

PREPARAÇÃO DE PONTOS DE CARBONO E SUA CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA: UM EXPERIMENTO PARA INTRODUIR NANOCIÊNCIA NA GRADUAÇÃO**Roberto Vaz, Kayo O. Vieira, Cláudia E. Machado, Jefferson L. Ferrari e Marco A. Schiavon***Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del-Rei, *Campus Dom Bosco*, Praça Dom Helvécio, 74, 36301-160 São João del-Rei – MG, Brasil

Recebido em 02/06/2015; aceito em 29/07/2015; publicado na web em 15/09/2015

PREPARATION OF CARBON DOTS AND THEIR OPTICAL CHARACTERIZATION: AN EXPERIMENT OF NANOSCIENCE FOR UNDERGRADUATE COURSE. Carbon dots (CDs) constitute a new class of carbon-based nanomaterials that measure less than 10 nm and display attractive physical and chemical features such as fluorescence. CDs have been considered the new “power” carbon nanomaterials since their accidental discovery in 2004. This study reports a simple, easy, and accessible experiment for undergraduate courses. The experiment involves the preparation of CDs by pyrolysis using commercial gelatin as a low cost precursor as well as CD purification and optical characterization. The optical properties of CDs such as absorption and emission properties make them a promising material for teaching the basic concepts and techniques used for characterization of nanomaterials. Also, the reactants and final product are suitable for undergraduate courses since they are non-toxic materials. The prepared CDs can be used in such applications as bioimaging, solar cells, and photocatalysis.

Keywords: education; experiment; nanomaterials; luminescence; carbon dot.

INTRODUÇÃO

O termo “nano” tem se tornado cada vez mais presente nas mais diversas situações do cotidiano. Seja ligado ao estudo e o desenvolvimento da nanociência e da nanotecnologia no âmbito científico, ou mesmo no dia-a-dia na aplicação dos novos produtos contendo materiais nanoestruturados em sua composição. A nanotecnologia é uma vertente da tecnologia e das ciências aplicadas cujo mérito é o domínio da matéria e a obtenção de materiais em escala atômica e molecular, com tamanhos entre 1 e 100 nanômetros (nm). Devido a este tamanho peculiar, a nanotecnologia proporciona o desenvolvimento de novos materiais, com aplicações que vão desde os campos da física, química, sistemas biológicos, ciência dos materiais, a áreas como engenharia e medicina, com alcance expressivos no avanço do uso de nanopartículas.^{1,2}

A introdução da nanociência no ensino superior do Brasil torna-se cada vez mais importante para a formação do aluno principalmente em cursos de ciências e tecnologia. Tal temática tem recebido crescente atenção em cursos de graduação, bem como no Ensino Médio e Fundamental.³ As disciplinas experimentais de química inorgânica, química orgânica e físico-química são disciplinas que apresentam a oportunidade para a introdução da nanociência e para o contato direto com sínteses de materiais de grande interesse tecnológico atual.⁴ Na disciplina de química inorgânica a nanociência pode abordar as diversas rotas de síntese e as propriedades das nanopartículas. Por sua vez, nas disciplinas de físico-química e química analítica, as nanopartículas podem ser trabalhadas em conteúdos como propriedades ópticas, espectroscopia e a instrumentação para análise e caracterização dos nanomateriais. Os nanomateriais de carbono e suas caracterizações pode ser difundidos nas disciplinas de química orgânica em cursos de graduação. Como se pode observar a nanociência é um tema multidisciplinar, podendo ser abordado por todas as áreas da química. A introdução do aluno no desenvolvimento de experimentos aplicados em grupos de pesquisa podem proporcionar não somente um contato prévio

com o meio científico, mas também na visualização dos conceitos até então vistos em sala de aula.

Particularmente, os nanomateriais de carbono tem demonstrado uma significativa parcela no desenvolvimento tecnológico e econômico aplicados no campo da nanotecnologia e na nanociência.

As formas alotrópicas de carbono como o grafite, o carbono amorfo e o diamante têm sido bastante conhecidas e exploradas na literatura desde as suas descobertas.⁵ Com as descobertas dos fulerenos C_{60} , nanotubos de carbono (NTC)⁶ e grafeno, um crescente interesse no desenvolvimento da nanotecnologia e na nanociência foram marcados com os avanços pela comunidade científica.^{5,7} Os nanomateriais de carbono têm se tornado atrativos em várias aplicações, como em dispositivos para conversão de energia,⁵ biossensores e liberação controlada de fármacos.^{8,9} Uma nova classe de nanomateriais de carbono surgiram, os chamados Pontos de Carbono (PCs). Os PCs foram descobertos acidentalmente pela primeira vez em 2004 durante a purificação de nanotubos de carbono de parede única pelo método eletroforético. Os PCs têm chamado bastante a atenção devido a fácil obtenção e propriedades fascinantes.^{10,11}

Os PCs têm se tornado gradualmente uma importante classe de materiais da família nano devido à sua fonte de preparação ser derivada de materiais carbonosos, os quais, na maioria das vezes, são abundantes e baratos.¹² O carbono geralmente é um material de coloração preta e, até recentemente, era considerado de baixa solubilidade em água e de baixa fluorescência.¹³ No entanto, a principal razão dos PCs atraírem grande interesse para aplicações tecnológicas é devido às suas propriedades excepcionais, tais como: elevada solubilidade em água, inércia química, possibilidade de funcionalização, resistência à fotodegradação, além de baixa toxicidade, biocompatibilidade e intensa fluorescência. Estas propriedades demonstram que estes são candidatos em potencial para diversas aplicações como em bioimagem, fotocatalise e células solares.^{12,14-20} Os PCs têm chamado a atenção principalmente como um novo tipo de nanomaterial fotoluminescente com tamanho inferior a 10 nm e por apresentarem forte emissão de luminescência dependentes do comprimento de onda. Tais dependências podem ser ajustadas pelo emprego de diferentes condições sintéticas.²¹

*e-mail: schiavon@ufsj.edu.br

Os PCs são nanopartículas que consistem basicamente de carbono sp^2/sp^3 e grupos contendo oxigênio e nitrogênio ou agregações poliméricas em sua estrutura.²² A composição química dos PCs depende do precursor de carbono utilizado, bem como das condições de preparação.^{14,20,23}

Quanto à obtenção dos PCs, diversos métodos sintéticos podem ser empregados. O desenvolvimento de métodos de síntese mais adequados é uma importante etapa para potencializar as aplicações. Dentre estes incluem a destruição do grafite ou de materiais de carbono em partículas de tamanho nanométrico por meio de métodos físicos ou químicos. Estes métodos podem envolver técnicas como descarga de arco, ablação por laser, oxidação eletroquímica, oxidação química, entre outros.²⁴ No entanto, os PCs obtidos por esses métodos apresentam geralmente baixa fluorescência. Assim, uma etapa de pós-tratamento é necessária para produzir fotoluminescência nesses materiais. Por outro lado, é possível encontrar abordagens que convertem fontes de carbono não-grafítico em materiais de tamanho nanométrico por meio de reações químicas e/ou tratamentos químicos, como, por exemplo: combustão,²⁴ pirólise,²⁵ microondas,^{26,27} ultrassom e métodos hidrotérmicos.^{18,28,29} Estes métodos têm atraído cada vez mais atenção devido à simples preparação, além da possibilidade do uso de várias fontes de carbono de baixo custo podendo ser empregados como precursores para a síntese.^{14,26}

Liang *et al.*³⁰ descreveram um método de síntese de PCs utilizando gelatina, via método hidrotérmico. A solução contendo a gelatina foi introduzida a um sistema de autoclave de aço inoxidável com revestimento de Teflon sob aquecimento a 200 °C durante 180 minutos. A separação dos PCs consistiu na centrifugação para remoção dos precipitados, com a obtenção final dos PCs com luminescência azul.

Zhu *et al.*²⁴ apresentaram um método de síntese de PCs utilizando pirólise e microondas. Diferentes quantidades de polietilenoglicol 200 (PEG200) e carboidratos são adicionados à água destilada para obtenção de uma solução translúcida. A solução é aquecida em forno de microondas com 500 W de potência durante alguns minutos. Com o passar do tempo, a solução altera sua coloração de transparente para amarela e, posteriormente para marrom escura, indicando a formação de PCs exibindo luminescência azul e se estendendo para comprimentos de onda elevados.

Tan *et al.*³¹ relataram um método de síntese de PCs utilizando pirólise de resíduos de sagu, uma fécula extraída de várias espécies de palmeiras. A massa do resíduo pré seco e moído submetida a carbonização nas temperaturas entre 250 °C e 400 °C. Após a carbonização, uma solução 10 g L⁻¹ foi preparada utilizando água ultra pura. A mistura foi homogeneizada com ultrassom e submetida à centrifugação para remoção de partículas maiores. Etapas de filtração do sobrenadante foram efetuadas para subsequente diluição para posterior análises.

A escolha do método de pirólise está associado principalmente na simplicidade experimental requerida, sem o emprego de um aparato de difícil acesso, e na qualidade dos PCs obtidos. Devido a esta simplicidade, a elaboração de uma aula prática no nível de graduação torna-se potencialmente acessível visando a introdução de novos experimentos como a síntese de nanomateriais de grande interesse em aplicações tecnológicas.

A origem da luminescência dos PCs ainda se encontra em discussão. Entretanto, alguns trabalhos publicados, tais como os estudos de Wu *et al.*,³² relataram a utilização de um biopolímero a base de proteínas não tóxicas produzidas por uma larva conhecida como bicho da seda, contendo nitrogênio em sua composição. Os pontos de carbono foram produzidos por rota hidrotermal à 190 °C durante 360 minutos. Os PCs mostraram o deslocamento dos máximos de emissão entre 450 a 540 nm com diminuição da intensidade, quando foram excitados aumentando o comprimento de onda de excitação. A

luminescência dos PCs foi atribuída a defeitos gerados pelos grupos orgânicos na superfície dos nanomateriais.

Zhai *et al.*³³ descreveram no seu respectivo trabalho a síntese de pontos de carbono via pirólise assistida por microondas, empregando ácido cítrico como precursor de carbono e várias aminas como fonte de grupos nitrogênio na superfície dos PCs. Os PCs exibiram comportamento de emissão dependente do comprimento de onda de excitação, atribuído a diferentes níveis de energia gerados pelos diversos grupos funcionais presente nos materiais.

Em estudos prévios, Yang e colaboradores³⁴ relatam em seus estudos a produção de PCs utilizando quitosana como material de partida, um material não tóxico de baixo custo. O material foi sintetizado por rota hidrotérmica com temperatura de 180 °C, para aplicação em bioimagem de células humanas pulmonares. Os PCs apresentaram luminescência dependente do comprimento de onda da excitação, sendo estimado que grupos de superfície como aminas e carboxilas podem gerar defeitos em sua superfície, estabelecendo ligação entre os defeitos e a dependência do comprimento de onda de excitação na luminescência.

Uma investigação da origem de luminescência na região do visível em nanomateriais de carbono grafite começou quando Riggs *et al.*³⁵ observaram o fenômeno em nanotubos de carbono curtos. Embora o mecanismo em questão ainda seja uma questão a ser debatida, a presença de estados de defeitos, introduzidas pela oxidação química e funcionalização, parece ser a principal fonte de fluorescência visível. Uma revisão das principais características dos PCs, envolvendo desde os métodos de síntese, propriedades e suas principais aplicações foi recentemente publicada.³⁶

Conceitos fundamentais envolvidos nas propriedades dos PCs

Princípios básicos de luminescência e transição eletrônica

A luminescência é descrita como a emissão de luz na faixa do visível (400-700 nm) do espectro eletromagnético em consequência de uma transição eletrônica. Inicialmente, o processo envolve a absorção de um fóton por uma molécula, que levam a formação de um estado eletronicamente excitado. Com efeito, nesta etapa implica que a molécula absorveu uma quantidade discreta de energia satisfatória para excitar um elétron de um estado inferior para um estado de energia elevada.³⁷

Em suma, para que ocorra transição eletrônica na molécula é necessário que o um fóton incidente de energia tenha energia igual à diferença, entre os dois estados eletrônicos excitado e fundamental. Ao receber o fóton e promover um elétron para um estado excitado, este elétron permanece neste estado por uma fração infinitamente pequena de tempo e volta para o estado fundamental novamente. Ao acontecer este processo pode se dizer que a molécula sofreu uma transição eletrônica.³⁸

Para tornar mais didático a compreensão dos fenômenos envolvidos em uma transição eletrônica, estes podem ser divididos em dois processos: absorção e emissão.

Processo da absorção

Quando uma radiação contínua é incidida sobre uma amostra transparente, parte da radiação pode ser absorvida. Consequentemente, a radiação residual é difratada por um componente óptico sendo a responsável pelo espectro de absorção. A absorção é um processo quantizado e somente ocorre quando a radiação incidente tenha a energia necessária para que o fóton absorvido promova a transição de um elétron na molécula entre os orbitais ocupados para os orbitais desocupados. Normalmente, a transição envolve os orbitais HOMO (orbital molecular preenchido de mais alta energia) e LUMO (orbital molecular vazio de mais baixa energia) da molécula.

As principais transições eletrônicas são correspondentes aos níveis de energia ocupados (ligantes) e desocupados (antiligantes, representados por: *) : $\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$, $\sigma-\sigma^*$, $\sigma-\pi^*$, $n-\sigma^*$. Cada transição está associada a um cromóforo, que é composto por um grupo de átomos que são capazes de produzir as absorções características nas moléculas. Diversas transições com diferentes energias podem ocorrer pela presença de diferentes grupos orgânicos absorvedores, como descritos na Figura 1.^{38,39}

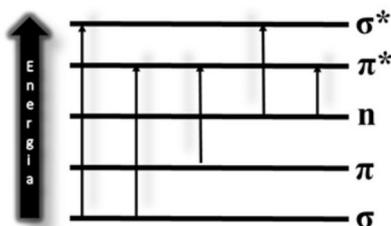


Figura 1. Diagrama geral de transições moleculares em compostos orgânicos e as principais transições eletrônicas $\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$, $\sigma-\sigma^*$, $\sigma-\pi^*$, $n-\sigma^*$. (Adaptada da referência 39)

Com um olhar quântico, no processo de absorção a transição eletrônica ocorre por meio da absorção do fóton de radiação que irá excitar as moléculas para um estado eletrônico de energia maior. Este estado eletrônico é composto por diferentes níveis vibracionais e rotacionais. Dependendo da energia absorvida no processo, o elétron pode ser excitado para diferentes níveis vibracionais e rotacionais. Os níveis rotacionais são bastante próximos em energia dos níveis vibracionais e muitas vezes são omitidos, para tornar mais didático a compreensão. A transição eletrônica somente ocorre mediante as regras de seleção espectroscópicas envolvidas, como já visto pelos alunos nas aulas de química de coordenação.^{40,41} Estas regras de seleção definem se uma transição será permitida ou proibida. Baseado nas regras de seleção, uma transição será proibida se durante a transição ocorrer uma alteração no número quântico de spin de um elétron. Restrições quanto a número e elétrons que podem ser excitados durante a absorção e propriedades de simetria da molécula e dos estados eletrônicos são também exemplos de regras de seleção.³⁹

Outro ponto importante a ser trabalhado com os alunos no processo de absorção é a compreensão da estrutura da banda UV-Vis obtida pelos espectros pelas análises de absorção. Informações inerentes quanto os conceitos envolvidos na origem da banda de UV-vis podem enriquecer ainda mais o apreendido dos alunos.

É esperado que o espectro de absorção para um átomo seja composto de linhas muito agudas, em conformidade com um processo quantizado em uma transição eletrônica. Entretanto, para as moléculas, como há várias possíveis transições envolvidas devido aos muitos modos excitados de vibração e rotação, o equipamento fornece o espectro de absorção de UV como uma banda larga traçada sobre as transições envolvidas. Consequentemente, a absorção máxima da banda encontra-se centrada próximo ao comprimento de onda da transição principal da molécula. Baseado nestas informações, relações quanto à intensidade da banda máxima e o número de moléculas podem ser correlacionadas. Com o aumento do número de moléculas capazes de absorver em um mesmo comprimento de onda é esperado que haja um aumento na intensidade da banda. Outro fator importante no aumento da intensidade de absorção é a eficiência de absorção que a molécula neste dado comprimento de onda apresenta. A partir destas considerações iniciais, a intensidade da banda para um certo comprimento de onda pode ser relacionada com a expressão matemática conhecida como *Lei de Beer-Lambert*:

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon cl$$

em que: A é absorvância (anteriormente denominado em outras bibliografias como densidade óptica); I_0 = a intensidade da luz incidida na cela de amostra; I = intensidade de luz de saída da cela de amostra; c = a concentração molar do soluto ; l = comprimento da cela de amostra (cm^{-1}); ϵ = absorvidade molar (ou denominado anteriormente como coeficiente de extinção molar). Baseado na Lei de Beer-Lambert, a intensidade da banda irá sempre aumentar com o aumento da concentração da amostra. Entretanto, este aumento não será necessariamente linear. Em soluções concentradas, a linearidade entre a absorvância e a concentração pode não ser obedecida.^{39,42}

A instrumentação envolvida na obtenção de um espectro de absorção para uma molécula que absorva nas regiões espectral do ultravioleta (UV) ($200 < \lambda < 380-400$ nm), visível (Vis) ($380-400 \text{ nm} < \lambda < 700-800$ nm) e infravermelho próximo (Nir – proveniente do inglês near-infrared-NIR) ($800 < \lambda < 3300$ nm) consiste de espectrofotômetros.^{39,42} No experimento prático proposto, um espectrofotômetro de duplo feixe com um detector do tipo tubo fotomultiplicador na região de UV-Vis foi empregado nas aulas de Química Inorgânica Experimental da UFSJ.

Processo de emissão

Em uma molécula cujas transições eletrônicas durante a emissão ocorrem por processos radiativos, os processos de emissão podem ser divididos em dois tipos: a fluorescência e a fosforescência. A fluorescência e a fosforescência são similares por apresentarem a mesma forma de excitação realizada por absorção de fótons. Comumente são mencionados por um termo mais genérico, denominado como fotoluminescência. A fotoluminescência se enquadra como um tipo de luminescência que é um termo mais amplo para os métodos empregados com diferentes formas de emissão.⁴³

No processo de emissão de fluorescência as transições eletrônicas envolvem estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin e a fosforescência envolvem estados eletrônicos de multiplicidade de spin distintos. Consequentemente, a emissão por fluorescência apresenta tempo de vida curto de luminescência ($< 10^{-5}$ s) enquanto a fosforescência apresenta um tempo de vida de vários segundos ou mais após o término da irradiação.⁴³ Semelhante ao processo de absorção, a regras de seleção espectroscópicas para a emissão definem se as transições são/ou não permitidas. As transições devem ser permitidas tanto por multiplicidade de spin, quanto por simetria.⁴⁴

Em uma molécula perfeita, após a absorção de um fóton, ocorre a excitação da molécula do estado inicial (geralmente o estado fundamental) para o estado excitado. O estado excitado emite um fóton com mesma energia/frequência/comprimento de onda, regressando para o estado fundamental inicial. A estes processos são denominados de processos de excitação e emissão (desexcitação ou decaimento) respectivamente.⁴⁴ Geralmente, a emissão de fotoluminescência tem comprimento de onda maior que a radiação usada para a sua excitação.⁴³

No entanto, quando uma molécula excitada retorna ao seu estado eletrônico de menor energia, as transições eletrônicas eletrônicas desviam um pouco das regras de seleção ideais. Para moléculas fotoluminescentes, a emissão de um fóton pode não acontecer com a mesma energia que a do fóton de excitação, e outros mecanismos de desativação podem ocorrer. O diagrama de energia permite obter informações quanto aos possíveis mecanismos envolvidos quando uma molécula excitada retorna ao seu estado fundamental como esquematizado na Figura 2.

Como exemplificado na Figura 2, durante a emissão podem ocorrer os processos radiativos e outros processos de desativação, como os não-radiativos. A fluorescência e a fosforescência são processos radiativos, e envolvem a emissão de um fóton de radiação e estão apresentados com flechas retas verticais pretas. Os processos

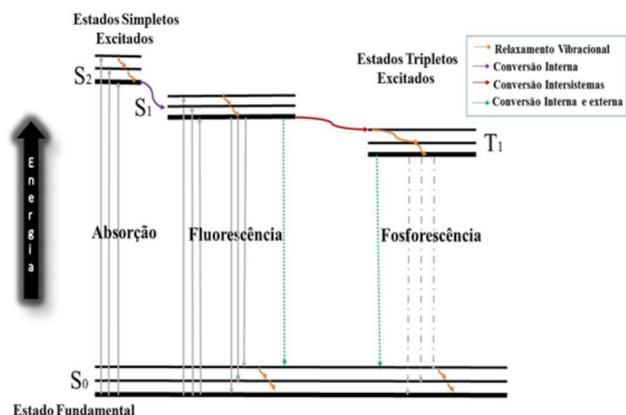


Figura 2. Diagrama de energia dos possíveis mecanismos em um sistema fotoluminescente. (Adaptada da referência 43)

não-radiativos estão demonstrados por flechas sinuosas coloridamente identificadas pela legenda.

Quando uma molécula é excitada, esta pode ser levada para qualquer um entre os vários níveis vibracionais e a energia vibracional em excesso é perdida por processos de liberação de calor para o ambiente. A perda de energia resultará na *relaxação vibracional* até o nível vibracional de mais baixa energia. Consequentemente, a fluorescência, quando ocorre, envolve uma transição a partir do nível vibracional mais baixo de um estado eletrônico excitado para qualquer um dos níveis vibracionais do estado fundamental. Subseqüentes perdas de energia ocorrem por *relaxação vibracional* até atingir o nível vibracional de mais baixa energia do estado fundamental.

A *conversão interna* (do inglês, *internal conversion*) também pode ocorrer e está relacionada a processos intermoleculares em que a molécula pode sofrer transições não-radiativas envolvendo estados de mesma multiplicidade de spin. A *conversão interna* ocorre com maior eficiência quando dois níveis eletrônicos de energia estão próximos o suficiente para que tenha uma superposição de níveis de energia vibracionais. Além disso, a *conversão interna* entre níveis vibracionais superpostos tem maior probabilidade de ocorrer do que a perda de energia por fluorescência a partir de um estado excitado mais alto. Processos eletrônicos de mesma multiplicidade de spin são sempre permitidos, mesmo aqueles que são não-radiativos. Os processos que envolvem estados de multiplicidade de spin diferentes são sempre proibidos. Por esta razão, exceto em condições muito especiais, não se observa a absorção direta para estados tripleto.

Processos como *cruzamento intersistema* (do inglês, *intersystem crossing*) também podem acontecer. Estes são caracterizados por serem transições não-radiativas e por envolverem estados de multiplicidade de spin diferentes.

Processos não-radiativos como *conversão externa*, também conhecidos como *supressão (ou extinção) por colisão* (do inglês, *collisional quenching*) podem ser observados durante a transição eletrônica. Estes podem envolver interação e transferência de energia entre a molécula excitada e o solvente, ou outros solutos presentes sob a intensidade de fotoluminescência. A desativação do estado excitado do estado singleto para um estado tripleto após o cruzamento intersistemas pode levar a uma desativação subseqüente, seja por conversão interna ou externa, ou por fosforescência.⁴³⁻⁴⁵

Comumente, a instrumentação envolvida na obtenção dos espectros de emissão nos experimentos da disciplina de Química Inorgânica Experimental da UFSJ consiste de um espectrofluorímetro fotoestacionário. Basicamente, existem duas categorias de espectrofluorímetros: os *fotoestacionários* - que operam com uma fonte de excitação que emite de modo contínuo (origina uma população

constante de espécies no estado eletrônico excitado), que permitem a obtenção de registros de espectros de emissão e de excitação; e os *pulsados* - que operam por meio de pulsos de radiação obtendo-se os tempos de decaimento do estado eletrônico excitado e os espectros resolvidos no tempo.

Os *espectros de emissão* podem ser obtidos por meio da escolha prévia do comprimento de onda de excitação. A energia correspondente irá excitar a molécula para qualquer um dos níveis vibracionais do estado eletrônico excitado com a subseqüente perda de energia para o primeiro estado eletrônico excitado. O *espectro de emissão* consiste no registro da intensidade de luminescência em função da variação do comprimento de onda quando são excitados em um comprimento de onda fixo.

Para a obtenção dos *espectros de excitação*, vale lembrar que a molécula somente irá emitir se puder absorver a radiação incidente, o que permitirá que a mesma seja excitada a algum dos seus estados eletrônicos. Os *espectros de excitação* são obtidos medindo-se a intensidade de luminescência em um comprimento de onda fixo, enquanto o comprimento de onda de excitação é submetido a uma variação.^{43,45}

Espectroscopia no infravermelho

O estudo do espectro no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF) é utilizado para caracterizar a composição química dos PCs. As principais absorções características nos espectros de IV-TF permite obter informações importantes na identificação dos grupos funcionais presentes na nanopartícula.

No processo de absorção no infravermelho, as moléculas absorvem a radiação no infravermelho com frequências (energias discretas) promovendo a excitação para um estado de maior energia. Este processo de absorção é quantizado, e o espectro apresenta-se na forma de uma série de bandas ao invés de linhas. Este comportamento é devido aos vários movimentos que a molécula pode realizar como os movimentos de rotação e vibração. Com efeito, cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a vários mudanças de níveis de energia rotacional, e consequentemente, a obtenção de um espectro rotovibracional.

O espectro de infravermelho é característico para cada molécula. Cada tipo de ligação entre os átomos que possam existir em uma molécula tem uma frequência natural de vibração associada. No entanto, este valor de frequência característico das vibrações do mesmo tipo ligação podem diferir de uma molécula para outra devido aos seus diferentes ambientes químicos que podem ser experimentados pela ligação. Por esta razão, os espectros infravermelho podem auxiliar na comparação entre amostras para critério de distinção entre as moléculas formadas, principalmente no campo da pesquisa. A radiação infravermelho de interesse aos químicos orgânicos corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} . Nesta faixa, as absorções de energia correspondem às frequências vibracionais nas moléculas, que podem ser classificadas em dois tipos: estiramento e dobramento das ligações.

As vibrações de estiramento são as vibrações que promovem movimentos rítmicos ao longo do eixo da ligação causando uma aumento e diminuição alternada na distância interatômica. As vibrações de dobramento ocorrem com a alteração dos ângulos de ligação em relação a um conjunto de coordenadas arbitrarias da molécula. Estas promovem uma variação no movimento das posições ritmadas de um átomo ou de um grupo de átomos em relação ao restante da molécula, de modo que as posições relativas dos átomos do grupo não passem por alterações. Vale salientar que nem todas as vibrações de uma molécula são ativas no infravermelho. Somente são observadas as vibrações que levam uma alteração

rítmica do momento de dipolo da molécula. Desde modo, a ligação deve apresentar um dipolo elétrico que mude na mesma frequência da radiação eletromagnética incidida para promover a transferência de energia. Quando a radiação é incidida sobre a molécula, esta produz uma distribuição de carga que acompanha a vibração e um campo elétrico alternado é produzido pela molécula. Este campo elétrico deve se acoplar com a vibração eletromagnética da radiação incidente, que varia de forma senoidal, resultando na absorção da energia radiante. Por esta razão, ligações simétricas (com grupos idênticos ou praticamente grupos idênticos nas extremidades da ligação) e, consequentemente, uma variação no momento de dipolo igual a zero não absorvem no IV.^{39,46}

Este trabalho visa motivar os estudantes de graduação em química por meio de um contato direto com experimentos para a obtenção de materiais de grande interesse para aplicação tecnológica, até então, de difícil acesso para a maioria dos estudantes. O resultado desta aula tem como foco despertar o interesse dos estudantes na formação de novos profissionais que podem ser inseridos no âmbito da pesquisa e enriquecer suas experiências durante o curso com o uso de novos equipamentos. A síntese de nanomateriais de carbono fluorescentes a partir de rotas simples como o método de pirólise e reagentes baratos (gelatina comercial) proporciona aos estudantes oportunidades de explorar novos conceitos e revisar os já abordados durante o curso para a compreensão das propriedades fotoluminescentes dos PCs. O procedimento descrito a seguir foi desenvolvido durante as aulas de Química Inorgânica Experimental na Universidade Federal de São João del-Rei nos anos de 2014 e 2015, para estudantes do 7º período do curso de graduação em licenciatura e bacharelado em química. Consideramos que o experimento seja mais adequado para os períodos finais do curso de química, uma vez que necessita de conhecimentos prévios dos discentes, e por propiciar uma oportunidade de interdisciplinaridade maior dos conteúdos.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes

A gelatina incolor comercial, usada como precursor de carbono, é uma proteína composta por 18 aminoácidos distintos sendo os mais abundantes a glicina, prolina e hidroxiprolina. Estes aminoácidos apresentam grupos funcionais que são importantes para as propriedades de fotoluminescência do material. Além disso, a gelatina apresenta baixo custo e é um produto de fácil acesso, devido a sua ampla disponibilidade no mercado.

Caracterização

Os espectros de absorção foram registrados em um espectrofotômetro de duplo feixe com um detector do tipo tubo fotomultiplicador, modelo UV-2550 Shimadzu. As medidas foram realizadas na região de 900 a 200 nm, utilizando-se água como solvente e células de quartzo (Hellma) de 1 cm de caminho óptico.

Os espectros de emissão foram obtidos em um espectrofluorímetro RF-5301PC Shimadzu. Os espectros foram coletados na região de 350 a 750 nm em células de quartzo de 1 cm de caminho óptico. Uma lâmpada de xenônio de 150 W foi empregada como fonte de excitação (comprimento de onda de excitação de 355 nm), com fendas de 3 para emissão e 3 para excitação.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier da Perkin Elmer modelo Spectrum GX. Foram registrados espectros na região de 4000 a 400 cm^{-1} , usando resolução de 4 cm^{-1} e acúmulo

de 32 espectros. As amostras foram dispersas em KBr e pastilhadas com auxílio de uma prensa hidráulica com o uso de 10 toneladas de pressão de compactação.

Síntese dos PCs via método de pirólise

Preparo prévio com as vidrarias

Antes do início dos experimentos, a vidraria a ser utilizada foi devidamente lavada com água destilada e etanol. O procedimento na lavagem criteriosa é essencial para evitar contaminações. Este rigor é importante, pois qualquer impureza presente no meio pode servir como sítio de nucleação e promover a agregação das nanopartículas em suspensão.⁴

Rota sintética para a obtenção dos PCs

A metodologia empregada na obtenção dos PCs consistiam nas seguintes etapas experimentais, conforme o esquema proposto na Figura 3. Gelatina incolor comercial foi empregada como precursor com a pesagem prévia de 2,0 g e transferência para um recipiente de alumina. A pirólise do precursor (carbonização) foi conduzida em um forno mufla com taxa de aquecimento de 10 °C/minuto, aquecido até 280 °C, sendo mantido durante 120 minutos. Após a carbonização, o produto foi triturado até a obtenção de um pó finamente dividido. Subseqüentes etapas de extração e separação dos resíduos de carbono formados durante a carbonização foram realizadas. Nas etapas de extração, os resíduos de carbono (carvão em pó - previamente macerados) foram transferidos para um béquer com 100 mL de água do tipo II (condutividade elétrica menor que 1 $\mu\text{S cm}^{-1}$). A mistura com baixa solubilidade foi conduzida ao banho de ultrassom durante 30 minutos, para extrair as nanopartículas que ainda encontravam-se adsorvidas no carvão formado. Em seguida, a suspensão foi submetida à etapa de aquecimento à 100 °C sob agitação por 30 minutos que proporcionou em uma melhor eficiência no processo de extração dos PCs. Nas etapas de separação, a suspensão contendo os PCs foram levadas à centrifugação a 3600 rpm por 15 minutos, seguida de filtração a vácuo, com o descarte do precipitado. A formação dos PCs foi confirmada quando a suspensão resultante foi excitada sob luz ultravioleta em 365 nm, com a observação de intensa luminescência azul.



Figura 3. Rota de preparação dos PCs a partir de gelatina comercial

Durante o processo de preparação dos PCs cuidados com segurança são imprescindíveis. A utilização de equipamentos de proteção individual como: avental, luvas, máscara para proteção respiratória e óculos de segurança são de uso obrigatório durante o experimento. A retirada do material após o tratamento térmico deverá ser realizada de maneira cautelosa, por ser tratar de temperatura elevada, podendo gerar queimaduras e lesões ao operador. Os instrumentos devem ser operados com extrema cautela devido à sensibilidade dos mesmos. No preparo das amostras para espectroscopia infravermelho, quando

se operar a prensa hidráulica, muita atenção deve ser tomada para se evitar acidentes, pois a pressão exercida é demasiadamente grande.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A estabilidade da solução das nanopartículas de PCs obtidas via método de pirólise foi avaliada pelos estudantes mediante uma avaliação visual da suspensão. A solução apresentou um aspecto translúcido e sem a formação de precipitados, inferindo uma boa estabilidade coloidal dos PCs em suspensão. A permanência das partículas em suspensão garantiu que não houve formação de agregados. Esta é uma propriedade importante para aplicações dos PCs.

A presença de grupos funcionais nos PCs foram avaliados por IV-TF. Informações importantes sobre os grupos funcionais presentes nas nanopartículas foram obtidos pela identificação das principais vibrações características nos espectros registrados dos PCs formados, como apresentado na Figura 4.

A Tabela 1 apresenta as principais vibrações das bandas características e posições encontradas no espectro de IV-TF dos PCs. Foram identificadas bandas características de absorção correspondentes a vibrações de estiramentos de O-H em 3500 cm^{-1} , C=O em 1660 cm^{-1} e C-O próximo à 1120 cm^{-1} que indicam a presença de grupos como ácido carboxílico, além de grupos hidroxilas. A banda larga em torno do intervalo $3000\text{--}3270\text{ cm}^{-1}$ e a banda em 1540 cm^{-1} são atribuídas ao dobramento N-H, sugerindo a presença de grupos funcionais contendo grupos amino. Estas identificações estão em concordância com o precursor de origem, uma vez que a gelatina é formada por unidades de aminoácidos. As bandas localizadas em 2970 , 1460 e 1330 cm^{-1} correspondem, respectivamente, a ligações C-H e dobramentos simétrico e assimétrico de CH_3 e estão associadas com vibração de estiramento, sugerindo grupos alquilas. Estes resultados obtidos no espectro de IV-TF para os PCs sugerem que as principais bandas características das vibrações dos grupos funcionais encontrados estão em concordância com as ligações presentes no precursor utilizado no experimento.³⁰

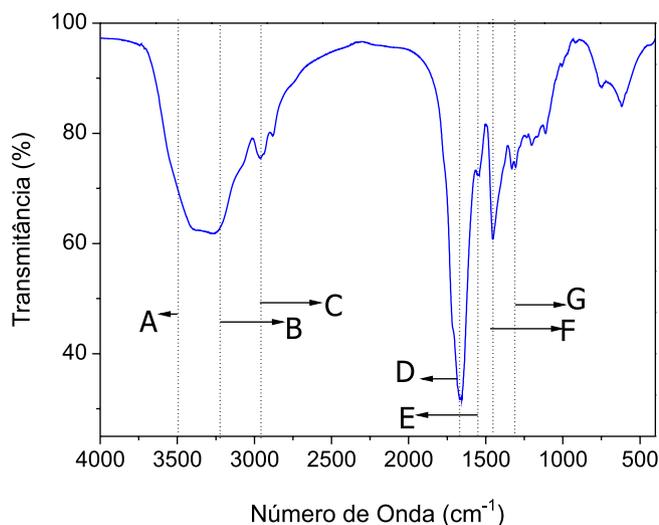


Figura 4. Espectro infravermelho dos PCs derivados da gelatina obtido a $280\text{ }^{\circ}\text{C}$

As propriedades ópticas dos PCs foram monitoradas pelos alunos por meio das técnicas de caracterização por Espectroscopia de Fotoluminescência e Espectroscopia de UV-Vis empregando-se os respectivos equipamentos, o espectrofluorímetro e espectrômetro de UV-visível.

Por espectroscopia do UV/VIS, as principais absorções características correspondentes aos PCs foram avaliadas pelas medidas

Tabela 1. Principais vibrações características dos grupos funcionais na superfície dos PCs no espectro IV-TF

PCs obtidos via pirólise de gelatina comercial		
Posição das bandas/ cm^{-1}	Vibração característica	Símbolo
$\sim 3500\text{--}3200$	ν O-H	A
3345	ν_{ass} N-H	B
~ 2873	ν C-H	C
1668	ν C=O	D
1555	δ N-H	E
1460	δ_s CH_3	F
1330	δ_{ass} CH_3	G

ν = vibrações de estiramento; s = simétrico; as = assimétrico; δ = dobramento; *aromático.

de absorção na região de $900\text{--}200\text{ nm}$. Sob luz visível, a suspensão apresentou-se amarelada e, quando expostas sob luz ultravioleta de 365 nm , uma forte luminescência azul foi observada, como previamente mostrada no esquema poposto na Figura 3. Duas bandas de absorções foram observadas e identificadas no espectro UV/VIS. Estas são correspondentes às transições eletrônicas $\pi\text{--}\pi^*$ e $n\text{--}\pi^*$, conforme indicado na Figura 5.

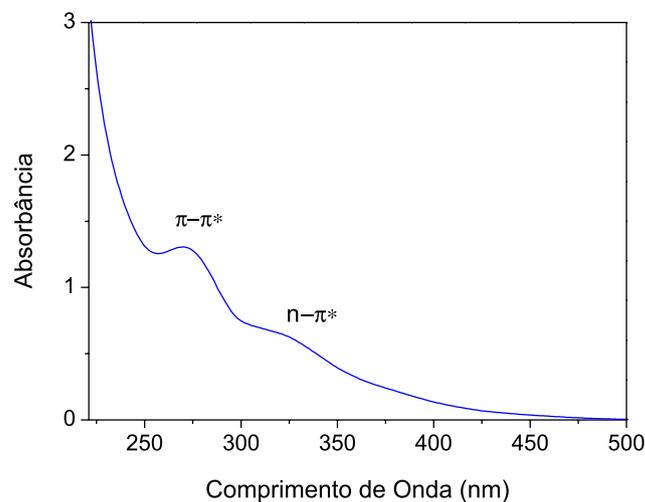


Figura 5. Espectro de absorção de UV-visível para os PCs derivados da gelatina obtido a $280\text{ }^{\circ}\text{C}$

Existem três possíveis transições que podem ser as responsáveis pela absorção dos PCs, como apresentados na Figura 6. Estes envolvem as transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ correspondendo a transições de anéis aromáticos e $n \rightarrow \pi^*$ transições do tipo C-O carbonilas.³⁰

As propriedades fotoluminescentes dos PCs foram estudadas a partir dos espectros de emissões apresentados na Figura 7. O espectro de fluorescência mostrou-se dependente do comprimento de excitação e uma diminuição na intensidade de fotoluminescência foi acompanhada à medida que se variava o comprimento de onda de excitação para maiores comprimentos de onda. A maior intensidade de luminescência foi observada no comprimento de onda de 430 nm , quando excitados no comprimento de onda de 350 nm .

A luminescência dos PCs ainda é um assunto controverso na literatura, porém o envolvimento de armadilhas de superfície na transição dos PCs tem tido enorme atenção e maior aceitação dos pesquisadores. Os espectros apresentados na Figura 7 exibem o deslocamento dos máximos de fotoluminescência para maiores comprimentos de

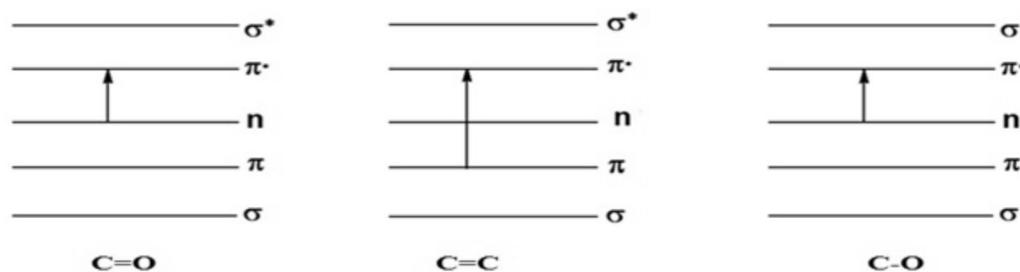


Figura 6. Diagrama de transições eletrônicas nos PCs de gelatina

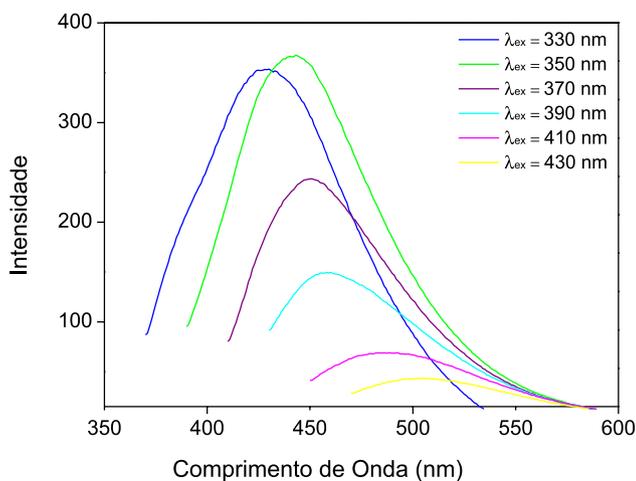


Figura 7. Espectros de fluorescência dos PCs derivados da gelatina obtido a 280 °C, excitados com diferentes comprimentos de onda

onda, em função do comprimento de onda de excitação. Os grupos de superfície como, por exemplo, C-O, C=O, NH₂ e COOH, podem apresentar diferentes níveis de energia, tornando a emissão dos PCs dependente da energia de excitação. A variedade de grupos na superfície gera vários níveis de energia entre os orbitais HOMO e LUMO. Os PCs preparados com o precursor de gelatina apresentaram diversos grupos em sua superfície, como confirmado pelo espectro de IV-TF. Esta diversidade de grupos localizados na superfície dos PCs têm sido os responsáveis por exibirem o comportamento da emissão dependente do comprimento de onda de excitação, conforme esquema apresentado na Figura 8. Por outro lado, quando os PCs apresentam uma superfície tendo uma maior proporção de grupos orgânicos semelhantes em sua superfície, conseqüentemente, uma emissão independente do comprimento de onda de excitação pode ocorrer, devido aos níveis de energia mais homogêneos. Este comportamento pode também estar associado com o fato da superfície dos PCs encontrar-se passivada por um grupo presente em maior quantidade.⁴⁷

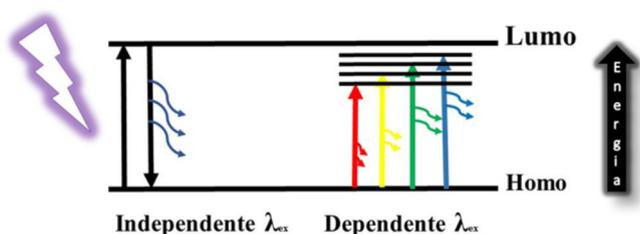


Figura 8. Esquema da emissão de PCs com diversos grupos orgânicos na superfície resultando em níveis de energia e emissão dependente do comprimento de onda de excitação, bem como daquele em que a emissão é independente do comprimento de onda de excitação

CONCLUSÃO

As propriedades ópticas dos PCs obtidos neste artigo, como absorção na região do visível até o ultravioleta e a forte emissão na região do espectro visível, tornam esse material promissor para aplicações em bioimagem, fotocatalise e células solares. Os PCs exibem uma cor de emissão na região do azul.

O experimento de síntese e caracterização de pontos de carbono aplicado a alunos de Química Inorgânica Experimental, dos cursos de Licenciatura e Bacharelado em Química, permitiu um contato inicial dos alunos com materiais de forte apelo tecnológico da atualidade, que têm sido o foco de estudo de muitos grupos pesquisas, resultando em um número cada vez maior de trabalhos científicos publicados nesta área. Alguns conceitos, como a caracterização de nanopartículas e luminescência, podem ser introduzidos e debatidos durante a aula prática. A síntese apresentada possui caráter simples, o que pode desmistificar a complexidade da síntese de nanopartículas. A gelatina é um reagente de baixo custo e de fácil acesso, o que torna a reprodução da prática ainda mais simples. Por utilizar o forno mufla, o cuidado com altas temperaturas foi alertado aos alunos. Foram formados seis grupos com três alunos em cada grupo.

Outras técnicas de caracterização poderiam ser trabalhadas, porém, o tempo escasso e a possível falta destes equipamentos em outros lugares onde a prática poderia ser reproduzida inviabilizaram o uso de outras técnicas. O experimento proposto é bastante atrativo, principalmente na questão visual, devido à amostra apresentar uma intensa luminescência no azul quando exposta à luz ultravioleta. A aula prática realizada na disciplina de Química Inorgânica Experimental com este tema despertou o interesse dos alunos e motivou a produção do presente texto, a fim de estimular o crescimento do acesso ao conhecimento da pesquisa científica junto aos discentes.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES, ao CNPq, à FAPEMIG e à RQ-MG pelo apoio recebido, e à Profa. Dra. Luciana Guimarães por ter aplicado o experimento no ano de 2015.

REFERÊNCIAS

1. Cancino, J.; Marangoni, V. S.; Zucolotto, V.; *Quim. Nova* **2014**, *37*, 521.
2. Duran, N.; Mattoso, L. H. C.; Morais, P. C.; *Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*, 1ª ed., Artliber: São Paulo, 2006.
3. Fernandes, M. F. M.; Filgueiras, C. A. L.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 2205.
4. Melo Jr., M. A.; Santos, L. S. S.; Gonçalves, M. C.; Nogueira, A. F.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 1872.
5. Dai, L.; Chang, D. W.; Baek, J. L.; *Small* **2012**, *8*, 1130.
6. Iijima S.; *Nature* **1991**, *347*, 56.
7. Guo, S.; Dong S.; *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2644.
8. Zhu, C.; Zhaia, J.; Dong S.; *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9367.

9. Li, H.; He, X.; Kang, Z.; Huang, H.; Liu, Y.; Liu, J.; Lian, S.; Tsang, C. H. A.; Yang, X.; Lee, S.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4430.
10. Mirtchev, P.; Henderson, E. J.; Soheilnia, N.; Yip, C. M.; Ozin, G. A.; *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 1265.
11. Xiaoyou, X.; Robert, R.; Yunlong, G.; Harry, J. P.; Latha, G.; Kyle R.; Walter, A. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12736.
12. Baker, S. N.; Baker, G. A.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6726.
13. Esteves da Silva, J. C. G.; Goncalves, H. M. R.; *Trends Anal. Chem.* **2011**, *30*, 1327.
14. Kwon, W. S.; Rhee, S. W.; *RSC Adv.* **2012**, *2*, 11223.
15. Hsu, P. C.; Shih, Z. Y.; Lee, C. H.; Chang, H. T.; *Green Chem.* **2012**, *14*, 917.
16. Shen, J. H.; Zhu, Y. H.; Yang, X. L.; Li, C. Z.; *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3686.
17. Ray, S. C.; Saha, A.; Jana, N. R.; Sarkar, R.; *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 18546.
18. Li, H. T. X.; He, D.; Liu, Y.; Huang, H.; Lian, S. Y.; Lee, S. T.; Kang, Z. H.; *Carbon* **2011**, *49*, 605.
19. Bourlinos, A. B.; Stassinopoulos, A.; Anglos, D.; Zboril, R.; Karakassides, M.; Giannelis, E. P.; *Small* **2008**, *4*, 455.
20. Li, H. T.; He, X. D.; Kang, Z. H.; Huang, H.; Liu, Y.; Liu, J. L.; Lian, S. Y.; Tsang, C. H. A.; Yang, X. B.; Lee, S. T.; *Angew. Chem.* **2010**, *49*, 4430.
21. Li, H.; Kang, Z.; Liu, Y.; Lee, S. T.; *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 24230.
22. Zhu, S.; Song, Y.; Zhao, X.; Shao, J.; Zhang, J.; Yang, B.; *Nano Res.* **2014**, *8*, 355.
23. Dong, Y. Q.; Wang, R.; Li, H.; Shao, J.; Chi, Y.; Chen, X. L. G.; *Carbon* **2012**, *50*, 2810.
24. Liu, H. P.; Ye, T.; Mao, C. D.; *Angew. Chem.* **2007**, *46*, 6473.
25. Dong, Y.; Shao, J.; Chen, C.; Li, H.; Wang, R.; Chi, Y.; *Carbon* **2012**, *50*, 4738.
26. Zhu, H.; Wang, X. L.; Li, Y. L.; Wang, Z. J. F.; Yang, X.; Yang, R.; *Chem. Commun.* **2009**, *34*, 5118.
27. Wang, X. H.; Qu, K. G.; Xu, B. L.; Ren, J. S.; Qu, X. G.; *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 2445.
28. Hsu, P. C.; Chang, H. T.; *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3984.
29. Sahu, S.; Behera, B.; Maitib, T. K.; Mohapatra, S.; *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8835.
30. Liang, Q.; Ma, W.; Shi, Y.; Li, Z.; Yang, X.; *Carbon* **2013**, *60*, 421.
31. Tan, X. W.; Romainor, A. N. B.; Chin, S. F.; Ng, S. M.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**, *105*, 157.
32. Wu, Z. L.; Zhang, P.; Gao, M. X.; Liu, C. F.; Wang, W.; Leng, F.; Huang, C. Z.; *J. Mater. Chem. B* **2013**, *22*, 2868.
33. Zhai, X.; Zhang, P.; Liu, C.; Bai, T.; Li, W.; Dai, L.; Liu, W.; *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7955.
34. Yang, Y.; Cui, J.; Zheng, M.; Hu, C.; Tan, S.; Xiao, Y.; Yang, Q.; Liu, Y.; *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 380.
35. Riggs, J. E.; Guo, Z.; Carroll, D. L.; Sun, Y. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5879.
36. Machado, C. E.; Vieira, K. O.; Ferrari, J. L.; Schiavon, M. A.; *Revista Virtual de Química* **2015**, *7*, 1306.
37. Yang, H. B.; Dong, Y. Q.; Wang, X.; Khoo, S. Y.; Liu, B.; Li, C. M.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, *117*, 214.
38. Oliveira, L. F. C.; *Química Nova na Escola* **2001**, *4*, 24.
39. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; *Introdução à Espectroscopia*, 4ª ed., Cengage Learning: São Paulo, 2010.
40. Barrow, G. M.; *Introduction to Molecular Spectroscopy*, 1ª ed., McGraw-Hill: New York, 1962.
41. <http://chemkeys.com/br/2001/09/18/conceitos-fundamentais-em-espectroscopia> acessada em Março 2015.
42. <http://chemkeys.com/br/2002/02/18/espectroscopia-eletronica-de-absorcao> acessada em Março 2015.
43. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; *Princípios de análise instrumental*, 5ª ed., Bookman, 2002.
44. Ball, David W.; *Físico-Química*, Vol. 2, Editora Cengage Learning: São Paulo, 2005.
45. <http://chemkeys.com/br/2002/02/18/espectroscopia-de-luminescencia> acessada em Março 2015.
46. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, 7ª ed., LTC Editora: Rio de Janeiro, 2012.
47. Li, X. M.; Zhang, S. L.; Kulinich, S. A.; Liu, Y. L.; Zeng, H. B.; *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4976.