

15º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP - 2024

Síntese e Propriedades Ópticas de Pontos Quânticos de Carbono Derivados de Glicina

Christian Adriano Farias Bastos¹, Roberto Turibio Ebina Kawanaka Martins², Carlos Antonio da Rocha³, Neilo Marcos Trindade⁴

¹ Graduando em licenciatura em química, Bolsista PIBITI, IFSP, Campus São Paulo, bastos.c@aluno.ifsp.edu.br.

² Graduando em licenciatura em física, IFSP, Campus São Paulo, r.turibio@aluno.ifsp.edu.br.

³ Professor Doutor em física nuclear, IFSP, Campus São Paulo, carlosrocha@ifsp.edu.br.

⁴ Professor Doutor em ciência e tecnologia dos materiais, USP, Campus São Paulo, neilotrindade@if.usp.br.

Área de conhecimento (Tabela CNPq): 1.05.07.16-7 Propriedades Óticas e Espectroscópicas da Matéria Condensada; Outras Interações da Matéria com Radiação e Partículas

RESUMO:

Este estudo investiga a síntese de pontos quânticos de carbono (CQDs) a partir da glicina como precursor, empregando dois métodos: hidrotérmico e assistido por micro-ondas. As propriedades ópticas dos CQDs foram avaliadas por espectroscopia de fluorescência. No método hidrotérmico, observou-se uma emissão modulada pelo tempo de reação, enquanto o método assistido por micro-ondas produziu CQDs com múltiplos picos de emissão, destacando o impacto das condições de síntese nos resultados. Os CQDs sintetizados apresentam elevado potencial para aplicações em sensores, bioimagem e células solares, ressaltando a importância de controlar as condições de síntese para otimizar suas propriedades.

PALAVRAS-CHAVE: Pontos quânticos de carbono; hidrotermal; micro-ondas.

Synthesis and Luminescence of Glycine-Based Quantum Dots

ABSTRACT:

This study investigates the synthesis of carbon quantum dots (CQDs) using glycine as a precursor, employing two main methods: hydrothermal and microwave-assisted synthesis. The optical properties of the CQDs were evaluated through fluorescence spectroscopy. The hydrothermal approach resulted in CQDs with emission varying according to the reaction time, while the microwave-assisted method produced CQDs with multiple emission peaks, highlighting how different synthesis techniques influence the final outcomes. The CQDs demonstrate significant potential for applications in sensors, bioimaging, and solar cells, emphasizing the importance of controlling synthesis conditions to optimize their properties.

KEYWORDS: Carbon quantum dots; hydrothermal, microwave.

INTRODUÇÃO

Os pontos quânticos de carbono (CQDs) emergem como uma alternativa promissora aos pontos quânticos tradicionais, geralmente tóxicos, como os à base de cádmio, amplamente utilizados em tecnologias como displays de LED e células fotovoltaicas. A relevância dos CQDs está relacionada à sua aplicabilidade em áreas como sensores químicos e biológicos, onde são eficazes na detecção de íons metálicos e moléculas orgânicas. Adicionalmente, sua baixa citotoxicidade e alta solubilidade em

água os tornam ideais para marcação celular e liberação de fármacos (IANNAZZO *et al.*, 2017; JU; CHEN, 2015). Outra área promissora para os CQDs é na melhoria da eficiência de células solares, permitindo o ajuste do gap de banda e, assim, aumentando a eficiência energética (KUNDU *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2013).

Esses nanomateriais fluorescentes, com diâmetros inferiores a 10 nm podem ser sintetizados por abordagens top-down e bottom-up (SWEETMAN *et al.*, 2019). Neste estudo, optou-se pela abordagem bottom-up, focando-se nos métodos de síntese hidrotérmica e assistida por micro-ondas que se destacam pela simplicidade e eficiência no uso de precursores orgânicos de baixo custo, como a glicina (HOU; LI; ZHAO, 2016). A síntese hidrotérmica se destaca pela produção de CQDs de tamanho controlável, enquanto o aquecimento por micro-ondas oferece uma via rápida e eficiente para a obtenção desses nanomateriais (TANG *et al.*, 2012).

Li *et al.* (2015) demonstraram a síntese de pontos quânticos de grafeno (GQDs) dopados com nitrogênio a partir da glicina, destacando sua sensibilidade na detecção de íons férricos, empregando a fluorescência como técnica analítica. Durante o processo hidrotérmico, a glicina sofre inicialmente desidratação, resultando na formação de pequenos polímeros pela remoção de moléculas de água. Esses polímeros são, então, submetidos à carbonização, promovendo a criação de estruturas semelhantes ao grafeno. Nesse processo, os átomos de nitrogênio da glicina são incorporados nas bordas da estrutura de carbono, o que melhora a estabilidade dos CQDs e a sua dispersão em água (YANG *et al.*, 2017). Esses resultados motivam o presente trabalho, que visa explorar a viabilidade da glicina como um precursor para a síntese de CQDs, analisando o impacto de diferentes métodos e condições de síntese em suas propriedades.

MATERIAIS E MÉTODOS

Glicina ($C_2H_5NO_2$), ureia (CH_4N_2O) e ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) de grau analítico foram utilizados como reagentes, sem necessidade de purificação adicional. Água destilada foi utilizada em todas as etapas experimentais. Para a execução dos experimentos, utilizamos um micro-ondas doméstico, um reator hidrotérmico de aço inoxidável com copo de teflon e sonda térmica com capacidade de 150 mL, além de filtros de seringa de PTFE com porosidade de 0,22 μm .

No método hidrotérmico, uma solução aquosa de glicina foi preparada dissolvendo-se 75,1 g de glicina em 1.000 mL de água destilada. Esta solução foi transferida para um reator hidrotérmico de 150 mL, preenchendo 80% de seu volume total. O reator foi selado e aquecido em um forno mufla a 180°C por 48 h e 96 h. Após cada reação, o reator foi resfriado à temperatura ambiente, e as amostras resultantes foram filtradas utilizando filtros de seringa de PTFE com porosidade de 0,22 μm (Tabela 1).

No método assistido por micro-ondas, duas misturas reacionais, uma de glicina (0,900 g) com ureia (0,900 g) e outra glicina (0,900 g) com ácido cítrico (0,900 g), foram dissolvidos em 10 mL de água destilada. As misturas foram transferidas para tubos de ensaio e aquecidas em um micro-ondas doméstico a 20% da potência por 10 minutos, resultando na evaporação da água e posterior carbonização dos reagentes. O produto carbonizado foi então dissolvido em 12 mL de água destilada e filtrado para remover partículas maiores (Tabela 1).

TABELA 1. Amostras preparadas no experimento:

Amostra	Método de síntese	Composição	Condição de síntese	Filtração
A1	Hidrotermal	Glicina(0,1mol/L)	180°C, 48 h em reator hidrotérmico	Filtro de seringa PTFE, 0,22 μm
A2	Hidrotermal	Glicina(0,1mol/L)	180°C, 96 h em reator hidrotérmico	Filtro de seringa PTFE, 0,22 μm

B1	Micro-ondas	Glicina (0,900 g) + Ureia (0,900 g)	Potência: 20% 10 min	Filtro de seringa PTFE, 0,22 µm
B2	Micro-ondas	Glicina (0,900 g) + Ácido cítrico (0,900 g)	Potência: 20% 10 min	Filtro de seringa PTFE, 0,22 µm

Fonte: Elaborado pelos autores

As medidas de fluorescência foram realizadas em um espectrômetro de fluorescência e absorvância Duetta da Horiba, equipado com uma lâmpada de arco de Xenônio com uma potência de 75 W e um detector CCD/spectrograph.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os CQDs sintetizados apresentaram propriedades ópticas distintas, conforme o método de síntese empregado (Tabela 2).

A técnica hidrotérmica proporcionou controle mais preciso sobre o tamanho das partículas, com emissão deslocada para comprimentos de onda maiores à medida que o tempo de reação aumentava. A amostra A1 (48h) apresentou emissão entre 375 e 575 nm (Figura 1), enquanto a amostra A2 (96h) mostrou uma emissão entre 450 e 650 nm (Figura 2). Esses dados sugerem que o crescimento dos CQDs ocorre com o prolongamento do tempo de reação, promovendo uma maior delocalização eletrônica. Por outro lado, o método assistido por micro-ondas foi caracterizado por aquecimento rápido e formação de CQDs de tamanhos variados. A amostra B1 (glicina e ureia) apresentou emissão entre 375 e 550 nm (Figura 3), enquanto a amostra B2 (glicina e ácido cítrico) exibiu múltiplos picos de emissão entre 400 e 600 nm (Figura 4), evidenciando a complexidade na formação desses nanomateriais por este método.

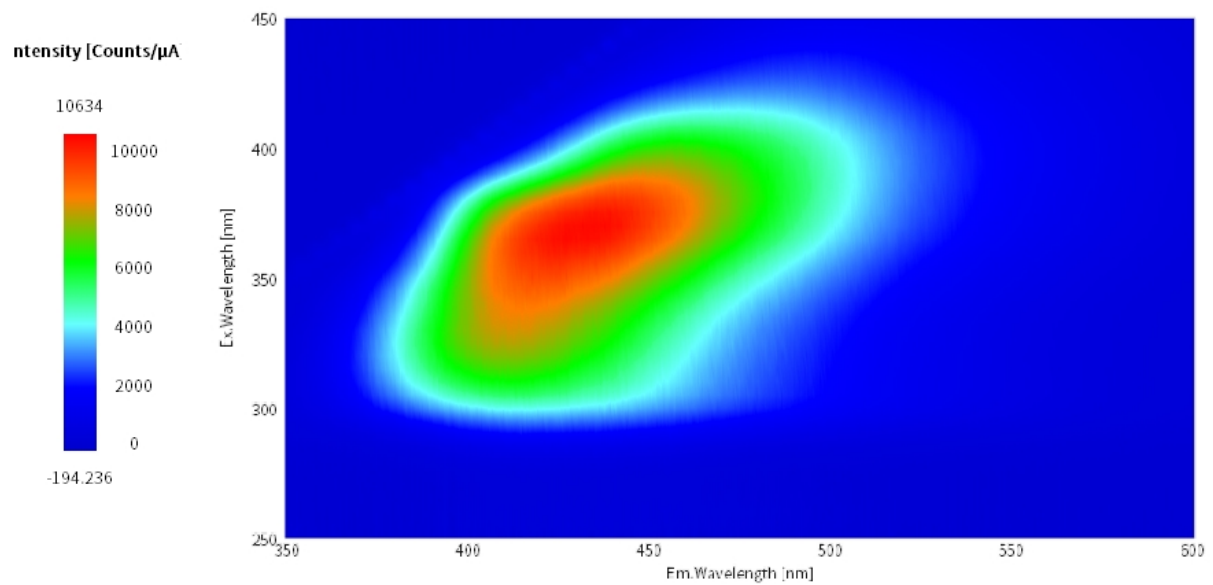
TABELA 2. Correlações entre excitação e emissão nas amostras:

Amostra	Faixa de excitação	Faixa de emissão
A1	300-425nm	375-575nm
A2	375-550nm	450-650nm
B1	325-425nm	375-550nm
B2	300-500nm	400-600nm

Fonte: Elaborado pelos autores.

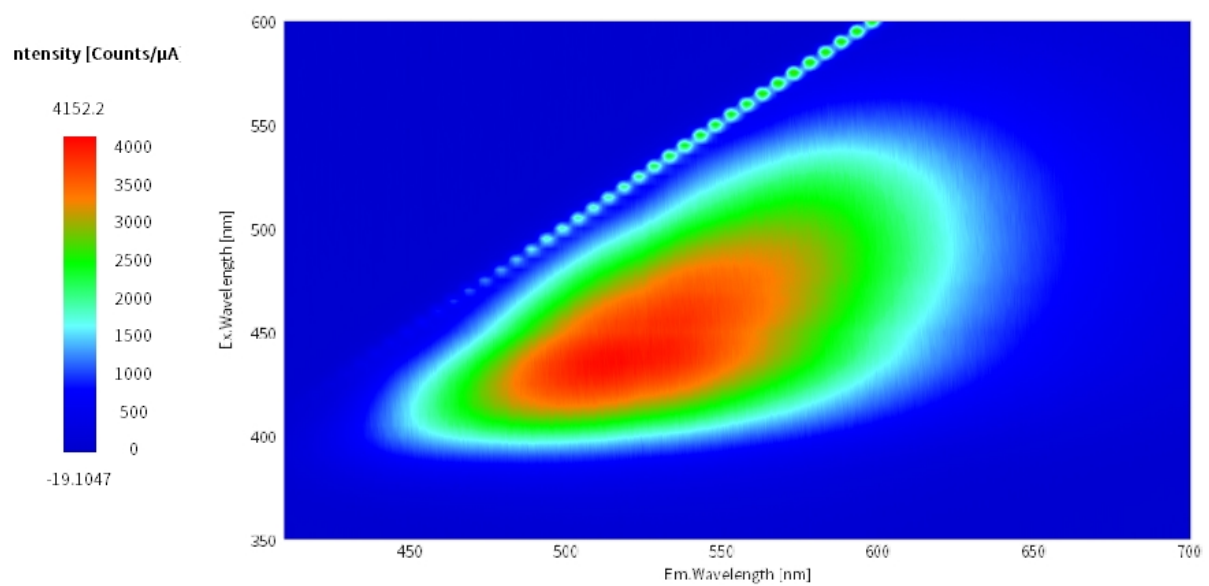
O método hidrotérmico apresentou maior reprodutibilidade, enquanto o método assistido por micro-ondas, embora rápido e acessível, requer o uso de aditivos como a ureia para promover a carbonização, o que limita a uniformidade dos CQDs formados. Esses resultados reforçam a importância de otimizar as condições de síntese para aplicações específicas, como sensores e bioimagem, onde o controle sobre as propriedades ópticas dos CQDs é de extrema relevância.

Figura 1: Espectroscopia de fluorescência da amostra A1:



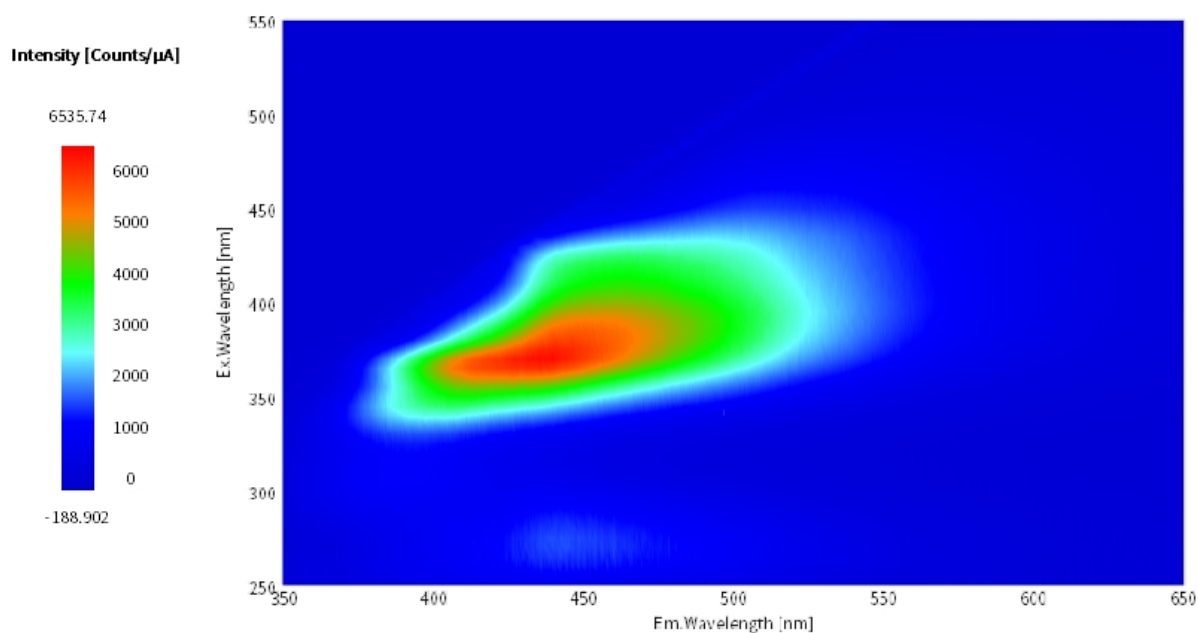
Fonte: Elaborado pelos autores.

Figura 2: Espectroscopia de fluorescência da amostra A2:



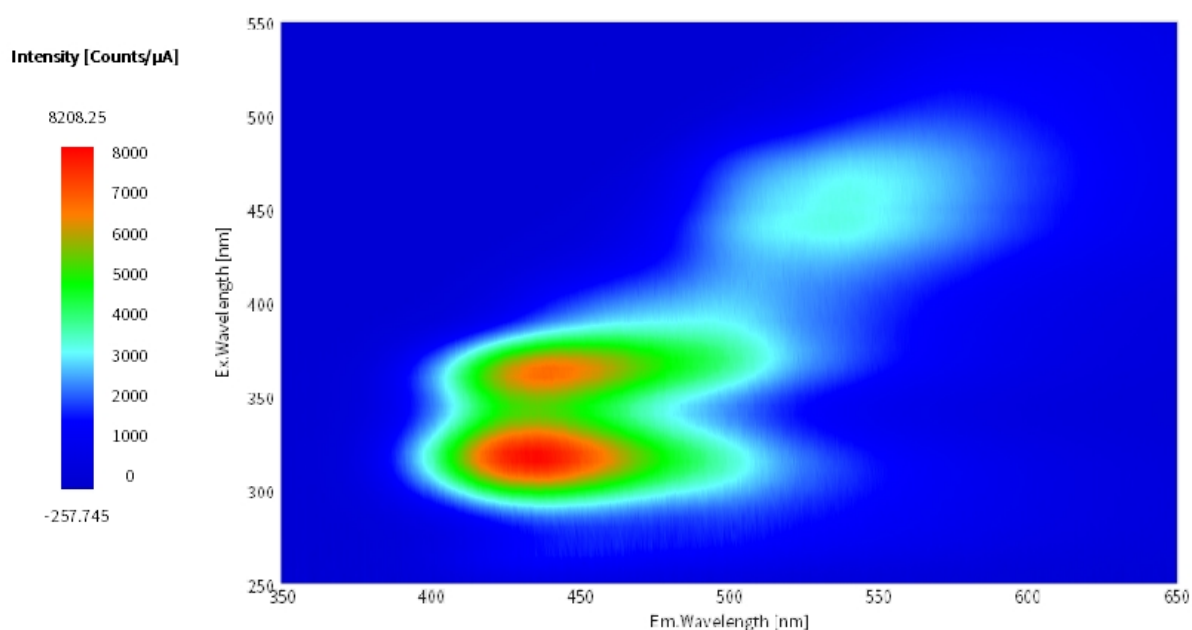
Fonte: Elaborado pelos autores.

Figura 3: Espectroscopia de fluorescência da amostra B1:



Fonte: Elaborado pelos autores.

Figura 4: Espectroscopia de fluorescência da amostra B2:



Fonte: Elaborado pelos autores.

CONCLUSÕES

A síntese de CQDs a partir de glicina, utilizando métodos hidrotérmico e assistido por micro-ondas, demonstrou ser viável e eficiente, com variações significativas nas propriedades ópticas conforme as condições de síntese. A síntese hidrotérmica produziu CQDs com faixas de emissão dependentes do tempo de reação, sugerindo um crescimento gradual das partículas, enquanto o método assistido por micro-ondas gerou CQDs de tamanhos variados, evidenciado pelos em múltiplos picos de emissão. Esses resultados ressaltam o potencial da

glicina como precursor e a importância de ajustar as condições de síntese para otimizar as propriedades dos CQDs, dependendo da aplicação desejada.

AGRADECIMENTOS

N. M. Trindade agradece ao CNPq (#409338/2021-4) e R. T. E. K Martins agradece a FAPESP (#2022/07200-4).

CONTRIBUIÇÕES DOS AUTORES

C.A.F.B. foi responsável pela síntese dos materiais e pela redação do texto; R.T.E.K.M. realizou as análises de espectroscopia de fluorescência e interpretou os dados experimentais; C.A.R. colaborou na concepção do projeto e revisou o texto e N.M.T. contribuiu na redação e revisão do texto. Todos os autores participaram da revisão final do trabalho e aprovaram a versão submetida.

REFERÊNCIAS

- HOU, X.; LI, Y.; ZHAO, C. Microwave-Assisted Synthesis of Nitrogen-Doped Multi-Layer Graphene Quantum Dots with Oxygen-Rich Functional Groups. **Australian Journal of Chemistry**, vol. 69, no. 3, p. 357–360, 2016.
- IANNAZZO, D.; PISTONE, A.; SALAMÒ, M.; GALVAGNO, S.; ROMEO, R.; GIOFRÉ, S. V.; BRANCA, C.; VISALLI, G.; DI PIETRO, A. Graphene quantum dots for cancer targeted drug delivery. **International Journal of Pharmaceutics**, vol. 518, no. 1–2, p. 185–192, 2017.
- JU, J.; CHEN, W. Graphene Quantum Dots as Fluorescence Probes for Sensing Metal Ions: Synthesis and Applications. **Current Organic Chemistry**, vol. 19, no. 12, p. 1150–1162, 2015
- KUNDU, S.; SAROJINIJEEVA, P.; KARTHICK, R.; ANANTHARAJ, G.; SARITHA, G.; BERA, R.; ANANDAN, S.; PATRA, A.; RAGUPATHY, P.; SELVARAJ, M.; JEYAKUMAR, D.; PILLAI, K. V. Enhancing the Efficiency of DSSCs by the Modification of TiO₂ Photoanodes using N, F and S, co-doped Graphene Quantum Dots. **Electrochimica Acta**, vol. 242, p. 337–343, 2017.
- LI, L.; LI, L.; WANG, C.; LIU, K.; ZHU, R.; QIANG, H.; LIN, Y. Synthesis of nitrogen-doped and amino acid-functionalized graphene quantum dots from glycine, and their application to the fluorometric determination of ferric ion. **Microchimica Acta**, vol. 182, no. 3–4, p. 763–770, 2015.
- LI, F.; KOU, L.; CHEN, W.; WU, C.; GUO, T. Enhancing the short-circuit current and power conversion efficiency of polymer solar cells with graphene quantum dots derived from double-walled carbon nanotubes. **NPG Asia Materials**, vol. 5, no. 8, 2013.
- SWEETMAN, M. J.; HICKEY, S. M.; BROOKS, D. A.; HAYBALL, J. D.; PLUSH, S. E. A Practical Guide to Prepare and Synthetically Modify Graphene Quantum Dots. **Advanced Functional Materials**, vol. 29, no. 14, 2019.
- TANG, L.; JI, R.; CAO, X.; LIN, J.; JIANG, H.; LI, X.; TENG, K. S.; LUK, C. M.; ZENG, S.; HAO, J.; LAU, S. P. Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots. **ACS Nano**, vol. 6, no. 6, p. 5102–5110, 2012.
- YANG, J.; CHEN, W.; LIU, X.; ZHANG, Y.; BAI, Y. Hydrothermal synthesis and photoluminescent mechanistic investigation of highly fluorescent nitrogen doped carbon dots from amino acids. **Materials Research Bulletin**, vol. 89, p. 26–32, 2017.