

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS DO PONTAL

JONATAS AUGUSTO DA SILVA ALMEIDA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO A
PARTIR DA PIRÓLISE DA PALHA DE MILHO E OXIDAÇÃO DOS
PRODUTOS**

ITUIUTABA – MG
2025

JONATAS AUGUSTO DA SILVA ALMEIDA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO A
PARTIR DA PIRÓLISE DA PALHA DE MILHO E OXIDAÇÃO DOS
PRODUTOS**

Monografia de Conclusão de Curso
apresentada à Comissão Avaliadora como
parte das exigências do Curso de Graduação
em Física: Licenciando do Instituto de
Ciências Exatas e Naturais do Pontal da
Universidade Federal de Uberlândia.

Área de concentração: Física

Orientadora: Prof.^a Dr. Rosana Maria
Nascimento de Assunção

Coorientador: Prof. Dr. Henrique de Araújo
Sobreira

Ituiutaba – MG

2025

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho para os meus pais João Pereira, Terezinha Pires, Lucas Cristian, Lidiane Aparecida e as minhas sobrinhas Alicia e Ana Clara, agradeço o apoio e a paciência de vocês que são inspiração ao longo da minha caminhada.

Além disso, agradeço aos professores que me ajudaram também na minha trajetória na universidade e amigos que fizeram parte dessa jornada, pelas orientações e pelo conhecimento compartilhado, em especial a Prof. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção e ao meu coorientador Prof. Dr Henrique de Araújo Sobreira. Além disso, Dr. Marcos Vinícius Ferreira e a doutoranda Mayara Martins Caetano por ter me ajudado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, com todo o meu coração, à minha mãe Terezinha Pires e ao meu pai João Pereira, assim como a toda a minha família, pelo apoio incondicional desde o início da minha graduação em Física. Sou imensamente grato(a) aos professores que me incentivaram, motivaram e orientaram ao longo dessa jornada acadêmica, bem como aos amigos que estiveram ao meu lado nos momentos mais difíceis.

Estendo meus agradecimentos aos colegas que colaboraram comigo nas atividades de pesquisa em laboratório. Agradeço também ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa ITI-A do projeto: Biossensores eletroquímicos portáteis de Nanomateriais funcionalizados com derivados de grafeno para aplicações biomédica, Processo: 408397/2022-5 coordenado pela Profa. Dra. Ana Melva Champi Farfán, que foi fundamental para a continuidade dos meus estudos.

Meu sincero reconhecimento vai para minha orientadora, Prof.^a Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção (ICENP), pelo apoio e orientação dedicada, coordenador do curso de Física e ao coorientador Prof. Dr. Henrique de Araújo Sobreira, Instituto Federal do triângulo Mineiro (IFTM) – Campus Ituiutaba, por todo o suporte prestado na pesquisa.

"Louvai ao SENHOR, porque ele é bom; porque a sua benignidade dura para sempre"

(1 Coríntios 1:4)

RESUMO

Os pontos de carbono (*carbon dots* – CDs) têm atraído grande interesse científico devido às suas propriedades ópticas únicas, biocompatibilidade e versatilidade de aplicações, incluindo o emprego em sensores, bioimagem e catálise, o que motiva a busca por métodos sustentáveis de síntese a partir de fontes renováveis. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo a produção de pontos de carbono (*carbon dots* – CDs) a partir da palha de milho, utilizando o processo de pirólise e a reação posterior dos produtos como método de síntese. A palha de milho seca e em pequenos pedaços foi submetida à temperatura de 300 °C em mufla, com adição de 3 mL de ácido nítrico (HNO₃) como agente oxidante. A temperatura e o tempo de exposição foram variáveis determinantes na formação dos CDs. Foram preparadas seis amostras com tempos de tratamento de 1, 2 e 3 horas, permitindo a análise das alterações estruturais e ópticas. A caracterização por espectroscopia no infravermelho (FTIR) indicou a presença de grupos funcionais nitrogenados, evidenciando a carbonização do material. Os espectros de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) apresentaram bandas entre 270 e 340 nm, associadas às transições π - π^* das ligações C=C da estrutura grafitica, e uma banda em torno de 350 nm, atribuída a transições n- π^* do grupo carbonila (C=O). Observou-se ainda emissão de luminescência nas amostras quando excitadas em determinados comprimentos de onda, com variações na intensidade de emissão entre as amostras — desde valores baixos 69 (u.a) até mais elevados 318 (u.a). Essas variações são atribuídas ao tamanho das partículas e aos efeitos de confinamento quântico, influenciando diretamente a resposta óptica dos CDs.

Palavras-Chave: Pontos de Carbono (CDs), palha de milho (PM) e fluorescência (FL).

ABSTRACT

This study aims to produce carbon dots (CDs) from corn husks using pyrolysis as the synthesis method. The corn husks were subjected to a temperature of 300 °C in a muffle furnace, with 3 mL of nitric acid (HNO₃) used as the oxidizing agent. Temperature and exposure time were key variables in the formation of CDs. Six samples were prepared with treatment durations of 1, 2, and 3 hours to analyze structural and optical changes. Characterization by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) indicated the presence of nitrogen-containing functional groups, confirming the carbonization of the material. Ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption spectra showed bands between 270 and 340 nm related to π - π^* transitions of C=C bonds in the graphitic structure, and a band around 350 nm associated with n- π^* transitions of carbonyl (C=O) groups. Additionally, luminescence emission was observed when the samples were excited at specific wavelengths, with varying emission intensities—ranging from low 69 (u.a) to high 318 (u.a) depending on particle size and quantum confinement effects, which influence the optical behavior of the CDs.

Keywords: Carbon Dots (CDs), Corn Husk (CH), Fluorescence (FL).

TABELA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da cadeia linear de celulose (Pitarelo, 2007).	15
Figura 2: Representação das ligações de hidrogênios intermoleculares (A), e intramolecular (B) na estrutura da celulose.	16
Figura 3: Álcoois precursores das unidades fenilpropanóides guaiacila (G), siringila (S) e p-hidroxifenila (H).	17
Figura 4: Diagrama da estrutura de materiais lignocelulósicos; representação dos componentes da madeira e da composição lignocelulósica.	18
Figura 5: Núcleos carbônicos hibridizados sp^3 e sp^2	21
Figura 6: Classificação dos CDs: (a) Estrutura dos pontos de carbono; (b) Tipo de pontos de carbono: nanopontos de carbono (CNDs), pontos quânticos de carbono (CQDs ou CDs), pontos quânticos de grafeno (GQDs) e pontos carbono de polímero carbonizado (CPDs). (c) Grupos funcionais comuns encontrados na superfície dos pontos de carbono e a apresentação das possíveis estruturas nucleares.	22
Figura 7: Esquema da síntese do tipo top-down e da síntese do tipo bottom-up.	23
Figura 8: Diagrama de Jablonski mostrando os processos físicos que podem ocorrer após uma molécula absorver um fóton com energia da faixa ultravioleta ou visível.	25
Figura 9: Síntese das amostras de CDs a partir da palha de milho.	30
Figura 10: (A) Palha de milho (PM) seca e fragmentada; (B) PM triturada e submetida à pirólise em mufla; (C) Soluções sanitizadas com adição de ácido nítrico; (D) Processo de filtração das amostras para obtenção do sobrenadante; (E) Amostra emitindo fluorescência	31
Figura 11. Processos químicos na produção de carbon dots.	34
Figura 12: Espectros na região do Infravermelho para a PM seca e amostras de CD. Destaque na região entre 4000 e 2500 cm^{-1} e (B) destaque para a região entre 2500 e 600 cm^{-1}	36
Figura 13: Espectros na região do Infravermelho para a PM seca e amostras de CD. Destaque para a região entre 2500 e 600 cm^{-1}	37
Figura 14: Espectros de absorção no Ultravioleta-visível (UV-vis) para soluções aquosas tampão pH=2 de Carbon dots (CDs).	41
Figura 15: Espectros de absorção de compostos orgânicos.	42

Figura 16: (A) Espectro de fluorescência da amostra de Carbon Dots PM31h; (B) espectro de fluorescência da amostra PM32h; e (C) espectro de fluorescência da amostra PM33h. .43

Figura 17: (A) Espectro de fluorescência da amostra de Carbon Dots PM51h; (B) espectro de fluorescência da amostra PM52h; e (C) espectro de fluorescência da amostra PM53h. .47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição da palha de milho.	14
Tabela 2: Massas das amostras de palhas de milho (PM) nominal e pesadas e secas para os ensaios de pirolise.	29
Tabela 3: Massas das amostras de palhas de milho (PM) nominal e pesadas e secas para os ensaios de pirolise.	32
Tabela 4: Amostras de Palha de milho (PM) cortadas e pesadas para pirólise conforme tempo informado.	35
Tabela 5: Comprimento de onda de excitação, emissão e intensidades máximas de fluorescência dos pontos de carbono (CDs) obtidos da palha de milho.	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CDs: Pontos de carbono

PM: Palha de milho

PL: Fluorescência

O: oxigênio

N: Nitrogênio

S: Enxofre

GQDs: Pontos quântico de carbono

CNDs: Nanotubo de carbono

CPDs: Pontos poliméricos de carbono

UV-vis: Espectroscopia ultravioleta-visível

FTIR: Espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier

G: guaiacila

S: Siringila

H:p-hidroxifinila

QY: rendimento quântico

SQDs: pontos quânticos semicondutores tradicionais

SUMARIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	13
2.1.1 Celulose	15
2.1.2 Hemiceluloses	16
2.1.3 Lignina	16
2.2. PONTOS DE CARBONO (CDs).....	19
2.2.2 Propriedades ópticas dos pontos de carbono (CDs)	24
2.2.3 Inércia química dos pontos de carbono (CDs).....	27
3. OBJETIVO	28
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	29
4.1. Síntese dos pontos de carbono (CDs)	29
4.2. Caracterização micro/nanopartículas de carbono obtidas.....	32
4.2.1. Espectroscopia infravermelho (FTIR)	32
4.2.2 Espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis).....	33
4.2.3. Espectroscopia de fotoluminescência	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
5.1.1 Pirólise da palha de milho	34
5.1.2 Caracterização espectroscópica por infravermelho	36
5.1.2 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-vis).....	40
5.1.3 Espectroscopia de fluorescência	43
6. CONCLUSÕES.....	49
7. REFERÊNCIAS	50

1. INTRODUÇÃO

Os pontos de carbono (CDs) são categorizados como nanomateriais de carbono quasi-esféricos e zero-dimensionais, com um diâmetro tipicamente inferior a 20 nm. Esses materiais apresentam excelentes propriedades ópticas, biocompatibilidade, baixo custo e facilidade de síntese a partir de fontes renováveis (GAN et al., 2023). Dentre as biomassas empregadas na produção de CDs, pode ser citado o bagaço de cana-de-açúcar (PARVEEN, et al., 2024), a palha de arroz (MERCY et al., 2023) e a palha de milho (PM) (MU et al., 2024), esta última sendo utilizada como precursor para a produção dos CDs neste trabalho.

A crescente preocupação com a sustentabilidade e a busca por alternativas ambientalmente corretas têm impulsionado pesquisas direcionadas ao reaproveitamento de resíduos agroindustriais como fontes de novos materiais avançados. A palha de milho, um resíduo abundante e muitas vezes subutilizado, apresenta um grande potencial para aplicações tecnológicas devido à sua composição rica em celulose, hemicelulose e lignina. Esses componentes não apenas fornecem um suporte adequado para a formação da estrutura dos CDs, como também podem influenciar positivamente suas propriedades ópticas e elétricas.

Neste contexto, este trabalho propõe a utilização da palha de milho como precursor na síntese de pontos quânticos de carbono (carbon dots – CDs), nanopartículas fluorescentes que vêm ganhando destaque por suas aplicações emergentes em áreas como sensores, bioimagem e dispositivos optoeletrônicos. Estudos recentes demonstraram que os CDs derivativos de biomassa apresentam características únicas, como uma excelente estabilidade térmica e propriedades fotônicas ajustáveis, tornando-os adequados para uma variedade de aplicações. Os pontos de carbono (carbon dots – CDs) têm despertado grande interesse devido às suas propriedades únicas, sendo amplamente aplicados em diversas áreas, incluindo biomedicina, agricultura, bioimagem, biossensores e fotocatalise (LI et al., 2020).

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 ESTRUTURA DA PALHA DE MILHO

A composição da biomassa tem grande influência sobre os rendimentos e a eficiência dos produtos obtidos após a extração dos materiais lignocelulósicos. Além das frações de celulose, hemiceluloses e lignina é importante conhecer as frações dos componentes em menor quantidade, como os extrativos, que representam os componentes que não fazem parte da constituição química da parede celular (SILVÉRIO et al., 2006).

Em um ensaio efetuado por (Salazar et al., 2005) foi observado a composição percentual dos principais componentes da palha de milho (PM), os resultados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Composição da palha de milho.

Componente	Teores (%)
Celulose	41,18
Hemiceluloses	16,31
Lignina	14,14
Extrativos	28,53

Fonte: *Salazar et al., (2005).*

Uso da PM como fonte sustentável para a produção e aplicação de pontos de carbono (CDs), vem sendo estudada por vários pesquisadores devido à sua biocompatibilidade e fluorescência, com os CDs obtidos utilizados para marcação celular e rastreamento em tecidos biológicos (WANG et al., 2020). O emprego de biomassa como a PM agrega valor a este resíduo que é encontrado em grandes quantidades, apresentando baixo custo e evitando o uso de fontes de carbono utilizadas diretamente como alimentos na produção dos nanomateriais, ainda reduz a dependência das fontes sintéticas ou tóxicas, frequentemente utilizadas na produção de nanomateriais. Com a aplicação dos pontos de carbono derivados da palha de milho é possível desenvolver dispositivos optoeletrônicos como LEDs e outros dispositivos fotônicos devido sua forte luminescência, sendo alternativas sustentáveis para materiais emissores de luz (LI et al., 2015). Outras aplicações para os CDs produzidos da PM tem sido pesquisada como sua atuação em processos fotocatalíticos e na purificação de água,

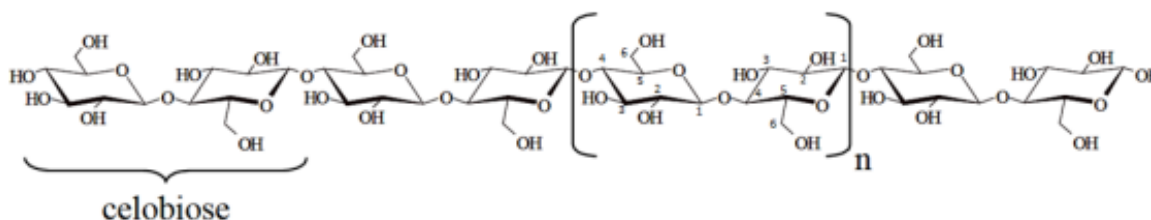
como exemplos observam-se estudos de degradação fotocatalítica de corantes e outros poluentes orgânicos presentes em águas residuais (ZHAO et al., 2015).

As principais propriedades dos CDs produzidos a partir da biomassa tem relação com a sua composição, para palha de milho esta composição está explicitada na Tabela 1 e discutida de forma mais abrangem a seguir.

2.1.1 Celulose

A celulose é um homopolissacarídeo de ocorrência natural (Fig. 1), constituído por unidades de anidroglicopirranose (β -D-glucopirranose) ligadas entre si por ligações glicosídicas do tipo β -(1 - 4) formando uma cadeia linear. Duas unidades adjacentes formam uma ligação glicosídica através da eliminação de uma molécula de água que envolve os grupos hidroxílicos dos carbonos 1 e 4. Esta estrutura dissacarídica recebe o nome de celobiose. A celobiose é definida como unidade conformacional mínima de celulose, enquanto a glucose representa tão somente a unidade fundamental das cadeias de homopolímeros (PITARELO et al., 2007; NASCIMENTO et al., 2010; MEIRELES et al., 2011).

Figura 1: Representação da cadeia linear de celulose (Pitarelo, 2007).

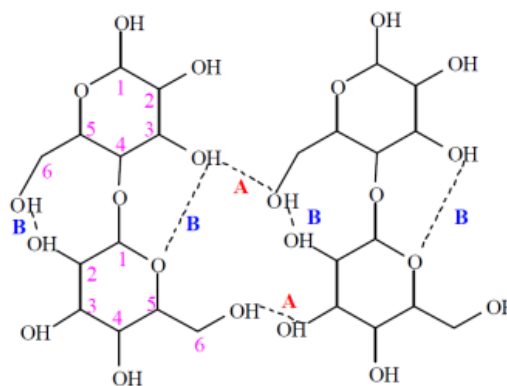


Fonte: (Pitarelo, 2007).

Como mostrado na Figura 2, na celulose, cada unidade de glicose contém três grupos hidroxilas livre, ligados aos carbonos 2, 3 e 6, respectivamente. Devido à disponibilidade destes grupos hidroxilas, as macromoléculas de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio de dois tipos: intermoleculares e intramoleculares, conforme pode ser observado na Figura 2. As ligações intermoleculares ocorrem entre unidades de glicoses de moléculas adjacentes e as ligações intramoleculares ocorrem entre unidades de glicose da mesma

molécula. As quais são extremamente importantes para as características químicas e físicas da celulose (VIEIRA et al, 2024).

Figura 2: Representação das ligações de hidrogênio intermoleculares (A), e intramolecular (B) na estrutura da celulose.



Fonte: D'Almeida, 2009.

As ligações de hidrogênio intramoleculares conferem a celulose uma significativa rigidez, enquanto as intermoleculares são responsáveis pela formação da fibra vegetal, ou seja, as moléculas de celulose se alinham, formando microfibras, as quais formam fibrilas, que, por sua vez, se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares das fibras (D'Almeida, 1988).

2.1.2 Hemiceluloses

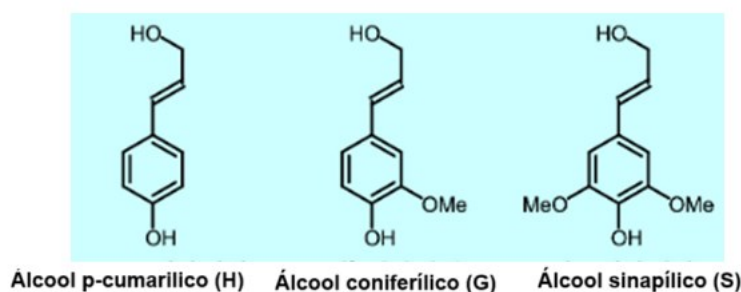
As hemiceluloses são heteropolissacarídeos, presentes principalmente na primeira e segunda camadas da parede celular vegetal, e está relacionado à lignina e à celulose. (COLLINS et al., 2005). São polímeros de baixa massa molecular composto por pentoses, hexoses e/ou ácidos urônicos e, em comparação com a celulose, são mais facilmente hidrolisados devido ao seu menor grau de polimerização e estrutura ramificada (OGATA, 2013).

As hemiceluloses são materiais abundantes, sendo o segundo carboidrato mais abundante na biomassa lignocelulósicas logo depois da celulose, constitui-se em diversos açúcares com diferentes substituintes que têm potencial para serem incorporados em diversas aplicações como emulsificantes e estabilizantes nas indústrias. (XU et al., 2014).

2.1.3 Lignina

A lignina é uma macromolécula fenólica de estrutura tridimensional complexa e heterogênea formado por ligações éter biologicamente estáveis e com alto teor de carbono, existente nos vegetais. (LEITE, 2016). Geralmente, ela é classificada segundo a quantidade relativa dos monômeros guaiacila (G), siringila (S) e p-hidroxifenila (H), derivados dos álcoois coniferílico, sinapílico e p-cumarílico, respectivamente, representado na Figura 3.

Figura 3: Álcoois precursores das unidades fenilpropanóides guaiacila (G), siringila (S) e p-hidroxifenila (H).



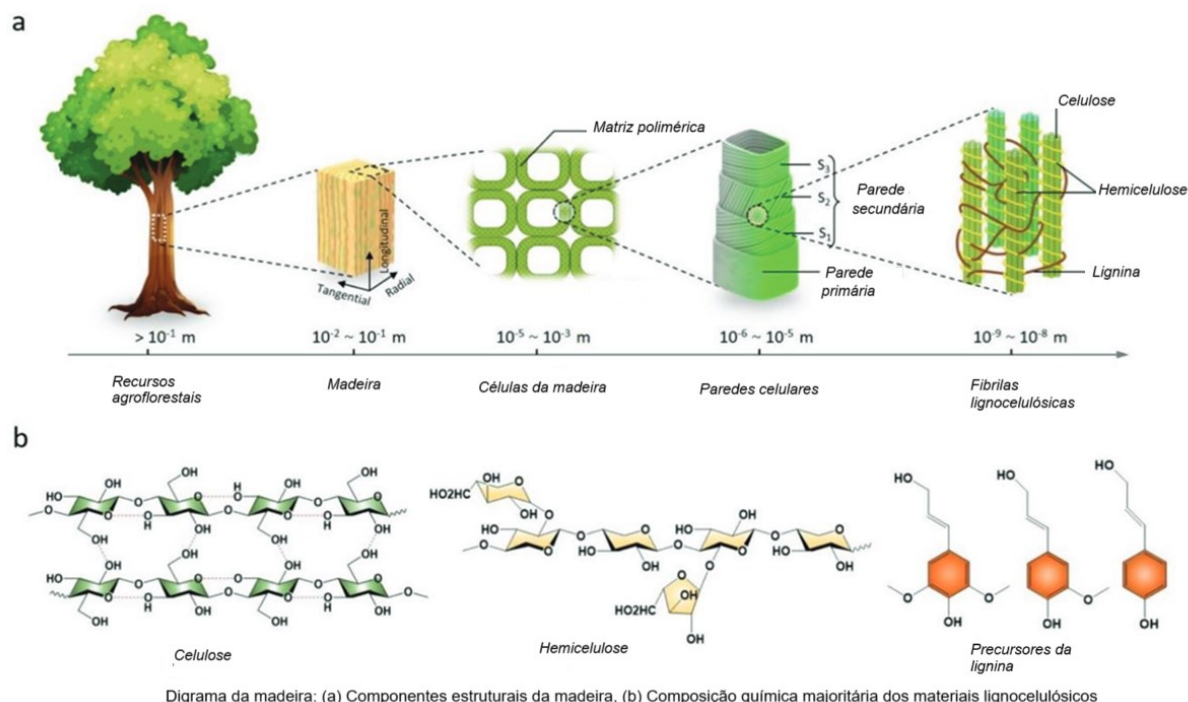
Fonte: BUDZIAK (2004).

A lignina é um dos principais componentes dos tecidos de gimnospermas e angiospermas. Ela confere alta resistência à degradação, desempenha um papel essencial na manutenção da integridade física da parede celular e atua como barreira contra o ataque de microrganismos. Além disso, a lignina auxilia no transporte de água, nutrientes e metabólitos ao longo da planta. Devido à sua estrutura complexa e propriedades aromáticas, possui grande valor científico e econômico (DAMASCENO et al., 2010).

A lignina é fonte para geração de vários insumos de interesse industrial, como vanilina, ácido gálico, óleo, fenol, ácido acético, dentre outros (BRIENZO, ARANTES e MILAGRES, 2008). Essa macromolécula pode ser modificada quimicamente para produzir outros materiais e ampliar sua aplicação na remediação ambiental com a remoção de metais pesados em águas residuais, para a produção de poliuretano, monômeros de poliéster, fibras de carbono, fertilizantes dentre as várias possibilidades (WANG et al., 2020).

A Figura 4, apresenta de forma esquemática a organização dos componentes lignocelulósicos nas biomassas, neste exemplo em particular, a madeira.

Figura 4: Diagrama da estrutura de materiais lignocelulósicos; representação dos componentes da madeira e da composição lignocelulósica.



Fonte: (Gan, 2023).

Considerando a biomassa lignocelulósica, tanto os polissacarídeos quanto a lignina possuem alto teor de carbono e grupos hidroxila abundantes, essas estruturas únicas da biomassa lignocelulósica a torna uma matéria-prima promissora para a produção de pontos de carbono (CDs) com fotoluminescência avançada.

A composição da biomassa precursora, incluindo o tipo de seus componentes macromoleculares celulose, hemicelulose, lignina e a presença de heteroátomos, determina a composição elementar e os tipos de grupos funcionais nos CDs sintetizados. A celulose, hemicelulose e lignina contêm abundantemente grupos funcionais, como grupos hidroxila, carboxila e carbonila e oxigênio. Estes grupos funcionais aumentam a solubilidade em água, a reatividade da superfície e o potencial de funcionalização dos CDs. A variação das condições de degradação também afeta o conteúdo e a estrutura desses grupos funcionais.

Diferentes produtos de degradação da celulose e da hemicelulose desempenham papéis distintos na formação dos CDs. A lignina, com seu alto grau de aromatização e teor

de carbono acima de 60%, tem potencial de levar a formação de CDs com uma estrutura de rede grafitica mais regular, considerados pontos quânticos de grafeno (GQDs) ou pontos quânticos de carbono (CQDs). Neste sentido as propriedades ópticas, está relacionada a composição química quanto a formação de estrutura grafitica e a presença de grupos funcionais superficiais levando a diferentes intensidades de fluorescência, sendo que a presença dos grupos funcionais aumenta a intensidade de fluorescência. Um aspecto importante que deve ser ressaltado é que o tamanho das partículas depende das condições de síntese e do precursor. Em um estudo com a palha de milho os CDs apresentaram tamanho médio de partícula de 2.28 ± 0.5 nm e distribuição uniforme. Observa-se que o prolongamento do tempo de reação hidrotérmica pode levar à redução do tamanho da partícula e ao aumento da monodispersão.

Desta forma, é importante ressaltar que embora o enfoque neste trabalho não é discutir vários tipos de biomassa é importante saber que, a composição da biomassa precursora, incluindo a proporção de celulose, hemicelulose e lignina, bem como a presença intrínseca de heteroátomos, influencia profundamente as propriedades estruturais, químicas e ópticas dos CDs resultantes, como o tipo e abundância de grupos funcionais de superfície, o grau de grafitação do núcleo, a intensidade e estabilidade da fluorescência, a solubilidade e as capacidades de reconhecimento específico. O rendimento mássico dos co-produtos (como o biochar hidrotérmico) e o rendimento quântico dos CDs também são afetados pela composição da biomassa e pelas condições de síntese. A complexidade da biomassa natural torna desafiador o controle preciso da estrutura e propriedades dos CDs, embora o uso de componentes de biomassa mais puros possa mitigar alguns desses desafios.

2.2. PONTOS DE CARBONO (CDs)

2.2.1 Introdução

Um dos primeiros relatos sobre pontos de carbono (do inglês *carbon quantum dots*-CDs) foi realizado por (Xu et al., 2004), durante a produção de nanotubos de carbono de parede única. Na purificação dos nanotubos de carbono de parede única através de oxidação por ácido nítrico (HNO_3) os pesquisadores notaram a formação de pequenas partículas fluorescentes no sobrenadante. Aos poucos, os processos de síntese foram se ampliando e se modificando, em busca de aperfeiçoar a produção dos pontos de carbono, melhorar as

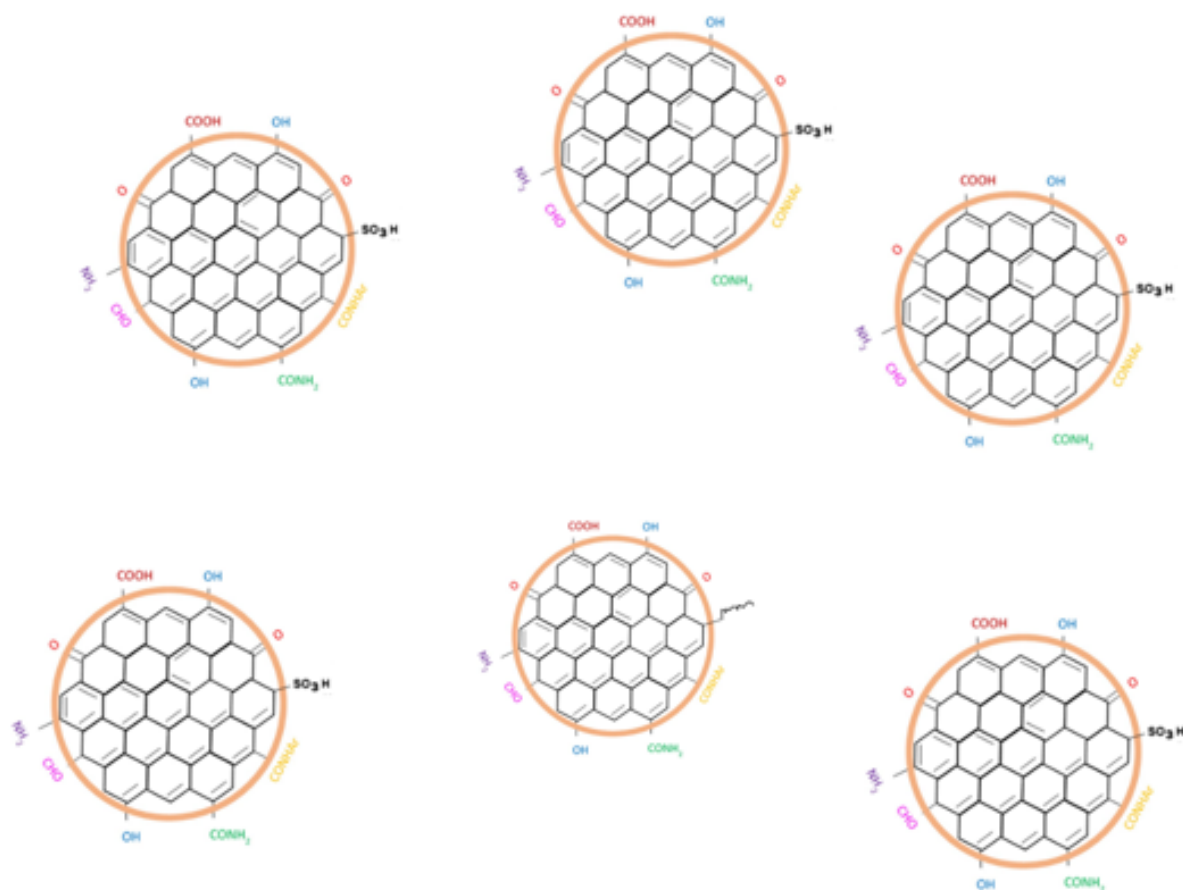
propriedades óticas, baixar os custos de produção e o impacto ambiental na produção dos CDs (EHTESABI et al., 2020; TANG et al., 2013; ZHANG; HE, 2015).

Os CDs apresentam várias características físico-químicas interessantes do ponto de vista das aplicações, e ainda mais por apresentarem a possibilidade de alterações destas propriedades de diferentes formas (DING et al., 2016; XU et al., 2020). À medida que as pesquisas sobre pontos de carbono (CDs) avançaram, suas propriedades únicas foram sendo reveladas, incluindo estabilidade fluorescente, tamanho nanométrico, baixa toxicidade, fotoluminescência ajustável, sensibilidade e seletividade a vários analitos alto rendimento quântico (QY) e excelente luminescência de conversão ascendente (HU et al., 2017; GAYEN; GAYEN, B.; PALCHOUDHURY, S.; CHOWDHURY; EHTESABI et al., 2020). Em comparação com os pontos quânticos semicondutores tradicionais (SQDs) – que geralmente envolvem altos custos de síntese, toxicidade biológica e impacto ambiental os CDs podem ser produzidos de forma econômica, em larga escala e com menor impacto ao meio ambiente. Os avanços recentes têm inspirado diversas aplicações inovadoras em múltiplas áreas, como fotocatalise, biomedicina, dispositivos optoeletrônicos, sensores, criptografia de informações e materiais funcionais compósitos, demonstrando seu potencial versátil tanto na ciência básica quanto em tecnologias aplicadas (GAN et al., 2023).

A estrutura básica dos CDs divide-os em núcleo e superfície, como mostra na Figura 5. O núcleo é predominante formado por carbonos sp^2 e sp^3 (YU et al., 2021). Geralmente apresenta tanto estruturas nanocristalinas, fragmentos com cadeias aromáticas semelhantes a colméias, e estruturas amorfas (HU et al., 2017). Na superfície é onde predominantemente se encontram os heteroátomos em grupos funcionais.

Na Figura 5 é possível observar a estrutura mais usual dos CDs (JORNS; PAPPAS, 2021). Os heteroátomos mais comuns que aparecem na literatura com CDs são o oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S) (XU et al., 2020; JELINEK, 2017). Esses elementos podem se ligar na superfície ou formar grupos funcionais que influenciam nas propriedades ópticas e nas interações dos CDs (XU et al., 2004; HU et al., 2017).

Figura 5: Núcleos carbônicos hibridizados sp^3 e sp^2 .



Fonte: Adaptado de HUI, Shalmali, 2023.

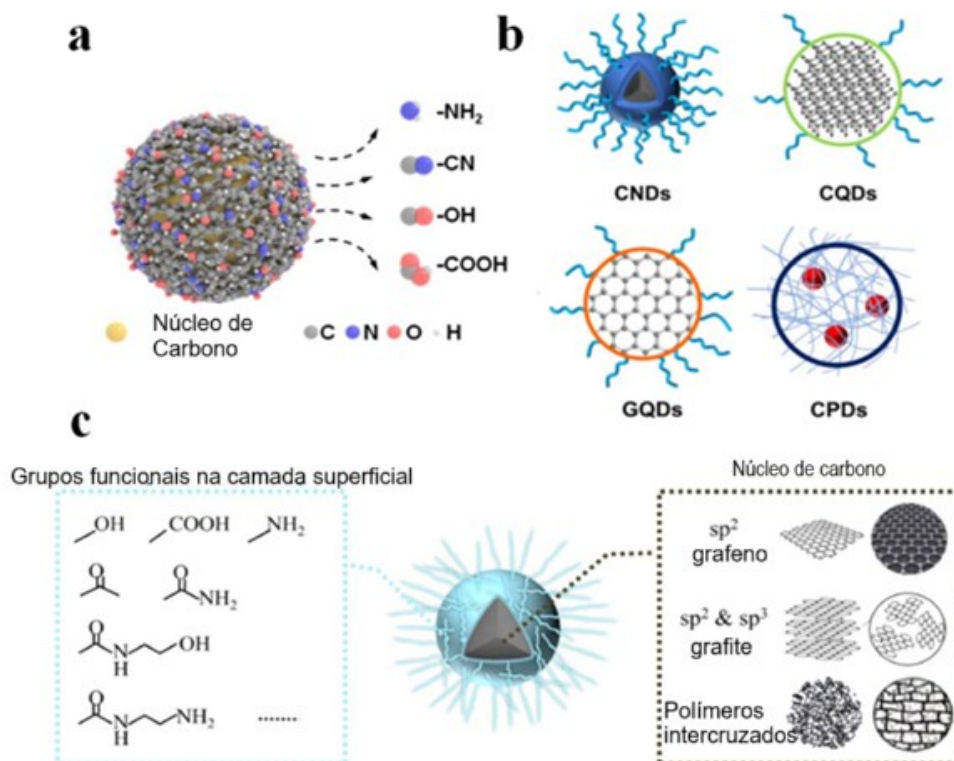
Os pontos de carbono são categorizados em três principais tipos: pontos quânticos de carbono (*GQDs*, do inglês *graphene quantum dots*), nanopontos de carbono (*CNDs*, do inglês *carbon nanodots*) e pontos de polímero carbonizado (*CPDs*, do inglês *carbon polymer dots*) (CAI et al., 2025; YU et al., 2021; AI et al., 2021; XIA et al., 2019).

As nanopartículas constituídas principalmente de carbono apresentam luminescência e se diferenciam através da estrutura nuclear, grupos superficiais, propriedades óticas dentre outras (YU et al., 2021; AI et al., 2021). Por exemplo, os GQDs são pequenos fragmentos compostos por uma ou algumas camadas de grafeno, com grupos químicos dispostos nas bordas em posições específicas. Essa organização estrutural cria condições de confinamento

zero-dimensional nos domínios π -conjugados, conferindo-lhes propriedades ópticas diferenciadas (XIA et al., 2019). Os CNDs, por exemplo, não possuem uma estrutura cristalina bem definida, mas apresentam uma elevada carbonização e alguns grupos funcionais em sua superfície (YU et al., 2021; AI et al., 2021).

A fotoluminescência desses nanomateriais geralmente origina-se de defeitos na superfície e de subdomínios grafíticos no núcleo, sem a presença de efeitos de confinamento quântico (XIA et al., 2019). Enquanto, os CPDs possuem uma estrutura híbrida de polímero e carbono, caracterizada por um núcleo de carbono e grupos funcionais com cadeias poliméricas abundantes na superfície, o que influencia suas propriedades ópticas e químicas (XIA et al., 2019).

Figura 6: Classificação dos CDs: (a) Estrutura dos pontos de carbono; (b) Tipo de pontos de carbono: nanopontos de carbono (CNDs), pontos quânticos de carbono (CQDs ou CDs), pontos quânticos de grafeno (GQDs) e pontos carbono de polímero carbonizado (CPDs). (c) Grupos funcionais comuns encontrados na superfície dos pontos de carbono e a apresentação das possíveis estruturas nucleares.



Os CDs podem ser sintetizados por diferentes métodos, que são classificados em duas abordagens principais: “*top-down*” e “*bottom-up*”. Os métodos de “*top-down*” consistem na produção de materiais de carbono puro em larga escala, como negro de fumo, nanotubos de carbono e grafite, para gerar CDs em nanoescala. A abordagem *bottom-up* consiste no corte e oxidação, sendo a estrutura maior do aglomerado de carbono clivada em pequenas nanopartículas de carbono. No entanto, essas técnicas tendem a ser mais caras e envolver processos complexos, como ablação a laser, oxidação eletroquímica e oxidação química.

Como síntese *top-down* para CDs temos a ablação por laser, tratamento de plasma, pirólise, descarga em arco elétrico, e outros. E como exemplos de sínteses do tipo *bottom-up* para os CDs, temos a oxidação eletroquímica, micro-ondas, pirólise, tratamento hidrotérmico ou solvotérmicos, entre outros (JELINEK, 2017; EHTESABI et al., 2020).

A escolha do método de síntese vai depender do aparato experimental disponível e dos objetivos que se pretendem alcançar. Sínteses do tipo *top-down* apresentam maior controle sobre a variação de tamanhos, e em geral, uma superfície com pouca variação de elementos; enquanto sínteses *bottom-up* mostram uma maior variação no tamanho médio e nos grupos funcionais presentes na superfície como mostrado na figura 6 (SILVA, 2010; HU et al., 2017).

Figura 7: Esquema da síntese do tipo *top-down* e da síntese do tipo *bottom-up*.



Fonte: adaptado de (GALSTYAN, 2018).

A preparação de pontos de carbono a partir da biomassa lignocelulósica, por meio da pirólise seguida por oxidação, pode ser considerada predominantemente uma abordagem "bottom-up" (de baixo para cima). A abordagem "bottom-up" envolve a montagem de compostos à base de carbono a partir de um nível molecular. Nela, precursores de pequenas moléculas ou polímeros são transformados por meio de processos como "polimerização–carbonização" (CAI, et. al., 2025). Métodos como carbonização hidrotérmica, solvotermal, hidrotérmica por micro-ondas e carbonização por pirólise são exemplos de processos "bottom-up". Na pirólise, método empregado neste trabalho biomassa é submetida a elevadas temperaturas entre 200 e 400 °C. Neste processo, a biomassa precursora passa por uma sequência de desidratação, polimerização e carbonização que leva a formação dos carbon dots.

A oxidação química é um método de síntese, quando aplicado diretamente a grandes fontes de carbono como carvão ativo, grafite, entre outras, é considerada um método "top-down". No entanto, quando utilizada no contexto da síntese de CDs derivados de biomassa, a oxidação química, frequentemente, envolve o uso de agentes oxidantes para catalisar a carbonização de materiais de biomassa e introduzir grupos funcionais hidrofílicos na superfície dos CDs (CAI, et. al., 2025). O uso de ácidos oxidantes pode facilitar a oxidação da superfície e até participar da formação do núcleo de carbono. Essa ação no processo de carbonização e modificação da superfície, que ocorre a partir da decomposição e reestruturação dos componentes da biomassa, se encaixa mais na facilitação do processo "bottom-up" (construção/modificação a partir de unidades moleculares menores derivadas da biomassa) do que simplesmente na quebra de uma estrutura de carbono pré-formada e em larga escala.

2.2.2 Propriedades ópticas dos pontos de carbono (CDs)

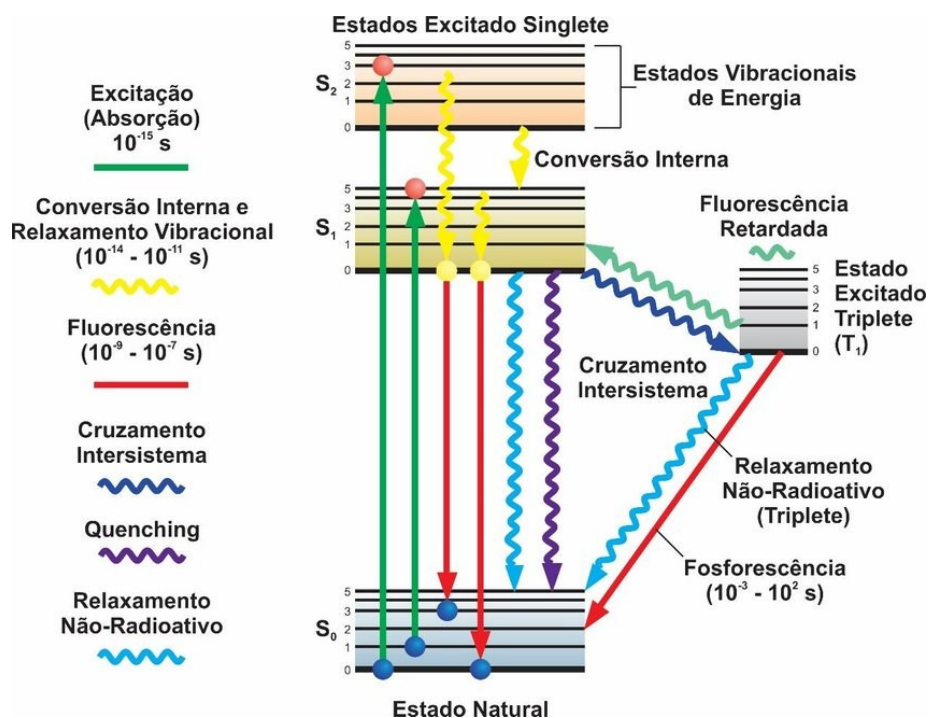
As propriedades ópticas são fundamentais para caracterizar os pontos de carbono (CDs), sendo que a passivação ou funcionalização de superfície pode alterar significativamente suas características de absorção na região do ultravioleta e visível. Esses processos podem tanto aumentar a intensidade dos picos de absorção quanto causar deslocamentos nos espectros.

Vale destacar que o espectro de absorção de alguns CDs apresenta uma curva em declive contínuo, sem picos de absorção bem definidos (WU et al., 2021).

A fluorescência dos CDs pode ser intensificada através da passivação superficial (incorporação de grupos funcionais de heteroátomos), com a intensidade da emissão luminescente aumentando proporcionalmente à quantidade de agente passivador utilizado. Entretanto, esse aumento atinge um platô quando se alcança uma concentração ótima do agente. Atualmente, os principais passivadores empregados são moléculas orgânicas e polímeros (CAO et al., 2007). Adicionalmente, o controle preciso das condições de síntese permite modular propriedades físico-químicas cruciais, como tamanho de partícula e composição química superficial, o que conseqüentemente regula a estrutura dos níveis de energia e as propriedades fotoquímicas dos CDs (QU et al., 2016).

A luminescência, fenômeno de emissão de luz por substâncias em estados eletronicamente excitados, é denominada fluorescência quando resulta da interação com radiação eletromagnética. Nesse processo, a amostra absorve energia radiante e a reemite parcialmente, frequentemente na faixa do visível. A luz emitida apresenta características específicas de intensidade e comprimento de onda que servem como "impressão digital" do material (VALEUR, 2001). Essa emissão, que ocorre entre as regiões do ultravioleta e visível, resulta de transições entre níveis de energia eletrônica e é diretamente influenciada pela estrutura molecular e composição do material, conforme ilustrado na Figura 8.

Figura 8: Diagrama de Jablonski mostrando os processos físicos que podem ocorrer após uma molécula absorver um fóton com energia da faixa ultravioleta ou visível.



Fonte: Adaptado de Perez (2011).

A energia eletrônica Figura 8 responsáveis pela transição fluorescente não envolve uma mudança no número quântico do spin do elétron, ademais, ela passa do nível $S_0 \rightarrow S_1$ emitindo radiação desde o nível excitado S_1 para algum dos níveis vibracionais do estado eletrônico S_0 . Como consequência, a fluorescência possui tempo de vida extremamente curto, com a luminescência cessando quase que imediatamente, por volta de 10^{-9} a 10^{-6} s (ns a μ s). A fluorescência é emitida em comprimentos de onda maiores àqueles de excitação, deslocando-se entre 50 e 150 nm quando comparado ao comprimento de onda da luz usado para a excitação da molécula (SOTOMAYOR et al., 2008). Os níveis de mais alta energia ocupados são chamados de HOMO, do inglês “*highest occupied molecular orbital*”. De forma similar, os níveis de mais baixa energia desocupados se chamam LUMO, do inglês “*lowest unoccupied molecular orbital*”, tal como mostra a Figura 8 se um elétron do HOMO é excitado para o LUMO, o estado eletrônico vazio nessa banda é chamado de buraco - ou ainda carreador. Essa nomenclatura é utilizada para átomos ou moléculas.

Os pontos de carbono (CDs) sintetizados a partir de diferentes precursores exibem espectros de absorção característicos em diversos solventes. Apesar da variabilidade estrutural, observa-se um padrão comum de absorção na região UV-visível. De modo geral,

um ou mais picos de absorção podem ser identificados na faixa de 260 a 320 nm (FERNANDES et al., 2021), sendo possível estabelecer algumas correlações estruturais: O pico predominante entre 220-270 nm corresponde a transições eletrônicas do orbital π para ligações C=N, enquanto a absorção na região de 280-350 nm está associada a transições das ligações C-O ou C=O para o orbital π^* (LIN & ZHANG, 2012). Já os comprimentos de onda entre 350-600 nm refletem transições eletrônicas dos grupos funcionais superficiais, evidenciando sua contribuição para o perfil de absorção UV-visível. Notavelmente, modificações nos grupos funcionais ou no tamanho das partículas podem provocar deslocamentos batocrômicos ("deslocamento para o vermelho") nos espectros (PENG et al., 2012).

2.2.3 Inércia química dos pontos de carbono (CDs)

A inércia química dos CDs, caracterizada por sua elevada estabilidade superficial e baixa reatividade, é determinada principalmente pela natureza dos grupos funcionais presentes. Yang et al. (2009) demonstraram que essa propriedade confere aos CDs uma notável resistência a condições extremas - incluindo altas concentrações, temperaturas elevadas e meios ácidos ou básicos - mantendo sua intensidade fluorescente e rendimento quântico inalterados. Essa robustez química representa uma vantagem crucial para aplicações práticas.

3. OBJETIVO

Investigar a utilização da palha de milho como biomassa precursora na síntese de pontos quânticos de carbono (CDs), por meio do processo de pirólise e oxidação com ácido nítrico concentrado, avaliando suas propriedades estruturais e ópticas.

3.1 Objetivos Específicos

- Realizar a carbonização da palha de milho em diferentes condições de tempo e massa para obtenção dos CDs;
- Aplicar o processo de oxidação com ácido nítrico concentrado para funcionalizar os CDs obtidos;
- Caracterizar os materiais sintetizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR), ultravioleta visível (UV-Vis) e fluorescência;
- Avaliar a influência do tempo de pirólise e da massa inicial na formação e rendimento dos CDs;
- Analisar as propriedades ópticas dos CDs com foco em suas emissões fluorescentes e possíveis aplicações tecnológicas.

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1. Síntese dos pontos de carbono (CDs)

Para a síntese dos pontos de carbono (CDs), a palha de milho foi cortada em pequenos fragmentos secos em estufa a 40 °C por 12 horas. Foram separadas seis amostras de palha de milho (PM) preparadas com massas nominais de 3,00 g e 5,00 g, conforme detalhado na Tabela 2. As amostras PM31h e PM51h foram submetidas à pirólise por 1 hora; PM32h e PM52h, por 2 horas; e PM33h e PM53h, por 3 horas.

Tabela 2: Massas das amostras de palhas de milho (PM) nominal e pesadas e secas para os ensaios de pirólise.

Amostras	M _{PM} nominal (g)	M _{PM} (g)
PM31h	3,00	3,0159
PM32h	3,00	3,0023
PM33h	3,00	3,0112
PM51h	5,00	5,0095
PM52h	5,00	5,0138
PM53h	5,00	5,0102

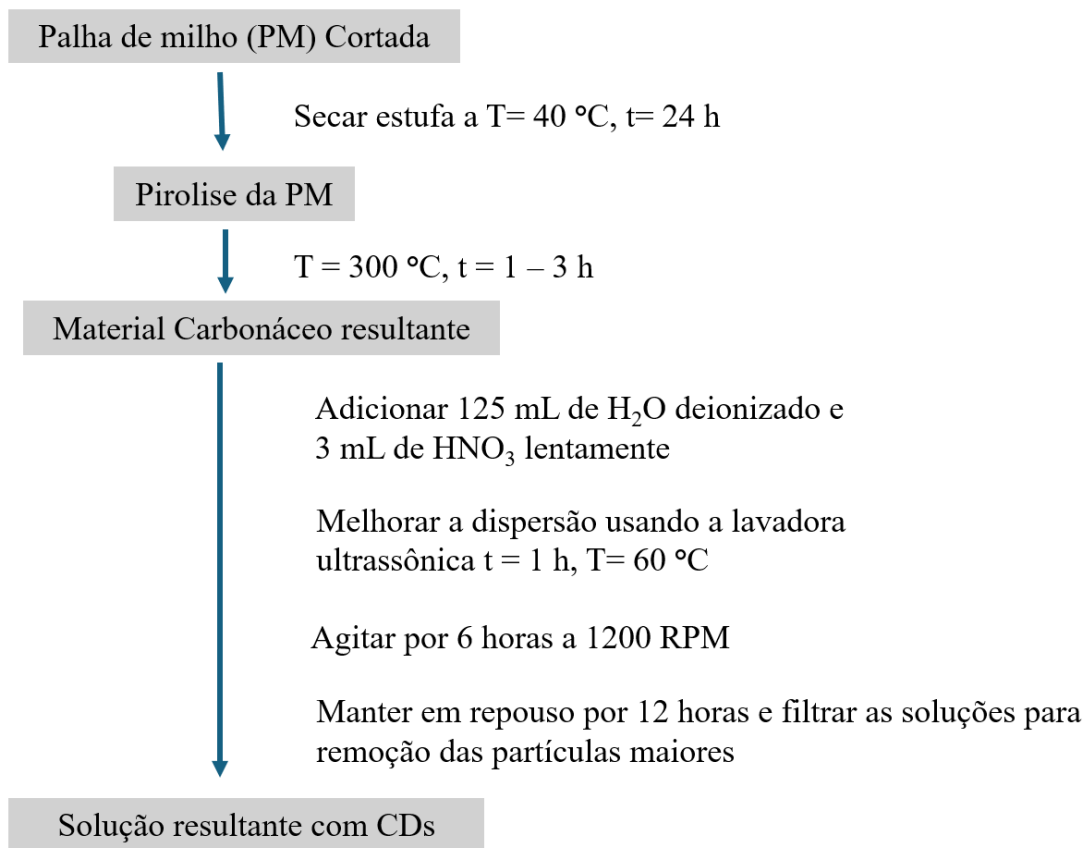
Fonte: Autor

As amostras produzidas após a pirólise foram trituradas individualmente com auxílio de um almofariz e pistilo até a obtenção de um pó fino. Os materiais carbonáceos resultantes foram dispersos em Erlenmeyer de 250 ml, com 125 ml de água destilada.

Para produção efetiva dos CDs, a cada Erlenmeyer, foram adicionados 3,0 ml de ácido nítrico concentrado (65% m/m), lentamente, gota a gota. As soluções aquosas resultantes foram sonicadas por 1 hora à temperatura de 60 °C e, em seguida, agitadas a 1200 rpm por 6 horas.

Após a agitação e repouso das soluções por 12 horas, as soluções foram filtradas em um sistema de filtração por membrana de Politetrafluoretileno, PTFE, diâmetro dos poros de 0,45 µm. O sobrenadante dessas soluções aquosas foi coletado em um Erlenmeyer previamente pesado, aquecido em banho-maria para evaporar a água até a obtenção da massa seca dos CDs. A Figura 8 apresenta o processo de síntese dos CDs de forma esquemática.

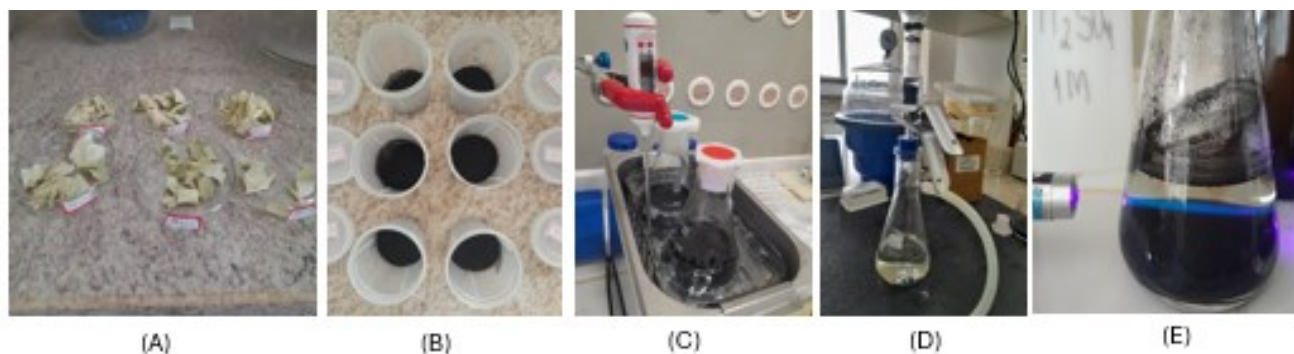
Figura 9: Síntese das amostras de CDs a partir da palha de milho.



Fonte: Autor

A Figura 10 ilustra todas as etapas do desenvolvimento experimental para a síntese dos pontos quânticos de carbono (CQDs). Destaca-se a Figura 10 (E), na qual a excitação das micro/nanopartículas de carbono em solução aquosa, utilizando um laser na região do ultravioleta (UV), 365 nm, resulta na emissão de fluorescência na região do azul, visível a olho nu.

Figura 10: (A) Palha de milho (PM) seca e fragmentada; (B) PM triturada e submetida à pirólise em mufla; (C) Soluções sanitizadas com adição de ácido nítrico; (D) Processo de filtração das amostras para obtenção do sobrenadante; (E) Amostra emitindo fluorescência.



Fonte: Autor

4.2. Obtenção do rendimento do material carbonizado na pirólise e dos pontos quânticos de carbono (CDs)

O rendimento da pirólise (% $R_{pirólise}$) foi determinado com base na razão entre a massa do resíduo sólido carbonáceo obtido após o processo ($M_{carvão}$) e a massa inicial da palha de milho seca (M_{PM}), conforme a equação 1.

$$R_{pirólise} = \left(\frac{M_{Carvão}}{M_{PM}} \right) \times 100\% \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

$R_{pirólise}$: Rendimento da massa obtida na pirólise (%)

M_{PM} : Massa palha de milho seca (g)

$M_{Carvão}$: Massa da palha de milho carbonizada (g)

O rendimento da síntese dos pontos quânticos de carbono (% R_{CD}) foi determinado a partir da razão massa seca dos CD (M_{CD}) e da massa palha de milho pirolisada, M_{PMP} , considerando a massa apenas da pirólise que resultará a produção de CD e da massa de palha de milho no início do processo (M_{PM}).

$$R_{CD} = \left(\frac{M_{CD}}{M_{PMP}} \right) \times 100\% \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

R_{CD} : Rendimento da massa obtida na reação de produção dos CD (%)

M_{PMP} : Massa de palha de milho pirolisadas

M_{PM} : Massa palha de milho seca (g)

M_{CD} : Massa de Carbon dots (CD)

4.2. Caracterização micro/nanopartículas de carbono obtidas.

4.2.1. Espectroscopia infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados utilizando um espectrofotômetro FTIR da marca Agilent Technologies, Modelo Cary 630 FTIR, com um acessório de Reflectância Total Atenuada (do inglês “Attenuated Total Reflectance”) com cristal de diamante, através da realização de 140 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} , no intervalo de 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} , após coleta de 140 varreduras. As análises foram realizadas no Laboratório de Equipamentos Multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia, Campus Pontal – RELAM, obtidos com recursos da FINEP/2010 e 2013 (INFR13 01.13.0371.00), para as seis amostras.

Para as análises espectroscópicas, foram preparadas soluções contendo pontos de carbono (CDs) em tampão acetato com $\text{pH} = 2$. A Tabela 3, apresenta a concentração de cada solução para a realização dos ensaios.

Tabela 3: Massas das amostras de palhas de milho (PM) nominal e pesadas e secas para os ensaios de pirólise.

Amostras	Concentração (mg ml^{-1})
PM31h	0,260
PM32h	0,518
PM33h	0,588
PM51h	0,488
PM52h	0,345
PM53h	0,315

Fonte: Autor

4.2.2 Espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção na região do ultravioleta/visível foram realizados no equipamento Espectrofotômetro Cary 5000 UV-vis NIR Agilent. Soluções aquosas dos CDs produzidos foram avaliadas na faixa de 240 a 400 nm, em uma cubeta de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico. As análises foram realizadas no Laboratório de Equipamentos Multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia, Campus Pontal – RELAM, obtidos com recursos da FINEP/2010 e 2013 (INFR13 01.13.0371.00).

4.2.3. Espectroscopia de fotoluminescência

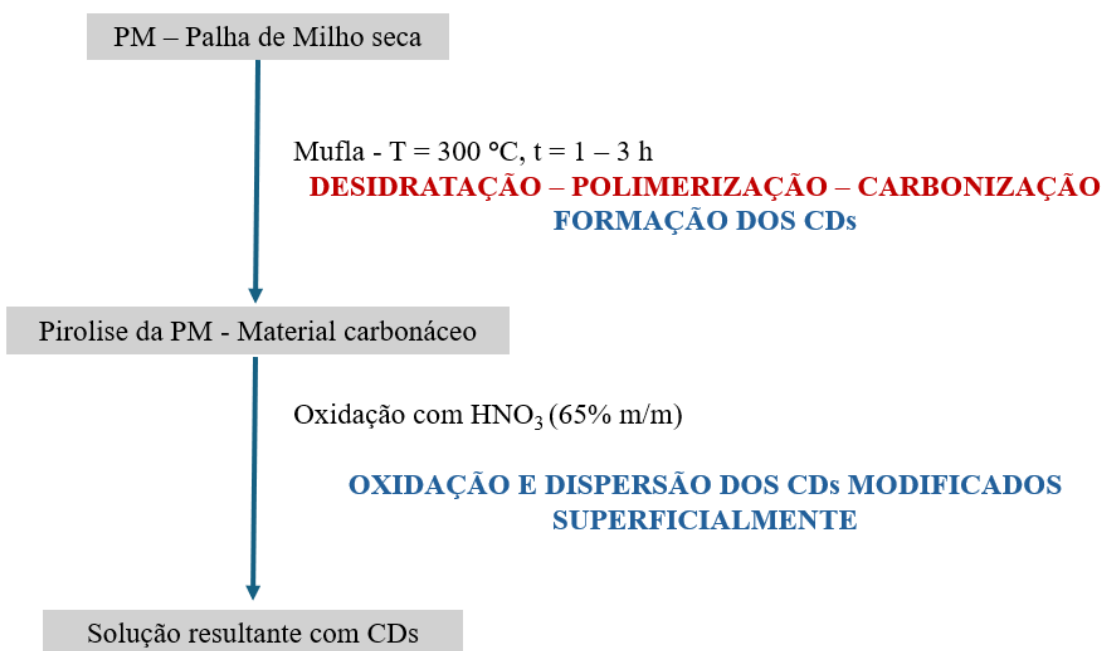
O espectrofotômetro de fluorescência permite a análise das propriedades de fluorescência e fotoluminescência do material. Os espectros de fotoluminescência foram registrados Espectrofotômetro de Fluorescência Cary Eclipse Agilent. Esta técnica permite a análise de espectros de emissão e excitação de compostos orgânicos, inorgânicos e de macromoléculas, na região do ultravioleta e visível (200 a 800nm). As análises foram realizadas no Laboratório de Equipamentos Multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia, Campus Pontal – RELAM, obtidos com recursos da FINEP/2010 e 2013 (INFR13 01.13.0371.00).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1.1 Pirólise da palha de milho

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos na preparação dos pontos de carbono envolvendo o processo em duas etapas (a) carbonização da biomassa em mufla à 300 °C e oxidação do produto com ácido nítrico concentrado 65% (m/m). A produção dos CDs pode ser esquematizada na Figura 11.

Figura 11. Processos químicos na produção de carbon dots.



Fonte: Autor

Tabela 4: Amostras de Palha de milho (PM) cortadas e pesadas para pirólise conforme tempo informado.

Amostra/Codigo	M _{PM} (g)	Tempo de pirólise 300° C (h)	M _{PMP} (g)	R _{pirólise} (%)	M _{CD} (g)	R _{CD} (%)
PM31h	3,0159	1h	1,1276	37,38	0,0277	2,46
PM32h	3,0023	2h	0,7221	24,05	0,0338	4,68
PM33h	3,0112	3h	0,6193	20,57	0,0246	3,97
PM51h	5,0095	1h	2,1169	43,26	0,1564	7,39
PM52h	5,0138	2h	1,5601	31,11	0,0300	1,92
PM53h	5,0102	3h	1,3488	26,92	0,1585	11,75

Fonte: Autor.

A análise dos dados obtidos a partir da pirólise da palha de milho para a produção de pontos de carbono (CDs) revelou uma variação significativa no rendimento em função do tempo de aquecimento e da massa inicial de matéria-prima utilizada. Para as amostras PM31h, PM32h e PM33h, observou-se uma redução da massa de material carbonizado com o tempo de reação, mostrando que o tempo de reação é uma variável importante no processo considerando o rendimento mássico do material carbonizado. O mesmo comportamento foi observado para as amostras PM51h, PM52h e PM53h com diferentes tempos de reação, com o aumento da massa inicial para a reação de pirólise contribuindo para um aumento da massa do material carbonizado.

Para as amostras de CDs se observa uma redução no rendimento entretanto os valores obtidos não mostram uma clara tendência entre tempo e proporção mássica. O que pode indicar que as amostras produzidas podem ser uma mistura de materiais com diferentes tamanhos de partículas, CDs e materiais agregados. O efeito do tempo na efetividade da produção dos CD será melhor avaliado através das técnicas espectroscópicas. CHEN et al. (2020) mostraram que tempos de reação excessivamente longos podem levar à carbonização excessiva, resultando na destruição da estrutura superficial dos CDs e na diminuição de suas propriedades fluorescentes. Por outro lado, tempos muito curtos podem resultar em carbonização insuficiente, produzindo CDs com baixa emissão de fluorescência.

Estudos indicam que a massa inicial de biomassa pode influenciar significativamente o rendimento dos CDs. Por exemplo, a síntese de CDs a partir de casca de amendoim por pirólise resultou em rendimentos variando entre 0,4% e 2,4%, dependendo das condições de reação (ZHANG et al., 2020). Isso destaca a importância de otimizar tanto a massa inicial quanto o tempo de pirólise para maximizar o rendimento e as propriedades ópticas dos CDs.

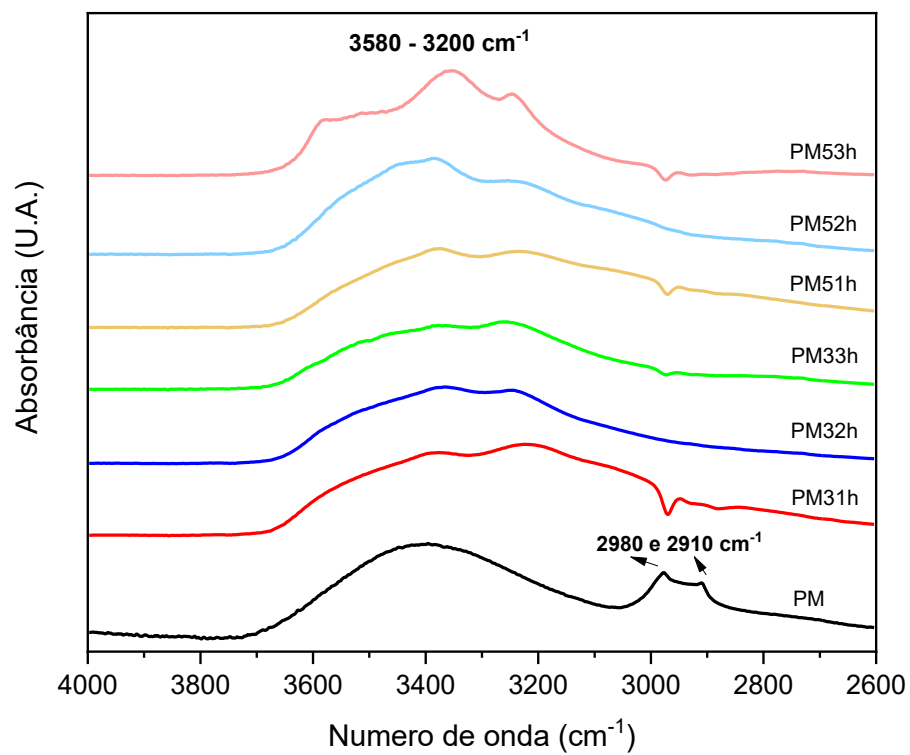
De modo geral, os dados indicam que a otimização do tempo de pirólise depende da massa inicial utilizada, sendo fundamental encontrar um ponto de equilíbrio que maximize a conversão da biomassa em pontos de carbono com boas propriedades ópticas e rendimento satisfatório. A compreensão detalhada dos efeitos do tempo de reação e da massa inicial é crucial para o desenvolvimento de métodos eficientes e sustentáveis na produção de CDs a partir de resíduos de biomassa (ZHOU et al., 2020).

No trabalho realizado por (SOUZA et al., (2022) que faz parte dos estudos iniciais realizados no nosso grupo de pesquisa o LAMEP, a produção e caracterização de CDs foi realizada por carbonização e sulfonação simultâneas. Neste trabalho, foi observado um maior rendimento do material carbonizado e sulfonado sólido e com recuperação de CD no sobrenadante com baixo rendimento. O aumento da proporção de CD foi alcançado por oxidação do material carbonizado e sulfonado. Uma solução aquosa do material produzido desta forma foi excitada com radiação UV em 365 nm que resultou na emissão de fluorescência na região do verde, visível a olho nu, diferente do material produzido neste trabalho que apresentou emissão de fluorescência na região do azul.

5.1.2 Caracterização espectroscópica por infravermelho

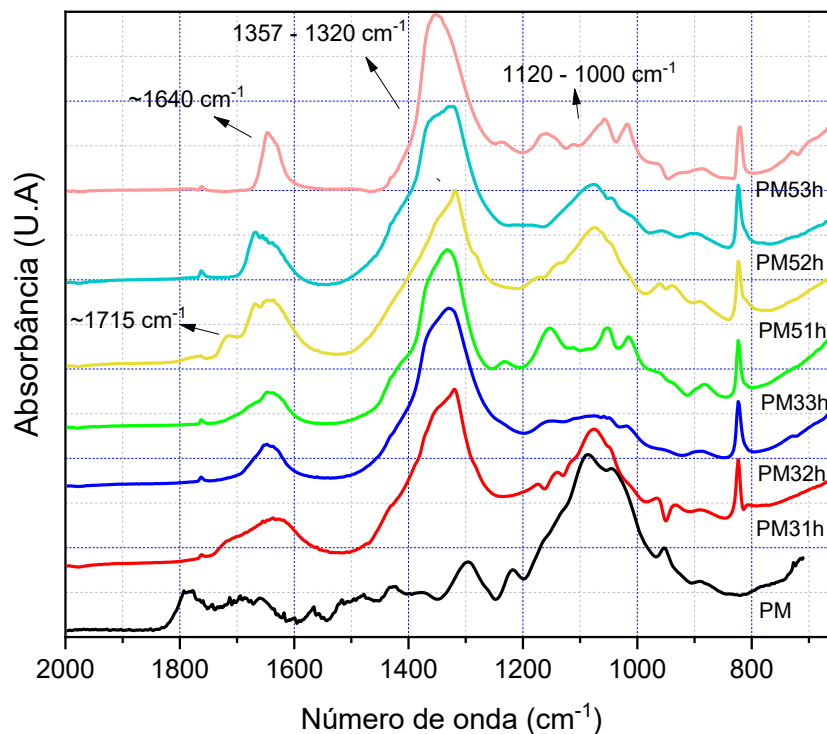
As Figuras 12 e 13 apresentam os espectros de absorção na região do infravermelho para a palha de milho, PM, seca e para os CD produzidos conforme descrito no esquema apresentado na Figura 10.

Figura 12: Espectros na região do Infravermelho para a PM seca e amostras de CD. Destaque na região entre 4000 e 2500 cm^{-1} e (B) destaque para a região entre 2500 e 600 cm^{-1} .



Fonte: autor

Figura 13: Espectros na região do Infravermelho para a PM seca e amostras de CD. Destaque para a região entre 2500 e 600 cm^{-1} .



Fonte: autor

A PM, na Figura 12, apresenta o espectro típico dos materiais lignocelulósicos no qual são observadas as principais bandas em aproximadamente 3400 cm^{-1} , atribuída ao estiramento das ligações O – H presentes nas unidades de pentoses e hexoses nas hemiceluloses e celulose e os grupos fenólicos presentes na lignina; em 2974 e 2912 , atribuídas ao estiramento das ligações C – H presentes em todos os componentes macromoleculares que compõe a PM.

A amostra de PM, no destaque apresentado na figura 12, apresenta ainda bandas que indicam especificamente a presença de alguns componentes como a lignina, devido a presença de bandas relativas a alguns grupos funcionais como a absorção na região 1727 cm^{-1} , resultante do estiramento da ligação C=O de ácidos carboxílicos ou éteres conjugados com anéis aromáticos e a banda de absorção de média intensidade em 1507 cm^{-1} correspondente ao estiramento de C=C de anéis aromáticos na lignina. A presença de água adsorvida na PM pode ser confirmada a partir do aumento de intensidade da banda O – H e mais especificamente na região de 1639 cm^{-1} , banda esta atribuída a deformação angular da molécula de água. Considerando a presença da celulose é importante considerar a banda de

baixa intensidade em 898 cm^{-1} , relacionada ao estiramento da ligação glicosídica ($\text{C}_1\text{-O-C}_4$) e para celulose e hemicelulose a banda em 1034 cm^{-1} que corresponde ao estiramento da ligação C-O.

Para as amostras de CDs, são observadas modificações significativas do espectro de infravermelho em relação ao espectro da PM, estas alterações são resultado da desidratação, decomposição e polimerização dos fragmentos e finalmente a carbonização formando o núcleo carbonáceo para formação dos CDs. Essa análise permitiu identificar grupos funcionais resultantes da oxidação da PM pirolisada. Na Figura 12, que apresenta destaque na região entre 4000 e 2600 cm^{-1} , são observadas poucas alterações, sendo que pequenas mudanças são observadas para a amostra PM53h que além da banda de absorção em aproximadamente 3360 cm^{-1} , atribuída ao estiramento de O-H que aparece para todas as amostras, se observa a banda em 3248 cm^{-1} que pode ser associada a presença dos grupos nitratos ou a processos de oxidação promovidos por reações com ácido nítrico, fato pode ser confirmado devido à presença destes íons nas amostras de CDs.

A Figura 13, que apresenta o destaque na região de 2000 a 600 cm^{-1} , apresenta as modificações das amostras considerando a massa e o tempo de pirólise. Apesar da oxidação das amostras, observa-se apenas para algumas amostras a presença de uma banda de fraca intensidade em 1720 cm^{-1} atribuída a carbonila para as amostras PM31h e PM51h, apesar de ambas apresentarem o mesmo tempo de uma hora. Todas as amostras de CD apresentam a banda em 1641 cm^{-1} , possivelmente associada ao estiramento $\text{C}=\text{C}$ do sistema. A presença do grupo nitrato ou nitrito, pode ser confirmada através da presença de uma banda intensa e larga entre 1360 e 1320 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação N – O. Um conjunto de bandas entre 1120 e 1000 cm^{-1} está associada a presença do grupo C-O, que confirma a oxidação das amostras. Os resultados apresentados ressaltam a natureza gráfica das amostras após pirólise, oxidação e formação do CDs e mostram a modificação superficial das partículas.

No trabalho apresentado por Almeida et al., (1995), os CDs produzidos por sulfonação/carbonização simultânea, seguido oxidação com ácido nítrico, outras bandas nos FTIR são observadas em decorrência da sulfonação, formação de grupos carboxílicos e grupos amida. Estes resultados mostram que foram desenvolvidas diferentes opções diferentes CDs no grupo de pesquisa, que possibilitarão diferentes aplicações.

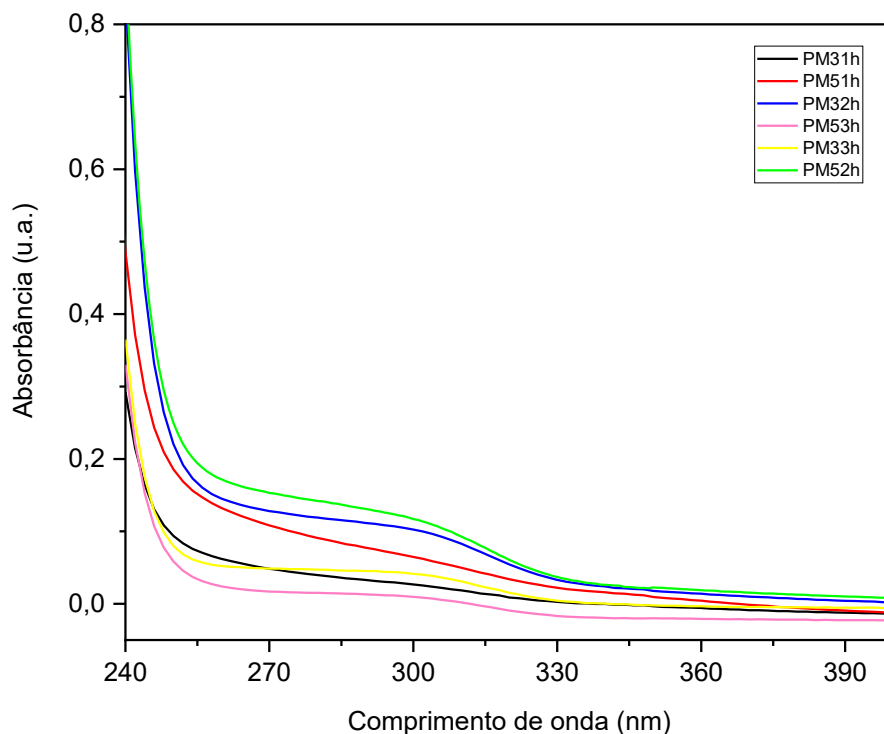
5.1.2 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-vis)

A espectroscopia no ultravioleta refere-se a transições eletrônicas que ocorrem quando um elétron passa de um orbital molecular no estado fundamental para um orbital molecular desocupado, resultante da absorção de um fóton. Este processo resulta na excitação da molécula para um estado excitado. Inicialmente, é importante discutir os diferentes tipos de orbitais moleculares. Um orbital σ pode ser formado através da combinação de dois orbitais atômicos s, um orbital s com um orbital p, ou por dois orbitais p alinhados ao longo de um eixo colinear de simetria (VERHAGEN, A.; KELARAKIS, A., 2020).

Se um composto é atravessado por uma radiação, uma parte desta pode ser absorvida. Quando isso ocorre se produz um espectro com regiões transparentes, denominado espectro de absorção. O resultado da absorção de energia, seja em átomos ou moléculas, é a transição do elétron de um estado de menor energia (inicial ou fundamental) para um estado de maior energia (excitado). Portanto, a radiação eletromagnética absorvida tem energia igual à diferença de energia entre o estado fundamental e excitado (HOLLAS, 2004; VERHAGEN, A.; KELARAKIS, A, 2020).

Quando um átomo absorve na região ultravioleta-visível (UV-vis), o espectro é composto de linhas agudas. Para moléculas ou compostos os espectros são mais complexos, apresentando uma ampla faixa de comprimentos de onda. Como há muitas possibilidades de transições, forma-se um conjunto de linhas tão próximas que o espectrofotômetro não consegue defini-las, traçando uma banda sobre o padrão de linhas, onde cada banda larga de absorção é centrada próximo do comprimento de onda da transição principal (VERHAGEN, A.; KELARAKIS, A, 2020). O espectro ultravioleta-visível foi registrado como uma função da absorbância versus comprimento de onda (nm) como mostrado na Figura 14.

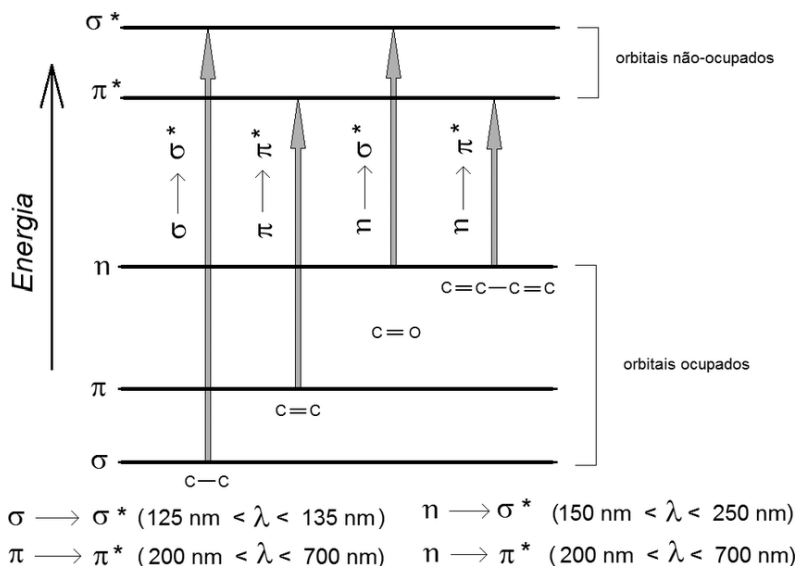
Figura 14: Espectros de absorção no Ultravioleta-visível (UV-vis) para soluções aquosas tampão pH=2 de Carbon dots (CDs).



Fonte: Autor.

A absorção em compostos orgânicos pode promover um elétron que se encontra em um orbital molecular do tipo σ (lê-se "sigma"), formado por dois orbitais atômicos s, ou um orbital s e um orbital atômico p, ou também por dois orbitais atômicos p. A ligação formada por esses orbitais forma o orbital σ . Quando um elétron no orbital σ é promovido para o orbital antiligante σ^* , é chamada de $\sigma \rightarrow \sigma^*$, e é uma transição que exige alta energia. Outra possibilidade é a promoção de um elétron que se encontra no orbital π (lê-se "pi") para um orbital antiligante π^* , e essa transição é indicada por $\pi \rightarrow \pi^*$. É possível, também, que um elétron no estado fundamental no orbital σ transite para o orbital π^* . Certas moléculas podem apresentar orbitais moleculares n, e a transição para um estado antiligante π^* é denotada por $n \rightarrow \pi^*$. Esta transição apresenta energia menor que a anterior, sendo identificada por comprimentos de ondas maiores no espectro de absorção. Observa-se que a depender da transição realizada a quantidade de energia varia seguindo a ordem apresentada na Figura 15.

Figura 15: Espectros de absorção de compostos orgânicos



Fonte: (XIA et al., 2019).

A transição eletrônica mais provável é do orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) para o orbital molecular não ocupado de mais baixa energia (LUMO).

A Figura 14 apresenta o perfil descrito anteriormente para moléculas e partículas complexas em que temos a presença de bandas largas centradas nos comprimentos de onda principais para o tipo de fenômeno que está ocorrendo que pode ser então avaliada em comparação a figura 15 que indica de comprimento de onda e o tipo de transição eletrônica.

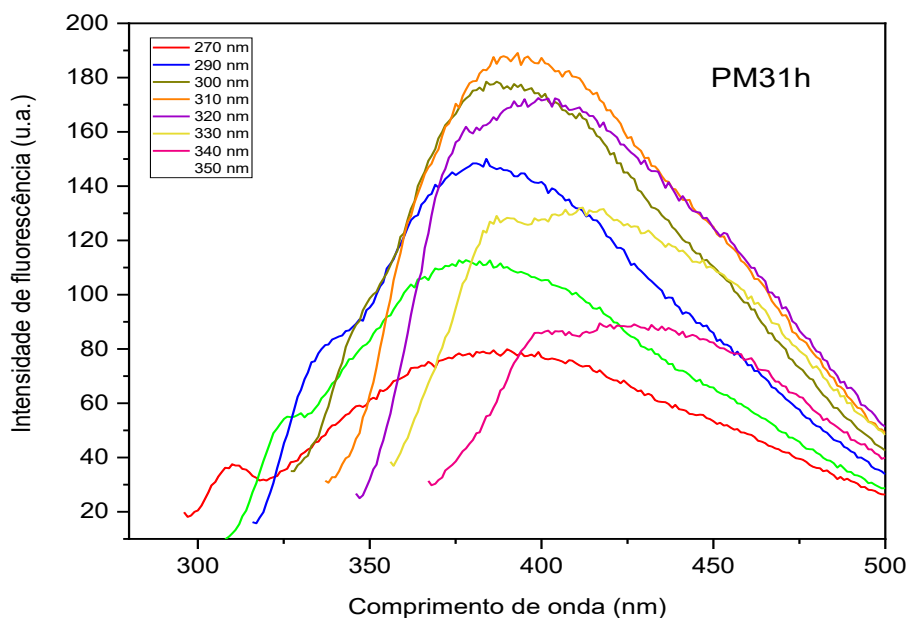
O perfil de absorção de UV dos CDs (Fig. 13) das amostras PM31h, PM32h e PM33h foram submetidas à pirólise por 1, 2 e 3 horas, respectivamente. Com isso, observa-se picos de absorção com bandas centradas em aproximadamente 270 nm e 300 nm referentes às transições $\pi-\pi^*$ das ligações $C=C$ da estrutura gráfica que ocorrem em compostos com ligações duplas conjugadas e sistemas aromáticos e transições eletrônicas do tipo $n-\pi^*$ atribuídas aos grupamentos $C=O$, $C=S$ e $C=N$, observadas em compostos com átomos com pares de elétrons livres, como cetonas, aldeídos, ésteres, amidas e são menos intensas que as transições $\pi \rightarrow \pi^*$. As amostras PM5h, PM52h e PM53h foram submetidas também à pirólise

por 1, 2 e 3 horas, respectivamente, em geral estas transições apresentam o máximo de absorção mais deslocadas para 340 nm. O fato desta banda não estar presente de forma clara em todos os espectros pode indicar, assim como foi visto no FTIR, que poucos grupos funcionais carboxilatos ou carbonilados foram formados, mostrando que os CDs produzidos apresentam estrutura carbonácea no núcleo com grupos funcionais predominantemente hidroxilados.

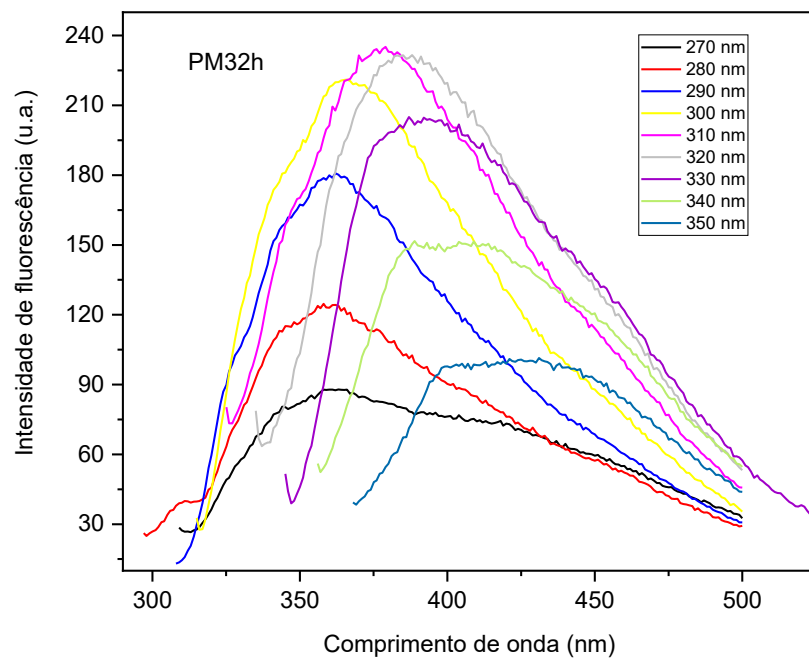
5.1.3 Espectroscopia de fluorescência

Nos espectros de fluorescência mostrado na Figura 16 observa-se algumas diferenças no perfil dos espectros para as amostras PM31h, PM32h e PM33h. Sendo mais evidente para a amostra PM33h em que se observa menor deslocamento dos máximos de emissão em comparação com as amostras PM31h e PM32h. Os resultados obtido por Huey Ng et al. (2017), mostram que a emissão de verde para azul por excitação de laser com 365 nm, tem relação com o tempo de carbonização sendo verde para curtos tempos e azul para tempos maiores.

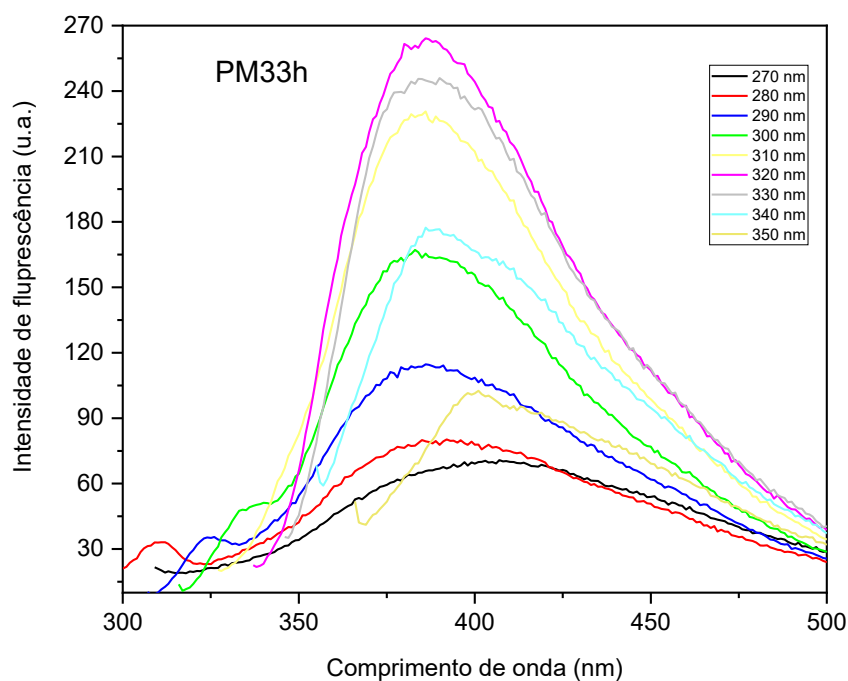
Figura 16: (A) Espectro de fluorescência da amostra de Carbon Dots PM31h; (B) espectro de fluorescência da amostra PM32h; e (C) espectro de fluorescência da amostra PM33h.



(A)



(B)



(C)

Fonte: Autor

A tabela 5 mostra a mudança o comprimento de onda de excitação que fornece o máximo de intensidade para todas as análises realizadas.

Tabela 5: Comprimento de onda de excitação, emissão e intensidades máximas de fluorescência dos pontos de carbono (CDs) obtidos da palha de milho.

Amostras	Excitação (nm)	Emissão (nm)	Intensidade (u.a)
PM31h	310	394	183
PM32h	320	379	232
PM33h	320	386	261
Amostras	Excitação (nm)	Emissão (nm)	Intensidade (u.a)
PM51h	320	404	318
PM52h	320	396	159
PM53h	300	353	69

Fonte: Autor.

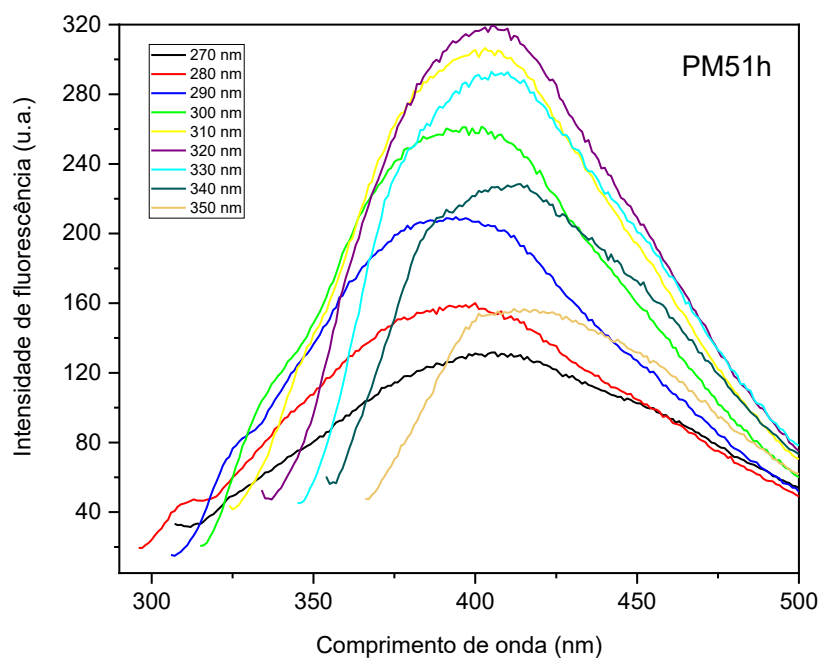
A perda de energia entre o processo de excitação e emissão é observada por diversas moléculas fluorescentes em solução. Essa diferença energética entre a banda de absorção e emissão é denominada de deslocamento de Stokes. É comum em vários compostos como os pontos de carbono. Uma das principais causas de perda de energia são os decaimentos rápidos para os níveis S_1 , as conversões internas (LOKOWICZ, 2006). E ainda, em geral, o decaimento da emissão ocorre para o nível vibracional mais alto S_0 , podendo apresentar perdas por interação com os solventes, reações de estado excitado, formação de complexos ou transferência de energia. Nos espectros de fluorescência apresentados na Figura 16, observa-se que, à medida que o comprimento de onda de excitação aumenta, ocorre um decaimento na emissão de fluorescência. Esse fenômeno está relacionado ao tamanho das partículas, aos efeitos de confinamento quântico e às características das superfícies dos carbon dots.

Esse comportamento ótico dos Cdots é afetado pelo núcleo influenciando na fluorescência sendo classificados em duas classes: internos e externos. Como fatores internos são citados o tamanho das partículas, estado de superfície, a dopagem, o núcleo carbônico, os grupos funcionais de superfícies, entre outros. O externo indica os estados moleculares, sistemas de pequenas moléculas, o meio, os solventes, temperatura, tempo e a pressão (SHI; LUO; LI, 2011; SCHOLZ; BEHNKE; RESCHGENDER, 2018; BERGSTRÖM; GRILLO, 2014).

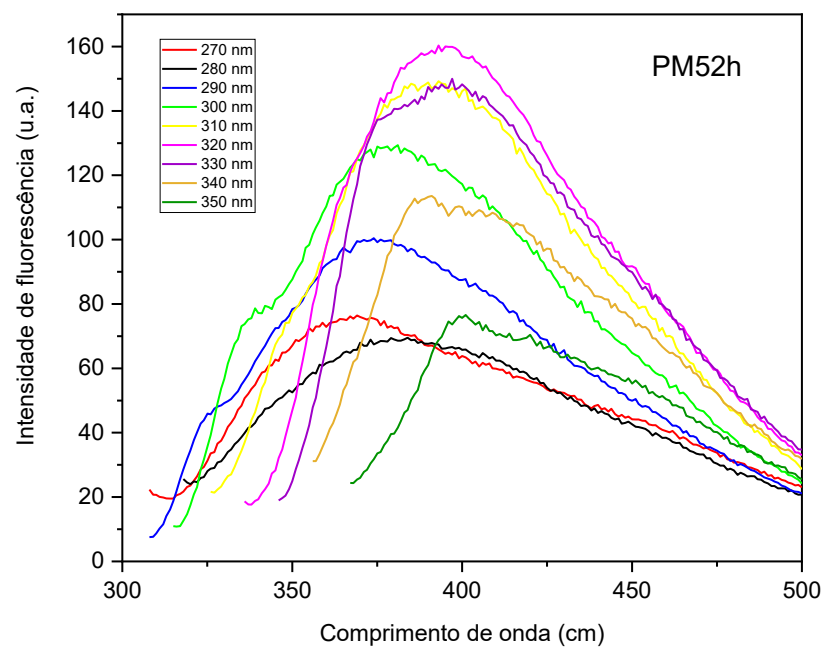
Pode-se observar que os Cdots apresentaram uma faixa de independência, entre os comprimentos de onda de excitação para as três amostras foram de 270 a 250 nm. A intensidade da fluorescência variou para diferentes comprimentos de onda de excitação, apresentando intensidade máxima em diferentes condições para cada amostra. A amostra PM31h apresentou emissão máxima quando excitada em 310 nm, com emissão em 394 nm e intensidade de 183 (u.a). Para a amostra PM32h, a excitação ocorreu em 320 nm, com emissão em 379 nm e intensidade de 232 (u.a). Já a PM33h também foi excitada em 320 nm, com emissão em 386 nm e intensidade de 261 (u.a). Esses resultados indicam que os materiais apresentam fluorescência na região do visível, especificamente na faixa do azul. A variação na intensidade de fluorescência dos carbon dots (C-dots) está relacionada à diferença na população de portadores de carga excitados e emitidos, que depende da energia (ou

comprimento de onda) da radiação incidente. Assim, sob excitação em 310 e 320 nm, uma maior quantidade de elétrons é excitada, o que resulta em um número maior de decaimentos radiativos e, consequentemente, em maior emissão de fótons (ZHANG; HE, 2015; GUO et al., 2020). Sendo assim, a oxidação de carbon dots pode variar, e essa variação tem um impacto significativo nas suas propriedades, principalmente na sua fluorescência e na capacidade de interação com outras moléculas. Pontos de carbono (CDs) com maior grau de oxidação geralmente apresentam mais defeitos em sua superfície, resultando em emissão de fluorescência na região do vermelho. Em contraste, CDs com menor oxidação tendem a emitir fluorescência na região do azul, o que indica que os CDs sintetizados neste trabalho possuem baixo grau de oxidação, como evidenciado pela emissão na faixa do azul (ZHANG et al., 2016).

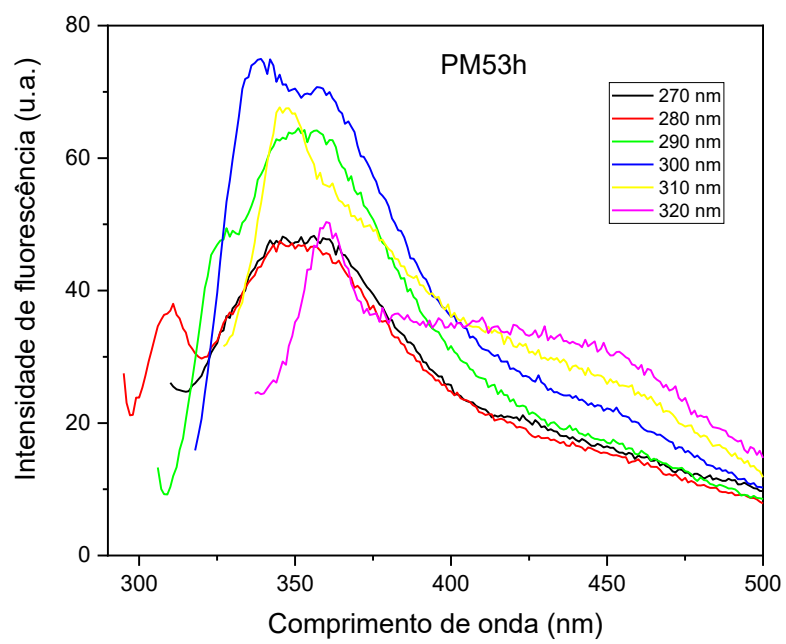
Figura 17: (A) Espectro de fluorescência da amostra de Carbon Dots PM51h; (B) espectro de fluorescência da amostra PM52h; e (C) espectro de fluorescência da amostra PM53h.



(A)



(B)



(C)

Pode-se observar uma variação nas intensidades de fluorescência entre as três amostras analisadas. A amostra PM51h apresentou a maior intensidade, sendo excitada a 320 nm e emitindo em 404 nm, na faixa do azul/violeta. Essa amostra foi submetida à pirólise por 1 hora. A amostra PM52h, pirolisada por 2 horas, mostrou uma intensidade menor em comparação à PM51h, também com excitação em 320 nm, mas com emissão em 396 nm, ainda na faixa do ultravioleta, apresentando uma intensidade máxima de 159 (u.a). Por fim, a amostra PM53h, submetida à pirólise por 3 horas, apresentou a menor intensidade de fluorescência, de apenas 68 (u.a), com excitação em 300 nm e emissão em 351 nm, também na faixa do ultravioleta. A redução significativa da intensidade na amostra PM53h pode estar relacionada ao tempo prolongado de aquecimento a 300 °C, o que pode ter favorecido a agregação dos carbon dots. Esse processo altera seu tamanho quântico e pode causar o quenching da fluorescência — fenômeno em que a emissão de luz é reduzida ou extinta. Isso ocorre quando moléculas colidem com os CDs em seu estado excitado, dissipando a energia antes que a luz seja emitida, comprometendo a eficiência da fluorescência.

6. CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos, pode-se concluir que o método proposto de carbonização por pirólise é eficaz na obtenção de pontos de carbono (CDs), apresentando algumas vantagens em relação aos métodos tradicionais de produção desses nanomateriais. Por meio da pirólise, foi possível transformar a estrutura da palha de milho (PM) utilizando ácido nítrico concentrado como agente oxidante. No entanto, alguns desafios foram observados durante a modificação estrutural. As análises de fluorescência mostraram variações na intensidade e na emissão do material, indicando que o tempo de processamento é uma variável crucial na formação dos pontos de carbono. Já os espectros de infravermelho (FTIR) revelaram alterações na estrutura química, evidenciando a presença de grupos nitrogenados na superfície do material — um indicativo claro de que a carbonização foi bem-sucedida. Diversos fatores influenciam a luminescência do material, como alterações no tamanho das partículas e nas propriedades ópticas associadas à sua estrutura. Como conclusão, a palha de milho demonstrou ser uma biomassa promissora para a produção de pontos de carbono, devido à sua estrutura simples e fácil de ser modificada. Além disso,

outras biomassas com características semelhantes também podem ser exploradas para esse fim.

7. REFERÊNCIAS

AI, L. et al. Insights into photoluminescence mechanisms of carbon dots: advances and perspectives. *Science Bulletin*, v. 66, p. 839–856, 2021.

ALMEIDA, A.; SILVA, J. P. M.; SIQUEIRA, A.; FREJLICH, J. Medida de Viscosidade pelo Método de Cannon Fenske: Um Experimento Didático. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 17, n. 4, p. 279, 1995.

BRIENZO, M.; ARANTES, V.; MILAGRES, A. M.F. Enzymology of the thermophilic ascomycetous fungus *Thermoascus aurantiacus*. *Fungal Biology Reviews*, [S.L.], v. 22, n. 3-4, p. 120-130, 2008. Elsevier BV. < <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbr.2009.04.001>.

CAMPOS, Alex Fabiano C. Introdução aos Sistemas Coloidais. Universidade de Brasília – UnB. 2017. 11 slides. Disponível em. Acesso: 18 de abr. 2019.

CAO, L. et al. Carbon Dots for Multiphoton Bioimaging. *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, n. 37, p. 11318–11319, set. 2007.

COLLINS, T.; GERDAY, C.; FELLER, G. Xylanases, xylanase families and extremophilic xylanases. *Fems Microbiology Reviews*, [S.L.], v. 29, n. 1, p. 3-23, 2005. Oxford University Press (OUP). < <http://dx.doi.org/10.1016/j.femsre.2004.06.005>. >

EHTESABI, H. et al. Carbon dots with ph-responsive fluorescence: a review on synthesis and cell biological applications. *Microchimica Acta*, v. 187, n. 2, 2020.

FERNANDES, S.; ESTEVES DA SILVA, J. C. G.; PINTO DA SILVA, L. Comparative life cycle assessment of high-yield synthesis routes for carbon dots. *NanoImpact*, v. 23, p. 100332, Jul. 2021.

GAYEN, B.; PALCHOUDHURY, S.; CHOWDHURY, J. Carbon dots: A mystic star in the world of nanoscience. *Jour. of Nanomaterials*, v. 2019, p. 19, 2019.

GAYEN, B.; PALCHOUDHURY, S.; CHOWDHURY, J. Carbon dots: A mystic star in the world of nanoscience. *Jour. of Nanomaterials*, v. 2019, p. 19, 2019.

GAYEN, B.; PALCHOUDHURY, S.; CHOWDHURY, J. Carbon dots: A mystic star in the world of nanoscience. *Jour. of Nanomaterials*, v. 2019, p. 19, 2019.

GUO, Z. et al. A facile synthesis of high-efficient n,s co-doped carbon dots for temperature sensing application. *Dyes and Pigments*, v. 173, p. 107952, 2020.

Han, M., Wang, L., Li, S., Bai, L., Zhou, Y., Sun, Y., Huang, H., Li, H., Liu, Y., & Kang, Z. (2017). High-bright fluorescent carbon dot as versatile sensing platform. *Talanta*, 174, 265–273.

HU, Q. et al. Characterization and analytical separation of fluorescent carbon nanodots. *Jour. of Nanomaterials*, v. 2017, p. 23, 2017.

JELINEK, R. Carbon Quantum Dots: Synthesis, Properties and Applications. [S.l.]: Springer, 2017. ISBN 978-3-319-43911-2.

JORNS, M.; PAPPAS, D. A review of fluorescent carbon dots, their synthesis, physical and chemical characteristics, and applications. *Nanomaterials*, v. 11, p. 1448, 2021.

Kalantar, K., & Fry, B. (2008). Characterization techniques for nanomaterials. En *Nanotechnology-Enabled Sensors* (1.a ed., pp. 211-281). Springer US. https://doi.org/10.1007/978-0-387-68023-1_5.

LEITE, R. F. Fracionamento de lignina de bagaço de cana, caracterização e eletrofiação. Tese (Teses de Doutorado - Ciências de Materiais) - Universidade Federal de Pernambuco, 2016. < <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/17655> >

LEITE, R. F. Fracionamento de lignina de bagaço de cana, caracterização e eletrofiação. Tese (Teses de Doutorado - Ciências de Materiais) - Universidade Federal de Pernambuco, 2016. < <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/17655> >

Li, X., Rui, M., Song, J., Shen, Z., & Zeng, H. (2015). Carbon and graphene quantum dots for optoelectronic and energy devices: a review. *Advanced Functional Materials*, 25(31),

4929–4947.

<https://doi.org/10.1002/adfm.201501137>.

LI, H.; KANG, Z.; LIU, Y.; LEE, S. T. Carbon nanodots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 46, p. 24230–24253, 2012.

LIN, L.; ZHANG, S. Creating high yield water soluble luminescent graphene quantum dots via exfoliating and disintegrating carbon nanotubes and graphite flakes. *Chemical Communications*, v. 48, n. 82, p. 10177, 2012.

Liu, Y., Zhu, C., Gao, Y., Yang, L., Xu, J., Zhang, X., Lu, C., WAN Gang, Y., & Zhu, Y. (2020). Biomass-derived nitrogen self-doped carbon dots via a simple one-pot method: Physicochemical, structural, and luminescence properties. *Applied Surface Science*, 510(145437), 145437.

OGATA, B.H. Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias. Tese de mestrado, Universidade de São Paulo, 2013. < <http://dx.doi.org/10.11606/D.11.2013.tde13112013-143039>.

MERCY, Devadas Jessy et al. Rice husk assisted carbon quantum dots synthesis for amoxicillin sensing. *Results in Chemistry*, v. 6, p. 101219, 2023.

MU, Lan et al. Simultaneous synthesis of carbon quantum dots and hydrothermal biochar from corn straw through hydrothermal treatment. *Industrial Crops and Products*, v. 219, p. 119026, 2024.

PARVEEN, Shehla et al. Green synthesis of value-added fluorescent carbon dots from sugarcane bagasse and their antioxidant, reducing and catalytic activities. *Sugar Tech*, v. 26, n. 1, p. 33-44, 2024.

PENG, J. et al. Graphene Quantum Dots Derived from Carbon Fibers. *Nano Letters*, v. 12, n. 2, p. 844–849, 6 Jan. 2012.

PEREZ, E. Couches moléculaires sur silicium pour la détection sélective de protéines. Tese (Doutorado) - Ecole Polytechnique Palaiseau, 173 f. 2011.

PHANTHONG, Patchiya et al. Nanocellulose: Extraction and application. *Carbon Resources Conversion*, v. 1, n. 1, p. 32-43, 2018.

PULEO, A. C., PAUL, D. R., KELLEY, S. S., The Effect of Degree of Acetylation on Gas Sorption and Transport Behavior in Cellulose-Acetate, *Journal of Membrane Science*, 47, 301-332, 1989.

QU, S. et al. Toward Efficient Orange Emissive Carbon Nanodots through Conjugated sp² - Domain Controlling and Surface Charges Engineering. *Advanced Materials*, v. 28, n. 18, p. 3516–3521, 25 fev. 2016.

SALAZAR, R.F.S.; SILVA, G.L.P.; SILVA, M.L.C.P. Estudo da composição da palha de milho para posterior utilização como suporte na preparação de compósitos. In: VI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA. Anais. Campinas: Unicamp, 2005. p. 1-6. Disponível em: . Acesso em 14 de abril de 2008.

SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, L. C. A.; GOMIDE, J. L.; REIS, F. P.; VELOSO, D. P. Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto. *Revista Árvore*, Viçosa, v. 30, n. 6, p. 109-116, nov./dez. 2006.

SOTOMAYOR, M. D. P. T. et al. Aplicação e avanços da espectroscopia de luminescência em análises farmacêuticas. *Quimica Nova*, v. 31, n. 7, p. 1755– 1774, 2008.

SOUZA, M. C. G. et al. Simultaneous carbonization and sulfonation of microcrystalline cellulose to obtain solid acid catalyst and carbon quantum dots. *Bioresource Technology Reports*, v. 19, p. 101193, set. 2022.

Souza, M. C. G., Batista, A. C. F., Cuevas, R. F., da Silva Filho, W. J. F., Balanta, M. A. G., Champi, A., & de Assunção, R. M. N. (2022). Simultaneous carbonization and sulfonation of microcrystalline cellulose to obtain solid acid catalyst and carbon quantum dots. *Bioresource Technology Reports*, 19(101193), 101193.

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

SUN, Y.-P. et al. Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, n. 24, p. 7756–7757, jun. 2006.

TANG, L. et al. Energy-level structure of nitrogen-doped graphene quantum dots. *J. Mater. Chem. C*, v. 1, p. 4908, 2013.

VALEUR, B. *Molecular Fluorescence Principles and Applications*. [S.l.]: Ed. Wiley-VCH, 2001. v. 1 ed. ISBN 9783527650002.

VERHAGEN, A.; KELARAKIS, A. Carbon dots for forensic applications: A critical review. *Nanomaterials*, v. 10, n. 8, p. 1–27, 2020.

WANG, Q., Liu, X., Zhang, W., et al. (2020). Biomass-derived carbon dots from corn husks: Green synthesis, fluorescence properties, and bioimaging applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(7), 3016–3024. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07218>.

WANG, Y.; HU, A. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 2, n. 34, p. 6921, 17 jun. 2014.

WU, J. et al. Carbon dot composites for bioapplications: a review. *Journal of Materials Chemistry B*, v. 10, n. 6, p. 843–869, 24 Dez. 2021.

X MU, X. et al. A sensitive “off-on” carbon dots-Ag nanoparticles fluorescent probe for cysteamine detection via the inner filter effect. *Talanta*, v. 221, p. 121463–121463, 1 Jan. 2021.

XIA, C. et al. Evolution and synthesis of carbon dots: From carbon dots to carbonized polymer dots. *Adv. Sci.*, v. 6, 2019.

XU, X. et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 126, n. 40, p. 12736–12737, 2004.

YU, J. et al. Theoretical understanding of structure-property relationships in luminescence of carbon dots. *J. of Phys. Chem. Lett.*, v. 32, p. 7671–7687, 2021.

ZHANG, Y.; HE, J. Facile synthesis of s, n co-doped carbon dots and investigation of their photoluminescence properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, n. 31, p. 20154–20159, 2015.

ZHANG, J.; YU, S. H. Carbon dots: synthetic strategies, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry B*, v. 4, n. 4, p. 5980–5993, 2016.

Zhao, A., Chen, Z., Zhao, C., Gao, N., Ren, J., & Qu, X. (2015). Recent advances in bioapplications of C-dots. *Carbon*, 85, 309–327. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.11.021>.

GAN, J. et al. Lignocellulosic Biomass-Based Carbon Dots: Synthesis Processes, Properties, and Applications. *Small*, v. 19, n. 48, 3 ago. 2023.

NG, Y. H. et al. The luminescence profile of carbon dots synthesized from α -cellulose under different acid hydrolysis conditions. *Optical Materials*, v. 70, p. 50–56, 12 maio 2017.