno [29,34,90]. A presença do pico mais estreito, em torno de 26° , pode estar relacionada aos planos cristalinos (002) do grafite [29,90] e estão de acordo com os resultados do TEM. No caso do grafite, a distância interplanar (002) é $3,36 \text{ \AA}$ [90], mas para as amostras produzidas neste trabalho, a distância interplanar foi de $3,48 \text{ \AA}$ para as amostras PQG não dopadas e dopadas. A presença do pico associado aos planos de grafite (002) mostra que o tratamento dos precursores sob refluxo em DMSO foi responsável tanto pelo processo de condensação das nanofolhas de óxido de grafeno quanto pelo processo de redução do óxido de grafeno. Esta conclusão é apoiada pelo fato de que o pico largo em 10° (presente nos precursores) não está mais presente nos difratogramas de PQG após o tratamento com DMSO. Na literatura, existem vários trabalhos que tratam da redução química do óxido de grafeno [91,92], mas são poucos os que utilizam o DMSO como um possível candidato para a redução do óxido de grafeno [93].

Figura 30: Resultados de DRX de PQG e N-PQG não dopados.



Fonte: [Própria Autoria].

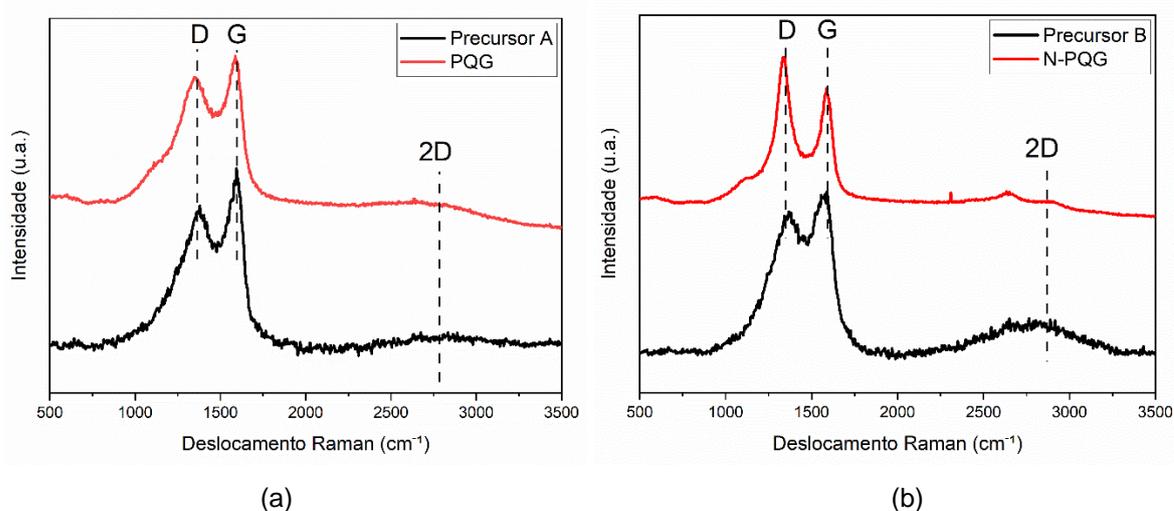
Os espectros Raman obtidos para os precursores sem e com dopagem de nitrogênio (Precursores A e B) e o PQG obtido após tratamento em DMSO são mostrados na Figura 31. Os espectros de todas as amostras mostraram um pico localizado em $\sim 1360\text{ cm}^{-1}$ associado à banda D do grafeno e um pico centrado em aproximadamente $\sim 1585\text{ cm}^{-1}$, referente à banda G do grafeno. Além disso, os espectros obtidos mostraram uma ampla banda 2D, localizada em aproximadamente $\sim 2750\text{ cm}^{-1}$ [29,59].

Os espectros dos precursores mostraram bandas largas, típicas do óxido de grafeno [13,94], corroborando as observações feitas nas análises de DRX. Neste caso, a razão I_d/I_g (considerando as intensidades integradas) para o precursor que não passou pelo processo de dopagem (Precursor A) foi de 4,04 e para o precursor que passou pelo processo de refluxo de nitrogênio (Precursor B), a razão I_d/I_g foi de 3,31. Nota-se também que as bandas 2D apresentam baixa intensidade quando comparadas às bandas D e G, o que também é compatível com a presença de óxido de grafeno nestas amostras [13].

O PQG que não passou pelo processo de dopagem com nitrogênio apresentou espectro Raman muito semelhante aos precursores. Neste caso, a razão I_d/I_g foi de 2,19. Vale acrescentar que o alargamento das bandas no espectro Raman também é esperado para nanopartículas e nanofitas de grafeno, nas quais o tamanho dos domínios sp^2 também é bastante reduzido [13]. Por outro lado, no espectro do N-

PQG, as bandas Raman do grafeno eram muito mais estreitas. O estreitamento das bandas revela que o tamanho dos domínios sp^2 deve ser maior nesta amostra [13]. A razão I_d/I_g neste caso foi de 1,45. A presença de uma banda D intensa também pode ocorrer como resultado do espalhamento de luz nas bordas das nanopartículas de grafeno [13].

Figura 31: Espectros Raman obtidos para (a) Precursor A e PQG não dopados, e (b) Precursor B e N-PQG.



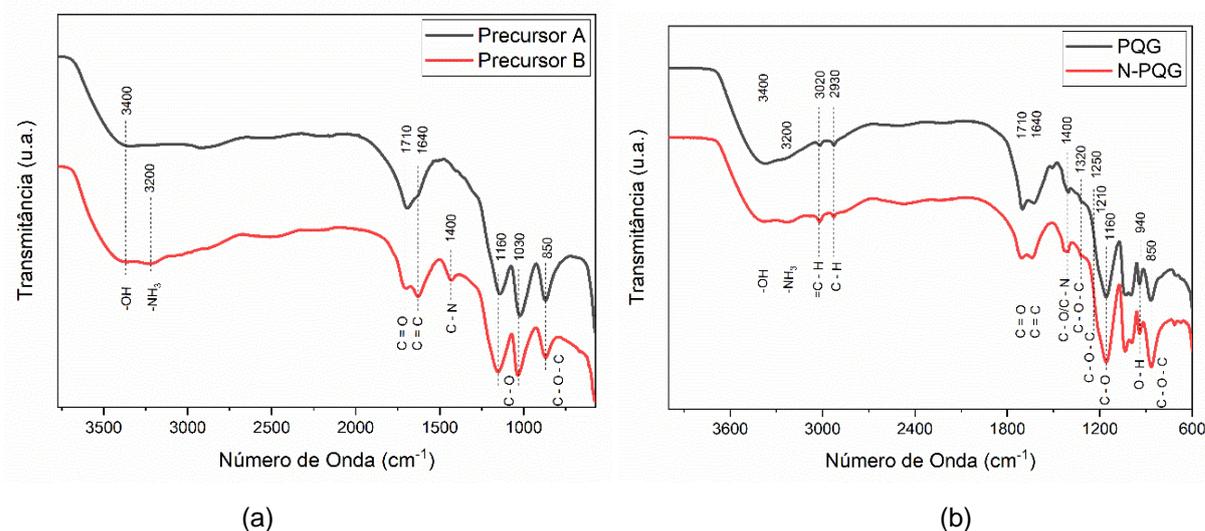
Fonte: [Própria Autoria].

A Figura 32 mostra o espectro FTIR dos materiais precursores usados para a síntese de PQG e os espectros de PQG dopado e não dopado. Em geral, algumas bandas de absorção foram comuns a todas as amostras: a banda centrada em 3400 cm^{-1} está associada ao alongamento do grupo -OH [56,95]; a banda localizada em $\sim 1710\text{ cm}^{-1}$ está associada à presença de grupos carbonila (-C=O) na estrutura PQG [95]; em 1640 cm^{-1} foi observado uma banda que está relacionada às ligações C=C dos anéis aromáticos que formam a estrutura base do PQG [29,95]; bandas de absorção localizadas em 1160 e 1030 cm^{-1} são comuns no óxido de grafeno e estão associadas ao alongamento da ligação (CO) de ácidos carboxílicos [29,95]; a banda centrada em $\sim 850\text{ cm}^{-1}$ também é comum em óxido de grafeno e está associada à deformação de ligação (COC) em grupos epóxi [56,95]. No espectro de FTIR do precursor que foi submetido ao tratamento de refluxo de nitrogênio, também é possível notar o aparecimento de uma banda de absorção em $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$. Esta banda está relacionada a deformações da ligação (CN) em grupos amina em PQG [72,95]. Em

geral, os espectros de FTIR dos precursores indicaram que o material possui um grande número de grupos funcionais com oxigênio (ácidos carboxílicos, grupos epóxi e hidroxila) que também são bastante comuns no óxido de grafeno.

As bandas de absorção de infravermelho que foram observadas nos precursores do PQG também foram observadas nos espectros de FTIR do PQG, após o tratamento de refluxo com DMSO. No entanto, observou-se o surgimento de novas bandas, a saber: a banda de absorção em 3020 cm^{-1} pode estar relacionado ao estiramento de ligações (C=C) em hidrocarbonetos alifáticos policíclicos, esperado em grafeno [29,95]; a banda de absorção em $\sim 2930\text{ cm}^{-1}$ também foi observada, associada ao alongamento da ligação (CH) de grupos alcano ligados às superfícies de nanopartículas de grafeno [56,95]; as bandas em 1320 e 1250 cm^{-1} podem estar associadas ao alongamento das ligações dos grupos epóxi presentes no PQG (COC) [95], as bandas presentes na região entre 1200 e 800 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações de grupos funcionais contendo oxigênio [95]. A Tabela 3 apresenta a relação dos resultados obtidos para ambos os espectros FTIR obtidos.

Figura 32: Espectros FTIR de (a) Precursores A e B e (b) PQG e N-PQG não dopados.



Fonte: [Própria Autoria].

Tabela 3 - Número de onda dos espectros FTIR de PQG e N-PQG.

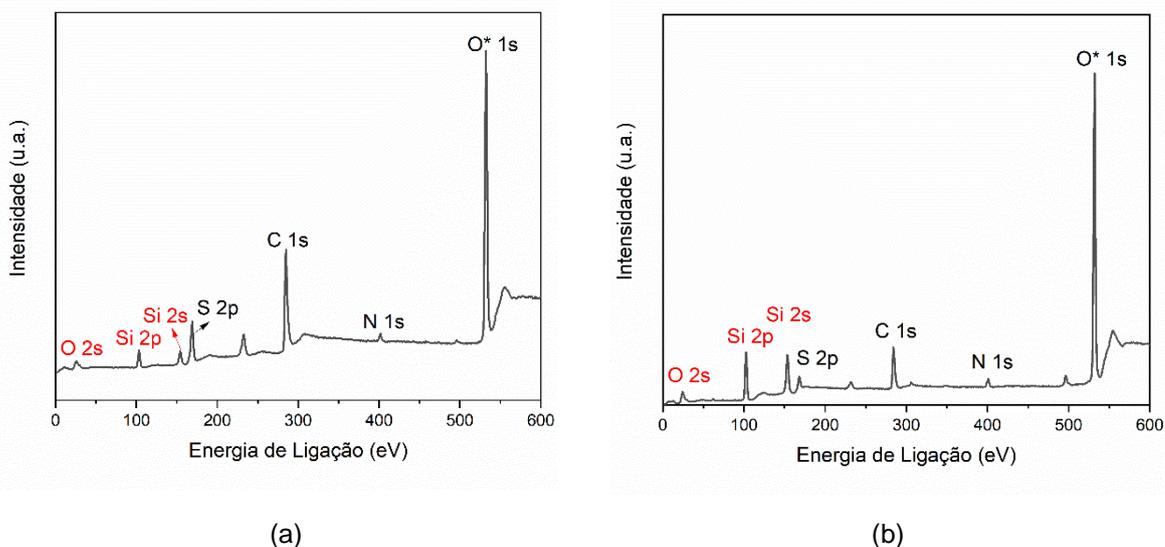
Número de Onda (cm ⁻¹)	Ligação
850	Deformação da ligação (COC) em grupos epóxi
1160/1030	Alongamento da ligação (CO) de ácidos carboxílicos
1200/800	Grupos funcionais contendo oxigênio
1320/1250	Alongamento das ligações dos grupos epóxi
1400	Deformação da ligação (CN) em grupos amina
1640	C=C Anéis aromáticos
1710	Grupos Carbonila (-C=O)
2930	Alongamento da ligação (CH) de grupos alcanos ligados às superfícies de NPs de grafeno
3020	Estiramento das ligações (C=C) em hidrocarbonetos alifáticos policíclicos
3400	Alongamento do grupo -OH

Fonte: [Própria Autoria].

Em geral, os espectros de absorção refletem a composição química complexa do PQG obtido neste trabalho. Ressalta-se que é bastante comum o PQG apresentar composição química relacionada aos materiais precursores [1]. No entanto, o aparecimento de picos relacionados à presença de carbonos aromáticos no PQG é uma evidência de que o tratamento sob refluxo de DMSO foi capaz de causar a redução do óxido de grafeno presente nos precursores. Grupos funcionais contendo oxigênio também podem ser usados como fontes para a incorporação de novas moléculas, permitindo a funcionalização de PQG e podem permitir a incorporação de PQG em matrizes hidrofílicas sólidas, como polímeros, e filmes híbridos orgânico-inorgânicos [39,96].

A composição química dos PQG e N-PQG foi determinada por XPS. Como mostrado na Figura 33, observam-se cinco picos dominantes localizados em aproximadamente 168,2; 285,4; 400,3 e 531,6 eV correspondentes ao S 2p, C 1s e N 1s, respectivamente. O pico de silício mostrado no espectro é proveniente do substrato de vidro, que foi utilizado para as análises [47].

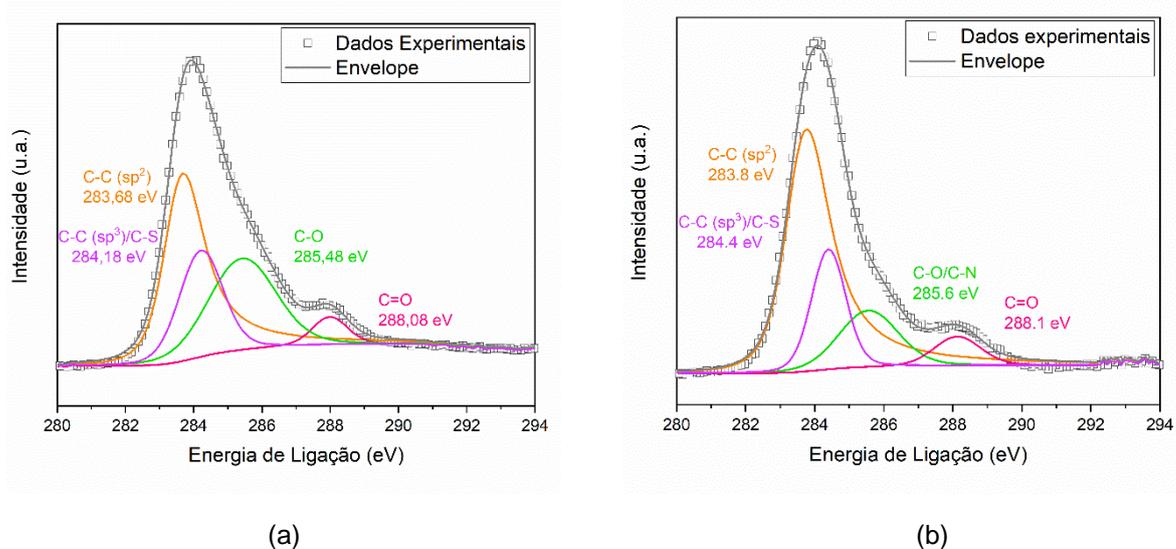
Figura 33: Espectro XPS dos PQG (a) e N-PQG (b).



Fonte: [Própria Autoria].

O espectro de alta resolução do C 1s (Figura 34) indicou a presença de C-C sp^2 (283,68 eV), C-C sp^3 /C-S (284,18 eV), C-O (285,48 eV) e C=O (288,08 eV) na superfície dos PQG. O espectro dos N-PQG se mostrou bastante similar em comparação aos PQG, com a presença de C-C sp^2 (283,8 eV), C-C sp^3 /C-S (284,4 eV), C-O/C-N (285,6 eV) e C=O (288,1 eV) [47].

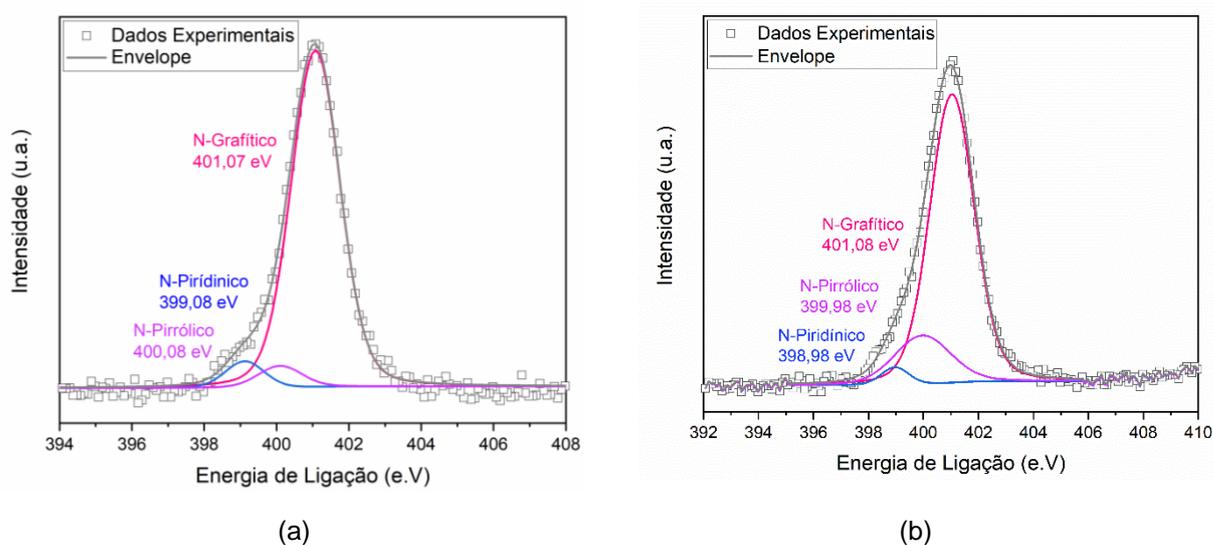
Figura 34: Espectro XPS de alta resolução do C1s em PQG (a) e N-PQG (b).



Fonte: [Própria Autoria].

O espectro de alta resolução do N 1s (Figura 35) mostrou três picos que foram atribuídos ao nitrogênio piridínico (399,08 eV), pirrólico (400,08 eV) e grafítico (401,07 eV). A presença do pico N 1s nas amostras de PQG pode indicar a incorporação de nitrogênio proveniente da atmosfera. De forma similar, as amostras de N-PQG mostraram a presença dos picos N-piridínico (398,98 eV), N-pirrólico (399,98 eV) e N-grafítico (401,08 eV) [47].

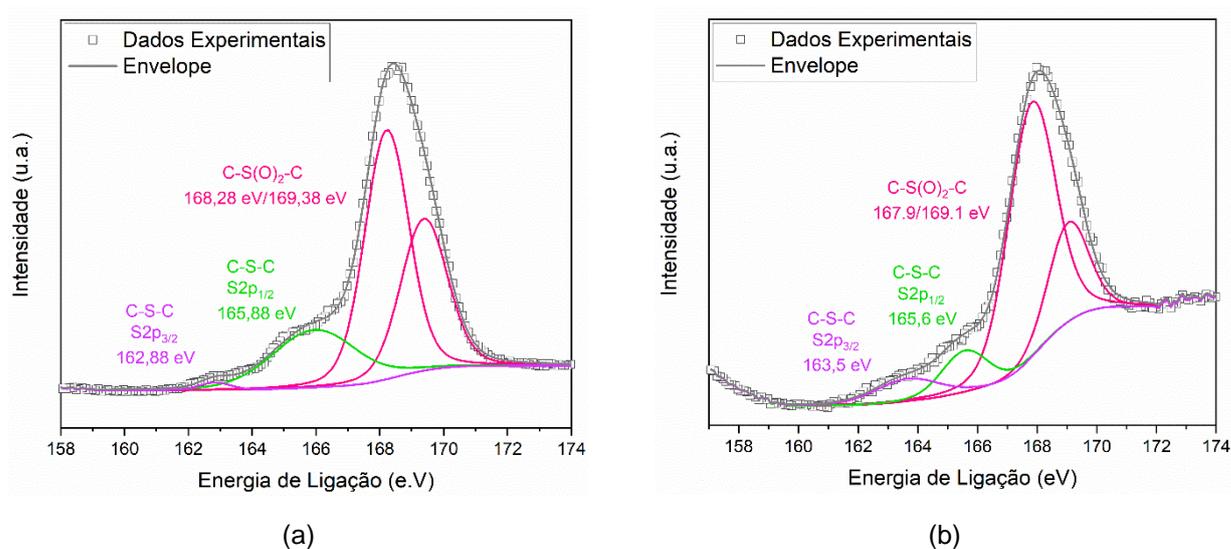
Figura 35: Espectro XPS de alta resolução do N1s em PQG (a) e N-PQG (b).



Fonte: [Própria Autoria].

O espectro XPS de alta resolução do S 2p (Figura 36) mostrou dois picos centrados em 162,88 e 165,88 eV que correspondem à presença de ligações C-S-C na estrutura de PQG e outros dois picos centrados em 169,28 e 169,38 eV correspondentes à presença de espécies de enxofre oxidado. Nos N-PQG, o espectro de alta resolução apresentou picos similares centrados em 163,5 e 165,6 eV para ligações C-S-C e outros dois picos em 167,9 e 169,1 eV correspondentes ao S oxidado (Figura 36 B). A presença de S nos PQG e N-PQG provavelmente é proveniente do tratamento em DMSO [47].

Figura 36: Espectro XPS de alta resolução do S2p em PQG (a) e N-PQG (b).



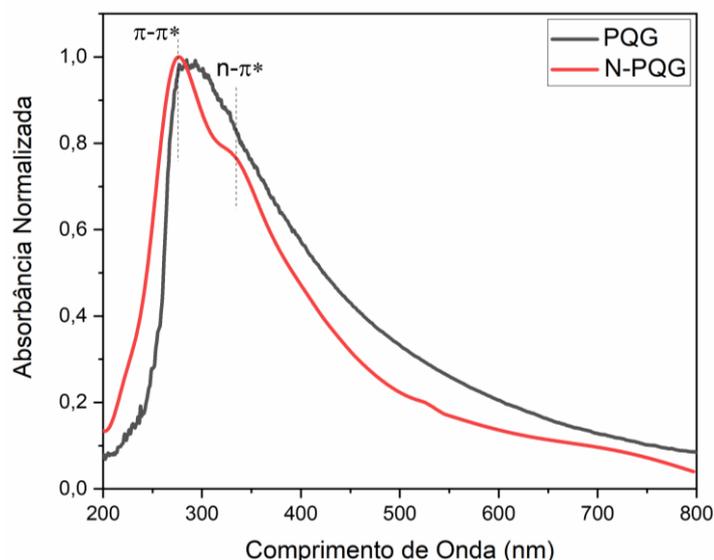
Fonte: [Própria Autoria].

4.2 Espectros de Absorção e Gráficos Tauc

Os espectros de absorção UV-VIS dos PQG produzidos neste trabalho são mostrados na Figura 37. O espectro de absorção do PQG não dopado apresentou um pico de absorção centrado em 275 nm, que se refere à transição $\pi \rightarrow \pi^*$, relacionada à presença de carbonos hibridizados sp^2 [8,97]. Também foi observado um pico de absorção em torno de 330 nm, que está associado à transição $n \rightarrow \pi^*$, que ocorre devido à presença de heteroátomos de oxigênio na estrutura dos pontos quânticos [8,97]. O espectro de absorção do N-PQG foi mais amplo e desviado para o vermelho, em relação ao espectro de absorção do PQG não dopado. O alargamento do pico de absorção pode ser causado pela superposição da banda de absorção referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ centrada em 280 nm com a transição $n \rightarrow \pi^*$, que deve ocorrer em torno de 300 nm e se estende até 800 nm [37]. Análises teóricas empregando a Teoria da Densidade Funcional (TDF) já mostraram que a posição das bandas de absorção depende do número de átomos de carbono nas nanopartículas, da presença de heteroátomos e de como eles se ligam aos PQG [37]. Em geral, a presença de grupos funcionais de oxigênio e a presença de nitrogênio na estrutura PQG dão origem a bandas de absorção que podem se estender de 300 a 1000 nm [37]. Os resultados de DFT também indicaram que a presença de átomos de

nitrogênio ligados a anéis pentatônicos (nitrogênio pirrólico) pode dar origem ao desvio para o vermelho da banda de absorção, como observado neste trabalho [38,40].

Figura 37: Espectros de absorção UV-VIS de PQG e N-PQG.



Fonte: [Própria Autoria].

Por meio dos dados obtidos nas medidas de absorção óptica, foi possível realizar a construção dos gráficos de Tauc [98] para estimar as energias de *band gap* das amostras. No eixo das abscissas, temos as energias dos fótons incidentes, que podem ser obtidas através da seguinte equação,

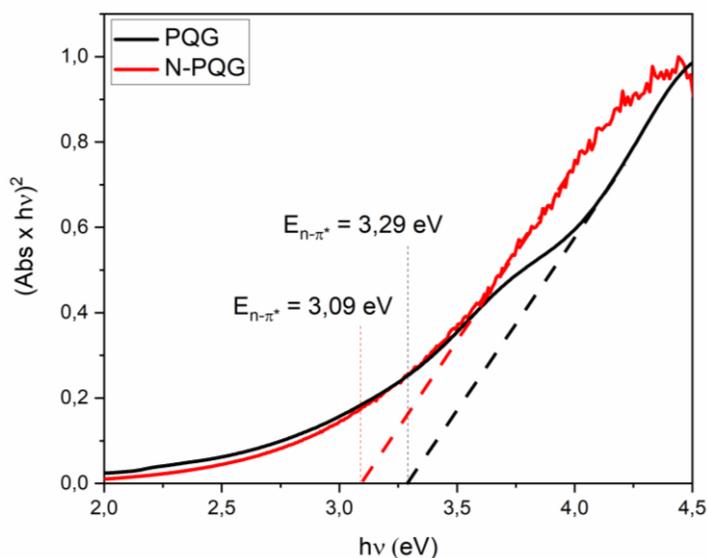
$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

onde E é a energia do fóton, h a constante de Planck, c a velocidade da luz e λ o comprimento de onda do fóton. O eixo das ordenadas corresponde ao quadrado do produto da absorbância pela energia do fóton incidente, utilizado para o cálculo de *band gap* direto das amostras, correspondente ao cruzamento da reta tangente à borda de absorção com o eixo das abscissas para $y = 0$.

Os gráficos de Tauc foram obtidos a partir dos espectros de absorção do PQG e são mostrados na Figura 38. Os *gaps* de energia direta associados às transições $n \rightarrow \pi^*$ foram 3,29 e 3,09 eV, para o PQG e para o N-PQG, respectivamente. Além disso, fica evidente que a transição na borda da banda de condução não é abrupta, o que indica que estados de energia originados pela presença de heteroátomos podem se estender até a região do *band gap*. Os grupos funcionais na rede do grafeno podem

atuar como doadores de elétrons, atuando no aumento da energia fermi do PQG [31]. Ressalta-se que o N-PQG apresentou menor valor de *band gap* associado às transições $n-\pi^*$. O menor valor de *band gap* no N-PQG está associado à maior densidade de estados de energia, causada pelo processo de dopagem, como já demonstrado em trabalhos teóricos [37].

Figura 38: Gráficos de Tauc de *band gap* direto para PQG e N-PQG.

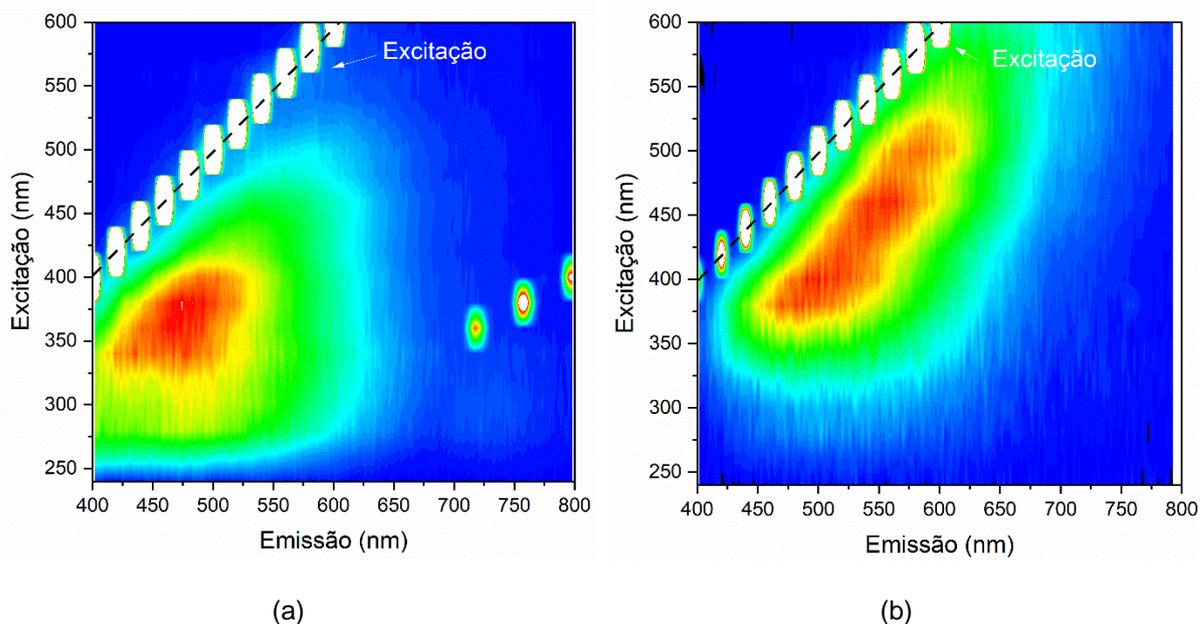


Fonte: [Própria Autoria].

4.3 Fotoluminescência (FL)

A Figura 39 mostra gráficos de contorno FL do PQG, onde o eixo y mostra os comprimentos de onda de excitação, o eixo x mostra os comprimentos de onda de emissão e a escala de barra colorida indica a intensidade FL. O PQG apresentou intensidade máxima de FL para excitação em ~ 350 nm. Neste caso, a banda de emissão da amostra se estende de aproximadamente 400 a 650 nm. Vale ressaltar que a excitação em 350 nm ($\sim 3,54$ eV) é maior que a energia do *band gap*, determinada pela análise de Tauc (ver Figura 38).

Figura 39: Gráficos de contorno de intensidade de emissão-excitação de (a) PQG não dopados e (b) N-PQG.



Fonte: [Própria Autoria].

Em N-PQG, observou-se que FL é claramente dependente do comprimento de onda de excitação: quando a amostra foi excitada em $\sim 350\text{nm}$, o comportamento da fotoluminescência foi semelhante ao das amostras PQG não dopadas, nas quais a emissão luminescente se estende de 450 a 650 nm, indicando que para excitações na região do UV, o mecanismo de luminescência ocorre através de uma transição interbanda. No entanto, a amostra dopada com nitrogênio N-PQG também mostrou emissão luminescente para uma ampla faixa de comprimentos de onda de excitação, de ~ 320 a 600 nm. Verificou-se também que a FL foi desviada para o vermelho quando a amostra foi bombeada em comprimentos de onda maiores de excitação.

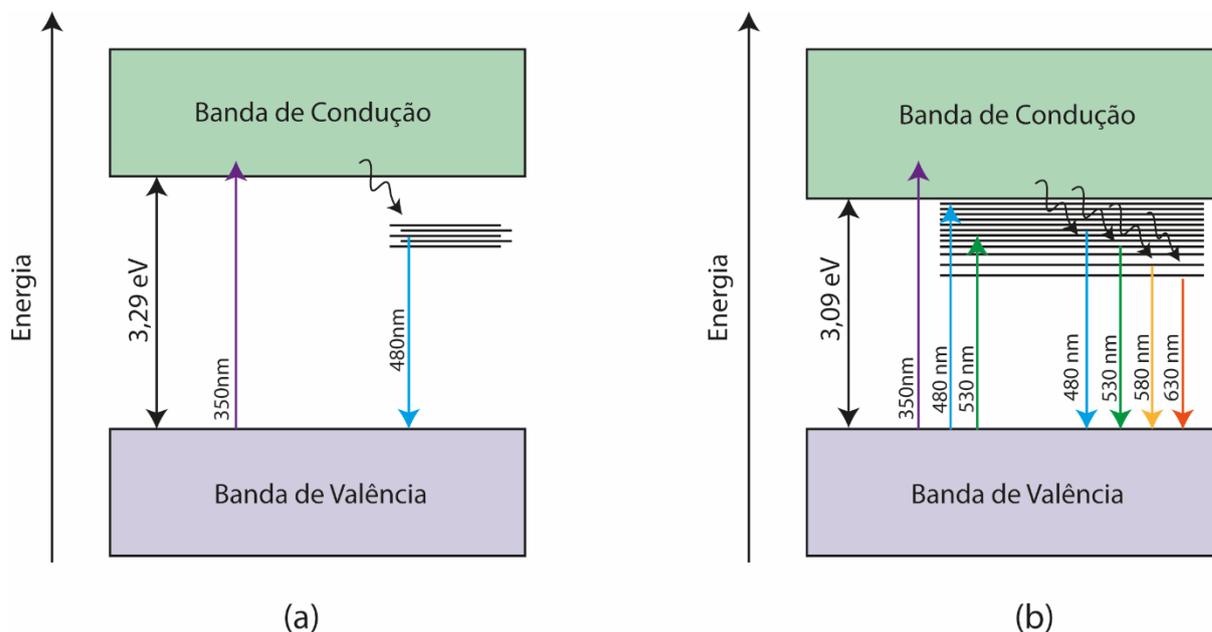
Espera-se que a presença de heteroátomos, como nitrogênio e oxigênio, estabeleça novos estados de energia no PQG. Na literatura, esses estados são chamados de estados de superfície [5,8] ou estados de defeito [3,59,99]. Estudos teóricos envolvendo a teoria do funcional da densidade (DFT) indicaram que em pontos quânticos baseados em monocamadas de grafeno, a presença de grupos funcionais com oxigênio pode alterar o *band gap* do material, principalmente quando estão presentes dentro do ponto quântico [36]. O efeito da mudança de *band gap* é, no entanto, muito menor quando os grupos funcionais com oxigênio estão ligados nas bordas das partículas de grafeno [36]. Em geral, grupos funcionais doadores de

elétrons, como grupos epóxi (COC), grupos hidroxila (-OH) e éteres (-OCH₃) atuam diminuindo o *band gap* do material e grupos aceitadores de elétrons, como aldeídos (-CHO) e carboxilas (-COOH) resultam em um aumento no *band gap* do ponto quântico [36]. O nitrogênio pode ser encontrado no grafeno em três configurações: nitrogênio grafítico, nitrogênio piridínico e nitrogênio pirrólico [35,37]. Em todas as configurações, uma diminuição no *band gap* é observada em análises DFT [38–40]. No entanto, o nitrogênio grafítico é o que permite a maior redução do *band gap* [35,37].

Em geral, estudos teóricos de DFT sobre análises para PQG geralmente envolvem simulações para partículas isoladas com um número conhecido de átomos em um solvente específico (geralmente água) [37]. Por outro lado, suspensões PQG experimentais possuem uma grande variedade de partículas com características distintas. Dessa forma, a distribuição de tamanho do PQG, o número de camadas e a presença de defeitos intrínsecos, como vacâncias de carbono, e extrínsecos, como a presença de heteroátomos, também podem atuar para modificar a densidade de estados de energia do Sistema [1,35]. Todo o conjunto de características mencionadas acima pode gerar um mecanismo complexo para a fotoluminescência do PQG [1].

Para melhor ilustrar a influência da dopagem no PQG, a Figura 40 mostra uma ilustração com alguns dos diferentes caminhos possíveis para observar a fotoluminescência em PQG dopado e não dopado. A fotoluminescência apresentada pelo PQG não dopado ocorre principalmente por meio de uma transição interbandas, excitada por fótons na região do UV, seguida de relaxações não radiativas para estados de energia associados a grupos funcionais de oxigênio. A partir dos estados de energia dos heteroátomos, podem ocorrer relaxações radiativas, com emissão de fótons, principalmente com comprimentos de onda entre 400 e 500 nm. No caso do N-PQG, o aumento da densidade de estados causado pela dopagem com nitrogênio abre a possibilidade de excitação com fótons na região azul/verde. Neste caso, a transição de energia ocorre da banda de valência para um estado de energia originado pela presença de heteroátomos; relaxamentos de fônons podem ocorrer, mudando o espectro de emissão para comprimentos de onda mais longos. Assim, a dopagem com nitrogênio permite aumentar a probabilidade de transições radiativas na região verde e vermelha, ao mesmo tempo em que permite a realização da sintonia FL, através do controle do comprimento de onda de excitação.

Figura 40: Diagramas de energia mostrando possíveis mecanismos para a FL de (a) PQG e (b) N-PQG. Os estados de energia entre as bandas de valência e condução são inerentes à presença de heteroátomos na estrutura do PQG.



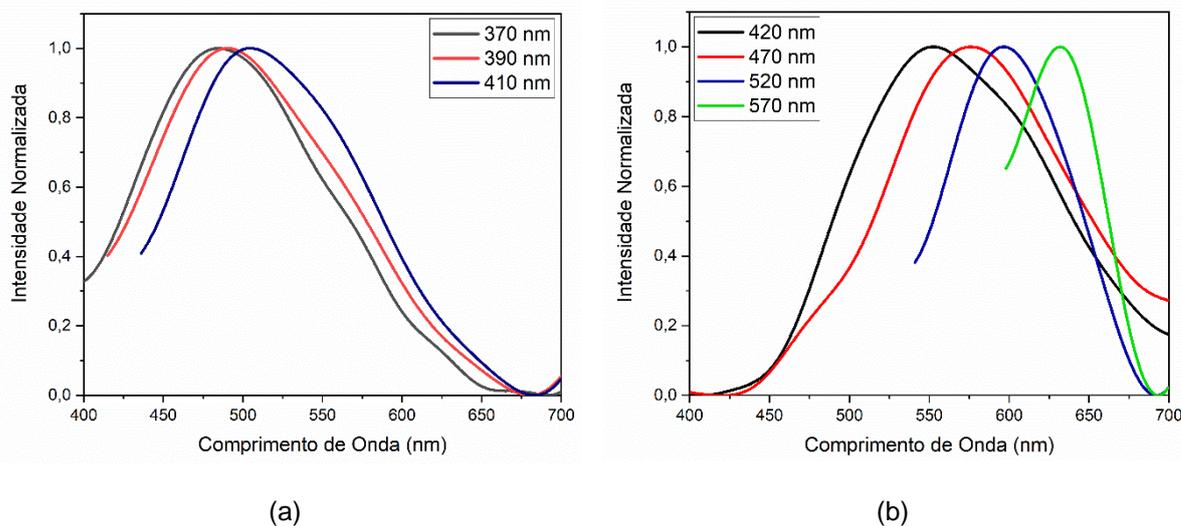
Fonte: [Própria Autoria].

Em geral, este trabalho mostrou que a dopagem com nitrogênio foi capaz de introduzir estados de energia na região de *band gap* de N-PQG, permitindo a observação de uma FL altamente sintonizável, de acordo com o comprimento de onda de excitação. Por outro lado, o tratamento de refluxo do DMSO pode ter contribuído para a redução da PQG, a fim de minimizar a presença de estados de energia associados ao oxigênio. Vimos assim uma FL muito mais intensa na região vermelha para o N-PQG, uma vez que os estados de energia associados ao nitrogênio podem ter dado origem a novos mecanismos de emissão de fótons de menor energia, conforme ilustrado na Figura 40.

A Figura 41 apresenta curvas de emissão normalizadas do PQG para diferentes comprimentos de onda de excitação. Conforme já observado nos gráficos da Figura 39, o PQG não dopado apresentou uma banda de emissão que varia entre 400 e 650 nm. Pode-se observar que o comprimento de onda de emissão de pico sofre um pequeno deslocamento para comprimentos de onda maiores à medida que o comprimento de onda de excitação aumenta, o que pode estar associado à influência da distribuição de tamanho do PQG e à presença de heteroátomos de oxigênio [36]. Em N-PQG as bandas de emissão se estendem de 450 a 700 nm. No entanto, a dependência de FL no comprimento de onda de excitação é notável: a amostra

excitada em 420 nm tem um pico de emissão em aproximadamente 550 nm e a mesma amostra, quando excitada em 570 nm, tem um pico de emissão centrado em 640 nm.

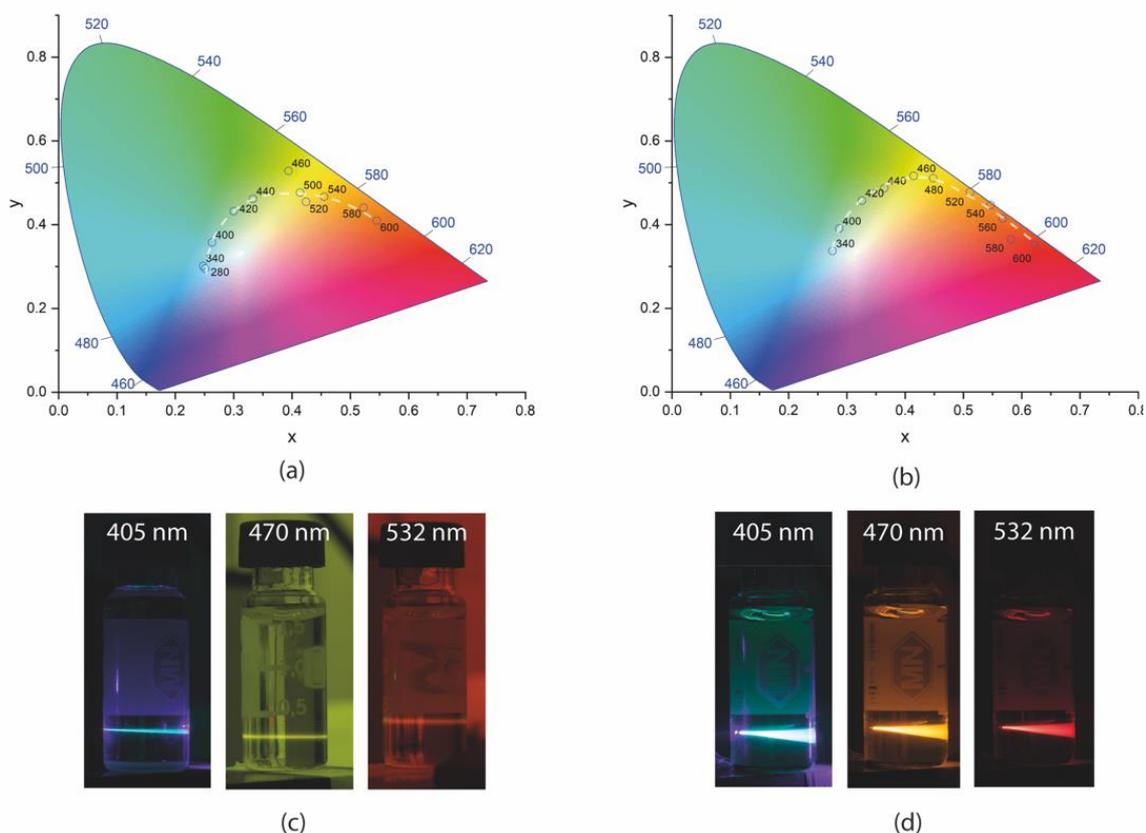
Figura 41: FL de (a) PQG e (b) N-PQG, sob diferentes comprimentos de onda de excitação.



Fonte: [Própria Autoria].

Para melhor visualizar a possibilidade de ajuste da FL do PQG, a Figura 42 apresenta os diagramas de cromaticidade obtidos para o PQG disperso em DMSO. A Figura 42 (a) mostra o diagrama de cromaticidade para o PQG não dopado. Neste trabalho, diagramas de cromaticidade do espaço de cores CIE 1931 [101] foram usados. Os pontos marcados no diagrama indicam como a cor da emissão luminescente é percebida fisiologicamente pela visão humana e suas coordenadas x e y foram calculadas a partir dos espectros de emissão, conforme metodologia indicada pela comissão internacional de luz [101].

Figura 42: Diagrama de cromaticidade CIE 1931 (a) do PQG e (b) do N-PQG, sob diferentes excitações. As linhas tracejadas brancas são guias para os olhos; fotos de (d) PQG não dopado e (e) N-PQG dispersos em DMSO e excitados com lasers cw a 405, 470 e 532 nm, respectivamente.



Fonte: [Própria Autoria].

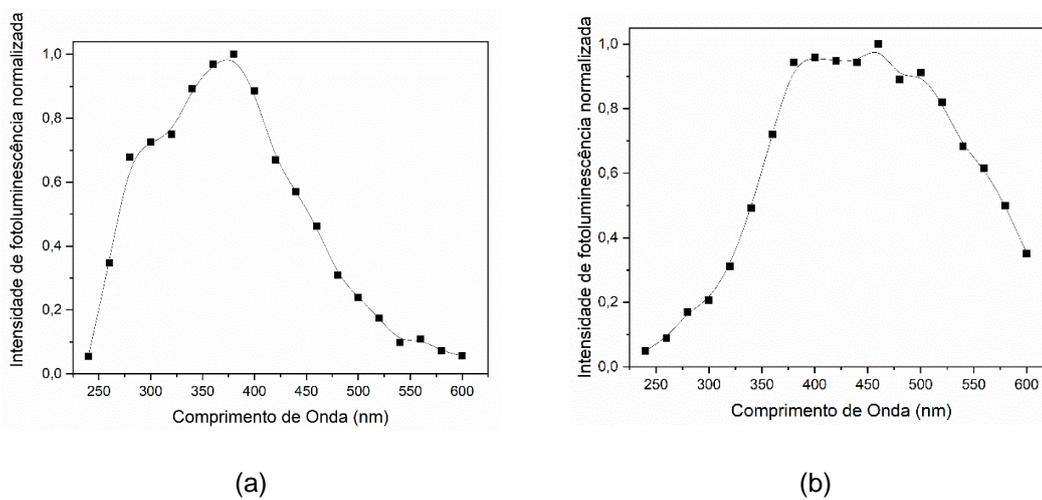
Para o PQG sem dopagem sob excitação na região do UV, pode-se observar a ocorrência de emissão luminescente de cor azul. À medida que o comprimento de onda aumenta, foi observada uma mudança na cor da emissão para a região do verde (para excitações de $\sim 440\text{nm}$), depois para amarelo (sob excitação de $\sim 500\text{nm}$) e laranja (sob excitação de $\sim 500\text{nm}$). A emissão na região azul ocorre devido a transições entre bandas, conforme discutido anteriormente. As fotos da Figura 42 (c,d) ilustram a FL do PQG sob excitação com lasers cw.

N-PQG apresenta emissão mais próxima do centro do diagrama de cromaticidade sob excitação de luz UV, indicando a possibilidade de geração de luz branca. A emissão de luz verde já é obtida para excitações na faixa de 400 e 420 nm, aproximadamente. A FL na região amarela pode ser obtido excitando o N-PQG entre 460 e 480 nm. A emissão luminescente na região laranja foi observada para

excitações entre 480 e 560nm. Finalmente, a emissão na região vermelha foi observada para comprimentos de onda de bombeamento superiores a 560 nm. A faixa de sintonia da luminescência no N-PQG é superior à do PQG não dopado, pois nesta amostra foi possível verificar a emissão luminescente até a região do vermelho. As fotos da Figura 42 (c,d) mostram a FL do N-PQG sob excitação com lasers cw de diferentes comprimentos de onda.

Embora os diagramas de cromaticidade tenham mostrado que existe a possibilidade de sintonizar a emissão luminescente no PQG sem dopagem, vale ressaltar que os FL nas regiões não azuis são bem menos intensos. A Figura 43 mostra as intensidades máximas de FL normalizadas apresentadas pelo PQG em função do comprimento de onda de excitação. A intensidade de FL na região laranja (sob excitação a ~550nm) corresponde a menos de 4% da intensidade de emissão na região azul (sob excitação a ~400nm), para a mesma amostra. No caso de N-PQG, a intensidade da emissão na região vermelha (sob excitação a 550nm) corresponde a aproximadamente 45% da intensidade da emissão luminescente na região azul (sob excitação a ~400nm). A Figura 43 também mostra que a emissão luminescente entre as regiões azul e verde (sob excitações entre 375 e 500 nm) praticamente não apresentou diferenças na intensidade de FL, bem diferente do que ocorre para PQG não dopado. É notável, portanto, que a capacidade de ajuste de emissão com N-PQG é muito maior do que com PQG sem dopagem.

Figura 43: Intensidades FL máximas normalizadas para (a) PQG e (b) N-PQG em função do comprimento de onda de excitação. As linhas sólidas são apenas guias para os olhos.



Fonte: [Própria Autoria].

5 Conclusões

Neste trabalho foram apresentadas a preparação e investigação das propriedades luminescentes de pontos quânticos de grafeno obtidos a partir da carbonização da sacarose comercial, matéria-prima abundante no Brasil. O método de síntese empregado mostrou-se adequado para a obtenção de pontos quânticos de grafeno luminescentes, com emissão sintonizável em todo o espectro visível.

O diâmetro médio dos pontos quânticos, obtidos por AFM, ficou entre 1 e 20 nm para os PQG e entre 1 e 6 nm para os N-PQG. As análises de DRX mostraram que o tratamento com DMSO permite a redução das nanopartículas. Usualmente, os PQG sintetizados possuem diversos grupos funcionais com oxigênio, como hidroxila, carbonila, epóxi, carboxila, entre outros, sendo confirmado pela análise XPS. Nos pontos quânticos dopados, a presença de grupos amina também ocorre. Os PQG sem dopagem apresentaram fotoluminescência na região do azul, sob excitação com luz UV, na faixa entre 300 – 400 nm. A dopagem dos PQG com nitrogênio possibilitou a ampliação da faixa de emissão luminescente dos PQG e possibilitou o aumento da intensidade da FL, principalmente para a região verde a vermelha. Portanto, a dopagem de nitrogênio deve ocasionar o aumento da densidade de estados entre as bandas de valência e condução, resultando na diminuição do *band gap* do sistema.

A introdução de níveis de energia associados à presença de nitrogênio na estrutura do PQG também pode dar origem a um complexo mecanismo de FL, facilitando a emissão de fótons de menor energia. A possibilidade de obter PQG com alta eficiência quântica e emissão na região verde-vermelha e sintetizada a partir da sacarose é inédita. As metodologias utilizadas neste trabalho podem simplificar bastante o processo de síntese e dopagem de PQG altamente luminescente e visam incentivar o uso de precursores mais abundantes e com baixa toxicidade.

6 Participações e Publicações

Participação no XIX Brazilian MRS Meeting and the 2021 IUMRS ICEM, com a apresentação do banner intitulado: **Investigation of the influence of the solvent in the synthesis of graphene quantum dots obtained from sucrose for photonic applications.**

ROCHA, A.P.d.M; ALAYO, M.I; DA SILVA, D.M. Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots from Sucrose Carbonization. *Appl. Sci.* 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/app12178686>.

Referências

- [1] Z. Zhu, Y. Zhai, Z. Li, P. Zhu, S. Mao, C. Zhu, D. Du, L. A. Belfiore, J. Tang, and Y. Lin, *Red Carbon Dots: Optical Property Regulations and Applications*, Materials Today.
- [2] Z. Jin, P. Owour, S. Lei, and L. Ge, *Graphene, Graphene Quantum Dots and Their Applications in Optoelectronics*, Curr Opin Colloid Interface Sci **20**, 439 (2015).
- [3] X. Sun and Y. Lei, *Fluorescent Carbon Dots and Their Sensing Applications*, TrAC - Trends in Analytical Chemistry **89**, 163 (2017).
- [4] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and A. C. Ferrari, *Graphene Photonics and Optoelectronics*, Nat Photonics **4**, (2010).
- [5] Z. Song, F. Quan, Y. Xu, M. Liu, L. Cui, and J. Liu, *Multifunctional N,S Co-Doped Carbon Quantum Dots with PH- and Thermo-Dependent Switchable Fluorescent Properties and Highly Selective Detection of Glutathione*, Carbon N Y **104**, 169 (2016).
- [6] M. A. Sk, A. Ananthanarayanan, L. Huang, K. H. Lim, and P. Chen, *Revealing the Tunable Photoluminescence Properties of Graphene Quantum Dots*, J Mater Chem C Mater **2**, (2014).
- [7] T. Gao, X. Wang, L. Y. Yang, H. He, X. X. Ba, J. Zhao, F. L. Jiang, and Y. Liu, *Red, Yellow, and Blue Luminescence by Graphene Quantum Dots: Syntheses, Mechanism, and Cellular Imaging*, ACS Appl Mater Interfaces **9**, (2017).
- [8] G. Rajender, U. Goswami, and P. K. Giri, *Solvent Dependent Synthesis of Edge-Controlled Graphene Quantum Dots with High Photoluminescence Quantum Yield and Their Application in Confocal Imaging of Cancer Cells*, J Colloid Interface Sci **541**, 387 (2019).
- [9] F. Li, X. Jiang, J. Zhao, and S. Zhang, *Graphene Oxide: A Promising Nanomaterial for Energy and Environmental Applications*, Nano Energy **16**, 488 (2015).
- [10] T. F. Yeh, J. M. Syu, C. Cheng, T. H. Chang, and H. Teng, *Graphite Oxide as a Photocatalyst for Hydrogen Production from Water*, Adv Funct Mater **20**, 2255 (2010).

- [11] C. E. Machado, K. O. Vieira, J. L. Ferrari, and M. A. Schiavon, *Carbon Quantum Dots: Chemical Synthesis, Properties and Applications*, *Revista Virtual de Quimica* **7**, 1306 (2015).
- [12] X. Qin, W. Lu, A. M. Asiri, A. O. Al-youbi, and X. Sun, *Sensors and Actuators B: Chemical Microwave-Assisted Rapid Green Synthesis of Photoluminescent Carbon Nanodots from Flour and Their Applications for Sensitive and Selective Detection of Mercury (II) Ions*, *Sens Actuators B Chem* **184**, 156 (2013).
- [13] J. Bin Wu, M. L. Lin, X. Cong, H. N. Liu, and P. H. Tan, *Raman Spectroscopy of Graphene-Based Materials and Its Applications in Related Devices*, *Chem Soc Rev* **47**, 1822 (2018).
- [14] M. Li, T. Chen, J. J. Gooding, and J. Liu, *Review of Carbon and Graphene Quantum Dots for Sensing*, *ACS Sens* **4**, (2019).
- [15] L. Wang et al., *Gram-Scale Synthesis of Single-Crystalline Graphene Quantum Dots with Superior Optical Properties*, *Nat Commun* **5**, (2014).
- [16] Z. Zhu, Y. Zhai, Z. Li, P. Zhu, S. Mao, C. Zhu, D. Du, L. A. Belfiore, J. Tang, and Y. Lin, *Red Carbon Dots: Optical Property Regulations and Applications*, *Materials Today* **30**, 52 (2019).
- [17] K. A. S. Fernando, S. Sahu, Y. Liu, W. K. Lewis, E. A. Guliants, A. Jafariyan, P. Wang, C. E. Bunker, and Y. P. Sun, *Carbon Quantum Dots and Applications in Photocatalytic Energy Conversion*, *ACS Appl Mater Interfaces* **7**, 8363 (2015).
- [18] S. Tajik, Z. Dourandish, K. Zhang, H. Beitollahi, Q. van Le, H. W. Jang, and M. Shokouhimehr, *Carbon and Graphene Quantum Dots: A Review on Syntheses, Characterization, Biological and Sensing Applications for Neurotransmitter Determination*, *RSC Advances*.
- [19] A. Pal, M. P. Sk, and A. Chattopadhyay, *Recent Advances in Crystalline Carbon Dots for Superior Application Potential*, *Materials Advances*.
- [20] K. A. S. Fernando, S. Sahu, Y. Liu, W. K. Lewis, E. A. Guliants, A. Jafariyan, P. Wang, C. E. Bunker, and Y. P. Sun, *Carbon Quantum Dots and Applications in Photocatalytic Energy Conversion*, *ACS Appl Mater Interfaces* **7**, 8363 (2015).

- [21] S. Tajik, Z. Dourandish, K. Zhang, H. Beitollahi, Q. van Le, H. W. Jang, and M. Shokouhimehr, *Carbon and Graphene Quantum Dots: A Review on Syntheses, Characterization, Biological and Sensing Applications for Neurotransmitter Determination*, RSC Adv **10**, 15406 (2020).
- [22] A. Pal, M. P. Sk, and A. Chattopadhyay, *Recent Advances in Crystalline Carbon Dots for Superior Application Potential*, Mater Adv **1**, 525 (2020).
- [23] F. Yan, Z. Sun, H. Zhang, X. Sun, Y. Jiang, and Z. Bai, *The Fluorescence Mechanism of Carbon Dots, and Methods for Tuning Their Emission Color: A Review*, Microchimica Acta.
- [24] K. A. S. Fernando, S. Sahu, Y. Liu, W. K. Lewis, E. A. Guliants, A. Jafariyan, P. Wang, C. E. Bunker, and Y. P. Sun, *Carbon Quantum Dots and Applications in Photocatalytic Energy Conversion*, ACS Appl Mater Interfaces **7**, 8363 (2015).
- [25] A. Pal, M. P. Sk, and A. Chattopadhyay, *Recent Advances in Crystalline Carbon Dots for Superior Application Potential*, Materials Advances.
- [26] P. N. Thang, L. X. Hung, D. N. Thuan, N. T. Loan, G. Binard, W. D. de Marcillac, A. Maître, N. Q. Liem, L. Coolen, and P. T. Nga, *Surface-Enhanced Raman Scattering from Semiconductor and Graphene Quantum Dots Coupled to Metallic-Film-on-Nanosphere Substrates*, Appl Phys A Mater Sci Process **125**, 1 (2019).
- [27] H. Liu, T. Ye, and C. Mao, *Fluorescent Carbon Nanoparticles Derived from Candle Soot*, Angewandte Chemie - International Edition **46**, (2007).
- [28] T. L. Oliveira and A. K. Alves, *Carbon Quantum Dots* (2022).
- [29] P. R. Kharangarh, S. Umapathy, and G. Singh, *Effect of Defects on Quantum Yield in Blue Emitting Photoluminescent Nitrogen Doped Graphene Quantum Dots*, J Appl Phys **122**, (2017).
- [30] X. F. Li, K. Y. Lian, L. Liu, Y. Wu, Q. Qiu, J. Jiang, M. Deng, and Y. Luo, *Unraveling the Formation Mechanism of Graphitic Nitrogen-Doping in Thermally Treated Graphene with Ammonia*, Sci Rep **6**, 1 (2016).
- [31] S. He, M. J. Turnbull, Y. Nie, X. Sun, and Z. Ding, *Band Structures of Blue Luminescent Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots by Synchrotron-Based XPS*, Surf Sci **676**, 51 (2018).

- [32] S. Liu, J. Tian, L. Wang, Y. Zhang, X. Qin, Y. Luo, A. M. Asiri, A. O. Al-youbi, and X. Sun, *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*, 1 (2012).
- [33] M. Du, J. Sun, J. Chang, F. Yang, L. Shi, and L. Gao, *RSC Advances Synthesis of Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxide Directly from Nitrogen-Doped Graphene Oxide as a High-Performance Lithium Ion Battery Anode †*, RSC Adv **4**, 42412 (2014).
- [34] A. Tasdemir, B. Bulut Kopuklu, A. C. Kirlioglu, S. Alkan Gursel, and A. Yurum, *The Influence of Nitrogen Doping on Reduced Graphene Oxide as Highly Cyclable Li-Ion Battery Anode with Enhanced Performance*, Int J Hydrogen Energy **46**, 11865 (2021).
- [35] J. Feng, Q. Guo, N. Song, H. Liu, H. Dong, Y. Chen, L. Yu, and L. Dong, *Density Functional Theory Study on Optical and Electronic Properties of Co-Doped Graphene Quantum Dots Based on Different Nitrogen Doping Patterns*, Diam Relat Mater **113**, 108264 (2021).
- [36] J. Feng, H. Dong, L. Yu, and L. Dong, *The Optical and Electronic Properties of Graphene Quantum Dots with Oxygen-Containing Groups: A Density Functional Theory Study*, J Mater Chem C Mater **5**, 5984 (2017).
- [37] J. Feng, H. Dong, B. Pang, F. Shao, C. Zhang, L. Yu, and L. Dong, *Theoretical Study on the Optical and Electronic Properties of Graphene Quantum Dots Doped with Heteroatoms*, Physical Chemistry Chemical Physics **20**, 15244 (2018).
- [38] Z. Tian, X. Zhang, D. Li, D. Zhou, P. Jing, D. Shen, S. Qu, R. Zboril, and A. L. Rogach, *Full-Color Inorganic Carbon Dot Phosphors for White-Light-Emitting Diodes*, Adv Opt Mater **5**, (2017).
- [39] S. Mura, R. Ludmerczki, L. Stagi, S. Garroni, C. M. Carbonaro, P. C. Ricci, M. F. Casula, L. Malfatti, and P. Innocenzi, *Integrating Sol-Gel and Carbon Dots Chemistry for the Fabrication of Fluorescent Hybrid Organic-Inorganic Films*, Sci Rep **10**, 1 (2020).

- [40] G. Chem, P. Hsu, Z. Shih, C. Lee, and H. Chang, *Green Chemistry Synthesis and Analytical Applications of Photoluminescent Carbon Nanodots* †, 917 (2012).
- [41] Q. Tang, W. Zhu, B. He, and P. Yang, *Rapid Conversion from Carbohydrates to Large-Scale Carbon Quantum Dots for All- Weather Solar Cells*, (2017).
- [42] V. Naik, D. Gunjal, A. Gore, S. Pawar, S. Mahanwar, P. Anbhule, and G. Kolekar, *Quick and Low Cost Synthesis of Sulphur Doped Carbon Dots by Simple Acidic Carbonization of Sucrose for the Detection of Fe³⁺ Ions in Highly Acidic Environment*, *Diam Relat Mater* (2018).
- [43] V. A. Ansi and N. K. Renuka, *ScienceDirect Sucrose Derived Luminescent Carbon Dots as a Promising Bio- Medical Agent .*, *Mater Today Proc* **18**, 1724 (2019).
- [44] H. Peng and J. Travas-Sejdic, *Simple Aqueous Solution Route to Luminescent Carbogenic Dots from Carbohydrates*, *Chemistry of Materials* **21**, 5563 (2009).
- [45] J. Zhang, W. Shen, D. Pan, and Z. Zhang, *Controlled Synthesis of Green and Blue Luminescent Carbon Nanoparticles with High Yields by the Carbonization of Sucrose*, 591 (2010).
- [46] K. Jiang, S. Sun, L. Zhang, Y. Lu, A. Wu, C. Cai, and H. Lin, *Red, Green, and Blue Luminescence by Carbon Dots: Full-Color Emission Tuning and Multicolor Cellular Imaging*, *Angewandte Chemie - International Edition* **54**, 5360 (2015).
- [47] J. Liu, Y. Dong, Y. Ma, Y. Han, S. Ma, H. Chen, and X. Chen, *One Step Synthesis of Red/Green Dual Emissive Carbon Dots for Ratiometric Sensitive*, *Nanoscale* (2018).
- [48] D. Li, W. Li, H. Zhang, X. Zhang, J. Zhuang, Y. Liu, C. Hu, and B. Lei, *Far-Red Carbon Dots as E Ffi Cient Light-Harvesting Agents for Enhanced Photosynthesis*, (2020).
- [49] H. N. Tien, V. H. Luan, T. K. Lee, B. S. Kong, J. S. Chung, E. J. Kim, and S. H. Hur, *Enhanced Solvothermal Reduction of Graphene Oxide in a Mixed*

- Solution of Sulfuric Acid and Organic Solvent*, Chemical Engineering Journal **211–212**, 97 (2012).
- [50] QuimLab, *Abundância Dos Elementos*, https://www.quimlab.com.br/guiadoselementos/abundancia_elementos.htm.
- [51] B. A. G. Rodríguez, Síntese e Caracterização de Grafeno Oxidado e Nanofitas de Carbono e Estudos de Susas Possíveis Aplicações, Universidade Federal de Pernambuco, 2015.
- [52] C. J. Reckmeier, J. Schneider, A. S. Sussha, and A. L. Rogach, *Luminescent Colloidal Carbon Dots: Optical Properties and Effects of Doping [Invited]*, Opt Express **24**, (2016).
- [53] M. Terrones et al., *Graphene and Graphite Nanoribbons: Morphology, Properties, Synthesis, Defects and Applications*, Nano Today **5**, 351 (2010).
- [54] I. V. G. and A. A. F. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, **306**, 666 (2016).
- [55] H. Chang, X. Lv, H. Zhang, and J. Li, *Quantum Dots Sensitized Graphene: In Situ Growth and Application in Photoelectrochemical Cells*, Electrochem Commun **12**, 483 (2010).
- [56] Y. Dong, J. Shao, C. Chen, H. Li, R. Wang, Y. Chi, X. Lin, and G. Chen, *Blue Luminescent Graphene Quantum Dots and Graphene Oxide Prepared by Tuning the Carbonization Degree of Citric Acid*, Carbon N Y **50**, 4738 (2012).
- [57] F. Liu, M. H. Jang, H. D. Ha, J. H. Kim, Y. H. Cho, and T. S. Seo, *Facile Synthetic Method for Pristine Graphene Quantum Dots and Graphene Oxide Quantum Dots: Origin of Blue and Green Luminescence*, Advanced Materials **25**, 3657 (2013).
- [58] L. T. Lopes, Propriedades Fotoluminescentes de Pontos Quânticos de Carbono Sintetizados a Partir de Ácido Cítrico e Da Técnica Hidrotermal, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2020.

- [59] H. Dong, W. Gao, F. Yan, H. Ji, and H. Ju, *Fluorescence Resonance Energy Transfer between Quantum Dots and Graphene Oxide for Sensing Biomolecules*, *Anal Chem* **82**, 5511 (2010).
- [60] Stuart Lindsay, *Introduction to Nanoscience* (The Royal Society, London, 2004).
- [61] H. D. da F. Filho, *Fabricação de Nanoestruturas Semicondutoras Em Defeitos Produzidos Por Microscopia de Força Atômica*, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, 2008.
- [62] A. Beatriz, F. Vitoreti, L. Bernardes, E. Raphael, A. Otavio, T. Patrocinio, and A. Flávia, *Células Solares Sensibilizadas Por Pontos Quânticos*, *Quim Nova* **40**, 436 (2017).
- [63] L. Novotny and B. Hecht, *Principles of Nano-Optics* (Cambridge University Press, 2006).
- [64] X. Yan, X. Cui, and L. S. Li, *Synthesis of Large, Stable Colloidal Graphene Quantum Dots with Tunable Size*, *J Am Chem Soc* **132**, (2010).
- [65] J. H. Dias, *Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Carbono*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.
- [66] S. Bak, D. Kim, and H. Lee, *Graphene Quantum Dots and Their Possible Energy Applications : A Review*, *Current Applied Physics* **16**, 1192 (2016).
- [67] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, and R. Saito, *Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy*, *Nano Lett* **10**, 751 (2010).
- [68] P. N. Thang, L. X. Hung, and V. Duc, *Plasmon Effect of Graphene Quantum Dots on Corrugated Silver Film*, **2**, 367 (2018).
- [69] F. Yan, D. Kong, Y. Luo, Q. Ye, J. He, X. Guo, and L. Chen, *Carbon Dots Serve as an Effective Probe for the Quantitative Determination and for Intracellular Imaging of Mercury(II)*, *Microchimica Acta* **183**, 1611 (2016).
- [70] D. A. Links, *ChemComm Simple One-Step Synthesis of Highly Luminescent Carbon Dots from Orange Juice : Application as Excellent Bio-Imaging Agents w*, 8835 (2012).

- [71] D. A. Links, *ChemComm Bifunctional Fluorescent Carbon Nanodots: Green Synthesis via Soy Milk and Application as Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction* w, 9367 (2012).
- [72] J. B. Essner, C. H. Laber, S. Ravula, L. Polo-Parada, and G. A. Baker, *Peedots: Biocompatible Fluorescent Carbon Dots Derived from the Upcycling of Urine*, *Green Chemistry* (2015).
- [73] Y. Liang, S. Huang, and L. Yang, *Many-Electron Effects on Optical Absorption Spectra of Strained Graphene*, *J Mater Res* **27**, 403 (2012).
- [74] F. Yuan, Z. Wang, X. Li, Y. Li, Z. Tan, L. Fan, and S. Yang, *Bright Multicolor Bandgap Fluorescent Carbon Quantum Dots for Electroluminescent Light-Emitting Diodes*, *Advanced Materials* **29**, (2017).
- [75] X. Miao, D. Qu, D. Yang, B. Nie, Y. Zhao, H. Fan, and Z. Sun, *Synthesis of Carbon Dots with Multiple Color Emission by Controlled Graphitization and Surface Functionalization*, *Advanced Materials* **30**, 1 (2018).
- [76] F. O. Silva, L. C. De Souza Viol, D. L. Ferreira, J. L. A. Alves, and M. A. Schiavon, *O Estado Da Arte Da Síntese de Semicondutores Nanocristalinos Coloidais*, *Quim Nova* **33**, 1933 (2010).
- [77] D. De L and D. D. L. Martins, *Artigo Reações Aldólicas Reações Aldólicas*, **1**, 186 (2009).
- [78] C. Reichardt and T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry Fourth Edition* (2010).
- [79] J. N. M. Tan-Soetedjo, H. H. Van De Bovenkamp, R. M. Abdilla, C. B. Rasrendra, J. Van Ginkel, and H. J. Heeres, *Experimental and Kinetic Modeling Studies on the Conversion of Sucrose to Levulinic Acid and 5-Hydroxymethylfurfural Using Sulfuric Acid in Water*, *Ind Eng Chem Res* **56**, 13228 (2017).
- [80] P. Gong, Z. Chen, Y. Chen, and W. Wang, *ChemComm High-Relaxivity MRI Contrast Agents Prepared from Miniemulsion Polymerization Using Gadolinium (III) -Based Metallosurfactants* w, 4240 (2011).
- [81] Ocean Optics, *QE PRO Ocean Optics*, <https://www.oceaninsight.com/products/spectrometers/>.

- [82] UTFPR, *Espectrofluorímetro*, www.utfpr.edu.br/curitiba/estrutura-universitaria/diretorias/dirppg/laboratorios-multiusuario/lamaq/equipamentos-multiusuario.
- [83] Witec, *Raman Confocal*, <https://www.witec.de/products/raman-microscopes/alpha300-r-confocal-raman-imaging/>.
- [84] I. PerkinElmer, *Infrared Spectroscopy*, https://resources.perkinelmer.com/corporate/content/relatedmaterials/productnotes/prd_spectrum100opticaft-ir.pdf.
- [85] Nanosurf, *Microscópio de Força Atômica Flex-Axiom*, <https://www.directindustry.com/pt/prod/nanosurf/product-36097-389629.html>.
- [86] LNNano, *Espectrômetro de Fotoelétrons Excitados Por Raios-X (XPS)*, <https://lnnano.cnpem.br/espectrometro-de-fotoeletrons-xps-2/>.
- [87] C. E. Multiusuário, *Espectrômetro de Fotoelétrons Excitados Por Raios-X – XPS*, <https://cem.propes.ufabc.edu.br/equipamentos-e-agendamento/>.
- [88] C. A.-I. de Química, *Central Analítica - Instrumentação*, https://ca2.iq.usp.br/paginas_viewf57b.html?idPagina=35.
- [89] S. Deeksha, M. Buerkle, P. Brunet, C. Maddi, D. Babu, A. Morelli, A. Farokh, P. Maguire, D. Mariotti, and V. Svrcek, *The Importance of Surface States in N-Doped Carbon Quantum Dots*, *Carbon N Y* **183**, 1 (2021).
- [90] F. T. Johra, J. W. Lee, and W. G. Jung, *Facile and Safe Graphene Preparation on Solution Based Platform*, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **20**, 2883 (2014).
- [91] W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, and P. M. Ajayan, *New Insights into the Structure and Reduction of Graphite Oxide*, *Nat Chem* **1**, 403 (2009).
- [92] C. P. Pousa Soares, R. de Lacerda Baptista, and D. V. Cesar, *Solvothermal Reduction of Graphite Oxide Using Alcohols*, *Materials Research* **21**, 1 (2018).
- [93] C. Zhai, M. Sun, M. Zhu, S. Song, and S. Jiang, *A New Method to Synthesize Sulfur-Doped Graphene as Effective Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction*, *Appl Surf Sci* **407**, 503 (2017).

- [94] H. Yang, H. Hu, Z. Ni, C. K. Poh, C. Cong, J. Lin, and T. Yu, *Comparison of Surface-Enhanced Raman Scattering on Graphene Oxide, Reduced Graphene Oxide and Graphene Surfaces*, *Carbon N Y* **62**, 422 (2013).
- [95] V. Țucureanu, A. Matei, and A. M. Avram, *FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study*, *Crit Rev Anal Chem* **46**, 502 (2016).
- [96] Y. Liu, S. Roy, S. Sarkar, J. Xu, Y. Zhao, and J. Zhang, *A Review of Carbon Dots and Their Composite Materials for Electrochemical Energy Technologies*, *Carbon Energy* **3**, 795 (2021).
- [97] Q. Hu, M. C. Paa, Y. Zhang, X. Gong, L. Zhang, D. Lu, Y. Liu, Q. Liu, J. Yao, and M. M. F. Choi, *Green Synthesis of Fluorescent Nitrogen/Sulfur-Doped Carbon Dots and Investigation of Their Properties by HPLC Coupled with Mass Spectrometry*, *RSC Adv* **4**, 18065 (2014).
- [98] Marília Cleto Meirelles Ribeiro, *Desenvolvimento de Fotocatalisadores Solares à Base de Ferro e Nióbio Para Remoção de Compostos Orgânicos Em Águas e Efluentes*, Universidade Federal de Minas Gerais, 2018.
- [99] V. A. Online, *RSC Advances Doped Carbon Dots and Investigation of Their Properties by HPLC Coupled with Mass*, 18065 (2014).
- [100] J. Feng, H. Dong, L. Yu, and L. Dong, *The Optical and Electronic Properties of Graphene Quantum Dots with Oxygen-Containing Groups: A Density Functional Theory Study*, *J Mater Chem C Mater* **5**, 5984 (2017).
- [101] CIE, *Commission Internationale de l'Eclairage*, in *Proceedings*, edited by Cambridge University Press (Cambridge, 1931).