

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA TURFA E SUA  
UTILIZAÇÃO NA OBTENÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO**

**RAFAEL SOUZA DA COSTA**

**TESE DE DOUTORADO EM ENGENHARIA DE SISTEMAS  
ELETRÔNICOS E DE AUTOMAÇÃO**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA**



**FACULDADE DE TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA  
TURFA E SUA UTILIZAÇÃO NA OBTENÇÃO DE PONTOS  
QUÂNTICOS DE CARBONO**

**RAFAEL SOUZA DA COSTA**

**ORIENTADORA: ARTEMIS MARTI CESCHIN**

**TESE DE DOUTORADO EM ENGENHARIA DE SISTEMAS  
ELETRÔNICOS E DE AUTOMAÇÃO**

**PUBLICAÇÃO: PPGEA.TD-137/2018  
BRASÍLIA/DF: DEZEMBRO - 2018**

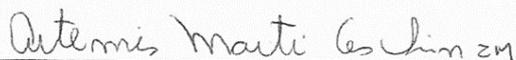
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA TURFA E  
SUA UTILIZAÇÃO NA OBTENÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE  
CARBONO

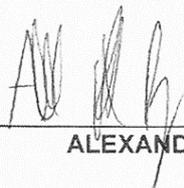
RAFAEL SOUZA DA COSTA

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA DA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR.

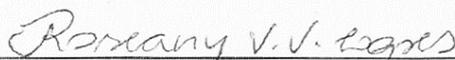
APROVADA POR:



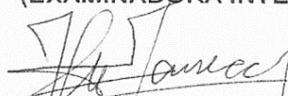
ARTEMIS MARTI CESCHIN, Dr., ENE/UNB  
(ORIENTADORA)



ALEXANDRE RICARDO SOARES ROMARIZ, Dr., ENE/UNB  
(EXAMINADOR INTERNO)



ROSEANY DE VASCONCELOS VIEIRA LOPES, Dr., FGA/UNB  
(EXAMINADORA INTERNA)



FERNANDO JOSEPETTI FONSECA, Dr., USP  
(EXAMINADOR EXTERNO)

Brasília, 12 de dezembro de 2018.

## FICHA CATALOGRÁFICA

COSTA, RAFAEL SOUZA DA

Estudo das Propriedades Físico-Químicas da Turfa e Sua Utilização na Obtenção de Pontos Quânticos de Carbono. [Distrito Federal] 2018.

xxi+102p., 210 x 297 mm (ENE/FT/UnB, Doutor, Engenharia de Sistemas Eletrônicos e de Automação, 2018) TESE DE DOUTORADO – Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Elétrica

1. Pontos quânticos de carbono

2. Turfa

3. Substâncias húmicas

4. Fotoluminescência

I. ENE/FT/UnB

II. Título (série)

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

COSTA, R. S. (2018). Estudo das Propriedades Físico-Químicas da Turfa e Sua Utilização na Obtenção de Pontos Quânticos de Carbono. TESE DE DOUTORADO, Publicação PPGEA.TD-137/2018, Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília, Brasília-DF, Brasil, xxi+102p.

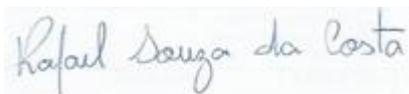
## CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Rafael Souza da Costa.

TÍTULO: Estudo das Propriedades Físico-Químicas da Turfa e Sua Utilização na Obtenção de Pontos Quânticos de Carbono.

GRAU: Doutor ANO: 2018

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.



Rafael Souza da Costa

Departamento de Engenharia Elétrica (ENE) - FT  
Universidade de Brasília (UnB)  
Campus Darcy Ribeiro  
CEP:70919-970 – Brasília-DF – Brasil

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a **Deus** por ter lançado este desafio nas páginas do livro que representa a história da minha vida e pela saúde no decorrer de todo o processo, o que foi fundamental para a materialização de mais esse sonho.

Meus sinceros agradecimentos à minha orientadora, **Prof<sup>ª</sup>. Artemis Marti Ceschin**, por ter me aceitado como orientando, mesmo sabendo que enfrentaria uma difícil tarefa por eu não possuir experiências na área da engenharia, por sua paciência durante meu período de aprendizado, por suas explicações, sugestões, conselhos, e por não medir esforço para realizar todas as vontades de seus alunos (espaço para estudo, material e colaboração com outros laboratórios), o que mostra um desejo muito grande de fazer o melhor em prol da pesquisa e ao mesmo tempo nos encorajar a realizar nosso trabalho da melhor maneira possível. Meu muito obrigado pela sua generosidade e por fazer parte do meu crescimento.

A todos os meus professores do Campus UnB Planaltina, que ofereceram a base de todo o conhecimento que possuo hoje, em especial ao professor **Ivan Ferreira da Costa**, que me incentivou a continuar a jornada acadêmica e também a fazer esse doutorado. Aos professores: **Alex Fabiano Cortez Campos**, que aceitou fazer parte da banca de defesa desta Tese, apesar de ter surgido um imprevisto que o impossibilitou de estar presente na defesa, **Renata Aquino da Silva**, **Ismael Costa**, **Paulo Eduardo de Brito**, por estarem dispostos a ajudar sanando quaisquer dúvidas e orientando com possíveis sugestões, os quais sinto imenso orgulho de dizer que foram meus professores, tanto na graduação e mestrado, quanto para a vida, e que a partir de agora serão meus colegas de profissão e pesquisa.

À professora **Nizamara Simenremis Pereira**, do Instituto Federal de Brasília, Campus Gama, pelos sábios conselhos, pela ajuda com as análises de FTIR e fotoluminescência, pela ajuda com procedimentos químicos, pela sua amizade, pelos momentos de discussão de trabalhos e pela descontração nos momentos livres.

Ao professor **José Camargo da Costa**, por possibilitar o uso do laboratório e por conselhos que se tornaram a base para a minha vida, e ao professor **Stefan Michael Blawid**, pela ajuda com a verificação e tradução de trabalhos em língua inglesa, por ter participado da minha

qualificação, pela gentileza com que trata todos ao seu redor, pela dedicação e empenho na pesquisa e na educação, virtudes e qualidades que me fazem ter uma grande admiração pela sua pessoa.

Ao professor **Fernando Josepetti Fonseca**, por ter aceitado participar da minha qualificação, pelos conselhos naquela ocasião e por aceitar estar presente na minha banca de defesa de tese, sua colaboração foi essencial.

À professora **Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes**, por ter aceitado participar da minha defesa de tese e pelos valiosos conselhos e sugestões na correção da mesma.

Aos meus colegas de laboratório, próximo futuros doutores, **Patrick Pascoal de Brito**, **Vilany Santana Pereira**, **Charles de Assis Oliveira Rocha** e **Afonso Gabriel dos Anjos Júnior**, pelos momentos de descontração, pela troca de experiência, pelos diversos congressos e por estarmos juntos nessa jornada.

Aos professores do Instituto de Química da Universidade de Brasília, **Andressa R. Vasques Mendonça**, pela troca de experiência entre um café e outro em sua sala, **Fábio Moreira da Silva**, por disponibilizar a utilização da mufla diversas vezes para calcinação de minhas amostras, e aos professores do LABPOL, **Leonardo Giordano Paterno**, pelos sábios conselhos e sugestões no decorrer do doutorado que foram essenciais para delinear minha pesquisa, por ter aceitado participar da defesa da minha qualificação e por ter viabilizado o uso do laboratório para realizar parte das práticas necessárias ao andamento da minha pesquisa e **Maria José Araújo Sales** pelos conhecimentos adquiridos na disciplina “Tópicos em Físico-Química”, por ter autorizado o uso do laboratório e por articular o envio de amostras para o professor **Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira** do Instituto de Ciências Exatas e Naturais (ICEN) da Universidade Federal do Pará, o qual realizou importantes análises de espectroscopia Raman e no espectroscopia na região do infravermelho, sua contribuição foi fundamental.

Aos colegas de doutorado e também pesquisadores do LABPOL, **Alan Baggio**, pelos momentos de descontração, pelas conversas sábias, pela ajuda na realização de diversas análises e procedimentos químicos, pela ajuda na discussão de dados e resultados, estando disposto a ajudar a todo momento, e também à **Priscila Rios Teixeira**, **Marcos Gross**,

**Taynara Martins**, pela amizade, gentileza de me receberem no laboratório e por estarem dispostos a ajudar se necessário fosse.

À minha irmã e madrinha **Maria Célia da Costa Reichert** e seu marido **Beno Reichert**, que além de colega de profissão é meu padrinho, por me incentivarem e orientarem, tanto na minha jornada espiritual, quanto na minha jornada profissional e acadêmica.

A todos os amigos, familiares e colegas de trabalho que de forma direta ou indireta acreditaram, incentivaram e me fortaleceram na árdua caminhada rumo à conclusão deste trabalho, em especial, à minha mãe **Joselita Maria de Souza**, por ter dado a base necessária para meu desenvolvimento como pessoa e toda a humildade possível para que eu me tornasse o homem que sou hoje, ao meu irmão, **Felipe Souza da Costa**, pela sua amizade verdadeira, pelo seu amor fraterno e por sempre estar disposto a me ajudar no que fosse preciso.

Por fim, à minha namorada, **Claraisa Lima dos Santos**, que hoje representa um porto seguro em minha vida e fonte de inspiração que me fornece energias para superar quaisquer barreiras. Por sempre se mostrar disposta a me ajudar, por me fortalecer e animar quando já esgotado, por suportar, entender e até incentivar que eu dividisse minha atenção entre ela e o estudo, pela sua generosidade, pelo seu carinho, por ser essa pessoa tão encantadora e agradecida pela vida que possui, e mesmo com o pouco tempo de vida que compartilhamos, eu tenho grande e profunda admiração por ela e hoje posso dizer com plena convicção que eu a amo.

Se por algum motivo eu esquecer o quão importante foi ou está sendo a colaboração de cada um de vocês nesse período da minha vida, coisa que não deve acontecer, essas páginas do meu livro estarão impressas para que eu possa lembrar e reconhecer.

Meu muito obrigado pela presença nas páginas do livro que conta um pedaço da minha história de vida.

"Não importa quanto a vida possa ser ruim, sempre existe algo que você pode fazer, e triunfar. Enquanto há vida, há esperança!"

- Hawking, Stephen

## **RESUMO**

### **ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA TURFA E SUA UTILIZAÇÃO NA OBTENÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO**

**Autor: Rafael Souza da Costa**

**Orientadora: Artemis Marti Ceschin**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Sistemas Elétricos e de Automação**

**Brasília-DF, 12 de Dezembro de 2018**

Os pontos quânticos de carbono (*CQDs*) são uma das classes mais importantes de nanomateriais na nanociência da atualidade devido às suas propriedades únicas, entre elas: fotoluminescência, biocompatibilidade e não toxicidade. A turfa, um composto orgânico formado por três substâncias húmicas distintas: ácido fúlvico e húmico (ambos solúveis em meios ácidos e alcalinos) e humina (parte insolúvel), apresenta qualidades que a torna uma excelente fonte de carbono elementar para os pontos quânticos.

Esse trabalho tem como finalidade a produção de materiais fotoluminescentes a partir da turfa. Dessa forma, são relatadas duas rotas simples e baratas para a obtenção dos mesmos. A primeira rota compreende uma extração de duas das frações da turfa e que resultam em um líquido que quando submetido a luz ultravioleta apresenta coloração verde intensa, a segunda rota, compreende a síntese da turfa, seguida de uma extração semelhante à primeira rota e que tem como resultado um coloide em que os pontos quânticos de carbono estão imersos, e que quando submetido a luz ultravioleta apresenta uma coloração levemente azulada. Os *CQDs* possuem tamanho médio de 3,5 nm e distância entre átomos da ordem de 0.142 nm, o que leva a acreditar que os *CQDs* são na verdade *GQDs* (pontos quânticos de grafeno ou grafite).

As principais técnicas utilizadas nessa pesquisa foram: porosimetria, análise termogravimétrica, difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de absorção UV-Vis, espectroscopia de fotoluminescência (FL) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (TEM).

## **ABSTRACT**

### **STUDY OF THE PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF PEAT AND ITS USE IN OBTAINING CARBON QUANTUM DOTS**

**Author: Rafael Souza da Costa**

**Supervisor: Artemis Marti Ceschin**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Sistemas Elétricos e de Automação**

**Brasília-DF, December 12, 2018**

Carbon quantum dots (*CQDs*) are one of the most important classes of nanomaterials in nanoscience today because of their unique properties, among them: photoluminescence, biocompatibility and non-toxicity. Peat, an organic compound composed of three distinct humic substances: fulvic and humic acid (both soluble in acidic and alkaline media) and humin (insoluble part), has qualities that make it an excellent source of elemental carbon for quantum dots.

This work has the purpose of producing photoluminescent materials from peat. In this way, two simple and inexpensive routes are reported to obtain them. The first route comprises an extraction of two of the fractions of the peat and which result in a liquid which when subjected to ultraviolet light shows intense green coloring. The second route comprises the synthesis of the peat, followed by a similar extraction to the first route and that has as a result a colloid in which the quantum dots of carbon are immersed, and when subjected to ultraviolet light has a slightly bluish coloration. The *CQDs* have an average size of 3.5 nm and a distance between atoms of the order of 0.142 nm, which leads one to believe that the *CQDs* are actually *GQDs* (graphene or graphite quantum dots).

The main techniques used in this research were: porosimetry, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), UV-Vis absorption spectroscopy, photoluminescence (FL) spectroscopy and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM).

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>xiii</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>xiv</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURAS E ABREVIACÕES</b> .....	<b>xviii</b>
<b>1 – INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 - OBJETIVO GERAL</b> .....	<b>4</b>
<b>1.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	<b>4</b>
<b>1.3 - ORGANIZAÇÃO DA TESE</b> .....	<b>5</b>
<b>2 – REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>7</b>
<b>2.1 - OS PONTOS QUÂNTICOS E A TURFA</b> .....	<b>7</b>
<b>2.2 - PONTOS QUÂNTICOS: INORGÂNICOS VERSUS ORGÂNICOS</b> .....	<b>9</b>
<b>2.3 - A TURFA E AS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS</b> .....	<b>13</b>
<b>2.4 - POROSIMETRIA</b> .....	<b>18</b>
<b>3 – METODOLOGIA</b> .....	<b>22</b>
<b>3.1 - MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>22</b>
<b>3.1.1 - Aquisição e preparo das amostras de turfa</b> .....	<b>22</b>
<b>3.1.2 - Produção do talco de turfa</b> .....	<b>25</b>
<b>3.1.3 - Rota I: processo de extração de substâncias húmicas fluorescentes da turfa</b> .....	<b>25</b>
<b>3.1.4 - Rota II: síntese dos pontos quânticos de carbono a partir da turfa</b> .....	<b>27</b>
<b>3.2 - CARACTERIZAÇÃO</b> .....	<b>27</b>
<b>3.2.1 - Porosimetria</b> .....	<b>27</b>
<b>3.2.2 - Análise termogravimétrica</b> .....	<b>28</b>
<b>3.2.3 - Difratomia de raios x</b> .....	<b>29</b>
<b>3.2.4 - Espectroscopia Raman</b> .....	<b>29</b>
<b>3.2.5 - Espectrometria na região do infravermelho por transformada de Fourier</b> .....	<b>30</b>
<b>3.2.6 - Espectroscopia de absorção no ultravioleta e no visível</b> .....	<b>30</b>
<b>3.2.7 - Espectroscopia de fotoluminescência</b> .....	<b>31</b>

3.2.8 - Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução .....	31
<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>31</b>
<b>5 – CONCLUSÃO .....</b>	<b>57</b>
<b>5.1 - TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>58</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>60</b>
<b>APÊNDICES</b>	
<b>A – MÉTODO PARA EXTRAÇÃO E ISOLAMENTO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS PRESENTES NA TURFA .....</b>	<b>67</b>
<b>B – RESUMO PUBLICADO NO XIV SBPMAT 2015 .....</b>	<b>72</b>
<b>C – TRABALHO COMPLETO PUBLICADO NO CBECIMAT 2016 .....</b>	<b>74</b>
<b>D – RESUMO PUBLICADO NO XVI SBPMAT 2017 .....</b>	<b>84</b>
<b>E – ARTIGO PUBLICADO EM PERIÓDICO (2018) .....</b>	<b>87</b>
<b>F – TRABALHO COMPLETO PUBLICADO NO CBECIMAT 2018 .....</b>	<b>102</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Composição elementar média das substâncias húmicas em percentagem (%)	17
Tabela 3.1. Resultados obtidos para cada tipo de substrato após o período de 24 horas na estufa.....	24
Tabela 4.1. Números de ondas e tipos de ligações atribuídas ao talco de turfa, às <i>SHs</i> e aos <i>CQDs</i> .....	47

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Relação entre diferentes compostos em escala nanométrica. (a) Comparação entre o tamanho de nanomateriais, biomoléculas e compostos biológicos. (b) Dimensionalidade das nanopartículas e nanomateriais constituídos por átomos de carbono.....	7
Figura 2.2	Evolução do número de trabalhos científicos publicados envolvendo os termos <i>QDs</i> e <i>CQDs</i> . (a) <i>QDs</i> versus <i>CQDs</i> , pesquisa realizada na categoria “tópico”. (b) Pesquisa realizada na categoria “título” para o termo “ <i>Carbon Quantum Dot*</i> ”. Fonte: <i>Web of Science</i> .....	8
Figura 2.3	Dependência do tamanho dos pontos quânticos e banda proibida associada a cada uma das nanopartículas sob a incidência de uma radiação eletromagnética, e comparação do diagrama de banda associado a semicondutores, pontos quânticos e à eletrônica orgânica.....	10
Figura 2.4	Fotoluminescência de pontos quânticos com diferentes composições de $CdS_xSe_{1-x}/ZnS$ $ZnS$ e com diâmetro de 6 nm.....	10
Figura 2.5	As propriedades únicas dos <i>CQDs</i> que possibilitam seu uso em bioimagens, na confecção de dispositivos optoeletrônicos, em dispositivos fotovoltaicos, em sensores e em fotocatalise.....	12
Figura 2.6	Formação da turfa e do petróleo, que ocorre por meio de processos geológicos que levam milhões de anos para serem realizados e por condições especiais de pressão e temperatura conhecidos como diagênese.....	14
Figura 2.7	Proposta de estrutura molecular para o ácido fúlvico.....	15
Figura 2.8	Proposta de estrutura molecular para o ácido húmico.....	16
Figura 2.9	Frações das substâncias húmicas presentes na turfa e suas principais características.....	17
Figura 2.10	Classificação das isotermas de adsorção.....	19
Figura 2.11	Histerese das isotermas de adsorção.....	19
Figura 2.12	Esquema representativo de poros com diferentes tamanhos e formas: (a) e (b) poros fechados; (c) poro aberto; (d) e (e) poros abertos interconectados; (f) rugosidade da superfície.....	21
Figura 3.1	Esquema com a metodologia desenvolvida na Tese para as duas rotas empregadas.....	22

Figura 3.2	Amostras de turfa doadas pela empresa Florestal S.A. (a) condição das amostras recebidas. (b) uma das amostras de turfa disposta em recipiente de alumínio para desidratação na estufa.....	23
Figura 3.3	Almofariz, pistilo e peneira utilizados no processamento do talco de turfa. ....	25
Figura 3.4	Talco de turfa. (a) Aspecto do talco de turfa em detalhe. (b) Recipientes de vidro utilizados para armazenar cada tipo de talco de turfa processado.....	26
Figura 4.1	Curvas de adsorção e dessorção para a amostra A.III de talco de turfa. O gráfico inserido mostra a distribuição do tamanho de poros presentes na amostra.....	32
Figura 4.2	Curvas de termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (DTG) para a amostra de “Turfa Fibrosa – A.I”, sob atmosfera inerte (nitrogênio – N <sub>2</sub> ).....	33
Figura 4.3	Curvas de termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (DTG) para a amostra de “Turfa Decomposta – A.II”, sob atmosfera inerte (nitrogênio – N <sub>2</sub> ).....	34
Figura 4.4	Curvas de termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (DTG) para a amostra de “Turfa Fibrosa Super Fina – A.III”, sob atmosfera inerte (nitrogênio – N <sub>2</sub> ).....	35
Figura 4.5	Curvas de termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (DTG) para a amostra de “Turfa Fibrosa Super Fina – A.III”, sob atmosfera inerte (ar sintético).....	35
Figura 4.6	Comparação entre as curvas de termogravimetria (TG) para a amostra de “Turfa Fibrosa Super Fina – A.III”, sob atmosfera oxidativa (ar sintético) e sob atmosfera inerte (nitrogênio – N <sub>2</sub> ) .....	37
Figura 4.7	Difratogramas de raios X das amostras de “Turfa Fibrosa (A.I)”, “Turfa Fibrosa Super Fina (A.II)”, “Turfa Decomposta (A.III)” e “Humina (A.IV)”. ....	38
Figura 4.8	Difratograma de raios X da amostra de “Turfa Decomposta (A.II)” .....	40
Figura 4.9	Espectros Raman para as três amostras de turfa e para as duas amostras advindas da amostra (A.III).....	41
Figura 4.10	Espectro Raman para a amostra de “Turfa Decomposta (A.II)” .....	42

Figura 4.11	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) médio para as três amostras de talco de turfa, da humina e da turfa calcinada produzida a partir da amostra (A.III).....	43
Figura 4.12	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) médio para (a) talco de turfa amostra: Turfa Decomposta (A.II) “ <i>in natura</i> ” e porções da mesma amostra submetidas a diferentes temperaturas de calcinação: (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 750°C e (e) 1000°C.....	44
Figura 4.13	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) médio para soluções contendo pontos quânticos de carbono ( <i>CQDs</i> ) e substâncias húmicas ( <i>SHs</i> ). A Figura inserida de um <i>CQD</i> mostra os principais grupos que podem estar associados à estrutura de carbono.....	46
Figura 4.14	Amostras de substâncias húmicas estimuladas por luz branca fluorescente e ultravioleta. (a) <i>SHs</i> sob luz branca fluorescente. (b) <i>SHs</i> sob luz ultravioleta de comprimento de onda de 254 nm.....	48
Figura 4.15	Espectros de absorção e excitação para as <i>SHs</i> . Curva de absorção (esferas) e curva de excitação (quadrados).....	49
Figura 4.16	Espectro de emissão para as <i>SHs</i> . Curvas de emissão (linhas contínuas) para diferentes comprimentos de onda de excitação (incremento de 10 nm).....	50
Figura 4.17	Primeira etapa da caracterização prévia com os <i>CQDs</i> . Ocorrência do efeito Tyndall na cubeta contendo as nanopartículas de carbono.....	51
Figura 4.18	Segunda etapa da caracterização prévia dos <i>CQDs</i> . (a) Efeito da luz branca fluorescente sobre os <i>CQDs</i> e a água. (b) Efeito da luz ultravioleta (254 nm) sobre os <i>CQDs</i> e a água.....	51
Figura 4.19	Espectros de absorção e excitação dos <i>CQDs</i> produzidos, curva de absorção (esferas) e curva de excitação (quadrados).....	52
Figura 4.20	Espectros de emissão dos <i>CQDs</i> produzidos, curvas de emissão (linhas contínuas) para diferentes comprimentos de onda de excitação (incremento de 10 nm).....	53
Figura 4.21	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (TEM). (a) Nanopartículas de carbono na escala de 50 nm. (b) Nanopartículas de carbono na escala de 20 nm. (c) Nanopartícula de carbono com diâmetro aproximado de 4.6 nm e destaque da distância interatômica de 0.142 nm em escala de 5 nm. (d) Distribuição do tamanho médio dos <i>CQDs</i> , com tamanho médio situado em 3.5 nm.....	55
Figura 4.22	Estrutura cristalina hexagonal do grafite. A célula unitária primitiva é hexagonal com dimensões ( $a = 0,246$ nm e $c = 0,671$ nm), enquanto que as	

ligações entre átomos de carbonos vizinhos estão a uma distância de 0,142  
nm no plano.....56

## LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURA E ABREVIACÕES

<i>CQDs</i>	<i>Carbon Quantum Dots</i> (Pontos Quânticos de Carbono).....	5
DRX	Difratometria de Raios X ( <i>X-ray Diffraction</i> ).....	4
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i> (Análise Térmica Diferencial).....	4
DTG	<i>Derivative Thermogravimetric</i> (Termogravimetria Derivada).....	4
FL	Fotoluminescência ( <i>Photoluminescence</i> ).....	4
<i>GQDs</i>	<i>Graphene Quantum Dots</i> (Pontos Quânticos de Grafeno).....	11
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada.....	18
OFET	<i>Organic Field-Effect Transistor</i> (Transistor Efeito de Campo Orgânico)....	2
OLED	<i>Organic Light-Emitting Diode</i> (Dispositivo Emissor de Luz Orgânico)....	2
ONU	Organização das Nações Unidas.....	1
OPVs	<i>Organic Photovoltaics</i> (Célula Fotovoltaica Orgânica).....	2
OSL	Organic Semiconductor Laser (Laser Semicondutor Orgânico).....	2
p/p <sub>0</sub>	Pressão Relativa (absorção/dessorção de nitrogênio).....	20
pH	Potencial Hidrogeniônico.....	16
<i>QDs</i>	<i>Quantum Dots</i> (Pontos Quânticos).....	5
<i>SHs</i>	Substâncias Húmicas.....	3
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução ( <i>High-Resolution Transmission Electron Microscopy</i> ).....	5
TG	Termogravimetria.....	4
UV-Vis	Região do Ultravioleta e do Visível.....	4

# 1 – INTRODUÇÃO

A eletrônica convencional passou e ainda passa por constantes mudanças ao longo do tempo. Diversos dispositivos eletrônicos foram criados até o momento (transistores, diodos, capacitores, células fotovoltaicas, entre outros) e também aprimorados, uma vez que muitos recursos foram empregados em pesquisas que possibilitaram avanços com relação à velocidade de processamento, ao consumo energético e à diminuição da quantidade de matéria-prima necessária para confecção dos mesmos. Tais contribuições fizeram com que computadores que ocupavam andares inteiros de um prédio pudessem agora estar em um *smartphone*/celular na palma de uma de nossas mãos.

No entanto, apesar de terem seu tamanho reduzido, os *smartphones*/celulares, bem como todos os outros dispositivos eletrônicos do nosso cotidiano, possuem uma série de substâncias tóxicas que podem causar danos irreversíveis ao meio ambiente, desde que o descarte não seja feito de maneira correta e, conseqüentemente, também ao próprio ser humano de maneira direta e indireta. Além disso, cada dispositivo que sai da loja hoje, será um dispositivo a mais no mundo de amanhã, o que por sua vez gera uma quantidade de lixo eletrônico ainda maior e que deve ter uma destinação correta. Segundo dados de um estudo da ONU de 2009, o Brasil ocupa a posição de maior produtor per capita de resíduos eletrônicos entre os países emergentes (0.5 kg/per capita por ano) [1,2].

Em meados da década de 70 a condutividade em polímeros foi descoberta pelo trabalho conjunto de Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa, de onde nasceu a eletrônica orgânica. Pela pesquisa inédita com a descoberta das propriedades eletrocondutoras em polímeros (no caso, o poliacetileno) os três cientistas receberam o prêmio Nobel de Química no ano 2000 [3].

Desde então a eletrônica orgânica tornou-se foco de pesquisas importantes nos campos da física e da química. Apesar de não apresentarem funcionamento e resultados consideráveis como os semicondutores feitos de silício e arseneto de gálio, as pesquisas continuaram. Em meados dos anos 80 a produção de um dispositivo emissor de luz em filme fino de baixa tensão e eficiente por Ching Tang e Steven Van Slyke deu novo impulso à eletrônica

orgânica e abriu as portas à possibilidade de usar filmes finos orgânicos como base para uma nova geração de dispositivos optoeletrônicos [4].

Esses materiais orgânicos possuem alta solubilidade em água, baixo custo, baixa toxicidade e podem ser usados para a fabricação de diversos dispositivos, entre eles: transistor efeito de campo orgânico (OFETs) [5], células fotovoltaicas orgânicas (OPVs) [6], dispositivos emissores de luz orgânico (OLEDs) [7], que sem dúvida são os mais bem-sucedidos dispositivos desenvolvidos por meio da eletrônica orgânica, lasers semicondutores orgânicos (OSLs) [8], sensores químicos orgânicos e fluorescentes [9], fotodetectores orgânicos [10], entre outros.

Atualmente, os OLEDs são empregados (e já comercializados) com sucesso nas telas de alguns aparelhos eletrônicos, como em televisões, telefones celulares, *notebooks* e *smartphones*. Outros dispositivos como memórias [11], baterias, sensores químicos e condutores também estão sendo fabricados com uso da eletrônica orgânica [12,13].

Fica claro que a chave para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos de alto desempenho é a compreensão sistemática da estrutura eletrônica de materiais moleculares e poliméricos envolvidos no processo de produção. E que mudanças sutis na estrutura ou composição de um material orgânico podem alterar drasticamente as suas propriedades e os resultados desejados.

A possibilidade de produzir circuitos eletrônicos em filmes finos e flexíveis, a facilidade de processamento [9], o baixo custo envolvido na fabricação de diversos componentes eletrônicos, a produção de dispositivos com baixos níveis de toxicidade, fabricados com matéria-prima natural e que possuam um baixo custo na sua destinação final (reciclagem) causando menor impacto possível ao ambiente em um futuro próximo, são algumas das características do uso da eletrônica orgânica para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos orgânicos e que são de grande interesse para a ciência e tecnologia.

Apesar da proposta inusitada de utilização da turfa como material de partida nesta Tese, os estudos com a turfa surgem a partir de pesquisas realizados em 2011 e 2012 pelo grupo de pesquisa coordenado pela minha orientadora e que resultou em algumas publicações, sendo

uma dissertação de mestrado [14] e outros dois trabalhos publicados [15, 16]. O trabalho de maior destaque publicado nessa pesquisa foi um sensor de amônia baseado em humina (uma das frações constituintes da turfa) [16]. A ideia<sup>1</sup> de produzir pontos quânticos com a turfa parte do fato de a mesma possuir uma grande quantidade de carbono elementar na sua estrutura química.

Outro fato que justifica os rumos adotados na pesquisa é que o material de partida foi usado em apenas uma publicação envolvendo a produção de materiais fotoluminescentes, onde **Dong, Y. et al.** [17] propôs a produção de “pontos baseados em carbono natural de substâncias húmicas<sup>2</sup>” a partir das fases solúveis da turfa (ácido húmico e ácido fúlvico), que também são fontes abundantes de carbono.

Pelo que consta em sua publicação, **Dong, Y. et al.** fizeram uso de substâncias húmicas (SHs) derivadas da turfa para produção de pontos quânticos de carbono, no entanto, a metodologia de preparação dos pontos quânticos é diferente da que será apresentada nesta Tese. Um dos pontos cruciais de divergência é que **Dong, Y. et al.** utilizaram frações independentes da turfa para fazer a síntese dos pontos quânticos, pois fazem uso separado de cada fração solúvel da turfa, o ácido húmico e/ou o ácido fúlvico.

A originalidade do trabalho é mantida, pois será relatado o uso das três frações que constituem a turfa em uma única amostra, o que possibilita uma contribuição ainda maior daquela relatada por **Dong, Y. et al.** de carbono elementar na amostra. Outro ponto a ser ressaltado é que iniciamos a metodologia com a turfa sólida, “*in natura*”.

Dessa maneira, foi utilizado o talco de turfa para viabilizar, a partir de duas rotas de preparação, dois tipos diferentes de materiais com propriedades fotoluminescentes. A rota

---

<sup>1</sup> Na realidade, o termo “pontos quânticos” me foi apresentado na disciplina “Eletrônica Orgânica” ministrada pela minha orientadora, que até então era apenas um simples comentário a respeito do fato de os mesmos possuírem dimensionalidade zero. Diante da curiosidade sobre o assunto, no mesmo semestre cursei a disciplina “Introdução à nanociências e nanotecnologia” ofertada pelo Instituto de Biologia da Universidade de Brasília, onde descobri que estas nanopartículas poderiam ser produzidas a partir de fontes variadas de carbono. Quando a ideia de desenvolver a minha pesquisa com pontos quânticos de carbono já estava sedimentada, descubro ainda que estes pontos quânticos poderiam ser amplamente utilizados na eletrônica.

<sup>2</sup> Não sei por qual motivo, mas **Dong, Y. et al.** preferiu não utilizar os termos tradicionais empregados às nanopartículas de carbono, apesar de estar claro no artigo descrito pelos autores que foi feito um trabalho com os pontos quânticos orgânicos. Levanto a hipótese de que eles não sabiam que se tratava de pontos quânticos de carbono.

I é similar ao processo proposto por [Dong, Y. et al.](#) e não compreende uma síntese. Os resultados indicaram que a luminescência do material obtido com as substâncias húmicas (ácido fúlvico e húmico) são provenientes de compostos aromáticos e não de pontos quânticos de carbono. A preparação dos materiais fotoluminescentes a partir da rota II nos fornece os pontos quânticos de carbono a partir da síntese do talco de turfa. A preparação destes pontos quânticos de carbono ocorre por meio de dois métodos químicos simples: a pirólise térmica (que compreende a síntese do talco de turfa) e a extração hidrotérmica em uma solução de hidróxido de sódio.

Dessa forma, a Tese em questão acrescenta mais um pequeno bloco de conhecimento na utilização desses materiais orgânicos com fins ligados à engenharia elétrica como será apresentado no decorrer dos próximos capítulos.

## **1.1 - OBJETIVO GERAL**

Esse trabalho tem como objetivo geral a síntese de materiais fotoluminescentes provenientes da turfa, desde que sejam mantidos baixos níveis de toxicidade, que o processo de obtenção seja realizado por meio de rotas simples e que empreguem baixo custo na sua produção. A turfa e os materiais produzidos serão caracterizados pelos métodos usuais empregados na literatura científica pertinente, como será descrito nos objetivos específicos.

## **1.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Para que o objetivo geral seja alcançado, os objetivos específicos descritos abaixo devem ser desenvolvidos:

- Produção do talco de turfa a partir da turfa “*in natura*”;
- Estudo preliminar das propriedades físico-químicas da turfa (sólida) por meio das seguintes técnicas:

- ❖ Porosimetria;

- ❖ Análise termogravimétrica (TG, DTA e DTG);
  - ❖ Difractometria de raios X (DRX);
  - ❖ Espectroscopia Raman;
  - ❖ Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).
- 
- Sintetizar pontos quânticos de carbono a partir das substâncias húmicas extraídas da turfa;
  - Produzir amostras contendo pontos quânticos de carbono em solução aquosa;
  - Caracterização das propriedades ópticas dos pontos quânticos de carbono por meio de espectroscopia de absorção UV-Vis e fotoluminescência (FL);
  - Análise dos grupos orgânicos existentes nas amostras por meio de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
  - Estudo da morfologia dos *CQDs* por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (TEM).

### 1.3 - ORGANIZAÇÃO DA TESE

A organização e execução desta Tese será realizada como descrito abaixo:

O **Capítulo 2** trata da revisão bibliográfica, onde é relatada a descoberta dos pontos quânticos (inorgânicos) – *QDs* e mais recentemente, a descoberta dos pontos quânticos de carbono (orgânicos) – *CQDs*, além de suas possíveis aplicações em diversas áreas das ciências. Ademais, o capítulo faz uma breve revisão sobre a turfa, matéria-prima utilizada como ponto de partida para produção dos pontos quânticos de carbono, e também sobre uma técnica conhecida como porosimetria, utilizada para mensurar e caracterizar a morfologia de poros em diversos materiais.

No **Capítulo 3** é apresentada a metodologia utilizada no preparo inicial da turfa e são descritas as condições das amostras. O capítulo segue com a produção do talco de turfa, material utilizado para fazer a caracterização físico-química preliminar das amostras e posteriormente são produzidos os materiais fotoluminescentes a partir do talco de turfa, que compreendem a Rota I (substâncias húmicas) e a Rota II (pontos quânticos de carbono).

O capítulo é finalizado com as técnicas empregadas na caracterização de todas as amostras produzidas.

O **Capítulo 4** apresenta os resultados com as análises de todas as técnicas descritas no **Capítulo 3**, bem como a discussão a respeito dos resultados obtidos.

Por fim, no **Capítulo 5** são apresentadas as considerações finais da Tese, onde são destacados os principais resultados obtidos e onde são comentadas as possibilidades de trabalhos futuros.

## 2 – REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 – OS PONTOS QUÂNTICOS E A TURFA

Os nanomateriais de maior destaque na nanociência da atualidade são os pontos quânticos (*QDs*) inorgânicos descobertos em 1982, e mais recentemente, os pontos quânticos de carbono (*CQDs*) descobertos em 2004, ambos em escala nanométrica, com nanopartículas em uma faixa de tamanho que varia de 2 a 10 nm [18-23]. Na Figura 2.1 (a) é mostrada uma escala (em nanômetros) com a comparação entre os tamanhos de alguns nanomateriais, biomoléculas e compostos biológicos, para se ter uma noção de quão pequeno podem ser os pontos quânticos. Na Figura 2.1 (b) é evidenciada a dimensionalidade dos nanomateriais mostrados na Figura 2.1 (a), na qual são destacados os pontos quânticos que possuem dimensionalidade zero [24].

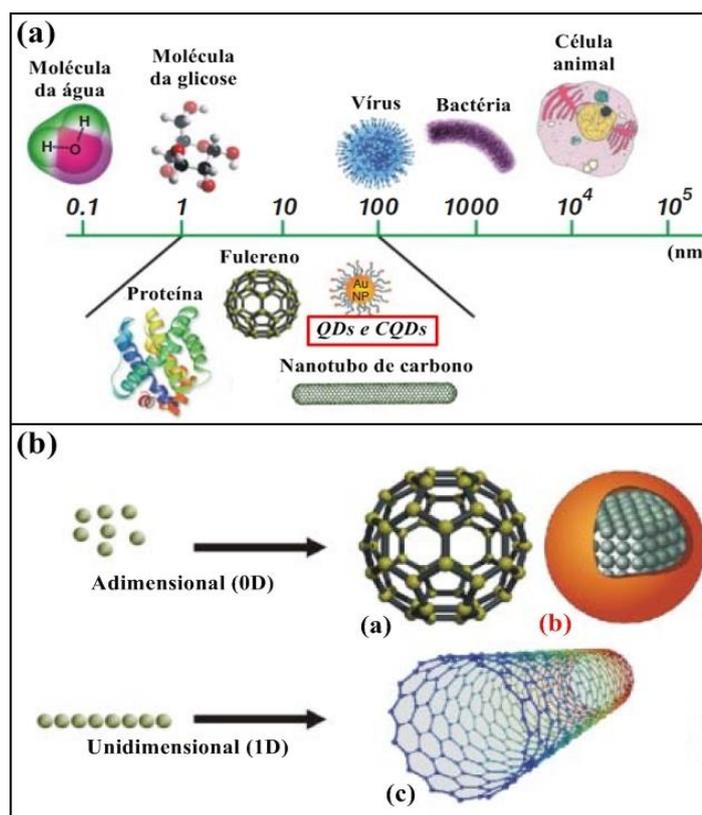


Figura 2.1. Relação entre diferentes compostos em escala nanométrica. (a) Comparação entre o tamanho de nanomateriais, biomoléculas e compostos biológicos. (b) Dimensionalidade das nanopartículas e nanomateriais constituídos por átomos de carbono. Adaptado para o português e modificado a partir da referência [24].

A Figura 2.2 (a) traz um comparativo entre o número de publicações ao longo do tempo envolvendo ambos os pontos quânticos (pesquisa feita na categoria “tópico”) e a Figura 2.2 (b) mostra a evolução do número de publicações ao longo do tempo na categoria “título” para o termo “*Carbono Quantum Dot\**”, sendo que as duas pesquisas foram realizadas na base de dados *Web of Science*.

Apesar de os *QDs* estarem sempre à frente dos *CQDs* no número de publicações, devido em parte por terem sido descobertos antes dos *CQDs* e pelos avanços na nanociência, os *CQDs* apresentam número de publicações crescentes e consistentes como pode ser observado na Figura 2.2 (b), uma vez que o comportamento da curva que melhor os representa é uma exponencial. No entanto, enquanto a maioria das pesquisas envolvendo *QDs* estão na fase de aplicação, a maioria das pesquisas com *CQDs* ainda está na fase de síntese e de compreensão dos mecanismos envolvidos nos fenômenos de fotoluminescência apresentados por estes.

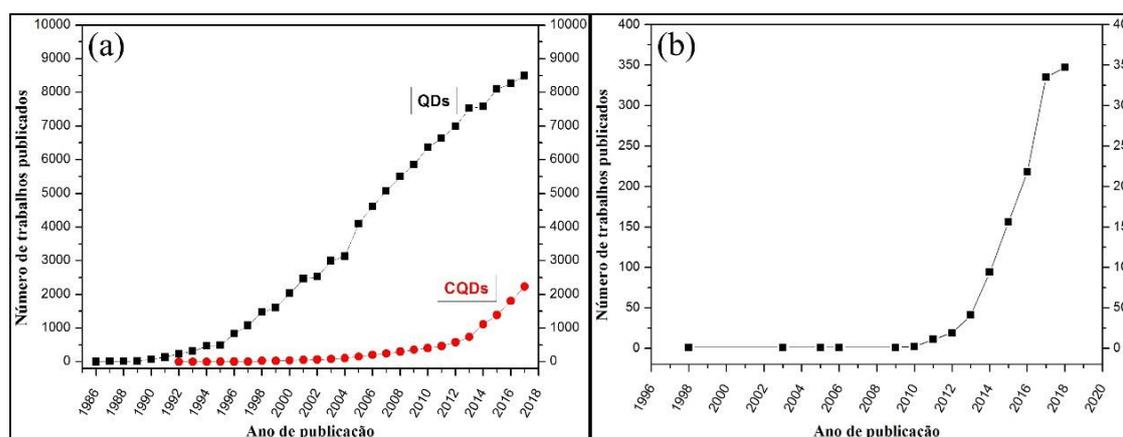


Figura 2.2. Evolução do número de trabalhos científicos publicados envolvendo os termos *QDs* e *CQDs*. (a) *QDs* versus *CQDs*, pesquisa realizada na categoria “tópico”. (b) Pesquisa realizada na categoria “título” para o termo “*Carbon Quantum Dot\**”. Fonte: *Web of Science*.

Os três artigos científicos mais citados segundo a plataforma *Web of Science* e que possuem o termo “*carbon quantum dot*” no título são as referências [25, 26 e 27]. Enquanto o artigo mais citado, referência [25], trata da produção de *CQDs* por meio de um método eletroquímico de um único passo para o desenvolvimento de novos fotocatalisadores, as referências [26 e 27]<sup>3</sup> são artigos de revisão que tratam sobretudo de questões como:

<sup>3</sup> Devido à qualidade destas publicações, grande parte do que relato referente aos *CQDs* pode ser encontrado nestas referências.

sínteses empregadas na produção de *CQDs*, propriedades oriundas dos *CQDs* e aplicações para os *CQDs*.

Diante disto, neste capítulo será relatada uma breve introdução sobre aspectos relevantes dos pontos quânticos inorgânicos e que agregam informações importantes aos estudos com os pontos quânticos orgânicos, além de apresentarem fenômenos fotoluminescentes semelhantes. Ademais, será feito um pequeno levantamento de parte do conhecimento a respeito dos *CQDs*, uma vez que ainda não existe um consenso claramente definido sobre os fenômenos físico-químicos que os governam.

Mais à frente, o capítulo aborda aspectos importantes sobre as propriedades físico-químicas da turfa e de seus constituintes, as substâncias húmicas.

Por fim, o capítulo será concluído com um pequeno levantamento sobre uma técnica conhecida como porosimetria, que será utilizada na análise preliminar das amostras de talco de turfa.

## **2.2 - PONTOS QUÂNTICOS: INORGÂNICOS VERSUS ORGÂNICOS**

Os pontos quânticos, do inglês *quantum dot's* - (*QDs*), são nanocristais de semicondutores coloidais, que após serem excitados por radiação eletromagnética (por exemplo, luz ultravioleta), produzem um par elétron-buraco conhecido como éxciton. Devido ao efeito de confinamento quântico, que ocorre nas três dimensões do espaço (Figura 2.1 (b)), cada éxciton gerado terá uma propriedade fotoluminescente em função do tamanho das nanopartículas semicondutoras que serão excitadas. A Figura 2.3 mostra três nanopartículas de tamanhos diferentes com seu respectivo diagrama de bandas. Quanto maior a nanopartícula, menor será a energia da banda proibida e maior será o comprimento de onda associado. Assim, o comprimento de onda de luz emitido, na região do: vermelho (nanopartícula de tamanho maior), verde (nanopartícula de tamanho intermediário) e azul (nanopartícula de menor tamanho) é função do tamanho da nanopartícula que o gerou [26-29]. A Figura 2.4 mostra a fotoluminescência apresentada por pontos quânticos com diferentes composições de  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$  e com diâmetro médio de 6 nm sob a incidência de luz ultravioleta.

A síntese de *QDs* foi descrita pela primeira vez em 1982 por Efros e Ekimov, que fizeram o crescimento desses nanocristais de semicondutores em matrizes de vidro [28].

Entre as diversas aplicações dos *QDs*, podemos citar o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos, dispositivos fotovoltaicos e aplicações biomédicas [26-29].

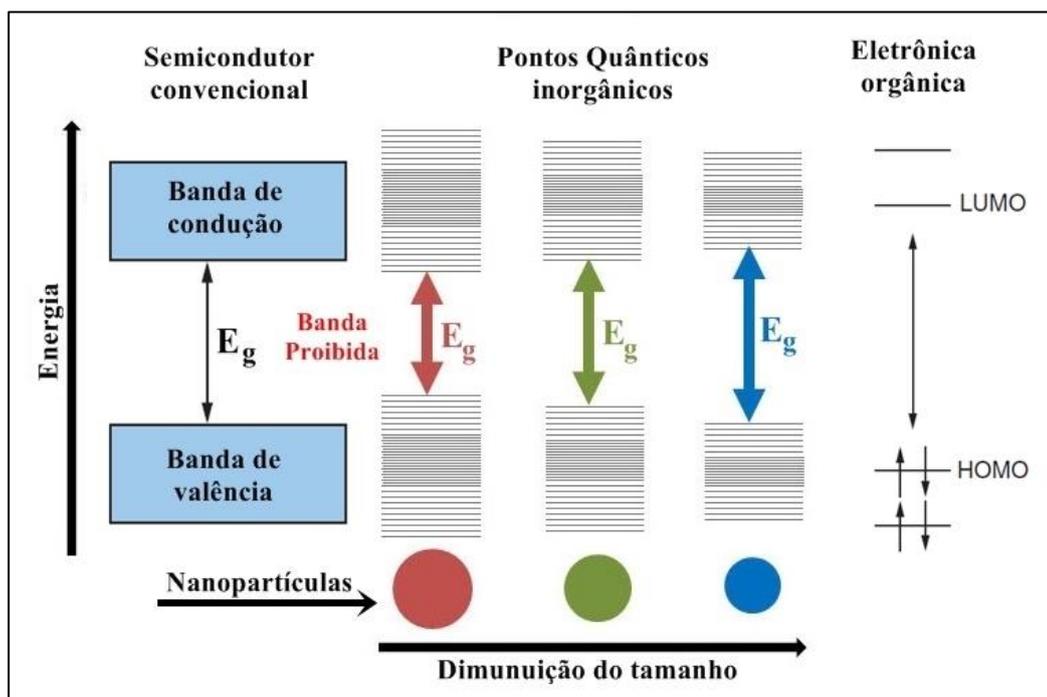


Figura 2.3. Dependência do tamanho dos pontos quânticos e banda proibida associada a cada uma das nanopartículas sob a incidência de uma radiação eletromagnética, e comparação do diagrama de banda associado a semicondutores, pontos quânticos e à eletrônica orgânica. Traduzido para o português e modificado do sítio eletrônico: <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/quantum-dots.html>. (Acessado em 14 de outubro de 2018) [24].



Figura 2.4. Fotoluminescência de pontos quânticos com diferentes composições de  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$  e com diâmetro de 6 nm. (Acessado em 14 de outubro de 2018.)  
Fonte: <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/quantum-dots.html>.

As sínteses empregadas na funcionalização de *QDs* envolvem o uso de metais pesados como o cádmio, o que torna esse tipo de nanopartícula limitada, uma vez que existe um nível de toxicidade considerável agregado pela síntese. Dessa maneira, é necessário pensar em um substituto que possua propriedades semelhantes, tendo em vista as propriedades luminescentes únicas exibidas por esse tipo de nanomaterial [26-29].

Mais recentemente, no ano de 2004, uma nova classe de nanomateriais orgânicos, oriundos do carbono, foram acidentalmente descobertos após um processo de purificação por eletroforese de nanotubos de carbono de parede única. Desde então, esses novos nanocristais vem sendo descritos e denominados na literatura como pontos quânticos de carbono, do inglês, *carbon quantum dots* - (*CQDs*), que além desta, acabaram também recebendo outras denominações, tais como: *carbon dot's*; *carbon nanodot's* e *C-dot's* [26, 27, 29].

Outro tipo de ponto quântico proveniente de fontes de carbono são os pontos quânticos de grafeno, do inglês, *graphene quantum dots* – (*GQDs*), que nesse caso são produzidos a partir do carvão mineral, fase posterior à formação da turfa na diagênese do planeta [30].

Os *CQDs* são comumente caracterizados por apresentarem tamanhos inferiores a 10 nm, por possuírem emissão de luminescência dependente do comprimento de onda excitação, resistência a fotodegradação e boa bioconjugação. Além destas propriedades, os *CQDs* possuem rotas sintéticas que envolvem baixo custo e processos menos exaustivos, estabilidade coloidal a longos períodos, abundância elementar, boa solubilidade em solventes polares, grupos de superfície que possibilitam sua funcionalização e principalmente, baixa toxicidade ambiental e biológica [26, 27 e 29].

As várias propriedades e características associados aos *CQDs* os tornam prováveis substitutos dos nanocristais inorgânicos e também abrem portas para aplicações como: dispositivos fotovoltaicos, sensores, fotocatalise, bioimagens e dispositivos optoeletrônicos. As principais características e propriedades, bem como as potenciais aplicações dos *CQDs* são ilustradas na Figura 2.5 [26, 27 e 29].

Outras propriedades importantes relacionadas aos nanocristais orgânicos são: a transferência eletrônica fotoinduzida, a eletroquimioluminescência e a eficiência quântica, o que torna esse tipo de nanomaterial um importante precursor para o desenvolvimento de aplicações tecnológicas [26, 27 e 29].

Apesar de não compreendido totalmente, os resultados já divulgados apontam que a origem das propriedades fotoluminescentes dos *CQDs* também se deve ao efeito de confinamento quântico sofrido pelas partículas em escala nanométrica nas três dimensões do espaço e pela formação de éxcitons. Estruturalmente, os *CQDs* são compostos primordialmente por nanopartículas gráficas quasi-esféricas com carbonos realizando ligações do tipo  $sp^2$  e que são confinados em um núcleo recoberto por grupos polares como hidroxila, carbonila, alquila e sulfonatos. Os *CQDs* podem ser chamados também de nanopartículas carbogênio em decorrência da menor quantidade de carbono e maior número de átomos de oxigênio [26, 27 e 29].

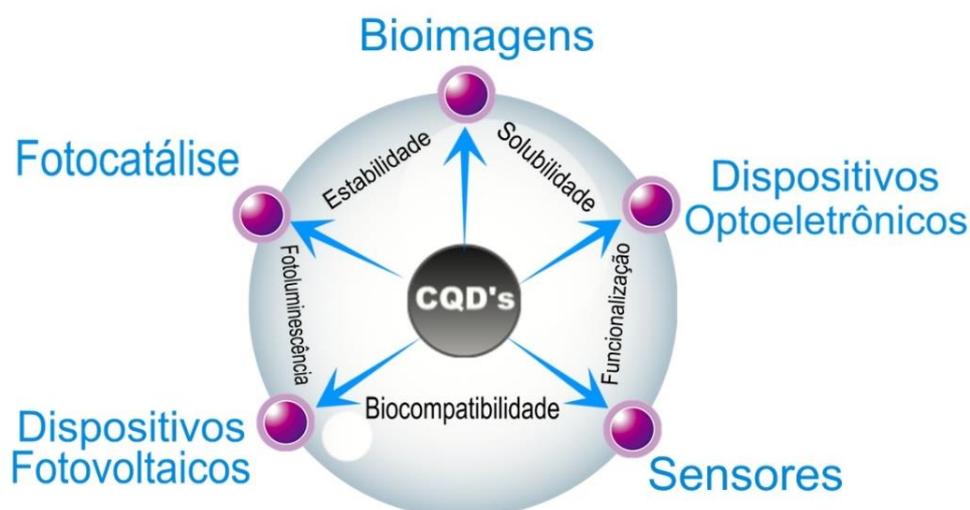


Figura 2.5. As propriedades únicas dos *CQDs* que possibilitam seu uso em bioimagens, na confecção de dispositivos optoeletrônicos, em dispositivos fotovoltaicos, em sensores e em fotocatalise. Adaptado da referência [27].

A excelente solubilidade apresentada pelos *CQDs* pode ser atribuída a porções de ácidos carboxílicos existentes na superfície dessas nanopartículas, o que também lhes possibilitam serem funcionalizadas com várias espécies orgânicas, poliméricas, inorgânicas e biológicas [26, 27 e 29].

A maioria dos trabalhos envolvendo *CQDs* trata dos métodos de obtenção dos mesmos, que podem ser classificados em dois tipos: *top-down* e *bottom-up*. No método *top-down* parte-se de estruturas com carbonos de tamanho maiores, como: diamante, grafite, nanotubos de carbono e óxido de grafite. No caso do método *bottom-up* parte-se de estruturas moleculares como: ácido cítrico, glicose ou resinas. Porém, o método *top-down* é o mais indicado, pois pode ser realizado em espaço de tempo consideravelmente curto, com baixo consumo energético e matéria-prima e instrumentos baratos, o que por sua vez facilita a produção em qualidade e quantidade adequadas. Por outro lado, o método *bottom-up* gera como produto final nanoestruturas com composição química mais adequada [26, 27 e 29].

Quanto à sua natureza, a síntese de *CQDs* pode ser realizada com métodos químicos ou físicos. Os métodos químicos incluem síntese eletroquímica, combustão, oxidação ácida, hidrotérmica, pirólise térmica, destruição de fulerenos e nanotubos de carbono, entre outras alternativas. Os métodos físicos são produzidos por meio de descarga de arco voltaico, ablação a laser e tratamento com plasma [26, 27 e 29].

### **2.3- A TURFA E AS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS**

O solo mineral é o resultado da junção de diversos componentes e que podem apresentar-se em três fases distintas no ambiente: sólido, líquido e gasoso. A parte sólida é composta por: cerca de 45% de minerais oriundos da lenta decomposição de rochas e por cerca de 5% de matéria orgânica. As partes líquida e gasosa compreendem cerca de 25% de água e cerca de 25% de ar, respectivamente, totalizando a composição média de um solo mineral e que pode variar de uma região para outra [31, 32, 33].

O teor de matéria orgânica para um solo orgânico, tal como turfa, pode variar de 20% para mais de 99% do peso seco do solo. Essa fração orgânica pode ser constituída por diversos tipos de componentes, tais como: restos de vegetais vivos e mortos, bactérias, fungos, líquens, algas, protozoários, substâncias orgânicas como o húmus, vermes, antrópodes, moluscos e pequenos vertebrados. A composição química da turfa é formada por: ácido húmico (substância solúvel em meio alcalino), ácido fúlvico (substância solúvel em meio alcalino e ácido) e humina (substância insolúvel em meio alcalino e ácido), que como

descrito, podem ser classificadas e diferenciadas com base na solubilidade nos meios ácido ou alcalino [34]. Esses componentes são frequentemente reportados na literatura como substâncias húmicas (SHs) [14, 15, 31].

Estima-se que o processo de formação da turfa leve entre 6 a 10 mil anos para que seja concluído. Tal processo de formação ocorre por meio de fenômenos naturais que possuem condições específicas de umidade, de temperatura e de pressão ao longo do tempo geológico, também conhecido como diagênese. A diagênese atuando juntamente com a ação de organismos decompositores como bactérias e fungos possibilitou o acionamento de diversos mecanismos produzindo várias reações químicas. Esses fenômenos naturais foram responsáveis pelo acúmulo de matéria de origem orgânica em diversas camadas da Terra, em diversas profundidades e em diversas regiões do planeta, originando o que hoje conhecemos como combustíveis fósseis. Dessa forma, utilizando a mesma contextualização podemos encontrar diversos tipos de combustíveis fósseis, tais como: o petróleo, o carvão mineral, o gás natural, a turfa, dentre outros compostos [14].

A Figura 2.6 ilustra a formação do petróleo a partir da turfa, que ocorre por meio de processos geológicos que levam milhões de anos para serem realizados e por condições especiais de pressão, temperatura e umidade mencionados anteriormente, a diagênese [14].



Figura 2.6. Formação da turfa, do carvão e do petróleo, que ocorre por meio de processos geológicos que levam milhões de anos para serem realizados e por condições especiais de pressão e temperatura conhecidos como diagênese. Traduzido para o português do sítio eletrônico. Fonte: <https://www.uky.edu/KGS/coal/coal-coalification.php> (Acessado em 17 de novembro de 2018).

A turfa pode ser classificada de acordo com sua coloração em: vermelha, marrom e preta. Turfas de coloração vermelha e marrom possuem menor quantidade de matéria orgânica decomposta, baixa densidade, maior conteúdo de fibras e maior porosidade, enquanto que a turfa preta apresenta maior quantidade de matéria orgânica decomposta, alta densidade, maior quantidade de coloides e menor porosidade [32].

Ademais, a turfa é caracterizada como uma substância higroscópica, pois geralmente existe um percentual de umidade de cerca de 90% de água relacionada à sua composição “*in natura*”. As turfas coletadas podem ser classificadas como hídrica, fibrosa e lenhosa. O foco desta pesquisa será a turfa fibrosa. Essa turfa ocorre na camada superficial de terrenos e tem sua origem de acúmulos orgânicos naturais [35] e podem ser encontradas em áreas alagadiças como várzeas de rios, planícies costeiras e regiões lacustres. Acrescenta-se ainda que com relação às suas propriedades físico-químicas, a turfa é um material poroso, altamente polar, com elevada capacidade de adsorção para metais de transição e moléculas orgânicas polares [36].

Quanto à sua composição química, a turfa apresenta três frações distintas, conhecidas como ácido húmico, ácido fúlvico, solúveis em meios ácidos e alcalinos, e a humina, parte insolúvel. As estruturas moleculares dos ácidos fúlvico e húmico apresentam alto nível de complexidade devidos à presença de muitos grupos funcionais, assim, nas Figuras 2.7 e 2.8

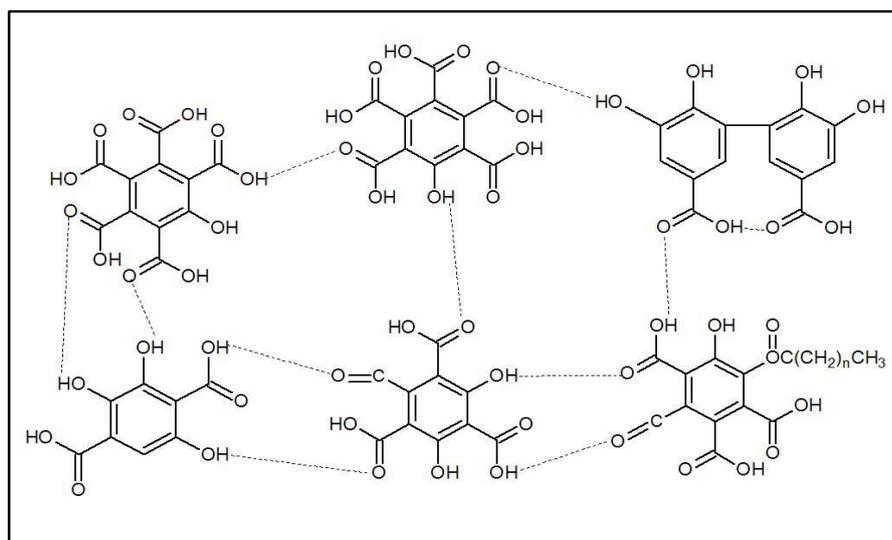


Figura 2.7. Proposta de estrutura molecular para o ácido fúlvico com seus dois grupos funcionais destacados, ácidos carboxílicos e fenóis [31].

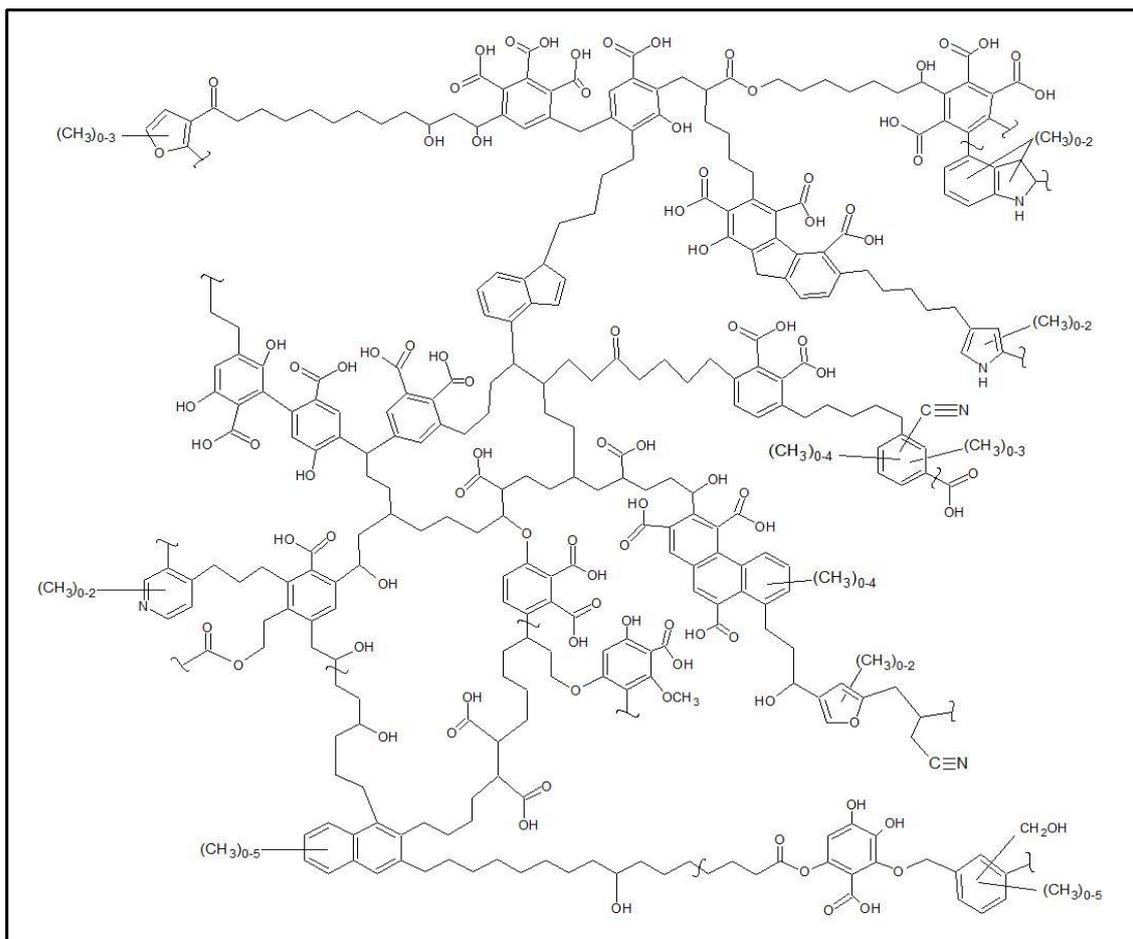


Figura 2.8. Proposta de estrutura molecular para o ácido húmico [31].

são mostradas apenas propostas hipotéticas destas estruturas [14], uma vez que não existe um consenso sobre estas estruturas na literatura científica.

Com relação às Figuras 2.7 e 2.8 é ainda possível relatar que os principais grupos funcionais existentes em ácidos húmicos e fúlvicos, possuidores de cadeias aromáticas e alifáticas, são: ácido carboxílico (-COOH), hidroxilas (-OH), amina (-NH<sub>2</sub>), amida (-CONH<sub>2</sub>) e tióis (-SH) [14, 34].

Entre os grupamentos que formam as substâncias húmicas, as carboxilas são as que apresentam valores de pH mais baixo, ou seja, que possuem maior caráter ácido [34].

As substâncias húmicas (*SHs*) oriundas da turfa: ácido húmico, ácido fúlvico e humina podem ser classificadas com base na sua solubilidade em meio ácido ou alcalino, como mencionado acima e também apresentam algumas características interessantes que são

mostradas e resumidas na Figura 2.9 [34], entre elas a quantidade de carbono para cada fração da turfa.

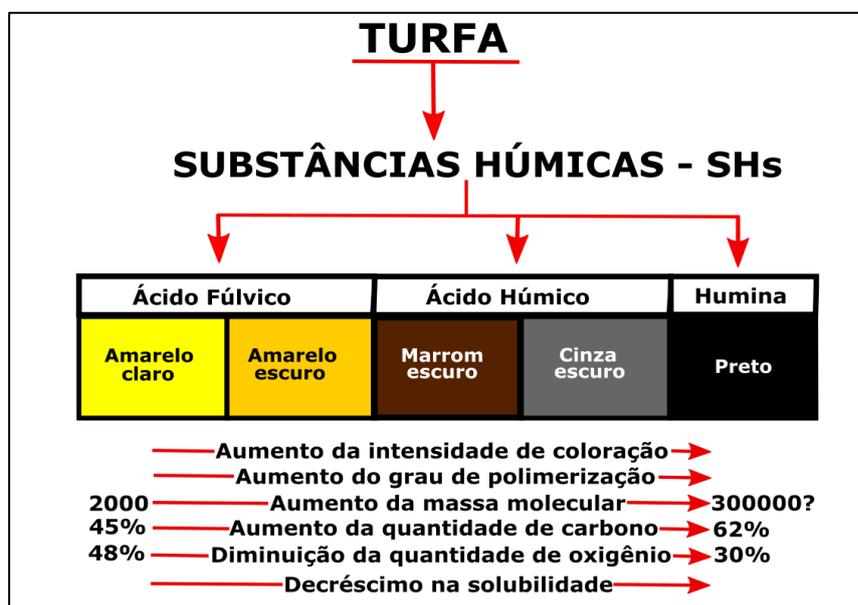


Figura 2.9. Fração das substâncias húmicas presentes na turfa e suas principais características. (Stevenson, 1982). Adaptado de Magazine Maximum Yield, Nov. a Dec. of 2009.

É possível identificar e relacionar os principais constituintes elementares para cada uma das frações das substâncias húmicas, conforme pode ser notado na Tabela 2.1 [34].

A análise da composição elementar das substâncias húmicas mostra que os seus principais constituintes são o carbono e o oxigênio. Podemos observar por meio da Tabela 2.1 que a

Tabela 2.1. Composição elementar média das substâncias húmicas em porcentagem (%) [34].

Elementos	Ácido Fúlvico		Ácidos Húmico		Humina	
	Média	Faixa	Média	Faixa	Média	Faixa
Carbono	46,2	35,1-75,70	55,1	37,18-75,76	56,1	48,29-61,60
Oxigênio	45,6	16,9-55,85	35,6	7,93-56,60	34,7	28,80-45,12
Hidrogênio	4,9	0,43-7,90	5,0	1,64-11,68	5,5	14,2-7,28
Nitrogênio	2,5	0,45-8,16	3,5	0,50-10,54	3,7	2,90-6,01
Enxofre	1,2	0,10-3,60	1,8	0,10-8,30	0,4	0,10-0,90

maior porcentagem de carbono está na humina e que a maior porcentagem de oxigênio está no ácido fúlvico. Os resultados indicados na tabela em questão evidenciam que a análise elementar das substâncias húmicas resultam na seguinte ordem de grandeza: C>O>H>N>S [34].

Como a composição elementar é a propriedade mais estável das substâncias húmicas é possível diferenciar ácido fúlvico, ácido húmico e humina e suas origens (solo, água, turfa e ambientes marinhos) [34].

A química das substâncias húmicas no solo é pouco compreendida apesar do longo tempo de pesquisa na área. As substâncias húmicas desempenham uma função importante no ambiente e contemplam: efeito sobre a estrutura do solo, formação de quelatos com metais pesados, adsorção de pesticidas e outros contaminantes tóxicos e processo de assimilação de nutrientes pelos vegetais [34]. A descrição destes fenômenos exige um detalhamento estrutural das substâncias húmicas para que possamos delimitar os rumos da química das substâncias húmicas.

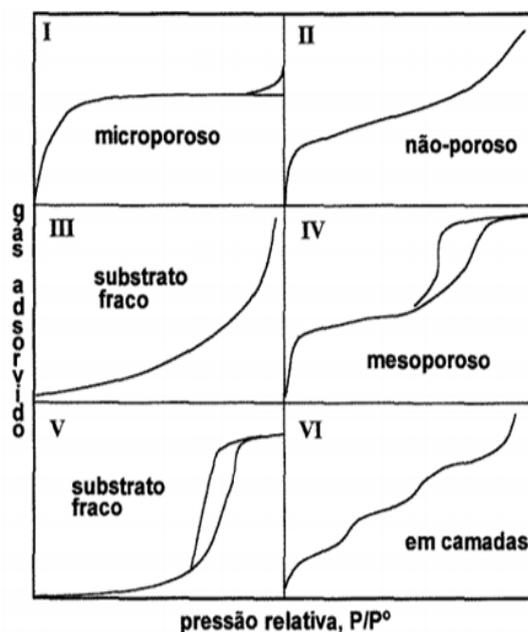
A reatividade das substâncias húmicas e, também, o seu comportamento em faixas de reação é devido à sua polifuncionalidade (diversidade de grupos funcionais) e a sua flexibilidade estrutural, uma vez que não existe um consenso sobre a estrutura química das substâncias húmicas [34].

## **2.4 - POROSIMETRIA**

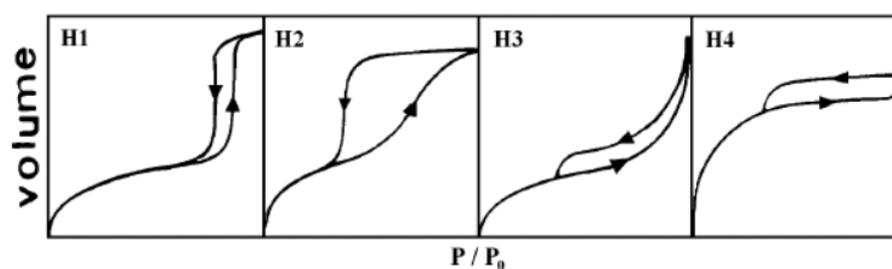
A porosimetria é uma técnica que usa um equipamento conhecido como porosímetro para obter os dados para análise. Por meio das curvas obtidas com o equipamento em questão, curvas de adsorção e dessorção, a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) pode gerar uma classificação para cada tipo de isoterma. Dessa maneira, é possível descobrir se o material é microporoso, mesoporoso ou não-poroso apenas observando o comportamento dessas curvas, como pode ser constatado na Figura 2.10.

Acrescenta-se ainda, que nas isotermas dos tipos IV e V, são observados dois ramos distintos. O inferior mostra a quantidade de gás adsorvido com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade de gás dessorvido no

processo inverso. Esses dois tipos de isotermas são característicos de sólidos mesoporosos e macroporosos, nos quais o processo de evaporação é diferente do processo de condensação.



Além das isotermas, é possível notar que existe um fenômeno de histerese associado à algumas curvas, esse fenômeno também designado de “loop” de histerese fornece informações quanto a geometria do poro e também quando a sua escala, observe os tipos de histerese existentes na Figura 2.11.



**Histerese tipo H1:** É caracterizada por dois ramos da isoterma, quase verticais e paralelos. Geralmente é associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme.

**Histerese tipo H2:** Ocorre quando somente o ramo de dessorção é praticamente vertical. Associa em poros com gargalo estreito e corpo largo.

**Histerese tipo H3:** Caracterizada por dois ramos assintóticos relativamente vertical  $p/p_0 = 1$ . É associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda.

**Histerese tipo H4:** É representada por dois ramos praticamente horizontais e paralelos.

Três tipos de resultados possuem interesse relevante para a pesquisa em questão:

- ❖ Teste de porosidade, por meio do qual é possível descobrir se o material é microporoso, mesoporoso ou não-poroso.
- ❖ Distribuição de tamanho de poros, pois isotermas que possuem “*loop*” em dois ramos distintos podem caracterizar sólidos mesoporosos e também macroporosos. Dessa forma, o resultado obtido no teste de porosidade poderá ser confrontado com o obtido na distribuição de tamanho de poros.
- ❖ Tipo de poro, que pode fornecer informações referentes ao formato geométrico do poro.
- ❖ Estes resultados podem explicar fenômenos ligados à eletrônica que permitem utilizar a talco de turfa e seus derivados depositados sobre substratos a fim de produzir passagem de corrente elétrica de um ponto a outro.

Segundo a referência [37], é preciso levar alguns fatores em conta para operar o porosímetro e interpretar seus dados da maneira mais adequada possível:

- i. Para os cálculos da distribuição de poros, o ramo da dessorção vem sendo mais usado por apresentar um maior equilíbrio termodinâmico.

- ii. Isotermas que possuem “loop” em dois ramos distintos, onde o processo de evaporação diferencia-se do processo de condensação, são característicos de sólidos mesoporosos ou macroporosos, como pode ser constatado na Figura 2.10.

Os materiais podem apresentar diversos tipos de poros, entre eles, poros abertos ou fechados, externos ou internos e possuem várias formas como pode ser notado na Figura 2.12. Além do tipo de poro, existe ainda uma classificação proposta pela IUPAC que varia de acordo com o tamanho do poro apresentado pelo material. Dessa maneira, materiais com diâmetros de poros menores do que 2 nm são denominados microporosos, poros com diâmetros entre 2 nm e 50 nm são denominados mesoporosos e poros com diâmetros acima de 50 nm são denominados macroporosos [39].

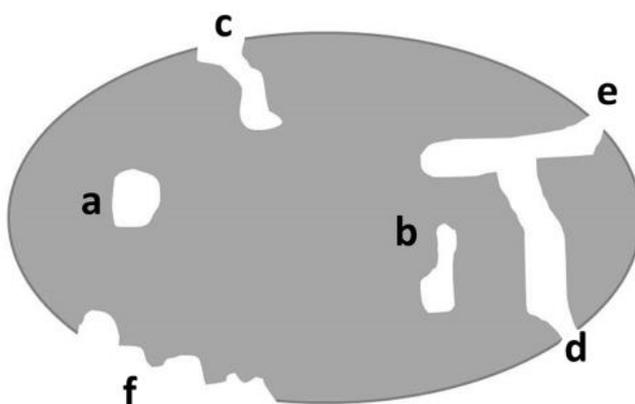


Figura 2.12. Esquema representativo de poros com diferentes tamanhos e formas: (a) e (b) poros fechados; (c) poro aberto; (d) e (e) poros abertos interconectados; (f) rugosidade da superfície [39].

A presença de poros no material em análise e suas características, como tamanho, formato e posição, conferem propriedades diferenciadas aos materiais porosos, possibilitando inúmeras aplicações nas mais diversas áreas [39].

A correta utilização do porosímetro requer que o operador saiba a densidade verdadeira do material em análise. Portanto, torna-se necessário utilizar um pycnômetro, que é um equipamento que utiliza gás inerte (gás hélio) para medir a densidade verdadeira e o volume de vários materiais como: pó, catalisadores, cerâmica, carvão, materiais de construção, dentre outros materiais [40].

### 3 – METODOLOGIA

A metodologia com os procedimentos descritos e desenvolvidos nesta Tese é apresentado ao longo deste capítulo e tem como resultado dois tipos de materiais fluorescentes: a Rota I, que resulta em materiais fluorescentes com uma composição rica em compostos aromáticos e heteroaromáticos, e a Rota II, que tem como resultado os pontos quânticos de carbono (*CQDs*)

#### 3.1 - MATERIAIS E MÉTODOS

Na Figura 3.1 é possível conferir o esquema com os procedimentos metodológicos adotados para ambas as rotas, sendo que para os materiais fotoluminescentes descritos pela rota I a mufla não é utilizada e também não é feita a microscopia eletrônica de transmissão. A rota II compreende um processo muito semelhante ao da rota I, no entanto, a mufla e a análise em microscopia eletrônica de transmissão são imprescindíveis para produzir a síntese e confirmar a presença dos *CQDs* respectivamente.

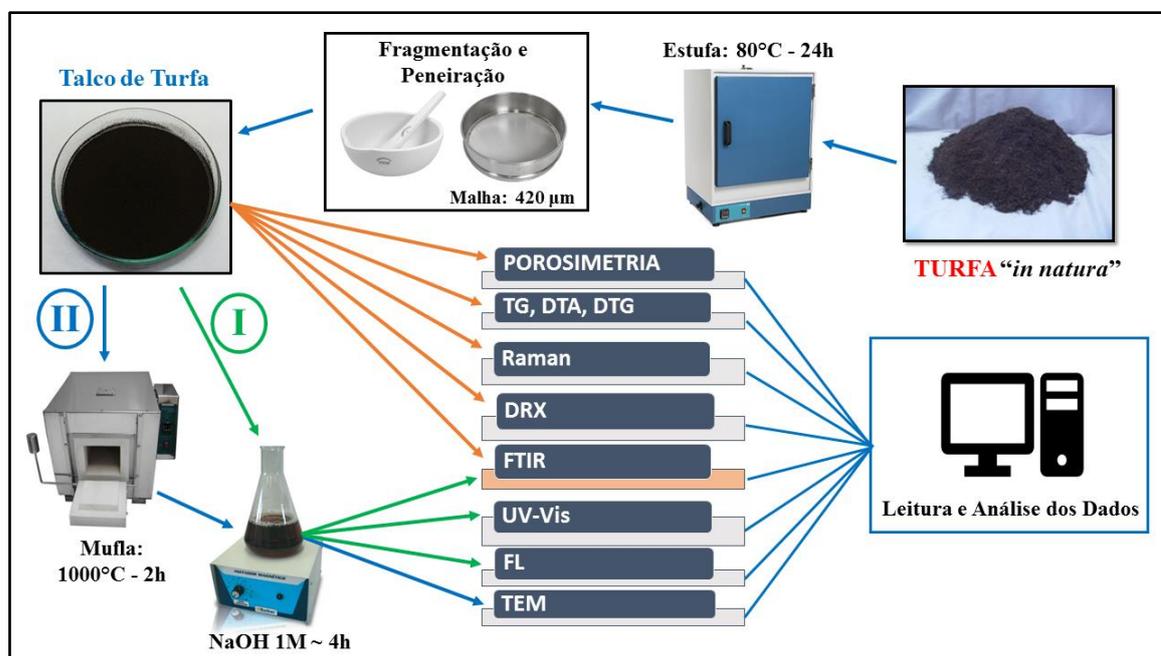


Figura 3.1. Esquema com a metodologia desenvolvida na Tese para as duas rotas empregadas.

#### 3.1.1 - Aquisição e preparo das amostras de turfa

As amostras de turfa, também conhecidas como substratos para plantas, foram adquiridas gratuitamente por meio da doação de um representante da empresa Florestal S.A, empresa que possui sede em Criciúma e Balneário Arroio do Silva, ambas em Santa Catarina.

Foram recebidos 2 kg de cada um dos três tipos de turfa comercializados pela empresa fornecedora, que chegaram acomodados e identificados com etiquetas como pode ser observado na Figura 3.2 (a). Na época, os três tipos de turfa eram comercializados pela empresa com os seguintes nomes: “Turfa Fibrosa”, “Turfa Decomposta” e “Turfa Fibrosa Super Fina”.



Figura 3.2. Amostras de turfa doadas pela empresa Florestal S.A. (a) Condição das amostras recebidas. (b) Uma das amostras de turfa acomodada em recipiente de alumínio para desidratação na estufa.

Apesar da existência de uma identificação seguida pela empresa, uma nova designação foi adotada para cada uma das amostras, que passaram a se chamar respectivamente: “A.I”, “A.II” e “A.III”.

Devido à grande quantidade de umidade na sua composição, cada substrato foi submetido a um processo de desidratação. Dessa forma, 500 g de cada tipo de turfa das amostras recebidas foram submetidas à estufa por um período de 24 horas sob uma temperatura de 80°C para realizar o processo de desidratação. Cada porção de turfa foi distribuída homogeneamente em recipiente de alumínio, como poder ser observado na Figura 3.2 (b), o que por sua vez tornou o processo de desidratação mais eficiente.

Como pode ser também observado na Figura 3.2 (b), a amostra de turfa possui partículas/fragmentos de tamanhos variados, características das amostras I e II, sendo a amostra III a que possui menor tamanho de partículas e maior homogeneidade. Outro fato importante que pode ser notado é a presença de fragmentos de plantas semidecompostas, como raízes e pequenos caules.

Finalizado o processo de remoção do excesso de umidade das três amostras em estufa, observou-se que a amostra “A.III” foi a que perdeu mais massa ao final do processo, conforme pode ser conferido na Tabela 3.1. Conseqüentemente a amostra “A.III” consegue absorver mais água do que as outras duas amostras. Na física do solo, tal consequência está relacionada ao fato de que solos de textura fina ou argilosos, retêm mais água quando comparados com solos arenosos [41].

Tabela 3.1. Resultados obtidos para cada tipo de substrato após o período de 24 horas na estufa.

<b>Tipo de Turfa</b>	<b>Amostra</b>	<b>Massa Inicial</b>	<b>Massa Final</b>	<b>Volume de água eliminado</b>
<b>Fibrosa</b>	<b>A.I</b>	<b>500 g</b>	<b>223 g</b>	<b>277 mL</b>
<b>Decomposta</b>	<b>A.II</b>	<b>500 g</b>	<b>216 g</b>	<b>284 mL</b>
<b>Fibrosa Super Fina</b>	<b>A.III</b>	<b>500 g</b>	<b>196 g</b>	<b>304 mL</b>

O tamanho das partículas que formaram as amostras estudadas pode ser confirmada comparando-se o tamanho dos grãos a olho nu. As amostras “A.I” e “A.II” possuem grãos relativamente grandes (variando de 1 a 12 mm, conforme informado pelo fornecedor), como aqueles encontrados em solos arenosos, e a amostra “A.III” apresenta grãos extremamente finos (não informado pelo fornecedor, certamente menores do que 1 mm), como aqueles encontrados em solos argilosos. Outro dado que comprova essa diferença no tamanho dos grãos é o fato da empresa fornecedora do produto comercializá-lo com o nome de “Turfa Fibrosa Super Fina”.

### 3.1.2 - Produção do talco de turfa

Depois de passar pelo processo de desidratação na estufa e resfriamento, cada amostra foi submetida a um processo de trituração mecânica com ajuda de um pistilo e de um almofariz, seguido por processo de peneiração em uma peneira com malha de 420  $\mu\text{m}$ , Figura 3.3.



Figura 3.3. Almofariz, pistilo e peneira utilizados no processamento do talco de turfa.

O resultado após os processos de trituração e peneiração da turfa foi um pó muito fino, com aspecto de um talco, como pode ser visto na Figura 3.4 (a), dessa maneira, passamos a chamar este material de “talco de turfa”. As amostras de talco de turfa são armazenadas em recipientes de vidro com tampa conforme pode ser observado na Figura 3.4 (b) para evitar o acúmulo de água, uma vez que a turfa é altamente hidrofílica.

### 3.1.3 - Rota I: processo de extração de substâncias húmicas fluorescentes da turfa

O presente processo fornece um material rico em compostos aromáticos e heteroaromáticos. O método empregado é a extração por meio da dissolução de talco de turfa em hidróxido de sódio na concentração de 1,0 mol/L (proporção de 1:10). Foram solubilizados 4 g de talco de turfa em 40 mL de hidróxido de sódio [34]. Esta mistura foi agitada durante 4 horas até tornar-se homogênea. Em seguida a mistura foi submetida à centrifuga com uma programação de 5000 rpm por 10 minutos (na ausência da centrifuga

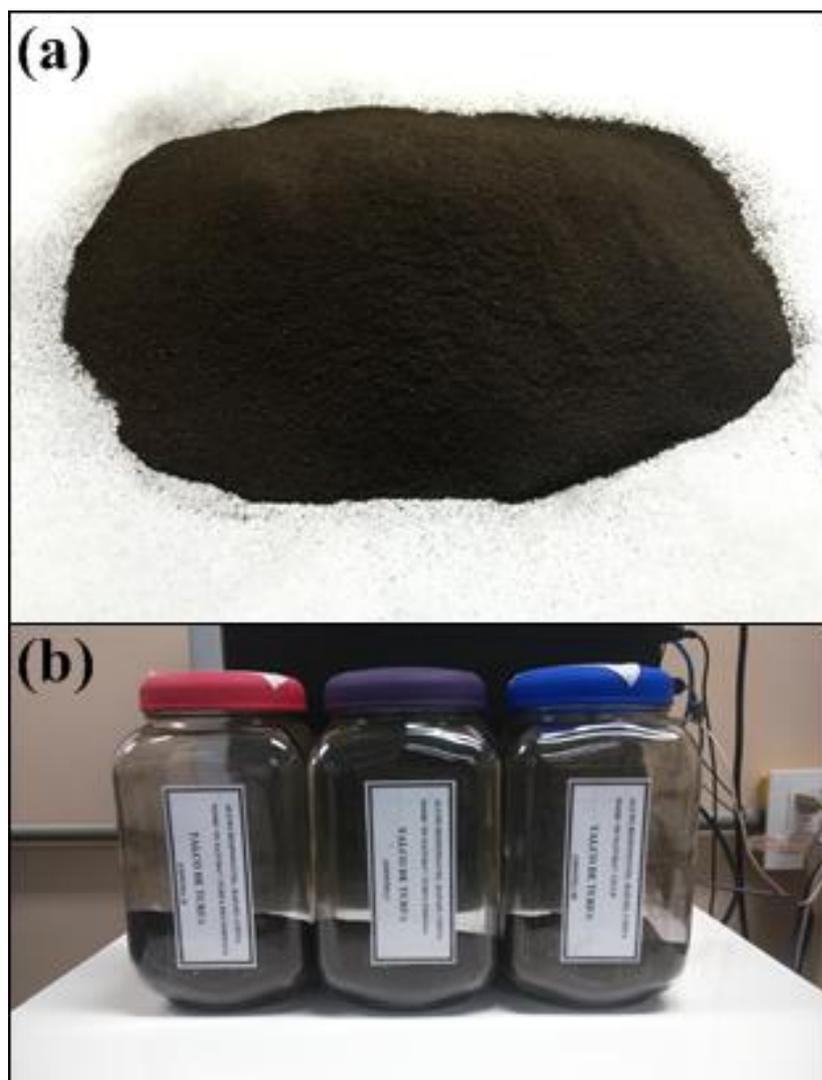


Figura 3.4 Talco de turfa. (a) Aspecto do talco de turfa em detalhe. (b) Recipientes de vidro utilizados para armazenar cada tipo de talco de turfa processado.

deixe em repouso por cerca de 2 horas). A fase líquida foi descartada e a fase sólida foi lavada com água deionizada e colocada na estufa à temperatura de 80°C para remoção de parte da água. Após a remoção do excesso de água, a fase sólida foi novamente solubilizada com agitação magnética por 30 minutos em 40 mL de água deionizada à temperatura de 50°C para facilitar o processo de dissolução. Por fim, a suspensão foi deixada em repouso para que ocorresse a decantação das partículas sólidas e para que a temperatura diminuísse até chegar à temperatura ambiente. A parte do sobrenadante foi removida e filtrada com um filtro de membrana em seringa vertical de 0,45  $\mu\text{m}$  de espessura. O líquido filtrado compreende duas frações da turfa: ácido húmico e ácido fúlvico, uma vez que a humina não é solúvel em meio líquido. Devido ao líquido ter uma coloração marrom escura, cerca

de 0,02 mL do filtrado foi diluído em 10 mL de água deionizada, afim de realizar as espectroscopias de absorção e emissão da amostra em questão.

### **3.1.4 - Rota II: síntese dos pontos quânticos de carbono a partir da turfa**

O processo de produção dos *CQDs* passa por dois passos simples, a calcinação do talco de turfa e a extração dos *CQDs* por meio de uma solução de hidróxido de sódio.

A calcinação do talco de turfa foi realizada em mufla com uma rampa de aquecimento de 10°C/min. e com um patamar de 1000°C por um período de 2 horas.

Após o resfriamento da amostra, a extração dos *CQDs* foi realizada com 1 g do talco de turfa solubilizado em 100 mL de hidróxido de sódio na concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Posteriormente a solução ficou em agitação constante e aquecimento de cerca de 50°C por 4 horas. Terminado o processo de agitação em hidróxido de sódio, o líquido permaneceu em repouso por cerca de 2 horas. Observou-se uma separação de fase e recolheu-se somente o sobrenadante, que é a fase possuidora dos pontos quânticos de carbono. O sobrenadante é filtrado em um filtro de membrana de 0,45 µm e é reservado para as devidas caracterizações.

As técnicas adotadas para a caracterização do coloide contendo os *CQDs* foram: FTIR, UV-Vis, FL e TEM. Os resultados gerados são apresentados no **Capítulo 4**.

A próxima seção deste capítulo apresenta as técnicas utilizadas e as condições de cada amostra a serem analisadas.

## **3.2 - CARACTERIZAÇÃO**

### **3.2.1 - Porosimetria**

O porosímetro é um equipamento que pode ser utilizado para determinar o diâmetro, o volume, a densidade aparente, a área superficial específica, a porosidade total, o tipo de

poro, entre outras medidas importantes por meio da adsorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>) líquido a 77 K.

No entanto, para a correta utilização do porosímetro é necessário conhecer a densidade verdadeira do material a ser analisado. Para realizar a medida de densidade verdadeira utilizou-se o equipamento conhecido como penta-picnômetro, as amostras foram previamente submetidas à estufa por um período de 24 horas em temperatura média de 100°C para evitar acúmulo de água, o que poderia prejudicar o resultado final referente à densidade aferida. O equipamento utilizado foi o Pentapyc modelo 5200E da Quantachrome Instruments, equipamento do laboratório de Engenharia Civil da Universidade de Brasília.

Sabendo-se a densidade verdadeira ou real da amostra, é possível fazer a análise no porosímetro. O equipamento utilizado para gerar a isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio foi a Nova 2200e Surface Area and Pore Analyzer da Quantachrome Instruments. A distribuição do tamanho de poros foi analisada pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) tendo-se como referência o ramo da adsorção. Devido à alta demanda de utilização do equipamento, apenas uma amostra foi submetida e analisada com essa técnica e tomada como referência para as demais.

### **3.2.2 - Análise termogravimétrica**

A termogravimetria (TG), a análise térmica diferencial (DTA) e a termogravimetria derivada (DTG) foram realizadas para as três amostras de talco de turfa. Inicialmente as três amostras foram submetidas a análise em atmosfera inerte (gás nitrogênio). Em seguida, apenas a amostra A.III foi submetida a um novo processo em atmosfera de ar sintético ou atmosfera oxidativa (gás oxigênio). O equipamento utilizado foi um analisador térmico modelo DTG-60H da SHIMADZU do Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ/UnB). Para todas as amostras foi utilizado cadinho de alumina. As análises foram realizadas com temperatura variando da faixa de 23°C (temperatura ambiente) até 600°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e com uma vazão de gás igual a 30 mL/min. A massa inicial inserida no cadinho para cada amostra variou de cerca de 9,5 a 11 mg.

### 3.2.3 - Difractometria de raios x

As amostras de talco de turfa foram caracterizadas por difração de raios X em um difratômetro D8 Focus (Bruker), equipamento alocada na Central Analítica do Instituto de Química da UnB. Os difratogramas foram obtidos utilizando um comprimento de onda de 1,54 Å, com incremento de 0,05° e velocidade de 0,5° min<sup>-1</sup>, com faixa de varredura de 10 a 90°. Além das amostras de turfa, foi analisada uma nova amostra, denominada “Humina A.IV”, preparada a partir de 11 processos de extração com hidróxido de sódio. Essa amostra é o que mais se aproxima do que seria a fração conhecida como humina, uma das três substâncias húmicas contidas na turfa. O processo para a extração dos constituintes da turfa pode ser consultado no Apêndice A: “MÉTODO PARA EXTRAÇÃO E ISOLAMENTO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS PRESENTES NA TURFA”.

### 3.2.4 - Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é utilizada de forma qualitativa na pesquisa em questão para comprovação da presença de compostos contendo carbono nos analitos, uma vez que o espectro Raman pode ser tratado como uma ferramenta de impressão digital para diferentes compostos.

Foram submetidas cinco amostras a essa técnica. Além das amostras A.I, A.II e A.III preparadas anteriormente na seção 3.1.2, a amostra A.IV submetida à difratometria de raios X também foi acrescentada. A amostra A.V, foi preparada a partir da amostra III, que passou por um processo de calcinação em mufla à temperatura de 350°C por cerca de 10 minutos.

As medidas Raman foram feitas em temperatura ambiente, com um equipamento fabricado pela HORIBA modelo T64.000 nas linhas (*laser*) de 514, 532, 633 e 785 nm com potência de 15 mW, na configuração de espalhamento para trás “*backscattering*”. Para a detecção do sinal da luz espalhada foi utilizada uma Câmara CCD modelo Synapse. O T64.000 está acoplado a um microscópio Olympus BX 41 e uma objetiva 10x.

As análises em espectroscopia Raman foram realizadas pelo professor **Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira** no Instituto de Ciências Exatas e Naturais (ICEN) da Universidade Federal do Pará.

### **3.2.5 - Espectrometria na região do infravermelho por transformada de Fourier**

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos com o Sistema VERTEX 70, em temperatura ambiente, na região entre 100 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com todo o sistema óptico a vácuo.

Inicialmente foram utilizadas as amostras que também foram submetidas à espectroscopia Raman na seção 3.2.4, dessa maneira, todas as amostras nessa fase encontram-se no estado sólido ou forma de pó.

As análises iniciais de FTIR também foram realizadas pelo professor **Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira** no Instituto de Ciências Exatas e Naturais (ICEN) da Universidade Federal do Pará.

Posteriormente, novas amostras foram preparadas a partir da amostra “A.II” que sofreu diferentes processos de calcinação, assim como relatado à frente. Dessa maneira, cerca de 10 g do talco de turfa produzido com a “A.II” foram calcinados em mufla com rampa de aquecimento de 10°C/min. e com patamares de 400, 500, 750 e 1000°C por um período de 2 horas cada.

Os novos espectros de FTIR foram feitos em um espectrômetro Spectrum Two da Perkin Elmer, em temperatura ambiente, na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  (região do infravermelho médio) pela professora **Nizamara Simenremis Pereira** no Instituto Federal de Brasília, Campus Gama.

### **3.2.6 - Espectroscopia de absorção no ultravioleta e no visível**

Os espectros de absorção foram obtidos por um espectrofotômetro Evolution 300 UV-Vis da Thermo Fisher Scientific, com faixa de varredura inicial de 190 nm até 800 nm. Foram utilizadas cubetas de quartzo para todas as varreduras.

### **3.2.7 - Espectroscopia de fotoluminescência**

A espectroscopia de fotoluminescência (FL) foi realizada em um espectrofotômetro de fluorescência da Perkin Elmer modelo L5 55 com abertura da fenda igual a 3, comprimento de onda de excitação de 270 nm e espectro de varredura de 450 a 800 nm. Foram utilizadas cubetas de quartzo para todas as varreduras.

### **3.2.8 - Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução**

As amostras contendo os *CQDs* foram analisadas por microscopia eletrônica em um microscópio eletrônico de transmissão (MET), Jeol, JEM-2100, equipado com EDS da Thermo scientific e alocado na Universidade Estadual do Goiás – UEG, centro mais próximo da Universidade de Brasília e que possui a capacidade de realizar este tipo de análise na resolução necessária para o andamento da pesquisa.

## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo apresenta os resultados obtidos com as análises das amostras submetidas às técnicas descritas na seção 3.2, bem como a discussão a respeito de cada uma delas.

O resultado apresentado pelo porosímetro é mostrado na Figura 4.1, onde é possível perceber que a isoterma de adsorção/dessorção possui formato que indica isoterma do tipo IV de acordo com a classificação adotada pela IUPAC. Esta característica é apresentada por sólidos mesoporosos, com formação de histerese (quando a curva de adsorção não coincide com a de dessorção). O comportamento da histerese pode ser classificado como de tipo H3. Segundo a IUPAC este tipo de histerese é observado em agregados de partículas com poros em formato de fendas, cunhas e folhas abertas [14, 42]. A Figura inserida representa o gráfico da distribuição do tamanho de poros, que possui valor médio máximo de 0,65 nm para o raio do poro. A densidade verdadeira média apresentada pelo penta-picnômetro para as três amostras de talco de turfa foi de 1,55 g/cm<sup>3</sup>.

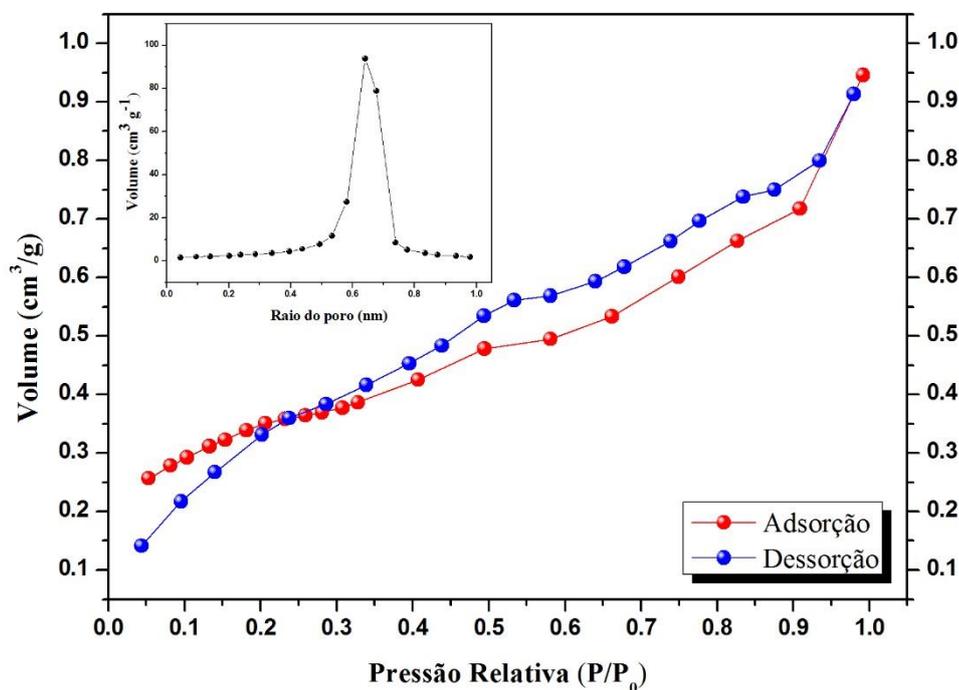


Figura 4.1. Curvas de adsorção e dessorção para a amostra “A.III” de talco de turfa. O gráfico inserido mostra a distribuição do tamanho de poros presentes na amostra.

As análises termogravimétricas das amostras de turfa podem ser conferidas nos gráficos das Figuras 4.2, 4.3 e 4.4, que fazem uma relação entre termogravimetria (TG), análise

térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (DTG) para as três amostras submetidas a atmosfera inerte (nitrogênio – N<sub>2</sub>), enquanto que o gráfico da Figura 4.5 faz mesma relação entre essas três análises, no entanto, nesse caso apenas a amostra A.III que foi submetida a uma atmosfera oxidativa (ar sintético).

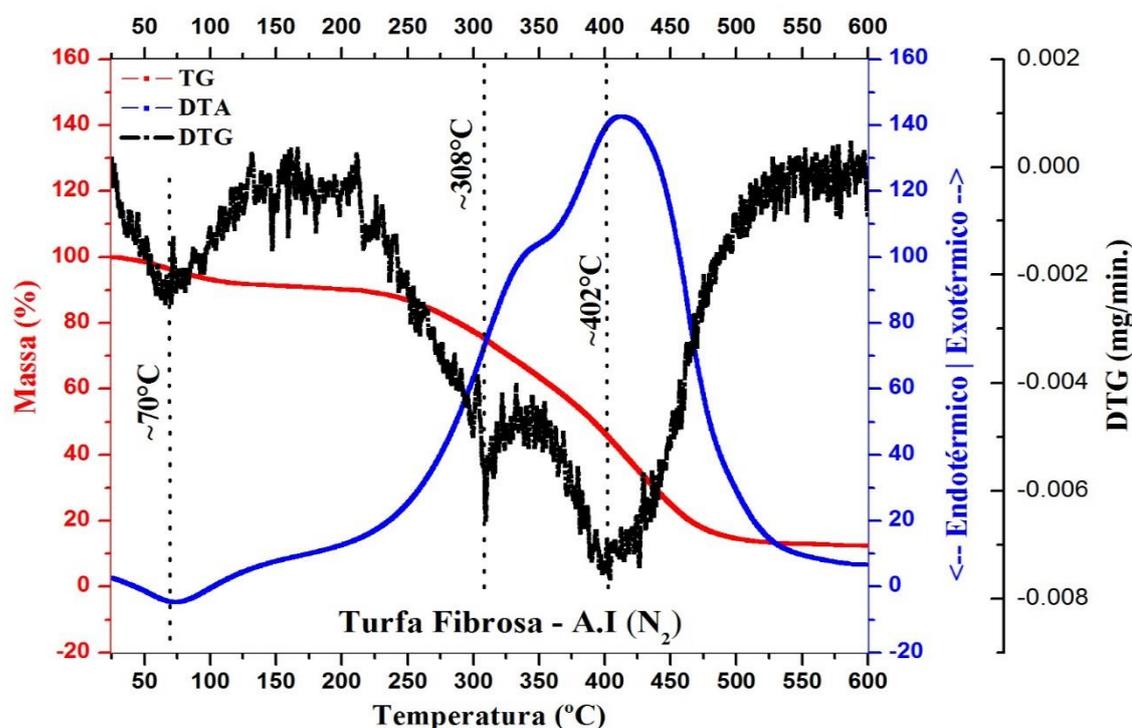


Figura 4.2. Curvas de termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (DTG) para a amostra de “Turfa Fibrosa – A.I”, sob atmosfera inerte (nitrogênio – N<sub>2</sub>).

Com relação a termogravimetria, podemos perceber que todas as amostras submetidas à atmosfera inerte (nitrogênio – N<sub>2</sub>) possuem uma porcentagem final de cinzas próximo de 15% da massa inicial. O que era esperado devido ao fato de as três amostras de turfa serem extraídas da mesma região e passarem pelos mesmos processos de preparação. A quantidade de cinzas ao final do processo indica que todas as amostras possuem quantidades semelhantes de carbono na sua composição.

É possível perceber na análise das curvas de termogravimetria que todas as amostras sofrem dois processos claros de perda de massa em pontos distintos. A primeira etapa de degradação térmica relevante ocorre entre 50 e 100°C, onde cerca de 10% da massa é perdida, na literatura é possível encontrar reações de desidratação até cerca de 130°C [43]. A segunda etapa de degradação térmica inicia-se próximo de 200°C e finaliza próximo de 500°C, sendo o último processo responsável por uma perda de massa de aproximadamente

78% da amostra inicial. É importante enfatizar aqui que o processo de perda de massa ocorre desde o início da análise, assim, a partir do momento em que terminam as reações de desidratação, iniciam-se as reações de decomposição térmica da matéria orgânica, associadas a faixas de temperatura que vão de 130 a 600°C aproximadamente [43]. Os 15% restantes ao final do processo são cinzas formadas basicamente por carbono, como já mencionado, que também são conhecidas como negro de fumo.

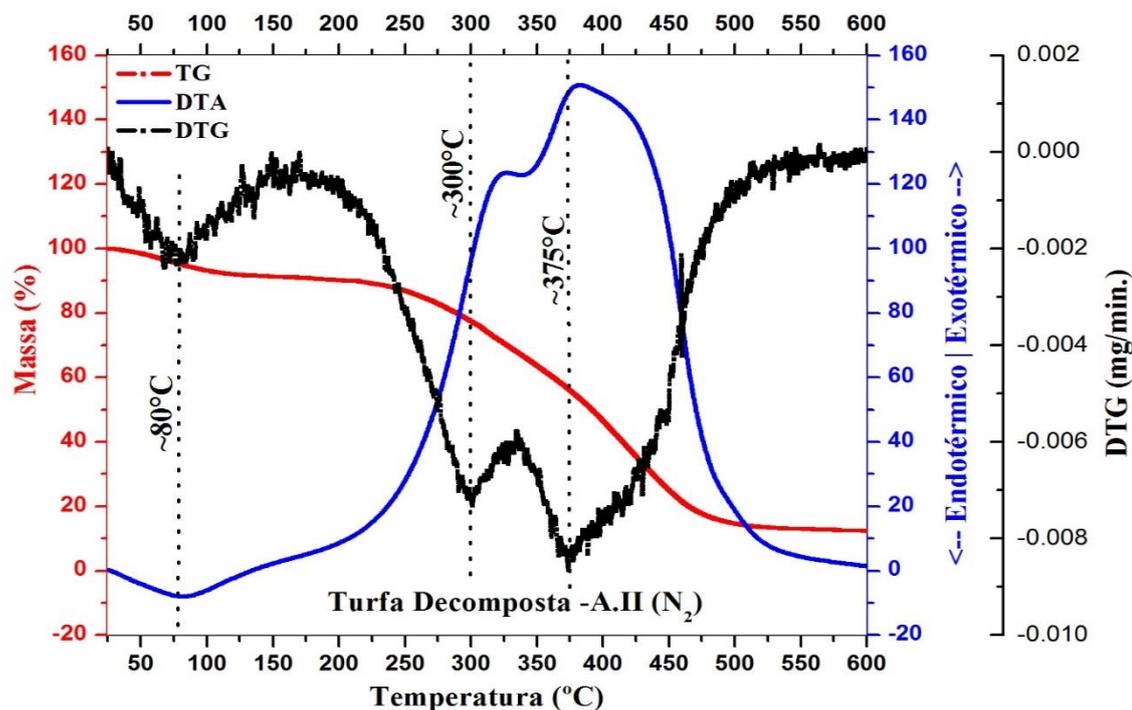


Figura 4.3. Curvas de termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (DTG) para a amostra de “Turfa Decomposta – A.II”, sob atmosfera inerte (nitrogênio – N<sub>2</sub>).

Alguns intervalos de temperatura fornecem dados importantes sobre as substâncias que estão sendo eliminadas da amostra por meio da degradação térmica. No intervalo de 280-350°C, por exemplo, ocorre a decomposição de compostos alifáticos, como a celulose, e também a decomposição de grupos funcionais, processo conhecido como descarboxilação. Alguns grupos fenólicos são eliminados a temperaturas ainda abaixo de 350°C. Na faixa de 400-500°C a decomposição térmica atua sobre grupos aromáticos, estruturas alifáticas como hidrocarbonetos de cadeias longas e compostos nitrogenados [43].

Diferenças nas curvas de decomposição térmica podem estar relacionadas com diferentes graus de humificação para cada amostra [43], dessa forma, conclui-se que as amostras

possuem sua origem de um ponto de coleta em comum, pois apresentam curvas semelhantes, apesar de serem comercializadas como três substratos diferentes.

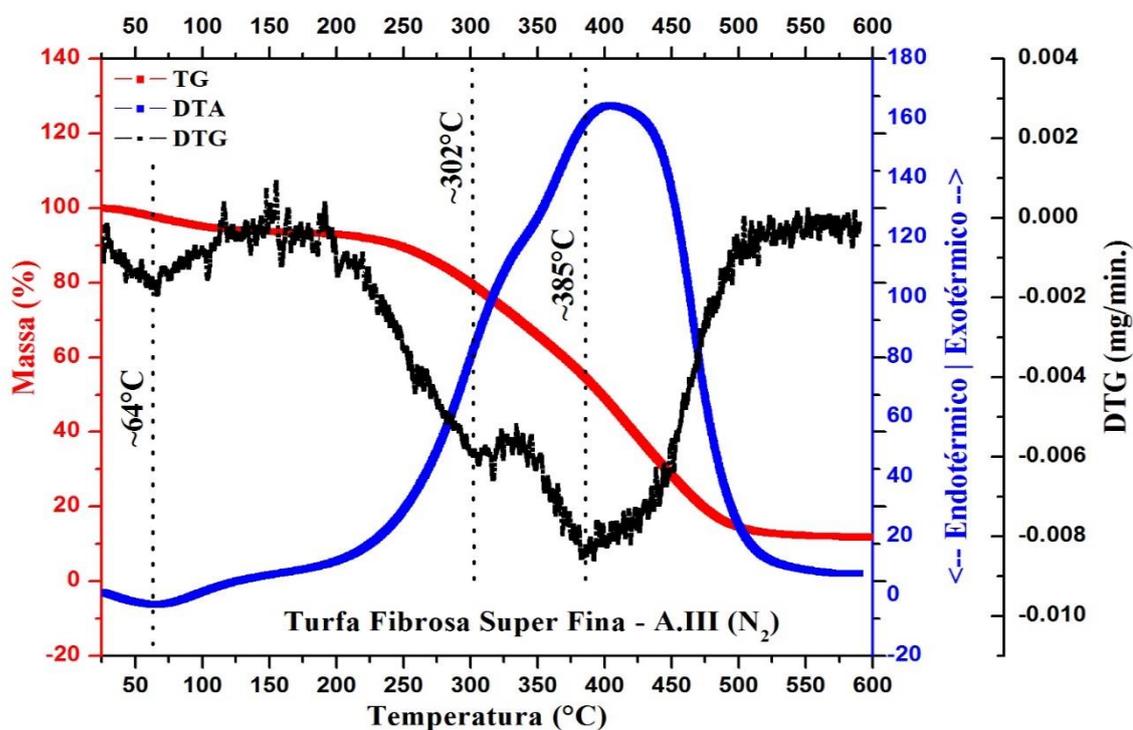


Figura 4.4. Curvas de termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (DTG) para a amostra de “Turfa Fibrosa Super Fina – A.III”, sob atmosfera inerte (nitrogênio – N<sub>2</sub>).

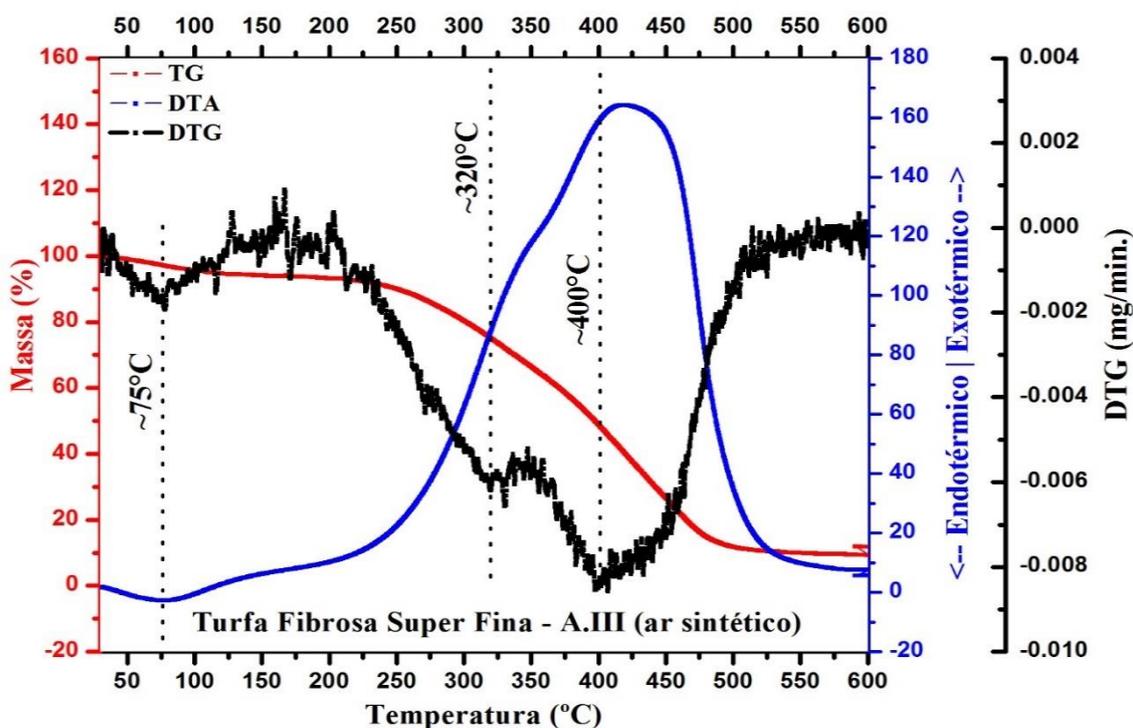


Figura 4.5. Curvas de termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria derivada (DTG) para a amostra de “Turfa Fibrosa Super Fina – A.III”, sob atmosfera inerte (ar sintético).

Na análise térmica diferencial (DTA) ocorre um comportamento semelhante para todas as amostras analisadas. No primeiro momento ocorre um processo endotérmico e em um segundo momento um processo exotérmico que ocorre em duas etapas. O primeiro processo, que ocorre próximo de 70°C, é endotérmico e está associado à desidratação das amostras. Segundo o *software* do equipamento utilizado (TA-60H), é necessário aproximadamente +512 J g<sup>-1</sup> de energia para esse processo ocorrer. O segundo processo, que tem temperatura máxima de degradação próximo de 400°C, está relacionado à decomposição dos constituintes da turfa e liberam uma enorme quantidade de energia, cerca de -8100 J g<sup>-1</sup>, outro fato esperado, uma vez que a turfa é a fase inicial de formação de combustíveis fósseis, ou seja, do carvão mineral e do petróleo, que são gerados pelo processo de diagênese do planeta.

**Francioso, O. et al.** [44] estipularam uma classificação no qual relacionam as entalpias para liberação de energia com seus respectivos picos de efeito exotérmicos para três tipos de matérias orgânicas, entre elas a turfa. Dessa maneira, a Irlanda ocupa o posto de país que possui a turfa que libera a maior quantidade de energia com relação à decomposição térmica cerca de (-8000 J g<sup>-1</sup>), seguida pela Rússia, que possui uma energia liberada de cerca de (-5.713 J g<sup>-1</sup>), o que faz a turfa brasileira ocupar a 1ª posição com relação à liberação de energia, uma vez que como relatado, possui uma liberação de energia de cerca de (-8100 J g<sup>-1</sup>). No entanto, o fato da turfa irlandesa liberar uma quantidade de energia semelhante à relatada neste Tese evidencia que ambas as turfás passaram por processo semelhantes de humificação da matéria orgânica, podendo inclusive ter a mesma idade de formação [44].

Com relação à termogravimetria derivada (DTG), nota-se que para as quatro amostras os gráficos são muito semelhantes, inclusive para a amostra A.III que foi submetida à atmosfera oxidativa. Nestes gráficos é possível notar três picos distintos com máximos próximos de 70°C, 310°C e 400°C (regiões demarcadas pelas linhas tracejadas), o que por sua vez comprova que três fenômenos de interesse relevante ocorrem para todas as corridas, e não apenas dois como verificado com as curvas de termogravimetria. A temperatura máxima de degradação está relacionada com a desidratação final das amostras, consequência natural ligada ao caráter hidrofílico da turfa. As etapas de degradação ocorridas em 320°C e 400°C estão relacionadas com a decomposição dos grupos funcionais

presentes nos ácidos húmico, ácido fúlvico e humina, no entanto, não é possível dizer em que ordem acontecem esses processos, pesquisas mais aprofundadas são necessárias para afirmar quais etapas estão relacionadas a quais substâncias ou grupos funcionais.

**Romão, L. P. C. et al.** [45] realizaram uma pesquisa com turfas de três cidades, duas provenientes do estado de Sergipe e uma do estado de São Paulo. Uma das amostras de turfa utilizada nessa pesquisa, extraída da cidade de Santo Amaro, possui curva de perda de massa (TG) e curva de análise térmica diferencial (DTA) muito semelhante às apresentadas nas Figuras de 4.2 a 4.5. Não obstante a esse fato, a análise elementar para a amostra de Santo Amaro possui uma taxa de carbono associado à sua composição de cerca de 53,1% e de oxigênio de 31,5% [45], taxas que possuem alta probabilidade de estarem associadas às amostras discutidas nesta Tese devido a semelhança entre as curvas. Outro fato interessante a ser ressaltado é que turfas de duas regiões tão distantes, ou seja, Sergipe e Santa Catarina, possuem turfas com provavelmente a mesma composição.

A Figura 4.6 mostra uma comparação da análise termogravimétrica (TG) da amostra “A.III” sob uma atmosfera inerte ( $N_2$ ) e sob uma atmosfera oxidativa (ar sintético). Pode-se notar que para a atmosfera oxidativa houve uma perda de massa maior, a massa final

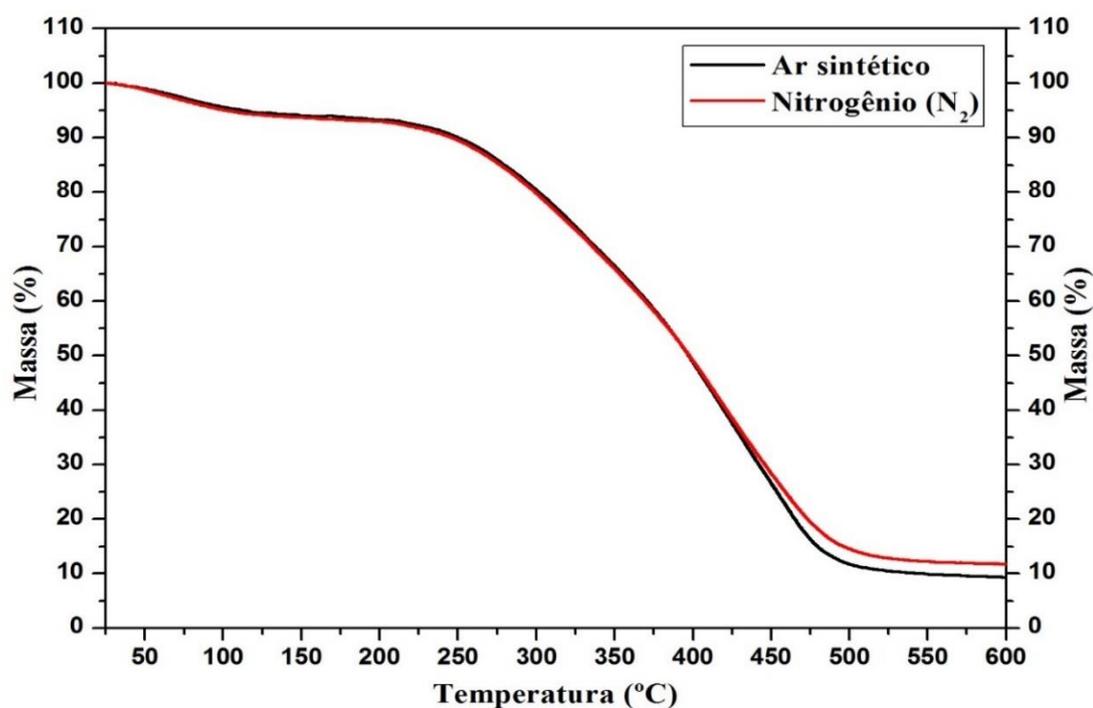


Figura 4.6. Comparação entre as curvas de termogravimetria (TG) para a amostra de “Turfa Fibrosa Super Fina – A.III”, sob atmosfera oxidativa (ar sintético) e sob atmosfera inerte (nitrogênio –  $N_2$ ).

para este processo foi de 9%. Isto se deve aos átomos de carbono presentes na amostra que reagem com o  $O_2$  formando gases como o monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ), tornando a quantidade de cinzas menor no final do processo de pirólise.

Os resultados com o DRX são mostrados pelos difratogramas da Figura 4.7 e foram obtidos

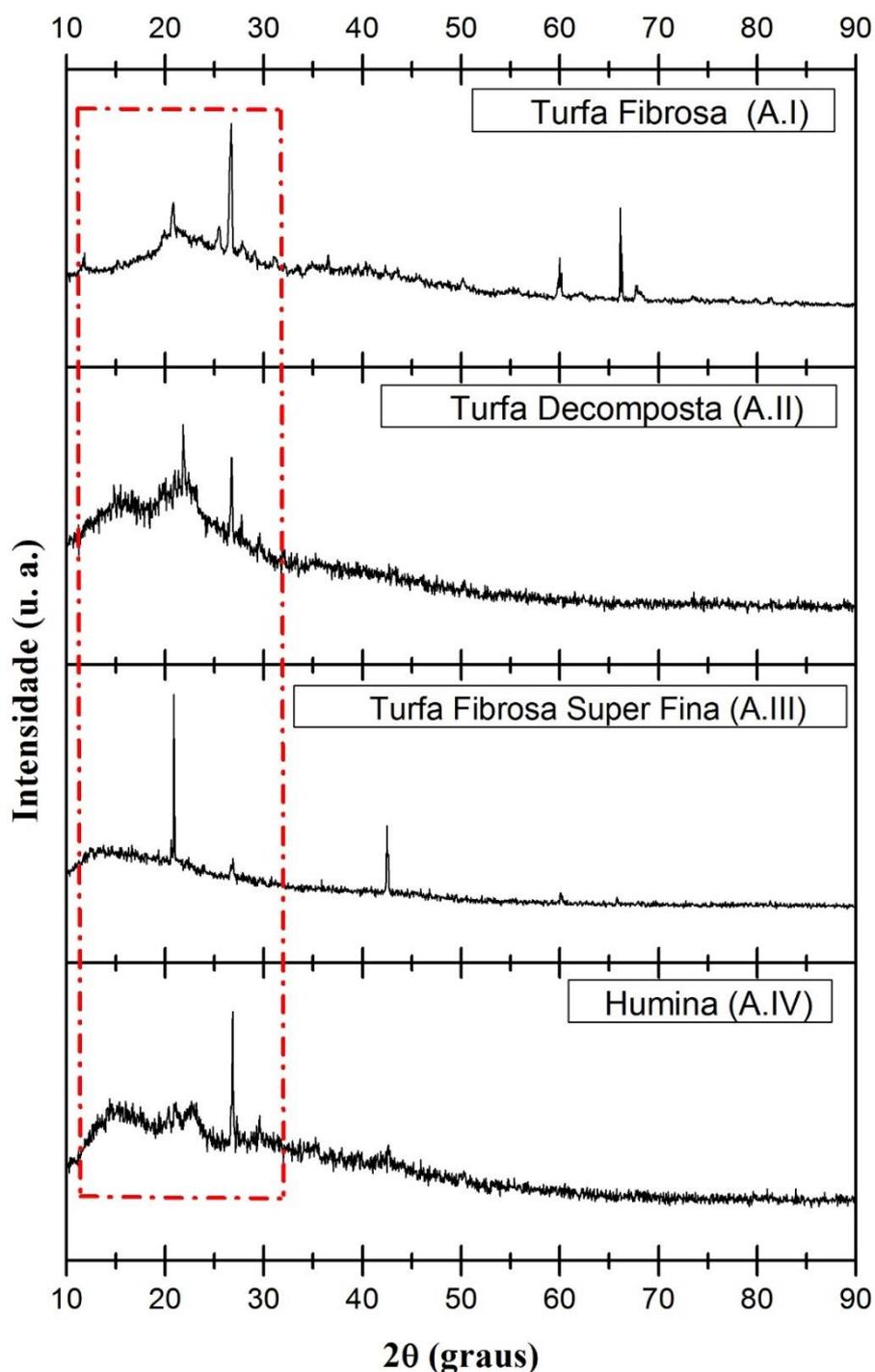


Figura 4.7. Difratogramas de raios X das amostras de “Turfa Fibrosa (A.I)”, “Turfa Fibrosa Super Fina (A.II)”, “Turfa Decomposta (A.III)” e “Humina (A.IV)”.

a partir das três amostras de talco de turfa e da amostra de humina. Todas as amostras são oriundas de matéria amorfa segundo os resultados apresentados. Essa afirmação é comprovada devido aos padrões de interferência/ruidos presentes principalmente na faixa que estende-se de  $2\theta = 8^\circ$  à  $2\theta = 32^\circ$ . Analizando-se cuidadosamente a diagênese dos processos envolvidos na formação da turfa no solo, é possível reconhecer uma camada estrutural espessa anaeróbica, formada de material residual de fragmentos oriundos de plantas, de produtos de decaimento e de novas substâncias produzidas principalmente pela ação das bactérias. Neste nível, segundo a referência [46], a turfa apresenta-se amorfa e altamente humificada, sendo essa, outra forte evidência da sua natureza amorfa e, além disso, da fase de decomposição em que os compostos se encontram no solo.

As três amostras de turfa mostram um largo pico para nanomateriais baseados em carbono. Os picos da turfa fibrosa super fina e turfa decomposta em torno de  $2\theta = 22,5^\circ$  estão a uma distância interplanar de aproximadamente  $3,94 \text{ \AA}$ , maior do que a distância interplanar do grafite ( $3,37 \text{ \AA}$ ). Isto pode estar relacionado com o fato de haver uma concentração abundante de grupos funcionais contendo oxigênio nestas duas amostras.

Os picos próximos de  $2\theta = 26^\circ$  podem ser associados à presença de grafite nas amostras [47], nesse caso, é possível associar que a amostra “Humina (A.IV)” possui uma quantidade maior de grafite do que as demais. Na referência [14] é possível notar o mesmo pico associado as amostras de turfa pura e também às frações submetidas à processos de extração de seus constituintes, ou seja, à extração e isolamento das substâncias húmicas.

A presença do carbono elementar era esperada devido à composição da turfa com os ácidos húmico e fúlvico e também com a humina, todas frações possuidoras de muitos átomos de carbono na estrutura molecular. No entanto, as amostras “Turfa Fibrosa (A.I)” e “Turfa Fibrosa Super Fina (A.III)” apresentaram três picos relevantes acima de  $2\theta = 40^\circ$  e que não estão relacionados com o átomo de carbono. Dessa maneira, optou-se por remover essas duas amostras da tese pela chance desses picos representarem algum tipo de contaminante e por não serem foco da pesquisa em questão. Assim, a amostra “Turfa Decomposta (A.II)” foi eleita para proceder com a síntese dos pontos quânticos de carbono.

A amostra “Humina (A.IV)”, apesar de não apresentar possíveis contaminantes, deixou de apresentar o pico que está relacionado com o carbono elementar, próximo à região de  $2\theta = 21,8^\circ$ , como pode ser observado na Figura 4.7, e como será discutido na análise do difratograma da amostra “Turfa Decomposta (A.II)”. Dessa forma, esta amostra deixou de ser um dos focos principais desta pesquisa e foi removida da Tese. Cabe ressaltar que existe um grande percentual de carbono em forma de grafite na humina, o que pode ser foco de pesquisas no futuro envolvendo a síntese de pontos quânticos de grafite ou grafeno, como relatado pela referência [30].

Como a amostra de “Turfa Decomposta (A.II)” ganhou destaque sobre as demais, uma análise minuciosa do seu difratograma é apresentada na Figura 4.8. Na faixa entre  $8^\circ$  e  $30^\circ$  observamos que existe uma banda larga relacionada à vários compostos que contém carbono e sobreposta a ela três picos mais pronunciados.

Por meio do *software* “Diffrac Eva”, foi possível identificar os três picos relevantes apontados e destacados na Figura 4.8. O pico em  $21,8^\circ$  está relacionado ao carbono elementar, o pico de  $26,6^\circ$  está relacionado ao grafite, sendo que essa informação é confirmada pela referência [48] e o pico em  $26,7^\circ$  está relacionado ao quartzo.

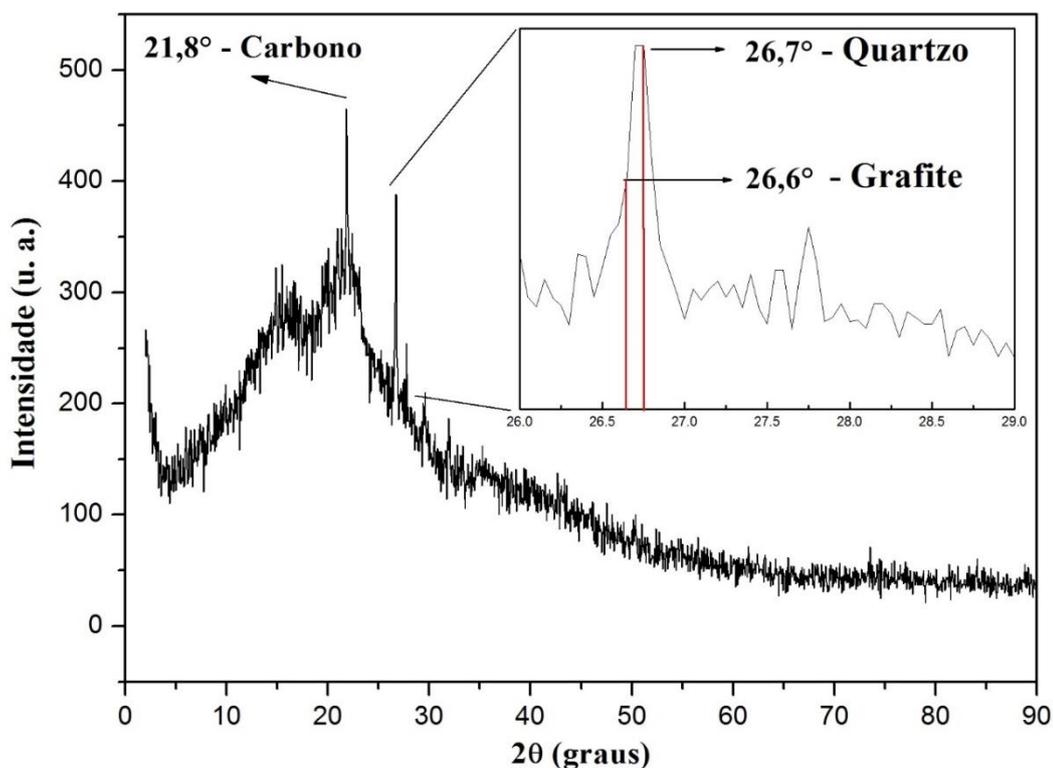


Figura 4.8. Difratograma de raios X da amostra de “Turfa Decomposta (A.II)”.

Os resultados obtidos como a espectroscopia Raman são mostrados nas Figura 4.9 e 4.10. Apesar de apresentarem intensidades diferentes, os espectros Raman das cinco amostras (Figura 4.9) revelam bandas D (*desordem*) características a  $1350\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas à defeitos de estrutura (provavelmente provenientes de carbono amorfo devido à largura dos picos) e bandas G (*grafite*) em  $1580\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas ao espalhamento de primeira ordem do modo de vibração  $E_{2g}$  na folha de grafite [17].

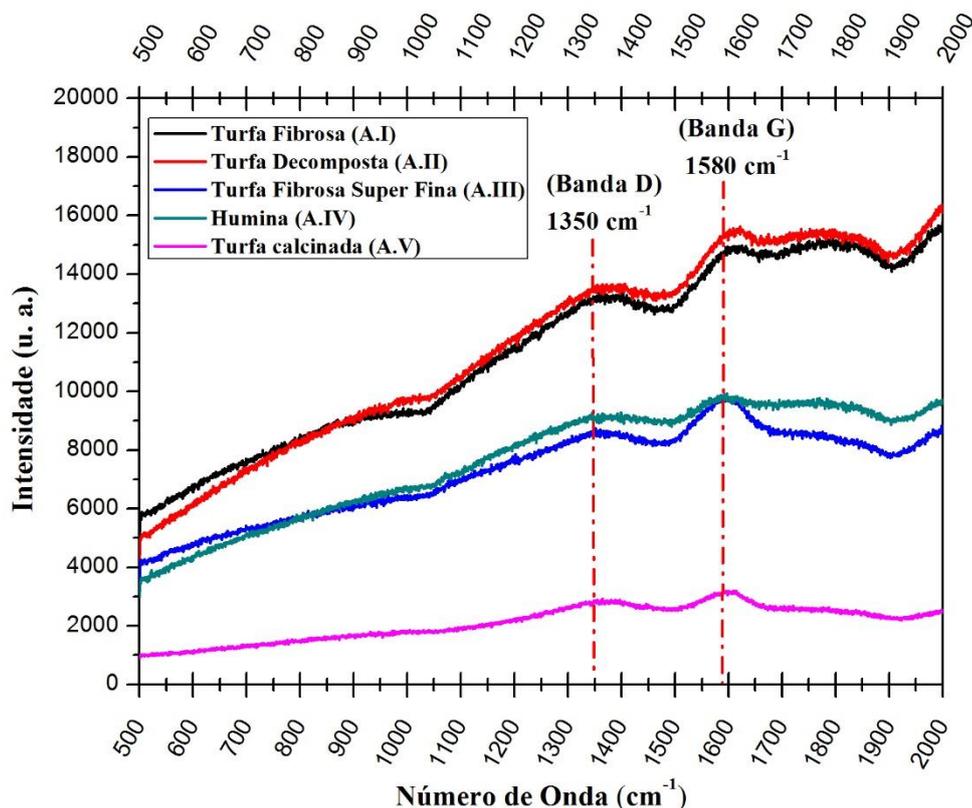


Figura 4.9. Espectros Raman para as três amostras de turfa e para as duas amostras advindas da amostra (A.III).

Dessa maneira, os espectros Raman acabam confirmando que tanto as amostras de turfa, quanto a amostra de humina, possuem unidades de estrutura relativamente abundantes de grafite [17]. Os resultados corroboram com aqueles referente à difratometria de raios X, uma vez que ambas as técnicas evidenciam a presente de grafite.

Além disso, as razões de intensidade ( $I_D/I_G$ ) das cinco amostras decrescem na ordem de A.IV ( $\sim 0,92$ ), A.V ( $\sim 0,90$ ), A.III ( $\sim 0,89$ ), A.I ( $\sim 0,88$ ) e A.II ( $\sim 0,85$ ). Isto significa que a amostra A.IV tem a mais alta densidade de defeitos e a amostra A.II possui a mais baixa densidade de defeitos [17].

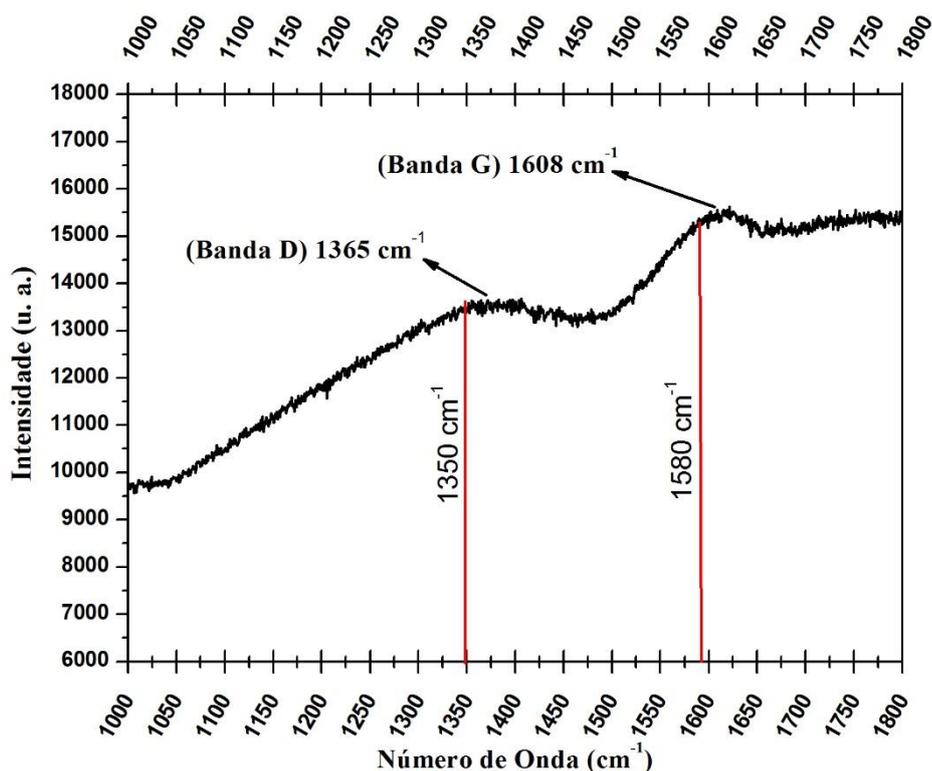


Figura 4.10. Espectro Raman para a amostra de “Turfa Decomposta (A.II)”.

A análise do espectro Raman da amostra “Turfa Decomposta (A.II)” (Figura 4.10), evidencia a banda D em  $1365\text{ cm}^{-1}$  e a banca G em  $1608\text{ cm}^{-1}$ . O fato de a banda G ser encontrada fora da região característica, próximo de  $1580\text{ cm}^{-1}$ , pode estar relacionado ao elevado número de átomos de hidrogênio que faz parte da composição da estrutura química da turfa [49].

Os resultados obtidos com o FTIR são apresentados nas Figuras 4.11, 4.12 e 4.13. A análise inicial, feita de forma qualitativa, demonstra que as três primeiras amostras de talco de turfa possuem composição muito semelhante, o que pode ser uma forte evidência de que as mesmas possuem uma origem em comum, conforme pode ser visto na Figura 4.11.

Apenas nas amostras “A.IV” e “A.V” foram observadas algumas diferenças sutis. Para a amostra “Humina (A.IV)” pode ser comprovado que o processo de extração dos ácidos húmico e fúlvico obteve certa parcela de êxito, uma vez que os picos nas regiões de  $1031$  e  $1578\text{ cm}^{-1}$  estão mais estreitos que os demais, o que representa menor desordem para essa amostra. O espectro referente a esta amostra revela também a banda entre:  $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  (presente nas quatro primeiras amostras e ausente na amostra calcinada), que é geralmente atribuída aos estiramentos de OH e ligações-H, de grupos de COOH, mas que também pode

ser atribuída a outros grupos funcionais como: álcoois, fenóis e até mesmo à água. O fato desta banda de absorção possuir maior relevância que as demais certamente foi causado pelos sucessivos processos de extração com solução de hidróxido de sódio pelos quais a amostra foi submetida [36].

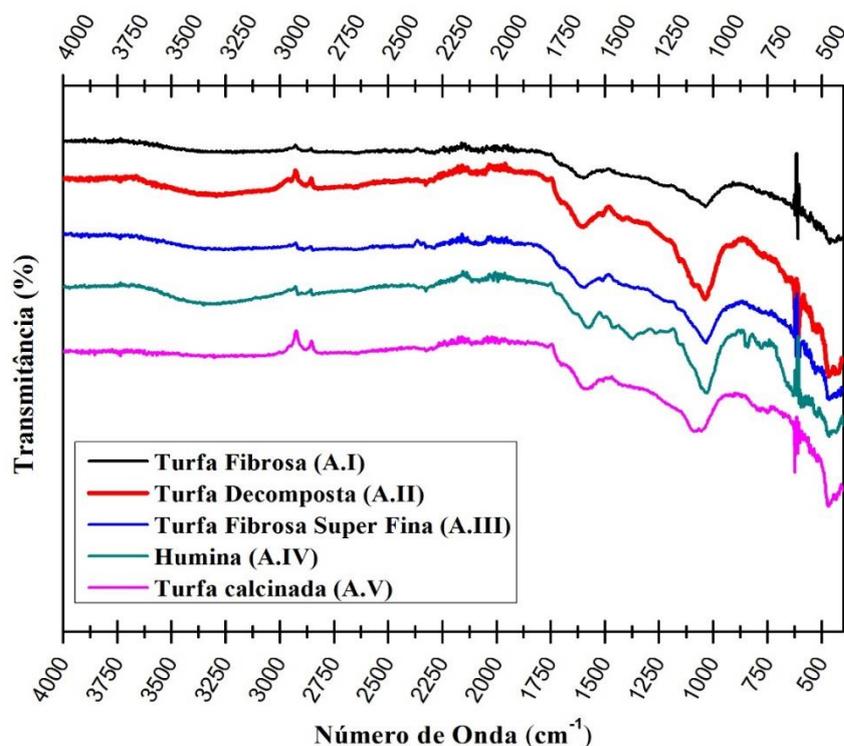


Figura 4.11. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) médio para as três amostras de talco de turfa, da humina e da turfa calcinada produzida a partir da amostra (A.III).

Os principais grupos orgânicos encontrados compreendem: álcoois e fenóis com ligações do tipo C-O e se encontram na região de  $1000-1260\text{ cm}^{-1}$ . Nesta região pode haver a presença de impurezas de silicatos como o SiO (composto geralmente encontrado em solos de qualquer espécie). Os compostos aromáticos e heteroaromáticos ocorrem na região de  $1300-1600\text{ cm}^{-1}$ , onde podem ser encontradas carboxílas (ligações C-H) e anéis aromáticos (ligações C=C), que caracterizam ligações com hibridização do tipo  $sp^2$ . Os compostos nitrogenados apresentam bandas entre  $2000$  e  $2273\text{ cm}^{-1}$  (ligações  $C\equiv N$  e  $C=N$ ). As carbonilas são caracterizadas por um par de bandas na região que varia de  $2695-2900\text{ cm}^{-1}$  [36, 50].

Cabe ressaltar ainda, que a amostra “A.V”, que foi calcinada a cerca de  $350^\circ\text{C}$ , é a amostra mais desordenada porque apresenta bandas mais largas com relação às demais. E ainda sobre a mesma amostra é possível dizer que a região da banda entre  $3300-3500\text{ cm}^{-1}$  deixou

de existir devido ao fato de a amostra ter sido submetida a um processo de calcinação, o que por sua vez eliminou os vestígios de água nessa região do espectro.

Uma vez que as amostras de talco de turfa apresentaram comportamento muito semelhante entre si, e tendo em vista que o processo de calcinação produziu alguma modificação na amostra de partida, foi realizada a partir da amostra “Turfa Decomposta (A.II)” vários processos de calcinação com diferentes temperaturas, uma vez que esta foi eleita para finalizar a pesquisa.

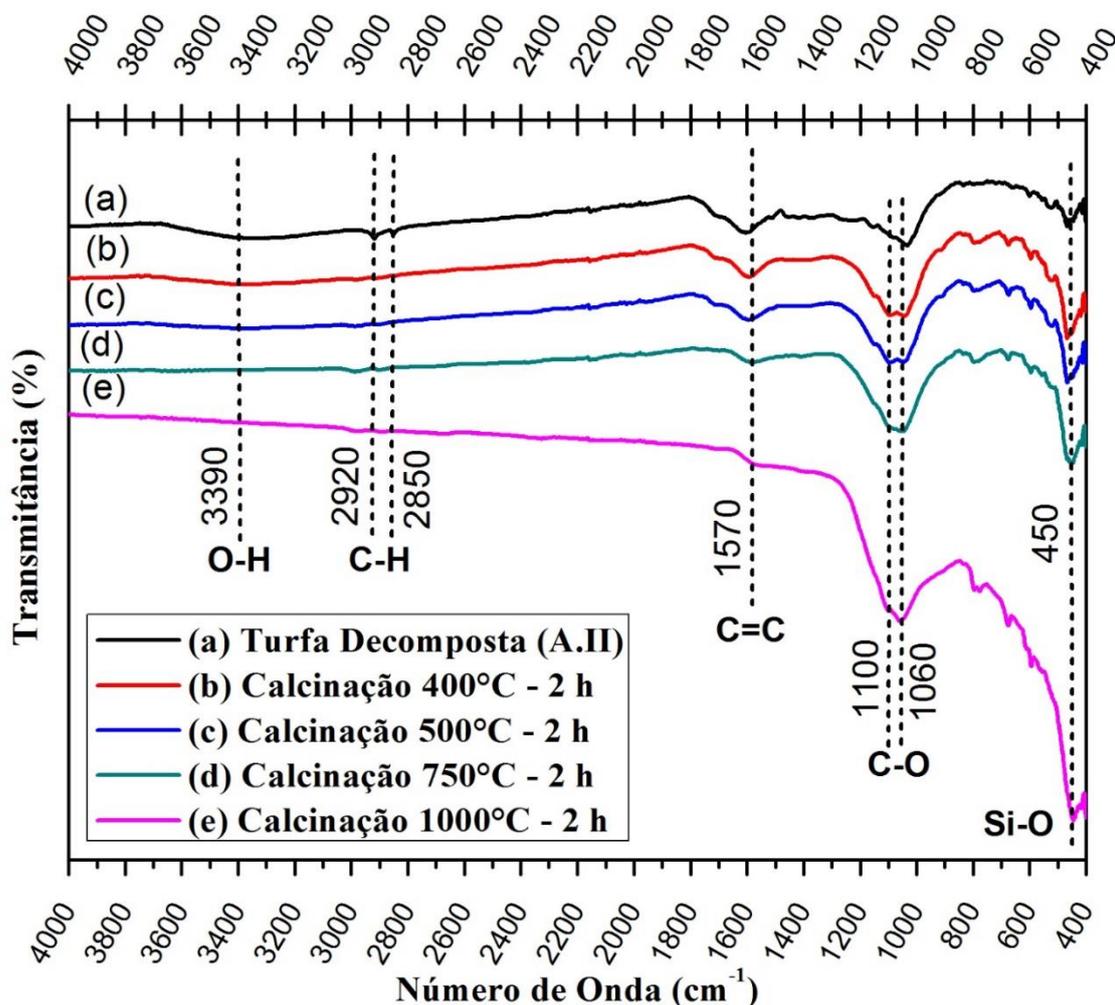


Figura 4.12. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) médio para (a) talco de turfa amostra: Turfa Decomposta (A.II) “*in natura*” e porções da mesma amostra submetidas a diferentes temperaturas de calcinação: (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 750°C e (e) 1000°C.

Os novos resultados de FTIR para a amostra de talco de turfa, “Turfa Decomposta (A.II)”, que sofreu diferentes processos de calcinação pode ser observado na Figura 4.12. O espectro (a) representa a amostra controle que não passou por nenhum processo de

calcinação. Neste espectro observam-se grupos orgânicos, tais como: sistemas O-H de ácidos carboxílicos que apresentam estiramentos axiais e que aparecem em uma banda larga na região de  $3600\text{ cm}^{-1}$  a  $3200\text{ cm}^{-1}$  centrada em  $3390\text{ cm}^{-1}$ , estiramentos axiais simétrico e assimétricos de sistemas  $\text{CH}_2$  situados em  $2920\text{ cm}^{-1}$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, vibrações de núcleos aromáticos  $\text{C}=\text{C}$  encontrados na região de  $1570\text{ cm}^{-1}$ , estiramentos axiais de C-O em álcoois e fenóis relacionados às bandas de absorção forte em  $1100\text{ cm}^{-1}$  e  $1060\text{ cm}^{-1}$  [34] e por fim, impurezas oriundas de modos vibratórios de silicatos na banda centrada em  $450\text{ cm}^{-1}$ . O resultado mostrado na Figura 4.12, espectro (a), está em acordo com o relatado por [Morais, et al. \[36\]](#) e [Silverstein, et al. \[50\]](#).

Os espectros (b), (c), (d) e (e) da Figura 4.12, referem-se ao mesmo talco de turfa calcinado nas temperaturas de 400, 500, 750 e  $1000^\circ\text{C}$ , respectivamente. É possível notar que em temperaturas inferiores à  $1000^\circ\text{C}$  os compostos aromáticos ( $\text{C}=\text{C}$ ) não são afetados. Observa-se que a banda centrada na região de  $1570\text{ cm}^{-1}$  diminui à medida que a temperatura aumentou, principalmente na amostra submetida à  $1000^\circ\text{C}$ . Tomando-se a curva (a) como referência e as demais curvas como comparação, as evidências que mais fortemente comprovam as mudanças ocorridas nas amostras estão relacionadas às bandas nas regiões de  $1100$  e  $1060\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, que se tornaram mais evidentes à medida que a temperatura aumenta. Este fato representa menor desordem gradativa para estas amostras à medida que a temperatura aumenta e maior quantidade desses compostos, uma vez que a intensidade também aumenta com a temperatura. Além disso, a banda larga centrada em  $3390\text{ cm}^{-1}$  deixou de existir. Além disso, as bandas em  $2920$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  tornaram-se quase imperceptíveis para os quatro processos de calcinação.

Os resultados obtidos com o DRX e com o FTIR foram fundamentais para delinear os rumos da pesquisa, uma vez que o DRX elegeu uma amostra para prosseguir na pesquisa como sendo a amostra principal e, por sua vez, o FTIR mostrou que a amostra eleita, “Turfa Decomposta (A.II)”, pode ter a sua composição modificada por um processo de calcinação à temperatura de  $1000^\circ\text{C}$ , que por sua vez reduz drasticamente a quantidade de composto aromáticos e heteroaromáticos existentes na sua composição.

Os resultados obtidos com o FTIR das SHs (Rota I) e dos CQDs (Rota II), ambas em meio líquido, são mostrados na Figura 4.13. As amostras revelaram as seguintes bandas:  $3300-$

3500  $\text{cm}^{-1}$  presente em ambos os espectros e que são geralmente atribuídas aos estiramentos de OH e ligações-H, de grupos de COOH, mas também podem ser atribuídas a outros grupos funcionais como: álcoois, fenóis e até mesmo água. O estiramento fraco médio da ligação C=C pode ser encontrado na absorção larga centrada em 2120  $\text{cm}^{-1}$ . A banda centrada em 1640  $\text{cm}^{-1}$  compreende uma região que vai de 1660 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  e que pode ser formada pela combinação de várias absorções devido a outros grupos presentes nas amostras, causando nesse caso uma sobreposição de grupos. Dessa maneira, a banda centrada em 1640  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída às vibrações C=C de compostos aromáticos, contudo, outros grupos contribuem para absorção nessa região incluindo C=O de grupos amidas (chamados de banda imida). A absorção em 1400  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída às deformações simétricas do CH<sub>3</sub>. As deformações angulares fora do plano de anéis aromáticos C-H são responsáveis pela absorção em 620  $\text{cm}^{-1}$ .

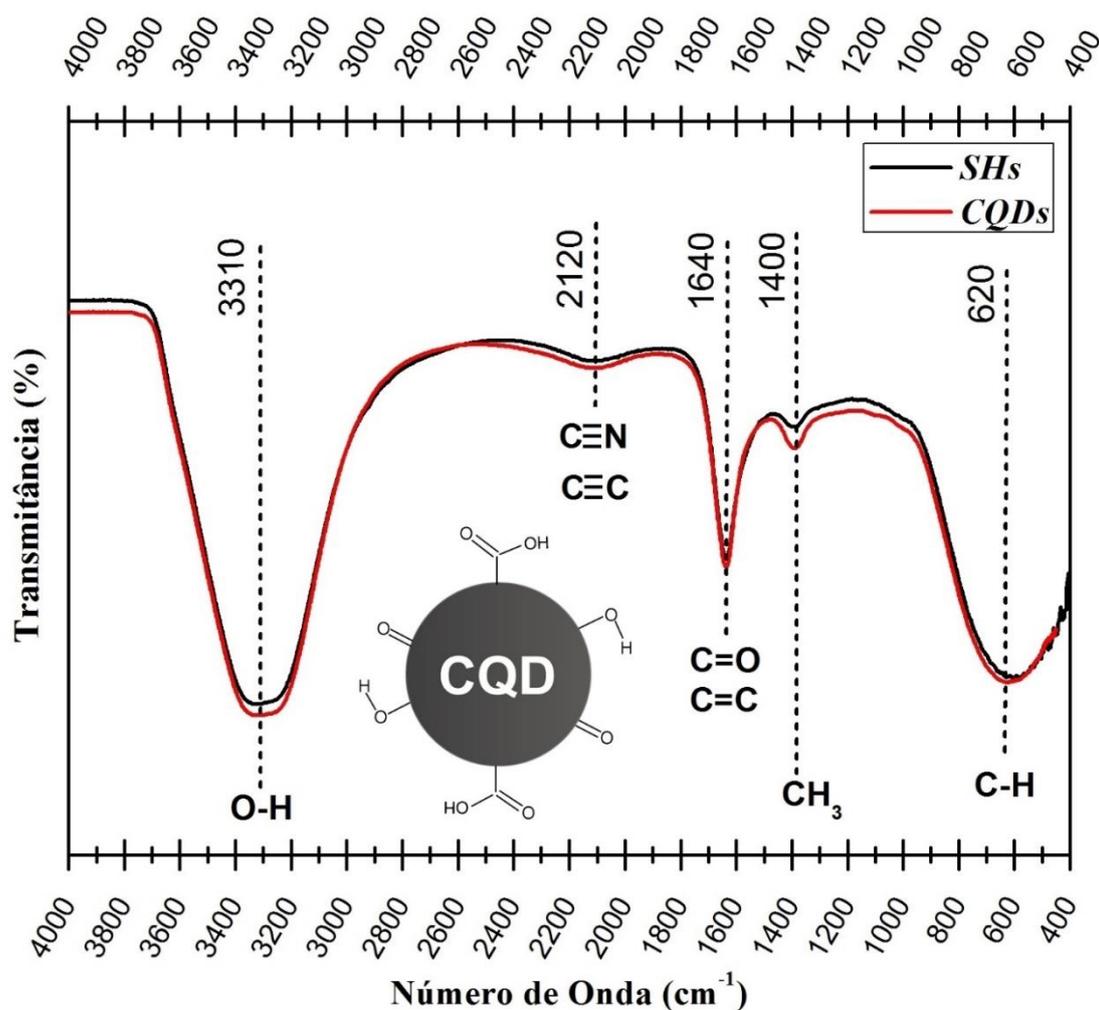


Figura 4.13. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) médio para soluções contendo pontos quânticos de carbono (CQDs) e substâncias húmicas (SHs). A figura inserida de um CQD mostra os principais grupos que podem estar associados à estrutura de carbono.

A banda centrada em  $1640\text{ cm}^{-1}$  para as *SHs* produzidas a partir da Rota I pode ser atribuída às vibrações C=C de compostos aromáticos. Para os *CQDs*, produzidos a partir da Rota II, esta mesma banda de absorção pode representar ligações duplas de compostos não-aromáticos com ligações C=O. Sendo feita a compensação de um tipo de composto molecular pelo outro.

Uma vez que o resultado apresentado mostra curvas que se sobrepõe, não é possível associar as curvas geradas à presença ou não de pontos quânticos de carbono, no entanto, para as duas amostras, é evidente a presença de grupos orgânicos que possuem carbono na sua composição. Na Tabela 4.1, são mostrados os principais picos, com seus comprimentos de onda, e tipos de ligações associados ao talco de turfa, às substâncias húmicas e aos pontos quânticos de carbono.

Tabela 4.1. Números de ondas e tipos de ligações atribuídas ao talco de turfa, às *SHs* e aos *CQDs*

Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tipos de Ligações
3390/3310	(OH) ligações de hidrogênio
2920/2850	(-CH <sub>2</sub> )
2120	(-C≡N), (-C≡C) nitrilas e alcinos
1640	(-C=O), (-C=C-) compostos aromáticos
1570	(C=C) compostos aromáticos
1400	(-CH <sub>3</sub> )
1100/1060	(-C-O)
620	(-CH)
450	(SiO)

Diante dos resultados apresentados, e observando-se os resultados encontrados por outros grupos de estudos com *CQDs*, como o de [Jun Ke. et al. \[51\]](#), por exemplo, acredita-se que os *CQDs* apresentam uma funcionalização natural na superfície de suas nanopartículas que provavelmente é inserida pela síntese utilizada na sua fabricação. Dessa maneira, após serem precisamente caracterizados os grupos orgânicos presentes nessa camada, é possível inserir novos grupos para alterar a fotoluminescência desses *CQDs* para outras regiões de interesse no espectro de luz visível. Assim, pode-se idealizar uma nanopartícula de carbono como uma estrutura cercada por diversos grupos orgânicos semelhante ao *CQD* inserido na Figura 4.13 [[23](#), [26](#), [27](#)].

As amostras produzidas por meio da Rota I foram previamente estudadas com a incidência de luz ultravioleta de comprimento de onda de 254 nm. A Figura 4.14 mostra três balões volumétricos contendo três soluções com diferentes concentrações de substâncias húmicas (*SHs*). Na Figura 4.14 (a) as amostras foram submetidas à incidência de luz branca fluorescente. Pode-se notar a cor marrom característica da solução com substâncias húmicas. Observa-se que quanto maior a concentração de *SHs*, maior é a intensidade da cor marrom. Na Figura 4.14 (b), as mesmas soluções foram submetidas a luz ultravioleta e pode-se notar uma mudança da coloração para o verde. Observa-se que quanto maior a concentração de *SHs* maior é a intensidade da cor verde. Dessa forma, pode-se inferir que a intensidade na coloração está diretamente relacionada à concentração da solução contendo as substâncias húmicas.

Apesar de acreditar que os pontos quânticos de carbono já estão presentes mesmo com a extração realizada sem a calcinação (Rota I), a coloração apresentada por esses compostos não é a mesma que pode ser evidência na literatura científica (verde claro e azul claro) [26, 27].



Figura 4.14. Amostras de substâncias húmicas estimuladas por luz branca fluorescente e ultravioleta. (a) *SHs* sob luz branca fluorescente. (b) *SHs* sob luz ultravioleta de comprimento de onda de 254 nm.

Os resultados da caracterização óptica das soluções contendo as *SHs* são apresentados na Figura 4.15 (espectros de absorção e excitação) e na Figura 4.16 (espectros de emissão).

O comportamento do espectro de absorção (Figura 4.15) descreve uma absorção óptica típica na região do ultravioleta com uma das extremidades que se prolonga para a faixa do visível. O pico em 200 nm é atribuído às transições eletrônicas do tipo  $\pi-\pi^*$  das ligações C=C e o pico em 270 nm é atribuído às transição eletrônicas do tipo  $n-\pi^*$  das ligações C=O. Como vimos anteriormente, este espectro de absorção corrobora com o resultado

apresentado pela banda centrada em  $1640\text{ cm}^{-1}$  do espectro de FTIR, que também está relacionado com às ligações C=C e C=O. Apesar de ser possível afirmar a presença dos dois compostos na amostra, não é possível afirmar em que proporção ambos estão presentes.

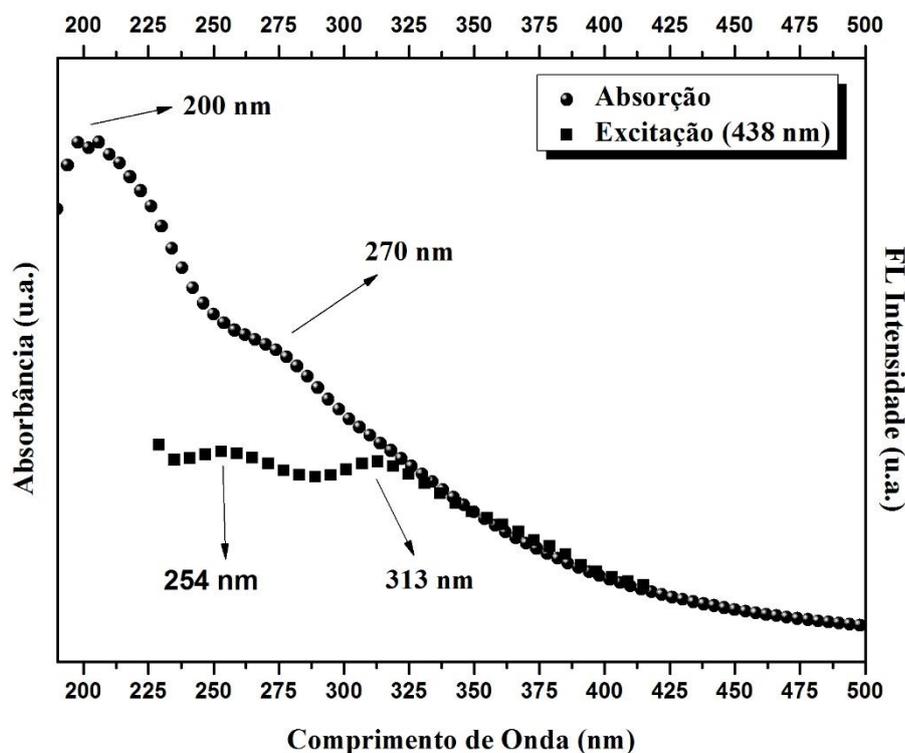


Figura 4.15. Espectros de absorção e excitação para as *SHs*. Curva de absorção (esferas) e curva de excitação (quadrados).

O resultado para as curvas de emissão das *SHs*, com excitações variando de 10 nm em 10 nm é apresentado na Figura 4.16. Podemos notar que para cada incremento o comprimento de onda de emissão se desloca para regiões de comprimento de onda maiores, considerando as excitações de 240 a 280 nm. As curvas de emissão provocadas pelas excitações de 290 a 320 nm possuem comprimento de onda de emissão máximo em 426 nm.

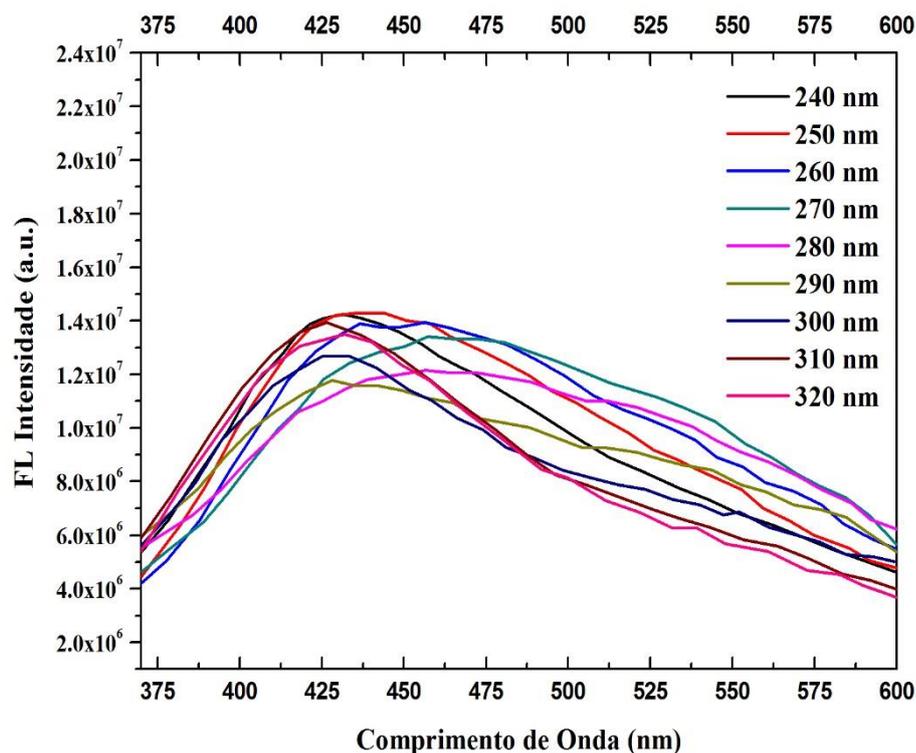


Figura 4.16. Espectro de emissão para as *SHs*. Curvas de emissão (linhas contínuas) para diferentes comprimentos de onda de excitação (incremento de 10 nm).

A caracterização prévia dos *CQDs* foi feita de duas maneiras, a primeira por meio da incidência de um laser com comprimento de onda na região de 640-660 nm (cor vermelha) e potência de 1 mW, que nos revela informações sobre a dispersibilidade dos *CQDs*, e o segundo por meio da incidência de luz ultravioleta sobre as amostras, o que revela a fluorescência dos *CQDs*.

Na primeira etapa da caracterização prévia observa-se de forma direta a dispersibilidade dos *CQDs* derivados do talco de turfa, onde incidi-se a luz de um laser de cor vermelha sob a solução aquosa (Figura 4.17). Como resultado, o efeito Tyndall pode ser observado na cubeta da esquerda (solução contendo *CQDs*) e não é observado na cubeta da direita (água pura). Esse fato comprova que o líquido presente na cubeta contendo os *CQDs* não é uma solução, mas um coloide, onde as nanopartículas se encontram dispersas e podem apresentar tamanhos que variam de 1 nm à 1  $\mu$ m. O resultado indica ainda que os *CQDs* apresentam excelente dispersibilidade em soluções aquosas [52].

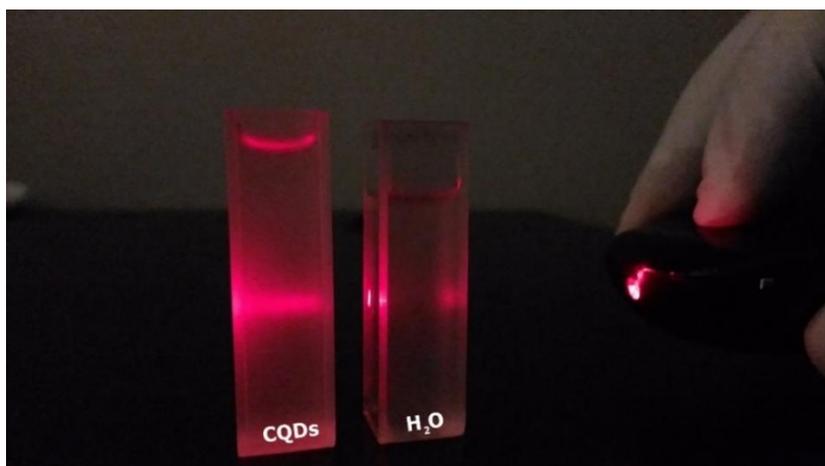


Figura 4.17. Primeira etapa da caracterização prévia com os *CQDs*. Ocorrência do efeito Tyndall na cubeta contendo as nanopartículas de carbono.

A segunda etapa da caracterização prévia com o coloide contendo os *CQDs* é mostrada na Figura 4.18. Nesta etapa da verificação houve a incidência de luz branca fluorescente e a incidência de luz ultravioleta (comprimento de onda de 253 nm), proveniente de uma lâmpada germicida.

Na Figura 4.18 (a) observamos que a cubeta contendo os *CQDs* apresenta uma coloração levemente amarelada e que a outra cubeta, contendo água pura, é incolor sob a incidência da luz fluorescente. Já na Figura 4.18 (b), percebe-se que a cubeta contendo os *CQDs* apresenta uma coloração levemente azulada, enquanto que a cubeta com água pura não sofre nenhuma mudança perceptível sob a incidência de luz ultravioleta.

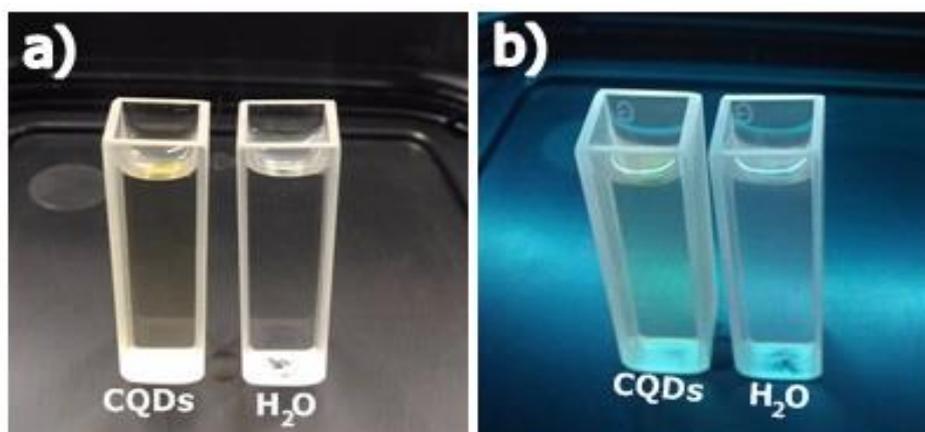


Figura 4.18. Segunda etapa da caracterização prévia dos *CQDs*. (a) Efeito da luz branca fluorescente sobre os *CQDs* e a água. (b) Efeito da luz ultravioleta (254 nm) sobre os *CQDs* e a água.

Os espectros de absorção, excitação e emissão do coloide produzido pela Rota II (*CQDs*) são apresentados nas Figuras 4.19 e 4.20, e são discutidas a seguir.

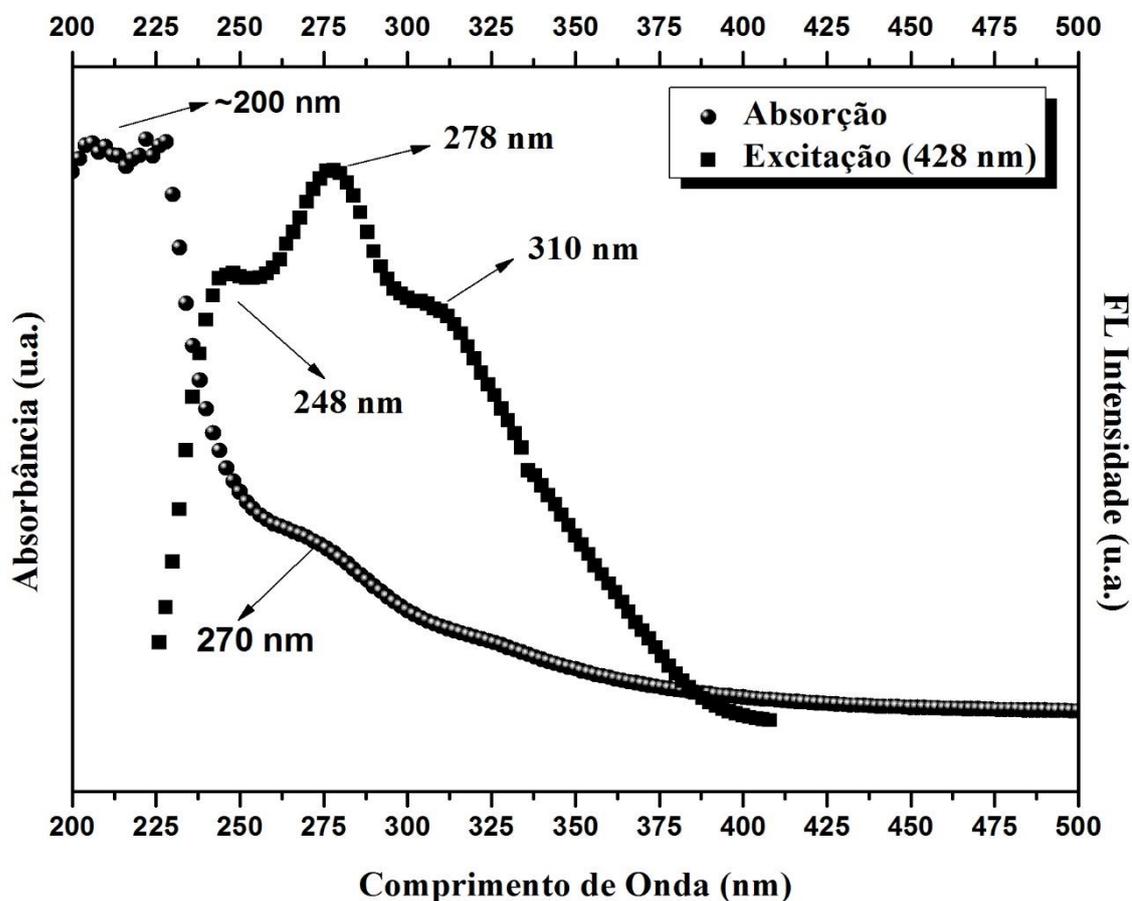


Figura 4.19. Espectros de absorção e excitação dos *CQDs* produzidos, curva de absorção (esferas) e curva de excitação (quadrados).

É possível notar que os espectros de absorção mostrados nas Figuras 4.15 e 4.19 possuem comportamento semelhante, uma vez que ocorre absorção óptica típica na região do ultravioleta com uma das extremidades que se prolonga para a faixa do visível nos dois casos. Os picos em 200 nm são atribuídos às transições eletrônicas do tipo  $\pi-\pi^*$  das ligações C=C e os picos em 270 nm são atribuídos às transição eletrônicas do tipo  $n-\pi^*$  das ligações C=O. É muito comum uma absorção óptica intensa na região do ultravioleta (260 a 320 nm) típica da maioria dos *CQDs* [23,26, 27, 52-56].

Estes espectros de absorção também corroboram com o resultado apresentado pela banda centrada em  $1640\text{ cm}^{-1}$  do FTIR mostrado na Figura 4.13, que também está relacionado às ligações C=C e C=O. Novamente, apesar de ser possível afirmar a presença dos dois compostos em ambas as amostras, não é possível afirmar em que proporção.

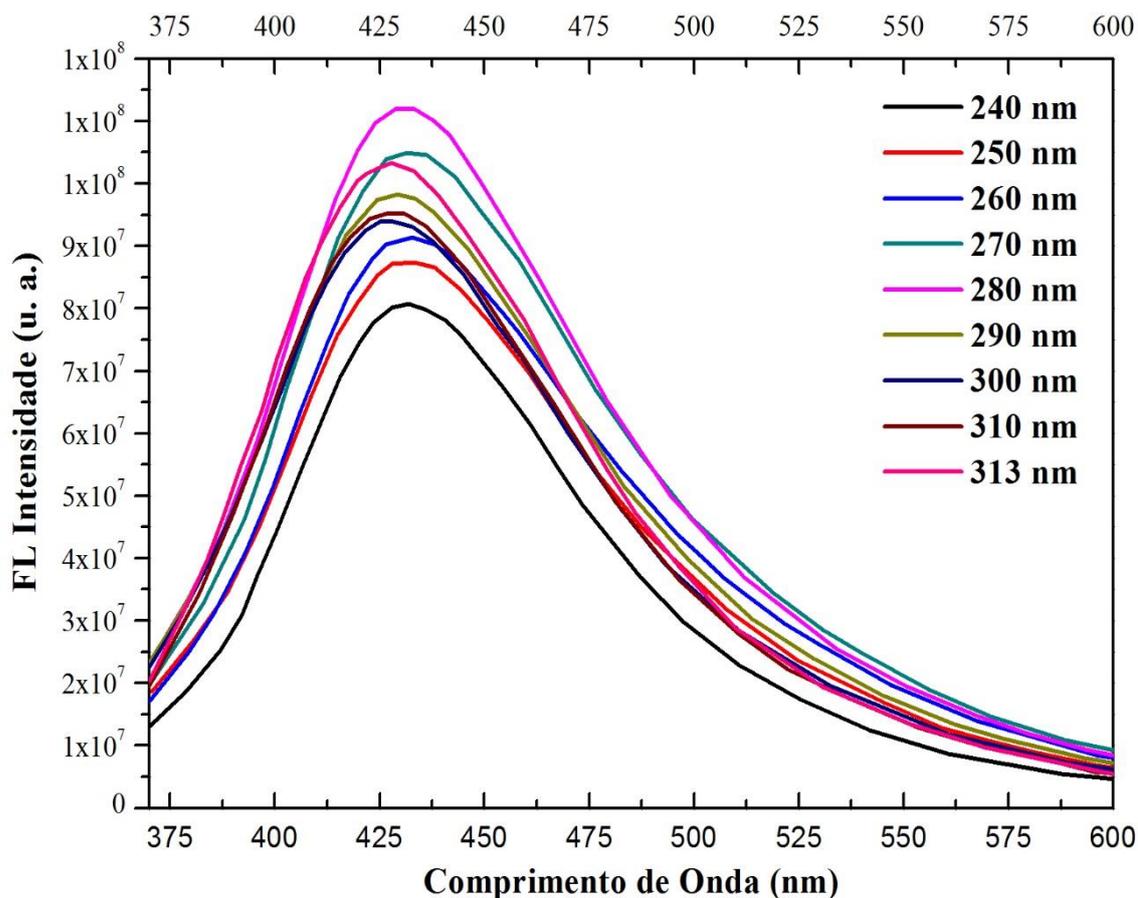


Figura 4.20. Espectros de emissão dos *CQDs* produzidos, curvas de emissão (linhas contínuas) para diferentes comprimentos de onda de excitação (incremento de 10 nm).

Os espectros de excitação foram gerados com base nos resultados dos espectros de emissão. Para os *CQDs*, o comprimento de onda utilizado foi de 428 nm, uma vez que a maior emissão ocorre na região próxima a esse comprimento de onda. O resultado obtido mostra três picos com boas absorções em 248, 278 e 310 nm para o estado excitado, como pode ser observado na Figura 4.19.

Os *CQDs* apresentaram intensidade de emissão superior às amostras de *SHs*. O resultado para as curvas de emissão dos *CQDs*, com excitações variando de 10 nm em 10 nm é apresentado na Figura 4.20. Nota-se que as excitações de 240 a 280 nm produziram emissões com comprimentos de onda na região de 431 nm e para excitações em 290 a 313 nm, a resposta da emissão foi deslocada para uma região com comprimento de onda menor, da ordem de 427 nm, ou seja, de maior energia. O comprimento de onda de emissão máxima principal é o de cerca de 428 nm, que foi produzido por uma excitação de 280 nm. A maior uniformidade do tamanho das nanopartículas em solução pode ser a provável causa dessa forte emissão na região de 431 nm.

Tanto as amostras de *SHs* produzidas pela Rota I, quanto os *CQDs* produzidos pela Rota II, apresentam excelente fotoestabilidade. Após um período de 8 horas ininterruptas de irradiação nenhuma perda de fluorescência foi detectada. Amostras estocadas durante cerca de um ano permaneceram com a mesma fluorescência.

Na maioria dos casos de estudo com *CQDs*, uma das propriedades constantemente relatadas pelos autores dos artigos é a sua fotoluminescência, que segundo os quais, possui uma forte dependência do comprimento de onda de excitação com a intensidade da emissão. Tal conclusão é adotada para os resultados mostrados na Figura 4.20. A origem exata deste fenômeno ainda não foi definida, no entanto, é geralmente atribuído à seleção óptica de nanopartículas de diferentes tamanhos (efeito quântico), à recombinação de pares de elétrons-buracos em pequenos aglomerados de carbono  $sp^2$  que estão localizados dentro de matrizes  $sp^3$ , a vários estados superficiais e defeitos, a grupos de superfície, superfície de passivação, ou ainda, a diferentes armadilhas emissoras na superfície de *CQDs* [23, 26, 27, 52-56]. O fato é que a fotoluminescência em *CQDs* é uma questão em aberto até o presente momento, e que requer ampla discussão e aprofundamento nas pesquisas para ser respondida.

Como mencionado anteriormente, os *CQDs* produzidos apresentam absorção típica na região do ultravioleta e emissão na região de 431 nm, que corresponde à cor azul do espectro de luz visível. Embora as cores típicas naturalmente produzidas pelos *CQDs* sejam emissões na região do azul e verde do espectro de luz visível, existem relatos de emissões produzidas na região do vermelho e do amarelo [57, 58].

Os resultados obtidos com o TEM são mostrados na Figura 4.21. Além dos resultados visuais obtidos, foi possível mensurar e quantificar as nanopartículas, o que possibilitou gerar um gráfico com a distribuição do tamanho médio dos *CQDs*.

As Figuras 4.21 (a) e 4.21 (b) mostram as nanopartículas de carbono nas escalas de 50 e 20 nm respectivamente, onde nota-se que as nanopartículas apresentam forma quase circular.

A Figura 4.21 (c) mostra uma nanopartícula na escala de 5 nm. Segundo a análise por meio do *software imageJ* a nanopartícula tem diâmetro médio aproximado de 4.6 nm. O espaçamento de rede encontrado foi de 0.142 nm, que pode ser atribuído às nanopartículas de carbono, uma vez que essa é a mesma distância existente entre os átomos de carbono no grafite ou grafeno (veja Figura 4.22) [59], levando em consideração uma pequena margem de erro devido a qualidade da imagem.

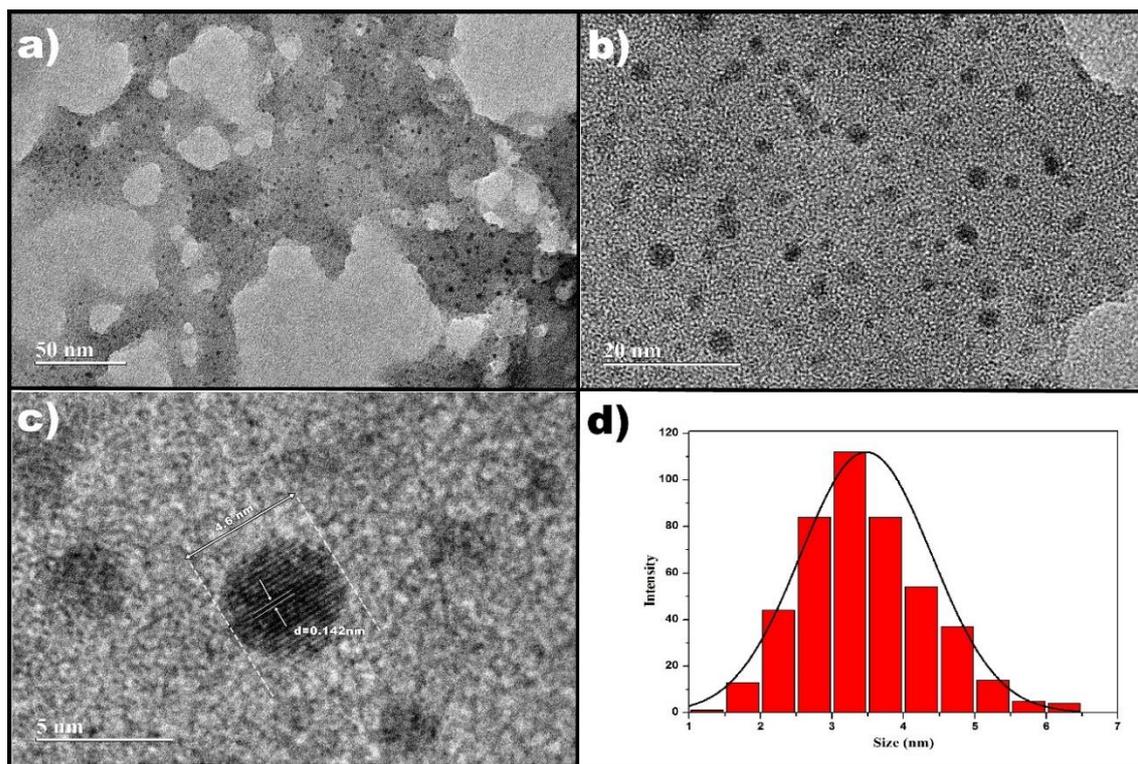


Figura 4.21. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM). (a) Nanopartículas de carbono na escala de 50 nm. (b) Nanopartículas de carbono na escala de 20 nm. (c) Nanopartícula de carbono com diâmetro aproximado de 4.6 nm e destaque da distância interatômica de 0.142 nm em escala de 5 nm. (d) Distribuição do tamanho médio dos *CQDs*, com tamanho médio situado em 3.5 nm.

Uma vez que o DRX apresentou traços de grafite na composição da amostra de turfa, acreditamos que as nanopartículas sejam constituídas por átomos de carbono que se apresentam na forma estrutural conhecida como grafite.

Por fim, a Figura 4.21 (d) mostra um gráfico com a curva da distribuição do tamanho médio das nanopartículas de carbono que variam de 1 a 8 nm, fato que comprova a não uniformidade do tamanho das nanopartículas. Foram contadas e mensuradas 453 nanopartículas. A análise estatística por meio do *software ImageJ* determinou que estas

nanopartículas apresentam tamanho médio de 3.5 nm, como pode ser observado na curva gaussiana.

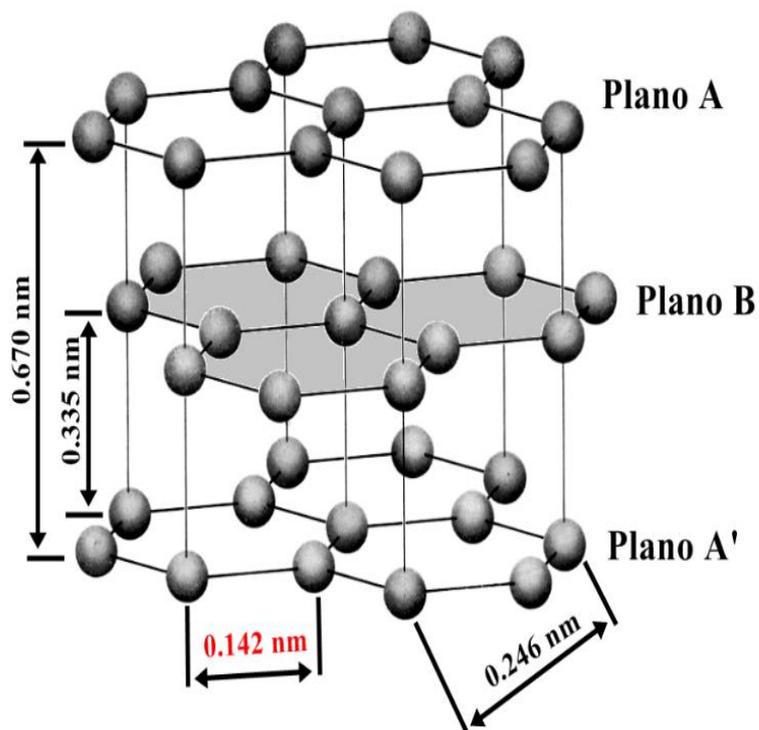


Figura 4.22. Estrutura cristalina hexagonal do grafite. A célula unitária primitiva é hexagonal com dimensões ( $a = 0,246$  nm e  $c = 0,671$  nm), enquanto que as ligações entre átomos de carbonos vizinhos estão a uma distância de 0,142 nm no plano. [59].

## 5 - CONCLUSÃO

A turfa é um material formidável para pesquisa, uma vez que possui três frações distintas (ácido fúlvico, ácido húmico e humina) e que pode fornecer diversas aplicações para cada uma de suas frações. É importante lembrar que existe um debate antigo a cerca da definição da estrutura química de cada uma destes constituintes, e que este fato já é suficiente para tornar a turfa um material de interesse para diversas pesquisas no meio acadêmico.

Apesar de a turfa ser um material orgânico já consagrado na atividade agrícola no Brasil, esta barreira começa a ser rompida à medida que pesquisas no ramo de engenharia procuram novas utilidades para este material [14, 15, 16, 60]. A principal contribuição da turfa para as pesquisas recentes é a quantidade de carbono existente na sua composição [60]. Além desta característica, soma-se o fato de ser um material de fácil aquisição, baixo custo e baixa toxicidade.

Os resultados aqui apresentados comprovam que a turfa possui um grande potencial para o desenvolvimento de novos materiais para aplicação em dispositivos orgânicos, devido principalmente às suas propriedades fotoluminescentes.

As caracterizações por DRX e FTIR demonstram e comprovam a presença de estruturas e compostos que possuem carbono nas amostras de turfa utilizadas. Tanto o DRX quanto a espectroscopia Raman indicaram a presença de estruturas formadas por grafite nas amostras de turfa, o que é um forte indício de que os pontos quânticos podem ser encontrados tanto no produto gerado pela rota I quanto para a rota II.

Por meio do FTIR das amostras de talco de turfa foi percebida uma forte influência de grupos aromáticos e heteroaromáticos na região de  $1600\text{ cm}^{-1}$  no espectro infravermelho, que acabavam influenciando nos resultados finais e gerando um coloide de coloração verde intensa. Apesar de gerar um resultado indesejado que impedia a visualização dos efeitos fotoluminescentes dos *CQDs* o líquido pode também no futuro ser utilizado em alguma aplicação voltada à optoeletrônica.

A partir da calcinação da amostra de talco de turfa foi possível eliminar grande parte dos compostos aromáticos e heteroaromáticos. Mudanças significativas na região que indicam a presença destes compostos só foram percebidas quando a amostra foi submetida a uma decomposição temperatura à cerca de 1000°C. A nova extração com solução de hidróxido de sódio realizada com a turfa calcinada a 1000°C resultou em um líquido de coloração mais clara, como reportado, e que se assemelha-se aos encontrados na literatura para os pontos quânticos de carbono. Além do que, comprovou-se por meio do efeito Tyndall que o líquido gerado é na verdade um coloide. Tal metodologia nos forneceu a rota II.

Os resultados das espectroscopias de absorção e emissão estão de acordo com os reportados pela literatura científica e que se relacionam com a síntese de pontos quânticos de carbono.

Os resultados com TEM foram fundamentais para indicar a presença dos *CQDs*, que além disso, forneceram dados importantes sobre a morfologia dos *CQDs*, o tamanho médio das nanopartículas e o forte indício de que a turfa fornecer pontos quânticos dotados de estruturas com carbono na forma de grafite devido à distância entre átomos de 0.142 nm mensurada na análise das imagens fornecidas pelo TEM. Este fatos comprovam que as nanopartículas estudadas são, na verdade, pontos quânticos de grafeno (*GQDs*), como mencionado no **Capítulo 2**.

Para concluir, as duas rotas de obtenção de materiais fotoluminescentes se mostram eficientes e a turfa pôde mostrar parte do potencial que tem guardado à espera de novos pesquisadores e rumo ao seu uso na optoeletrônica.

## 5.1 - TRABALHOS FUTUROS

Como perspectiva para o futuro, resta funcionalizar os *CQDs* para que possam emitir em outros comprimentos de onda do espectro de luz visível, afim de aumentar ainda mais a sua versatilidade.

Pensando neste fato, **Bhunja, S. K. et al. [58]** publicou um artigo no qual realiza a síntese de *CQDs* (nomeados no artigo como “nanopartículas fluorescentes de carbono”) com fins para aplicações de bioimagem. Além de realizar a síntese e de manter níveis baixos de

toxicidade, foram produzidos pontos quânticos que emitem em quatro diferentes cores: azul, verde, vermelho e amarelo. Acredito que uma metodologia semelhante poderia ser utilizada para realizar a funcionalização dos *CQDs* produzidos a partir da turfa.

Desde que sejam produzidas emissões como mencionado acima, outro importante fator a ser apresentado no futuro é a eficiência quântica produzida pelas amostras.

Por fim, tendo-se três cores diferentes de emissão (vermelho, verde e azul) pode-se pensar em aplicações prática utilizando esses pontos quânticos como camadas para a produção de telas coloridas em dispositivos optoeletrônicos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Moi, P. C. P. et al. Lixo Eletrônico: consequências e possíveis soluções. Connection Line: revista eletrônica do UNIVAG. N.7. 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.18312%2F1980-7341.n7.2012>.
- [2] Rocha, A. C. et al. Lixo Eletrônico: um levantamento da produção científica e dos hot topics publicados na base Web of Science na última década. Estudos Tecnológicos em Engenharia, 8(2):36-48, julho-dezembro 2012. doi: 10.4013/ete.2012.82.01.
- [3] Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid and Hideki Shirakawa. (2002). Macromolecules, 35(4), 1137–1139. doi:10.1021/ma0118973.
- [4] Forrest, S. R., & Thompson, M. E. (2007). Introduction: Organic Electronics and Optoelectronics. Chemical Reviews, 107(4), 923–925. doi:10.1021/cr0501590.
- [5] Maciel, A. C. Fabricação e estudo das propriedades de transporte de transistores de filmes finos orgânicos. Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2012. 163 p.
- [6] Guenes, S., Neugebauer, H., & Sariciftci, N. S. (2007). Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. ChemInform, 38(31). doi:10.1002/chin.200731220.
- [7] Lee, S.-M., Kwon, J. H., Kwon, S., & Choi, K. C. (2017). A Review of Flexible OLEDs Toward Highly Durable Unusual Displays. IEEE Transactions on Electron Devices, 64(5), 1922–1931. doi:10.1109/ted.2017.2647964.
- [8] Samuel, I. D. W., & Turnbull, G. A. (2007). Organic Semiconductor Lasers. Chemical Reviews, 107(4), 1272–1295. doi:10.1021/cr050152i.
- [9] Thomas, S. W., Joly, G. D., & Swager, T. M. (2007). Chemical Sensors Based on Amplifying Fluorescent Conjugated Polymers. Chemical Reviews, 107(4), 1339–1386. doi:10.1021/cr0501339.
- [10] Dou, L., Liu, Y., Hong, Z., Li, G., & Yang, Y. (2015). Low-Bandgap Near-IR Conjugated Polymers/Molecules for Organic Electronics. Chemical Reviews, 115(23), 12633–12665. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00165.
- [11] Machado, W. S. Memórias orgânicas baseadas em esferas de carbono e transistores de efeito de campo orgânicos e baixa tensão de operação. Tese (Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas), Universidade Federal do Paraná. 2011.

- [12] Rivera, R; Teixeira, I. Perspectivas para a eletrônica orgânica no Brasil. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 40, p. 427-479, set. 2014.
- [13] Etten, E. A. V. et al. Polivinil álcool como dielétrico de porta para eletrônica orgânica. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis. CD 12º CBPOL. Florianópolis: ABPOL, 2013. v. 1. p. 1.
- [14] Ribeiro, N. C. Uso da turfa como material alternativo na formação de componentes eletrônicos de baixo custo. 2012, 88p. (Dissertação) Mestrado em Engenharia Elétrica, Publicação, Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília, Brasília-DF.
- [15] Sandri, G. L. et al. (2010). Electrical and humidity characterization of humic substances (HS) from peat for a possible use in humidity sensing. ECS Trans. / Volume 31 / Issue 1 / Sensors (pp. 419-424).
- [16] da Cunha, W. F. et al. Humic based ammonia sensor: characterization and performance analysis. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 27, n. 3, p. 3039-3047, 2016.
- [17] Dong, Y. et al. Natural carbon-based dots from humic substances. Sci. Rep. 5,10037; doi: 10.1038/srep10037 (2015).
- [18] Mulvaney, Paul. Nanoscience vs Nanotechnology - Defining the Field. ACS Nano 2015 9 (3), 2215-2217. DOI: 10.1021/acsnano.5b01418.
- [19] Mansur Herman Sander. Quantum dots and nanocomposites. WIREs Nanomed Nanobiotechnol 2010, 2: 113-129. doi: 10.1002/wnan.78.
- [20] Mansur, H. S.; Mansur, A. A. P.; González, J.C. Synthesis and characterization of CdS quantum dots with carboxylic-functionalized poly (vinyl alcohol) for bioconjugation Polymer Volume 52, Issue 4, 17 February 2011, Pages 1045–1054.
- [20] Machado, C. E.; Vieira, K. O.; Ferrari, J. L.; Schiavon, M. A. Pontos Quânticos de Carbono: Síntese Química, Propriedades e Aplicações. Rev. Virtual Quim. 2015,7 (4), 1306-1346.
- [21] Cherie R. Kagan, et al. Nano Day: Celebrating the Next Decade of Nanoscience and Nanotechnology. ACS Nano 2016 10 (10), 9093-9103. DOI: 10.1021/acsnano.6b06655.
- [22] Ahmadian-Fard-Fini, S., Salavati-Niasari, M. & Safardoust-Hojaghan, H. J Mater Sci: Mater Electron (2017). doi:10.1007/s10854-017-7522-1.

- [23] WANG, Y and HU, A. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 6921. DOI: 10.1039/c4tc00988f.
- [24] KUMAR, Narendra; KUMBHAT, Sunita. *Essentials in nanoscience and nanotechnology*. John Wiley & Sons, 2016.
- [25] Li, H., He, X., Kang, Z., Huang, H., Liu, Y., Liu, J., ... Lee, S.-T. (2010). Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(26), 4430–4434. doi:10.1002/anie.200906154.
- [26] Lim, S. Y., Shen, W., & Gao, Z. (2015). Carbon quantum dots and their applications. *Chemical Society Reviews*, 44(1), 362–381. doi:10.1039/c4cs00269e.
- [27] Wang, Y., & Hu, A. (2014). Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(34), 6921. doi:10.1039/c4tc00988f.
- [28] Mansur, H. S., Mansur, A. A. P., & González, J. C. (2011). Synthesis and characterization of CdS quantum dots with carboxylic-functionalized poly (vinyl alcohol) for bioconjugation. *Polymer*, 52(4), 1045–1054. doi:10.1016/j.polymer.2011.01.004.
- [29] MACHADO, Claudia Emanuele et al. Pontos Quânticos de Carbono: Síntese Química, Propriedades e Aplicações. *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 4, p. 1306-1346, 2015. DOI: 10.5935/1984-6835.20150073.
- [30] Ye, R., Xiang, C., Lin, J., Peng, Z., Huang, K., Yan, Z., ... Tour, J. M. (2013). Coal as an abundant source of graphene quantum dots. *Nature Communications*, 4(1). doi:10.1038/ncomms3943.
- [31] Delicato, D. M. S. Physical-chemical properties and sorption characteristics of peat. 1996. PhD thesis, Dublin City University.
- [32] Fermino, M. H. Método de análise para caracterização física de substratos para plantas. Tese (Doutorado em Fitotecnia). Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2003, 81p. Porto Alegre, RS.
- [33] Coelho, E. P. M. Avaliação da correlação entre os parâmetros, carbono orgânico total e elementos tóxicos em solo de um posto de serviços e venda de combustíveis. 2011, 103f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo.

- [34] Canellas, L. P. Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas / Luciano Pasqualoto canellas e Gabriel Araújo Santos. – Campos dos Goytacazes: Santos, 2005.
- [35] Lamin, A. P. B.; Jordão, C. P.; Pereira, J. L.; Bellato, C. R. Caracterização química e física de turfa litorânea e avaliação da adsorção competitiva por cobre e zinco. *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 1, 18-23, 2001.
- [36] Morais, D. R. P.; Delgado, C. O. B.; Mota, A. L. N.; Santiago, R. C. Caracterização de turfa e vermiculita hidrofobizadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho-FTIR. *Blucher Chemistry Proceedings*, Vol. 3, No. 1, Nov, 2015.
- [37] Farias, W. M. Processos Evolutivos de Intemperismo Químico e Sua Ação no Comportamento Hidromecânico de Solos do Planalto Central. Tese de Doutorado, Publicação G.TD-077A/2012, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 263 p. 2012.
- [38] Scheer, A. P. Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas. Campinas, p. 1 – 64. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP. 2002.
- [39] Santos, A. V. et al. O incrível mundo dos materiais porosos – características, propriedades e aplicações. *Quím. nova esc.* – São Paulo-SP, BR. Vol. 38, N° 1, p. 4-11, fevereiro de 2016. <http://dx.doi.org/10.5935/0104-8899.20160002>.
- [40] Chrusciak, M. R. Análise da melhoria de solos utilizando fragmentos de borracha. Dissertação de Mestrado, Publicação G.DM-221/13, Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 91p. 2012.
- [41] Urach, F. L. Estimativa da retenção de água em solos para fins de irrigação. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2007.
- [42] Ávila, I. et al. Metodologia para o estudo da porosidade de dolomita em ensaio de sulfatação interrompida. *Química Nova*, v. 33, n. 8, p.1732-1738, 2010.
- [43] Fernandes, A. N. Caracterização química e reatividade de substâncias húmicas, solos e turfas. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química. 2007.
- [44] Francioso, O. et al. Thermal analysis (TG–DTA) and isotopic characterization ( $^{13}\text{C}$ – $^{15}\text{N}$ ) of humic acids from different origins. *Applied Geochemistry*, v. 20, n. 3, p. 537-544, 2005.

- [45] Romão, L. P. C. et al. Structure and properties of Brazilian peat: analysis by spectroscopy and microscopy. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 18, n. 4, p. 714-720, 2007.
- [46] Romão, L. P. C. et al. Structure and properties of Brazilian peat: analysis by spectroscopy and microscopy. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 18, n. 4, p. 714-720, 2007.
- [47] Carvalho, C. L. Deposição e propriedades eletroquímicas de filmes de polianilina/óxido de grafeno. 2016. xiii, 64 f., il. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2016.
- [48] Urach, F. L. Estimativa da retenção de água em solos para fins de irrigação. 2007. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2007.
- [49] Ferrari, A.C.; Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Physical Review B*, 61, 20, 1999.
- [50] Silverstein, R. M.; Webster, F. X. (Autor). Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 7. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2006.
- [51] Jun Ke. et al. Upconversion carbon quantum dots as visible light responsive component for efficient enhancement of photocatalytic performance, In *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 496, 2017, Pages 425-433, ISSN 0021-9797, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.121>.
- [52] Wang, R., Lu, K.-Q., Tang, Z.-R., & Xu, Y.-J. (2017). Recent progress in carbon quantum dots: synthesis, properties and applications in photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(8), 3717–3734. doi:10.1039/c6ta08660h.
- [53] H. Li, X. He, Z. Kang, H. Huang, Y. Liu, J. Liu, J. Liu, S. Lian, C. H. A. Tsang, X. Yang, S. T. Lee, *Angew. Chem.* 2010, 122, 4532 – 4536; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 4430 – 4434.
- [54] V. Gupta, N. Chaudhary, R. Srivastava, G. D. Sharma, R. Bhardwaj, S. Chand, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 9960 – 9963.
- [55] Atabaev, T. (2018). Doped Carbon Dots for Sensing and Bioimaging Applications: A Minireview. *Nanomaterials*, 8(5), 342. doi:10.3390/nano8050342.
- [56] Du, F., Zhang, M., Li, X., Li, J., Jiang, X., Li, Z., Gong, A. (2014). Economical and green synthesis of bagasse-derived fluorescent carbon dots for biomedical

- applications. *Nanotechnology*, 25(31), 315702. doi:10.1088/0957-4484/25/31/315702.
- [57] Baker, S. N., & Baker, G. A. (2010). Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(38), 6726–6744. doi:10.1002/anie.200906623.
- [58] Bhunia, S. K., Saha, A., Maity, A. R., Ray, S. C., & Jana, N. R. (2013). Carbon Nanoparticle-based Fluorescent Bioimaging Probes. *Scientific Reports*, 3(1). doi:10.1038/srep01473.
- [59] Chung, D. D. L. (2002). *Journal of Materials Science*, 37(8), 1475–1489. doi:10.1023/a:1014915307738.
- [60] da Costa, R. S. et al. An Alternative Route to Obtain Carbon Quantum Dots from Photoluminescent Materials in Peat. *Materials* 2018, 11, 1492. DOI:10.3390/ma11091492.

## **APÊNDICES**

## **A – MÉTODO PARA EXTRAÇÃO E ISOLAMENTO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS PRESENTES NA TURFA**

O trecho descrito nesse apêndice destina-se a esclarecer como é feita a extração de cada fração da turfa e o seu isolamento. Diante da importância desse procedimento para futuros estudos, faço uma cópia na íntegra do processo de extração descrito na referência “HUMOSFERA: Tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas<sup>4</sup>”, que além de mostrar o passo a passo de como é feita essa extração, contribui com outras informações que julgo de suma importância.

A caracterização das propriedades químicas das substâncias húmicas implica no seu isolamento e separação dos constituintes inorgânicos do solo, da água e de outros sedimentos. O extrator ideal deve retirar completamente as substâncias húmicas sem alterar suas características e deve, ainda, ser usado em qualquer tipo de solo, água ou sedimento. Além dessas características essenciais, é desejável que o extrator seja barato e não tóxico às pessoas e ao ambiente. Infelizmente tal extrator não existe. Não obstante, pode ser empregada uma série de diferentes extratores para obtenção de substâncias húmicas. O primeiro procedimento de que se tem notícia foi realizado por Archard em 1786, que, através do uso de uma solução alcalina sobre uma determinada quantidade de turfa, obteve um extrato escuro que, depois de acidificado, produziu um precipitado amorfo e também escuro chamado **ácido húmico**. Na verdade, não se tinha uma solução, mas uma **dispersão coloidal**.

Os compostos apolares presentes na matéria orgânica do solo podem ser extraídos com solventes orgânicos (hexano, acetato de etila, metanol) e os monômeros de unidades bioquímicas como os aminoácidos e açúcares podem ser obtidos através da hidrólise ácida. Soluções aquosas de bases fortes como: NaOH, KOH ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> na concentração de 0,1 ou 0,5 mol\*L<sup>-1</sup> na razão de solo extrator de 1:5 até 1:10 (m/v) são eficientes para extrair substâncias húmicas do solo com um rendimento de até 2/3 do total da matéria orgânica quando usadas de forma sequencial. A Tabela A.1 mostra uma compilação dos diferentes extratores que podem ser utilizados, os principais compostos extraíveis e uma estimativa de rendimento.

---

<sup>4</sup> Canellas, L. P. **Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas** / Luciano Pasqualoto canellas e Gabriel Araújo Santos. – Campos dos Goytacazes: Santos, 2005.

Tabela A.1 - Eficiência de diferentes extrações de substâncias húmicas da turfa

Constituinte	Extrator	Substâncias Orgânicas Extraídas
Substâncias Húmicas	<b>Base Forte</b> NaOH Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	até 80% até 30%
	<b>Sal Neutro</b> Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> NaF	até 30%
	<b>Sal de Ácido Orgânico</b> Quelato orgânico Acetilacetona 8-hidroxiquinolina Ácido Fórmico Acetona-H <sub>2</sub> O-HCl	até 30% até 30% até 55% até 55% até 20%
Compostos Hidrolisáveis Aminoácido Aminoaçúcares Carboidratos	HCl 6 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M	25-45% 5-25%
Compostos bioquímicos ligados à fração argilosa	HF	5-10%
Compostos Bioquímicos livre	H <sub>2</sub> O, álcool 80%, acetato de amônia	1%
Graxas, ceras e resinas	Solventes orgânicos	2-6%

Diante da grande diversidade de procedimentos, a Internacional Humic Substances Society (IHSS) recomenda como extrator padrão o NaOH na concentração de 0,1 ou 0,5 mol L<sup>-1</sup>. A metodologia encontra-se no endereço eletrônico da IHSS e um resumo é apresentado a seguir.

O tratamento prévio das amostras de solo com HCl diluído remove Ca<sup>2+</sup> e outros cátions polivalentes, aumentando a eficiência de extração da solução alcalina. Em solos mais intemperizados, com menor conteúdo de bases, o uso de ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> xaroposo, 2 mol L<sup>-1</sup>) parece ser mais eficiente, já que a capacidade de complexação de Al<sup>3+</sup> e Fe<sup>3+</sup>

pelo fosfato é aumentada. No entanto, essa possível incorporação de fósforo nas substâncias húmicas não é desprezível e deve ser levada em conta, principalmente nos estudos relacionados à estrutura e a dinâmica do fósforo orgânico do solo.

Resumo esquemático para a extração e separação dos constituintes da turfa:

- 1) Extração inicial com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> na razão 1:10 (m/v) (1 g : 10 mL) de terra fina seca ao ar com valor de pH ajustado entre 1-2. A suspensão é agitada por uma hora.
- 2) A separação do sobrenadante do resíduo é realizada por decantação (centrifugação a baixa velocidade). O sobrenadante é guardado para isolamento com resina XAD-8 (Extrato AF-1).
- 3) O resíduo é neutralizado com NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> até pH 7,0 e adicionado NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> sob atmosfera de N<sub>2</sub>, na razão solo: extrator 1:10 (m/v).
- 4) A suspensão é agitada intermitentemente por pelo menos 4 horas sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub>. O sobrenadante é coletado através de decantação e/ou centrifugação.
- 5) O sobrenadante é acidificado a pH~1 com HCl 6 mol L<sup>-1</sup> e a suspensão resfriada e mantida em repouso por 12-16 horas.
- 6) Os ácidos húmicos (precipitado) são separados dos ácidos fúlvicos (sobrenadante – Extrato AF-2) por centrifugação.
- 7) A fração, ácido húmico, é redissolvida adicionando-se um volume mínimo de KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> sob N<sub>2</sub>. É adicionado KCl sólido até concentração 0,3 mol L<sup>-1</sup> e o sistema centrifugado em alta velocidade para remoção de sólidos suspensos.
- 8) Os ácidos húmicos são novamente precipitados como no passo 5. O sobrenadante é descartado.
- 9) O precipitado de ácidos húmicos é novamente suspenso em HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> – HF 0,3 mol L<sup>-1</sup> em frasco plástico e agitado à temperatura ambiente por uma noite.
- 10) Os ácidos húmicos são centrifugados e repetido o tratamento com HCl:HF se o teor de cinzas permanecer alto (> 1%). Lavagem dos ácidos húmicos com HCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>.

- 11) Transferir os ácidos húmicos para membrana de diálise e realizar a diálise contra água deionizada até teste negativo com  $\text{AgNO}_3$  ou até a condutividade elétrica da água não apresentar mudanças.
- 12) Os ácidos húmicos são secos por liofilização.
- 13) O sobrenadante do passo 2 é passado numa coluna de XAD-8 (0,15 mL de resina por grama de amostra de solo seco) com fluxo de 15 vol da resina por hora). O eluído é descartado, a coluna com ácido fúlvico adsorvido é lavada com água destilada (0,65 volume da coluna).
- 14) A coluna de XAD-8 é eluída com 1 volume da coluna de  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , seguida de 2 a 3 volumes da coluna de água destilada.
- 15) O eluído é acidificado imediatamente até  $\text{pH} \sim 1$  com  $\text{HCl}$   $6 \text{ mol L}^{-1}$  e adicionado  $\text{HF}$  até concentração final de  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ . O volume deve ser suficiente para manter os ácidos fúlvicos em solução.
- 16) Transferir o sobrenadante do passo 6 (AF-2) através da coluna de XAD-8 (1 mL de resina por grama de solo seco).
- 17) Repetir passos 14 e 15.
- 18) Combinar os eluídos em 15 e 17 e passar a solução através da resina XAD-8 numa coluna de vidro (volume da coluna deve ser  $1/5$  do volume da amostra). Lavar com água destilada (volume igual a 0,65 do volume da coluna).
- 19) Eluir com 1 volume da coluna com  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  seguido de 2 volumes da coluna com água destilada. Passar através de uma resina de troca saturada com  $\text{H}^+$ .
- 20) Liofilizar o eluído para recuperar os ácidos fúlvicos saturados com  $\text{H}^+$ .

Com a realização desse processo, três substâncias húmicas podem ser separadas e consequentemente identificadas:

- I. Tratando-se o extrato alcalino com  $\text{HCl}$  concentrado até  $\text{pH} \sim 1$ , é forçada a precipitação da fração de massa molecular relativa e aparentemente mais elevada, os ácidos húmicos.
- II. A fração das substâncias húmicas que permanece solúvel representa os ácidos fúlvicos, que são compostos por moléculas de massa molecular aparente mais baixa que os ácidos húmicos e com maior conteúdo de grupos funcionais ácidos.

III. As substâncias que não são extraídas do solo representam a fração humificada fortemente ligada à fração mineral do solo, e denominada humina.

Uma maneira amplamente adotada para diminuição dos riscos de ocorrência de reações de autocondensação consiste em realizar a extração da matéria orgânica em atmosfera de N<sub>2</sub>. A troca da atmosfera oxidativa por uma atmosfera inerte diminui a possibilidade de reação com o O<sub>2</sub> dissolvido na solução. O borbulhamento da solução alcalina por 15 min é suficiente para produzir concentrações de O<sub>2</sub> livres na solução. No entanto, segundo relatos de Tan *et al.* (1992)<sup>5</sup>, não foram constatados efeitos importantes do uso de atmosfera inerte sobre as características espectroscópicas de ácidos húmicos, uma vez que o espectro de RMN entre uma atmosfera oxidativa e uma atmosfera inerte não apresentaram mudanças significativas no comportamento de suas respectivas curvas.

Apesar de o processo para separação das três substâncias envolverem diversas etapas, necessitamos separar apenas a parte solúvel em NaOH (ácido fúlvico e ácido húmico) da parte insolúvel (humina), dessa maneira, como já foi dito acima, basta realizar sucessivas etapas de extração/centrifugação para que essa condição seja alcançada.

---

<sup>5</sup> TAN, K. H.; HIMMELSBACH, D. S.; LOBARTINI, J. C. **The significance of solid-state <sup>13</sup>C NMR spectroscopy of whole soil in the characterization of humic matter**. Communications in soil science and plant analysis, v. 23, n. 13-14, p. 1513-1532, 1992.

## **B – RESUMO PUBLICADO NO XIV SBPMAT 2015**

Ceschin, A. M., Costa, R. S. and Vasconcelos, R. F. R. **PEAT AS AN ALTERNATIVE TO THE DEVELOPMENT OF ORGANIC SENSORS HUMIDITY AND AMMONIA.** XIV Encontro da SBPMat, 2015, Rio de Janeiro.

<sup>1</sup>Ceschin, A. M., <sup>1</sup>Costa, R. S. and <sup>1</sup>Vasconcelos, R.F.R

(1) Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, 70919-970 Brasília - DF, Brazil

**Abstract** - Peat is composed mainly of an organic material originated from plants, such as mosses and lichens, with a moisture percentage associated with about 90% water, characterizes it as a hygroscopic. The chemical composition of peat is presented by the following: humin (a substance insoluble in acid and alkali), which represents about 80% of a sample peat, humic acid (a substance soluble in an alkaline environment) and fulvic acid (soluble alkaline and acidic substances). A chemical process described in Ribeiro (2012) with strong bases (NaOH and KOH) isolating humin. The techniques used are spin coating (thin film) and casting (thick films) [1, 2].

The main objective of this work is the characterization of both humin films by varying its resistance when subjected to different conditions of relative humidity of the air (vapor different concentrations of deionized water and ammonia (NH<sub>4</sub>OH)).

The results of this work have shown that by increasing relative humidity there is a considerable drop in resistance for each concentration of ammonia in both substrates. The thicker films (casting) produced samples with lower resistance than the thin film (spin coating). The polyester substrate has higher sensitivity with respect to variation of resistance depending on humidity than the glass substrate, which is desirable as sensors based on lightweight and flexible substrates are desirable in various applications.

### **REFERENCES**

[1] RIBEIRO, N. C. (2012). Uso da turfa como material alternativo na formação de componentes eletrônicos de baixo custo. Dissertação: Mestrado em Engenharia Elétrica, Publicação, Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília, Brasília-DF, 88p.

[2] SANDRI, G. L. RIBEIRO, N. C., ROMARIZ, A. R. S and CESCHIN, A. M. (2010). ELECTRICAL AND HUMIDITY CHARACTERIZATION OF HUMIC SUBSTANCES (HS) FROM PEAT FOR A POSSIBLE USE IN HUMIDITY SENSING. ECS Trans. / Volume 31 / Issue 1 / Sensors (pp. 419-424).





**PEAT AS AN ALTERNATIVE FOR THE DEVELOPMENT OF ORGANIC HUMIDITY AND AMMONIA SENSORS**

Costa, R. S\*. Silva, P. P. B. Vasconcelos, R. F. R. and Ceschin, A. M.  
 Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Brasília - DF, Brazil  
 \*falesc@gmail.com

**INTRODUCTION**

Studies involving the use of conductive polymers in organic electronics have led to the production of ever more efficient devices as their physicochemical properties are better understood, generating flexible and more lightweight products with low power consumption and impact resistance minimizing suffered damage, in addition to the low acquisition costs of the raw materials.

Peat belongs to the group of fossil fuels which were generated by natural sedimentation processes and exposed to special pressure and temperature conditions during the geological process. The material is composed primarily of organic matter from plants, like mosses and lichens, with an associated moisture percentage of about 90% water. It is found in virtually all regions of Brazil. Previous studies established that the chemical composition of peat is as follows: humin (substance insoluble in alkaline and acid), which accounts for about 80% of a peat sample, acid Humic (soluble substance in an alkaline medium) and Fulvic acid (soluble substance in alkaline and acid medium) [1, 2, 3]. Through a chemical process described by Ribeiro (2012) employing strong acids and bases, humin can be isolated, which in turn can be used for making thick films on glass substrates and polyester useable as humidity or ammonia sensors [1, 2].

This work aims to systematically acquire data identifying the typical current-voltage characteristics and the associated electrical resistances of humin films deposited on polyester and glass substrates and subjected to moisture variation in a controlled system that simulates an atmosphere with different concentrations of ammonia. These data are needed to estimate the working range and the sensitivity of the humidity / ammonia sensor to be developed.

**MATERIALS, METHODS AND RESULTS**

Arduino Board 6

Reading and analysis of data 7

Graphic result 8

- Solution temperature reading
- Atmospheric temperature reading
- Reading relative humidity

Resistance reading 4

Thermometer 2

Thermometer 1

Electrodes

Sample

Atmosphere

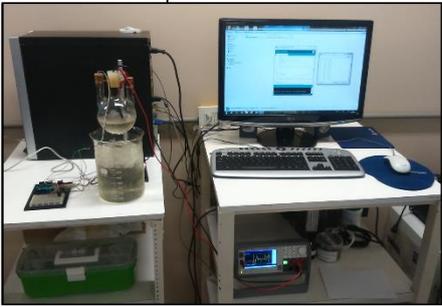
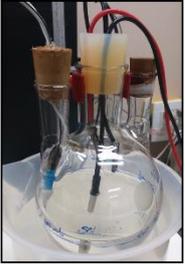
Solution

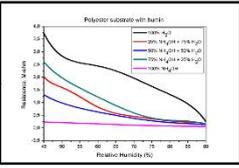
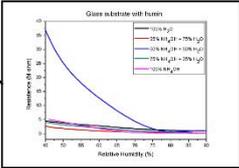
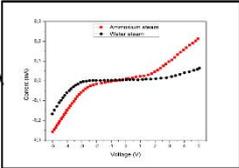
The current and voltage reading 5

Humina film 2

polyester and glass

PEAT 1

**REFERENCES**

[1] RIBEIRO, N. C. (2012). *Uso da turfa como material alternativo na formação de componentes eletrônicos de baixo custo*. Dissertação Mestrado em Engenharia Elétrica, Publicação, Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília, Brasília-DF- 88p. Disponível em: <http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/13633/1/2012NiltonCesarRibeiro.pdf>. Acessado em: 01 de abril de 2015.

[2] SANDRI, G. L. RIBEIRO, N. C., ROMARIZ, A. R. S and CESCHIN, A. M. (2010). *ELECTRICAL AND HUMIDITY CHARACTERIZATION OF HUMIC SUBSTANCES (HS) FROM PEAT FOR A POSSIBLE USE IN HUMIDITY SENSING*. ECS Trans. / Volume 31 / Issue 1 / Sensors (pp. 419-424). Disponível em: <http://ecsd.ed.org/content/31/1/419>. Acessado em: 01 de abril de 2015.

[3] BATISTA, A. P. S. (2008). *CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE TURFAS IN NATURA E MODIFICADAS E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CR (III)*. Dissertação. Núcleo de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão. Disponível em: <http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select\_a\_citon=&co\_obra=188611>. Acessado em: 23 maio de 2015.

**Acknowledgements**

Our thanks to the Universidade de Brasília (UnB-DPP), CAPES and CNPq for financial support.

## C – TRABALHO COMPLETO PUBLICADO NO CBECIMAT 2016

R. S. da Costa, N. S. Pereira, P. P. B. Silva, A. M. Ceschin. **TURFA COMO UMA ALTERNATIVA DE BAIXO CUSTO PARA PRODUÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO**. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 06 a 10 de Novembro de 2016 – Natal-RN, Brasil.

### **TURFA COMO UMA ALTERNATIVA DE BAIXO CUSTO PARA PRODUÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO**

R. S. da Costa<sup>1\*</sup>, N. S. Pereira<sup>2</sup>, P. P. B. Silva<sup>1</sup>, A. M. Ceschin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília

Campus Darcy Ribeiro, 70919-970 Brasília-DF, Brasil

<sup>2</sup>Instituto Federal de Brasília, Campus Gama.

Setor Central do Gama, 72405-025 Brasília-DF, Brasil

\*e-mail: [faelsc@gmail.com](mailto:faelsc@gmail.com)

#### RESUMO

*A turfa faz parte de um grupo de compostos orgânicos de elevado peso molecular conhecidos como substâncias húmicas (SH's), formada pela humificação de plantas e musgos por fungos e bactérias. Diversos trabalhos têm relatado a síntese de pontos quânticos a base de carbono (CQD's), sendo a turfa uma dessas fontes. A síntese de CQD's a partir da turfa é uma boa abordagem devido ao baixo custo de aquisição da matéria prima, da baixa toxicidade e da boa biocompatibilidade. Os principais resultados obtidos foram solução aquosa de CQD's, filmes finos de CQD's depositados sobre substrato de quartzo e CQD's encapsulados em gelatina animal com boa flexibilidade. A caracterização por espectroscopia de absorção uv-vis resultou em picos de absorção máximos na região de 190 a 240 nm, tanto para a solução, como para o filme fino. A fotoluminescência desses materiais apresenta picos com emissão em 540 nm (verde).*

Palavras-chave: Turfa, Substâncias Húmicas e Pontos Quânticos de Carbono.

## INTRODUÇÃO

O teor de matéria orgânica para um solo orgânico, tal como turfa, pode variar de 20% para mais de 99% do peso seco do solo. Essa fração orgânica pode ser constituída por diversos tipos de componentes, tais como: restos de vegetais vivos e mortos, bactérias, fungos, líquens, algas, protozoários, substâncias orgânicas como o húmus, vermes, antrópodes, moluscos e pequenos vertebrados. A turfa consiste basicamente de: ácido húmico (substância solúvel em meio alcalino), ácido fúlvico (substância solúvel em meio alcalino e ácido) e humina (substância insolúvel em meio alcalino e ácido). Esses componentes são frequentemente referidos na literatura como substâncias húmicas (SH)<sup>(1)(2)(3)(4)</sup>. As substâncias húmicas possuem grande quantidade de carbono, pois sua composição química é semelhante à do carvão.

A turfa preta apresenta grande quantidade de matéria orgânica decomposta, alta densidade, grande quantidade de coloides e alta porosidade<sup>(5)</sup>. Nesse trabalho será utilizada a turfa preta. No Brasil, as turfás podem ser classificadas como hídrica, fibrosa e lenhosa, nesse trabalho será utilizada a turfa fibrosa<sup>(6)</sup>. Com relação às suas propriedades físico-químicas, a turfa é um material altamente polar, com elevada capacidade de adsorção para metais de transição e moléculas orgânicas polares<sup>(7)</sup>.

Os pontos quânticos de carbono são estudados desde 2004 e tem atraído muita atenção dos pesquisadores devido às suas propriedades ópticas únicas, causadas devido ao aprisionamento quântico das partículas nas três dimensões do espaço. Possuem também potenciais aplicações tecnológicas, tais como: bio-imagem, bio-sensores, entrega de drogas/moléculas e dispositivos optoeletrônicos. Existem diversas metodologias empregadas para realizar a síntese de CQD's, neste trabalho abordamos o método "top-down", no qual os CQD's são sintetizados a partir do talco de turfa<sup>(8)(9)(10)</sup>.

O trabalho em questão consiste em sintetizar e caracterizar opticamente por meio dos espectros de absorção e emissão os pontos quânticos de carbono (CQD's), tanto em solução aquosa, como na forma de filmes finos depositados em substratos de quartzo. Os pontos quânticos também foram encapsulados em gelatina animal e previamente caracterizados com luz ultravioleta.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Aquisição da turfa e preparação do talco turfa

A turfa utilizada foi fornecida pela empresa Florestal S.A, com sede em Criciúma e Balneário Arroio do Silva, ambas em Santa Catarina, e é do tipo “Turfa Fibrosa Super Fina”, designação adotada pela empresa fornecedora.

A amostra de turfa foi submetida a um processo de desidratação por cerca de 24 horas em estufa à temperatura de 80°C. Posteriormente, foram removidos por catação manual os fragmentos não decompostos de raízes e folhas da amostra. A amostra foi submetida a um processo de fragmentação mecânica com ajuda de pistilo e almofariz, seguido por processo de peneiração em peneira com poros de 420 µm de espessura.

A turfa resultante desses processos adquire um aspecto semelhante ao de um pó muito fino, como um talco, dessa maneira, passam a se chamar talco de turfa.

#### Síntese dos pontos quânticos de carbono

Depois de produzido o talco de turfa, inicia-se a síntese dos pontos quânticos de carbono. O método empregado realiza a síntese por meio da dissolução de talco de turfa em hidróxido de sódio na concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup> na proporção de 1:10. Dessa maneira, 4 g de talco de turfa é solubilizado em 40 mL de hidróxido de sódio<sup>(11)</sup>. A solução fica em agitação constante por 4 horas. Após as 4 horas a solução torna-se homogeneizada e é então colocada em uma centrífuga com rotação de 5000 rpm por 10 minutos, afim de separar-se as fases líquida e sólida. A fase líquida é descartada e a fase sólida é lavada com água deionizada e posteriormente levada a uma estufa à temperatura de 80°C para eliminação total da água. Depois de seca essa amostra é novamente solubilizada, no entanto, agora esse processo é feito em 40 mL de água deionizada, que é mantida aquecida à 50°C para facilitar o processo de dissolução e permanece em agitação constante e lenta por aproximadamente 30 minutos ou até que grande parte do sólido tenha sido dissolvido. Por fim, a solução é deixada em descanso para que ocorra a decantação das partículas sólidas e para que a temperatura diminua até chegar à temperatura ambiente. Transcorridas cerca de 2 a 3 horas de repouso, remove-se parte do sobrenadante que pode ser filtrado com um filtro de membrana para seringa vertical de 0,45 µm de espessura para garantir maior homogeneidade. O líquido filtrado compreende duas frações da turfa mencionadas na introdução: os ácidos húmico e fúlvico.

A partir do líquido filtrado foi feita a deposição por spin coater em um substrato de quartzo formando os filmes finos de CQD's. Para a caracterização óptica desse filtrado foi necessário fazer a diluição em água deionizada na proporção de 0,02 mL para 50 mL de água.

### Confecção dos filmes finos

A limpeza dos substratos de quartzo é feita por meio de sonicação em água e detergente por 10 minutos. Depois disso, os substratos são lavados em água deionizada e submetidos a um novo processo de sonicação em álcool metílico por cerca de 10 minutos. Por fim, são secos com ar comprimido.

A solução contendo os CQD's é depositada sobre a superfície do substrato de quartzo de modo a preencher toda área. Os filmes finos foram produzidos pela técnica de *spin coating* com velocidade de rotação de 1600 rpm por 12 segundos. A programação citada anteriormente foi repetida mais 2 vezes consecutivas para remover o excesso de água do filme.

A espessura média dos filmes assim depositados foi de aproximadamente 170 nm e foram obtidas por meio de um perfilômetro Dektak 150.

### Pontos quânticos de carbono encapsulados em gelatina animal

Para produzir os CQD's encapsulados foi utilizada gelatina (de pele suína, tipo A, G1890 - Sigma-Aldrich®) diluída em água deionizada na proporção de 1:10, dessa maneira, 4 g de gelatina foram solubilizadas em 40 mL de água deionizada à temperatura média de 50 °C. Para inicializar o processo de gelatinização foi adicionado 10 mL de água deionizada à temperatura ambiente na solução, totalizando 50 mL. A solução é então dividida em duas partes iguais de 25 mL, a primeira parte é deixada para referência, enquanto que à segunda parte é adicionado 1 mL da solução de CQD's. Depois desse processo, as soluções contendo a gelatina são depositadas em formas de gelo e são levadas ao congelador à temperatura de -10 °C durante uma ou duas semanas. Isto é feito para que a gelatina solidifique sem a presença de água, tornando-se uma membrana maleável (semelhante a uma película para celular) e translúcida com espessura aproximada de 200 µm.

### Caracterização prévia com luz ultravioleta de 254 nm

Foi utilizada uma caixa escura com uma lâmpada germicida de 254 nm para iluminar as soluções, os filmes e a gelatina, afim de testar os efeitos luminescentes.

### Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível

Os espectros de absorção foram obtidos com um espectrofotômetro Evolution 300 UV-Vis da Thermo Fisher Scientific. A faixa de varredura inicial foi de 190nm até 1100nm, o que compreende a faixa total de atuação do equipamento, no entanto, tendo em vista a falta de fenômenos acima de 800 nm, a faixa de varredura foi reduzida para 190 a 800 nm, compreendendo, dessa forma, os espectros de luz: ultra violeta, visível e o infravermelho próximo.

### Espectroscopia de fluorescência

Os espectros de emissão foram obtidos por meio de um espectrofotômetro de fluorescência da Perkin Elmer modelo L5 55 com o tamanho da fenda 3. As amostras foram submetidas a um feixe de comprimento de onda de 254 nm, referente ao comprimento de onda da lâmpada germicida utilizada na caixa escura.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras foram previamente caracterizadas pela incidência da luz de uma lâmpada ultravioleta de 254 nm em uma caixa escura. A Figura 1a mostra a solução de CQD's submetida a incidência de uma lâmpada de luz fluorescente comum. Pode-se notar a cor marrom característica da solução com substâncias húmicas. Na Figura 1d, a mesma solução é submetida a luz ultravioleta e pode-se notar uma mudança da coloração para o verde. Para os filmes finos de CQD's o mesmo procedimento detalhado acima foi executado. Da mesma forma que as soluções os filmes sem iluminação ultravioleta são marrons, enquanto que com a iluminação ultravioleta tornam-se verdes, conforme pode ser visto nas Figuras 1b e 1e. As Figuras 1c e 1f com os CQD's encapsulados em gelatina também apresentam o mesmo comportamento.

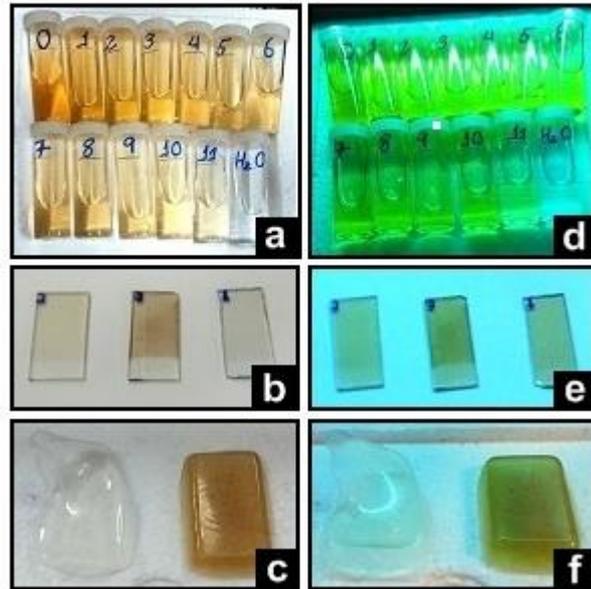


Figura 1. a) Pontos quânticos de carbono em solução. b) Filmes finos de CQD's. c) CQD's encapsulados em gelatina. Em "a", "b" e "c" as amostras são submetidas a uma iluminação por lâmpada fluorescente comum, enquanto que em "d", "e" e "f", são submetidas a uma iluminação com lâmpada de luz ultravioleta de 254 nm.

Os espectros de absorção UV-Vis da solução e dos filmes com CQD's são apresentados na Figura 2. A solução é a diluição em 50 mL de água deionizada e 0,02 mL do líquido filtrado. Para comparação inserimos o espectro de absorção do substrato de quartzo puro. Podemos observar que tanto a solução quanto o filme absorvem muito na região do ultravioleta. A intensidade de absorção da solução é maior do que a do filme, pois o caminho óptico é maior. Podemos observar ainda uma outra região na faixa de 275 nm onde a absorção é importante.

A Figura 3 mostra os espectros de fluorescência do filme fino e da solução contendo os CQD's. Ambos foram excitados com comprimento de onda de 254 nm. Podemos observar dois picos de emissão, um em 270 nm e outro em 540 nm. O pico em 270 nm é devido ao espalhamento da luz produzido pelo próprio equipamento de medida. A luz verde observada durante o experimento com a lâmpada ultravioleta de 254 nm aparece agora claramente como um pico de emissão em 540 nm, tanto para solução, quanto para o filme fino. É possível comprovar e relacionar a luz de cor verde característica de ambas as amostras por meio do espectro de luz na região do visível também inserida na Figura 3. A intensidade dos picos revela que a solução possui maior concentração de pontos quânticos do que o filme fino. A largura a meia altura (FWHM) para a solução de CQD's é de apenas

1,3 nm e para os filmes é de 5,3 nm. A diferença nos valores FWHM pode ser devida a uma maior homogeneidade da concentração de CQD's na solução quando comparada ao filme fino.

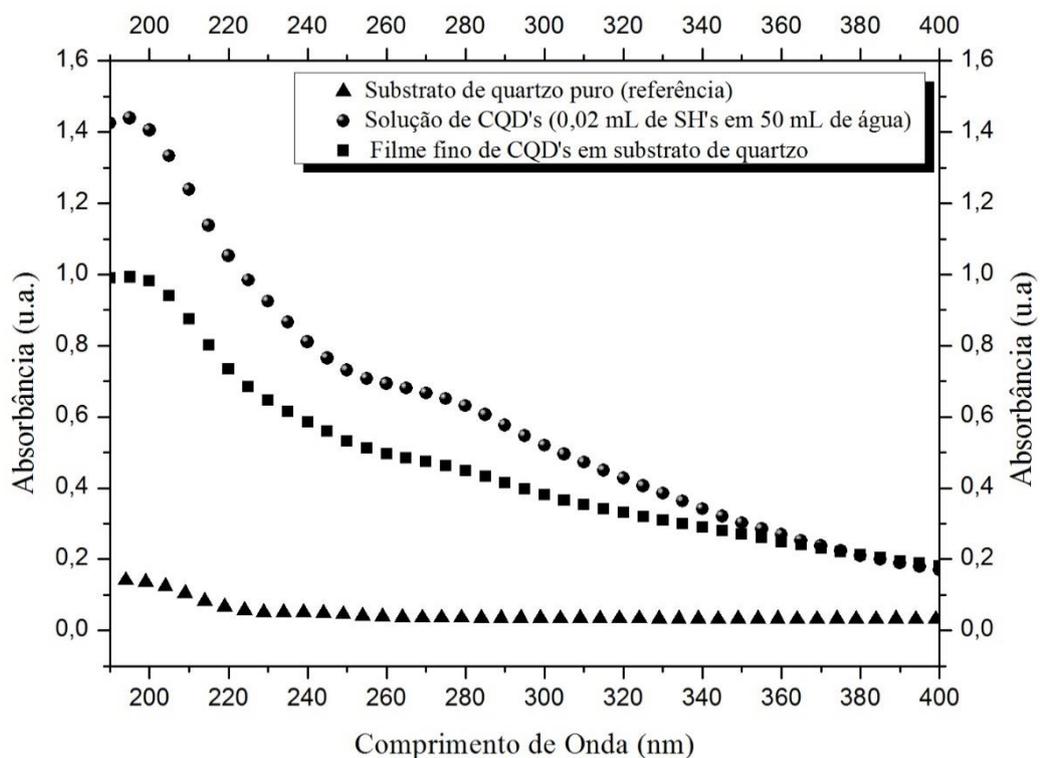


Figura 2. Espectros de absorção na região do ultravioleta para a solução de CQD's (esferas), filme fino de CQD's depositado em substrato de quartzo (quadrados) e substrato de quartzo para referência (triângulos).

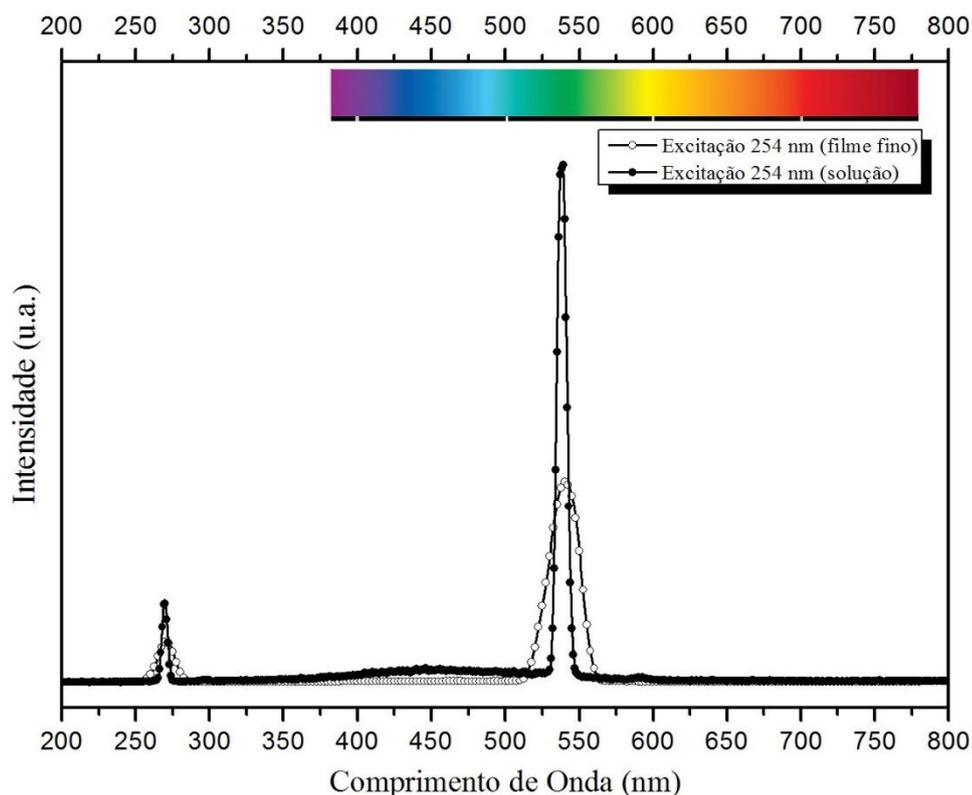


Figura 3. Espectros de fluorescência produzidos por excitação no comprimento de onda de 254 nm no filme fino depositado em substrato de quartzo (linha com pontos abertos) e para a solução (linha com pontos fechadas), ambas contendo os CQD's, e espectro correspondente a região da luz visível.

## CONCLUSÃO

A síntese de pontos quânticos de carbono a partir da turfa possui uma metodologia simples de ser executada, sem a adição de substâncias químicas que lhes confirmam toxicidade ou custo elevado de produção.

Assim como indicaram os espectros de absorção UV-vis, os pontos quânticos de carbono só são ativados quando uma luz de comprimento de onda específico é incidido sobre eles, nesse caso, comprimento de 254 nm.

Foi possível observar que os resultados preliminares com relação a luminescência verde causada por meio da incidência de luz uv de comprimento de onda de 254 nm na solução e no filme fino foram confirmadas com os espectros de fluorescência, que resultaram em picos na faixa de 540 nm. Região que indica cor verde no espectro de luz visível.

Apesar desses resultados, mais estudos são necessários para descobrir uma maneira de realizar o crescimento das partículas afim de se produzir CQD's com outros comprimentos de onda, sem que seja inserida toxicidade ao meio e também descobrir o tamanho das partículas que produzem essa luminescência única, uma vez que a emissão de luz pelos CQD's está intimamente relacionada com o tamanho das partículas.

## REFERÊNCIAS

4. DELICATO, D. M. S. *Physical-chemical properties and sorption characteristics of peat*. 1996. PhD thesis, Dublin City University.
5. CANELLAS, L. P. *Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas* / Luciano Pasqualoto canellas e Gabriel Araújo Santos. – Campos dos Goytacazes: Santos, 2005.
6. RIBEIRO, N.C. *Uso da turfa como material alternativo na formação de componentes eletrônicos de baixo custo*. 2012, 88p. (Dissertação) Mestrado em Engenharia Elétrica, Publicação, Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília, Brasília-DF.
7. Sandri, G. L.; Ribeiro, N. C.; Romariz, A. R. S.; Ceschin, A. M. (2010). Electrical and humidity characterization of humic substances (HS) from peat for a possible use in humidity sensing. *ECS Trans.* / Volume 31 / Issue 1 / Sensors (pp. 419-424).
8. FERMINO, M. H. *Método de análise para caracterização física de substratos para plantas*. Tese (Doutorado em Fitotecnia). Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2003, 81p. Porto Alegre, RS.
9. LAMIM, A. P. B.; JORDÃO, C. P.; PEREIRA, J. L.; BELLATO, C. R. Caracterização química e física de turfa litorânea e avaliação da adsorção competitiva por core e zinco. *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 1, 18-23, 2001.
10. MORAIS, D. R. P.; DELGADO. C. O. B.; MOTA, A. L. N.; SANTIAGO, R. C. Caracterização de turfa e vermiculita hidrofobizadas por espectroscopia de absorção na

região do infravermelho-FTIR. Blucher Chemistry Proceedings, Vol. 3, No. 1, Nov. 2015.

11. WANG, Y and HU, A. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. J. Mater. Chem. C, 2014, 2, 6921. DOI: 10.1039/c4tc00988f.
12. Dong, Y. et al. Natural carbon-based dots from humic substances. Sci. Rep. 5,10037; doi: 10.1038/srep10037 (2015).
13. LIANG, Q. et al. Easy synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from gelatin and their luminescent properties and applications. CARBON60 (2013) 421–428.

## PEAT AS AN ALTERNATIVE LOW COST FOR PRODUCTION CARBON QUANTUM DOTS

### ABSTRACT

*Peat is one of a group of organic compounds known as high molecular weight humic substances (HS's), formed by humification plants and mosses by fungi and bacteria. Several studies have reported the synthesis of quantum dots carbon base (CQD's), the peat is one such source. The CQD's synthesis from the peat is a good approach because of the low cost of the raw material, low toxicity and good biocompatibility. The main results were aqueous CQD's, thin films deposited on quartz's CQD CQD's and substrate encapsulated in animal gelatine with good flexibility. The characterization by UV-vis absorption resulted in maximum absorption peaks in the region 190-240 nm, for both the solution and for the thin film. The photoluminescence peaks of these materials presents emission at 540 nm (green).*

Key-words: Peat, Humic Substances and Carbon Quantum Dots.

## **D – RESUMO PUBLICADO NO XVI SBPMAT 2017**

R. S. da Costa, V. S. Pereira, P. P. B. Silva, A. M. Ceschin. **Peat: raw material for the production of carbon quantum dots**. XVI Encontro da SBPMat, 2017, Gramado-RS.

### **Peat: raw material for the production of carbon quantum dots**

Rafael Souza da Costa<sup>1</sup>, Vilany Santana Pereira<sup>1</sup>, Artemis Marti Ceschin<sup>1</sup>

1.Universidade de Brasília

*e-mail:* [faelsc@gmail.com](mailto:faelsc@gmail.com)

Peat consists of three distinct phases: humina, humic acid and fulvic acid, also known as humic substances. Humic substances present on average an elemental carbon content in the order of 45 to 60%. Thus, peat can be used for synthesis of quantum dots based on carbon. Among the main applications of quantum dots for electrical engineering, we highlight their use in electronics and optoelectronics to develop sensors and electronic components [1]. The method for the production of carbon quantum dots based on peat includes the following steps. First, the raw material is collected in natura and dried at 80°C for 24h to remove excess humidity. After cooling to room temperature the sample is fragmented with the aid of crucible and pistil and sieved in colander with 420µm diameter pores. The sample is then calcined in a muffle furnace at a temperature of 500°C for about 2h with the purpose of increasing the amount of elemental carbon. The ashes generated in calcination are suspended in a 1.0M sodium hydroxide solution at a ratio of 1:10 and constantly and slowly stirred for 2h at a temperature of 90°C. The sample is cooled again and centrifuged at 10,000rpm for 20 minutes at room temperature. Finally, the supernatant containing the quantum dots is stored for future measurements and analysis. The quantum dots produced have maximum absorption peaks in the ultraviolet region within a wavelength band ranging from 190nm to 350nm. The fluorescence spectrum of the solution containing the quantum dots shows a maximum emission peak at wavelengths between 500 and 540nm. When the quantum dots are exposed to ultraviolet light with a wavelength

of 254nm, samples appear in a green color, which matches an emission in the visible light spectrum around 540nm.

Acknowledgements: CAPES for financial support.

Reference:

[1] DU, Fengyi. et al. Economical and green synthesis of bagasse-derived fluorescent carbon dots for biomedical applications. *Nanotechnology*, v. 25, n. 31, p. 315702, (2014).



**XVI Brazil**  
MRS Meeting  
*Gramado*  
**2017**  
September, 10<sup>th</sup> to 14<sup>th</sup>



Brazilian Materials  
Research Society  
Excellence in the union of science and research  
in materials technology in Brazil



**Peat: raw material for the production of carbon quantum dots**

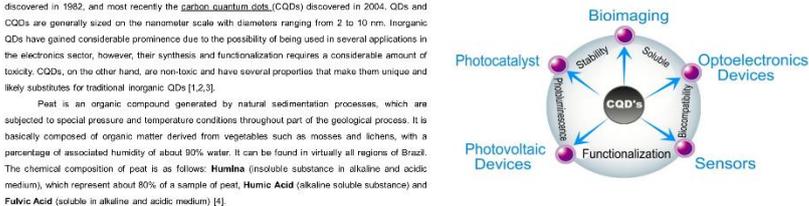
Rafael Souza da Costa, Vilany Santana Pereira, Artemis Marti Ceschin  
Universidade de Brasilia  
e-mail: foelsc@gmail.com

**INTRODUCTION**

Currently, the most prominent materials in nanoscience are the inorganic quantum dots (QDs) discovered in 1982, and most recently the carbon quantum dots (CQDs) discovered in 2004. QDs and CQDs are generally sized on the nanometer scale with diameters ranging from 2 to 10 nm. Inorganic QDs have gained considerable prominence due to the possibility of being used in several applications in the electronics sector, however, their synthesis and functionalization requires a considerable amount of toxicity. CQDs, on the other hand, are non-toxic and have several properties that make them unique and likely substitutes for traditional inorganic QDs [1,2,3].

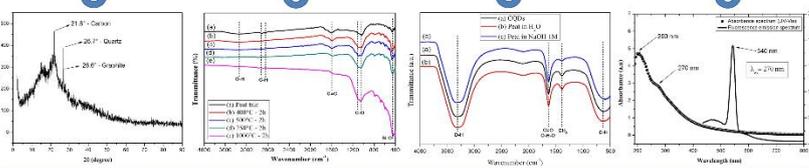
Peat is an organic compound generated by natural sedimentation processes, which are subjected to special pressure and temperature conditions throughout part of the geological process. It is basically composed of organic matter derived from vegetables such as mosses and lichens, with a percentage of associated humidity of about 90% water. It can be found in virtually all regions of Brazil. The chemical composition of peat is as follows: **Humina** (insoluble substance in alkaline and acidic medium), which represent about 80% of a sample of peat, **Humic Acid** (alkaline soluble substance) and **Fulvic Acid** (soluble in alkaline and acidic medium) [4].

As peat has a high concentration of carbon in its composition, we propose the production of carbon quantum dots from this material. We physicochemically characterize both the source material (peat: talc) as well as the final product (CQDs).



**MATERIALS, METHODS AND RESULTS**





**REFERENCES**

[1] Wang, Y and Hu, A. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 6921. DOI: 10.1039/c4tc00988t.

[2] Lim, S. Y., Shan, W. & Gao, Z. Carbon quantum dots and their applications. *Chem Soc Rev*, 44, 362–381 (2015).

[3] Cherise R. Kagan, et al. Nano Day: Celebrating the Next Decade of Nanoscience and Nanotechnology. *ACS Nano* 2016, 10 (10), 9093–9193. DOI: 10.1021/acranano.5b06655.

[4] Canelas, L. P. *Humoferra: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas* / Luciano Pasqualeto canelas e Gabriel Araújo Santos. - Campos dos Goytacazes: Santos, 2005.

**Acknowledgement**  
The authors would like to thank the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (Capes) and the Federal District Foundation for Research Support (FAP-DF) for their financial support.



Article

## An Alternative Route to Obtain Carbon Quantum Dots from Photoluminescent Materials in Peat

Rafael Souza da Costa <sup>1</sup>, Wiliam Ferreira da Cunha <sup>2</sup>, Nizamara Simenremis Pereira <sup>3</sup>  and Artemis Marti Ceschin <sup>1,\*</sup> 

<sup>1</sup> Electrical Engineering Department, Universidade de Brasília, Brasília DF 70919-970, Brazil; faelsc@gmail.com

<sup>2</sup> Instituto de Física, Universidade de Brasília, Darcy Ribeiro Campus, Brasília DF 70919-970, Brazil; wiliamcunha@gmail.com

<sup>3</sup> Instituto Federal de Brasília, Campus Gama, Setor Central do Gama, Brasília DF 72405-025, Brazil; nizamara.pereira@ifb.edu.br

\* Correspondence: artemis@pgea.unb.br



Received: 14 June 2018; Accepted: 27 July 2018; Published: 21 August 2018

**Abstract:** Peat, an organic compound easily found in the soil (easy to acquire), has more than 50% elemental carbon in its composition and can be used as raw material to produce carbon quantum dots (CQDs, C-dots, Carbon Dots). In this work we describe two simple and low-cost routes for the acquisition of these photoluminescent materials based on peat. The final products were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), absorption (UV-Vis) and emission (PL) spectra and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The produced CQDs have an average size of 3.5 nm and exhibit coloration between blue and green. In addition, it is possible to produce photoluminescence by means of the aromatic compounds also present in the composition of the peat, in turn exhibiting an intense green coloration. The results indicate great versatility of peat for the production of photoluminescent materials.

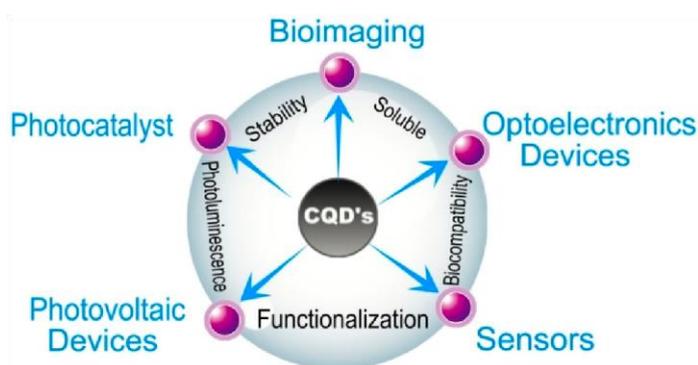
**Keywords:** peat talc; carbon dots; photoluminescence; humic substances; organic electronics

---

## 1. Introduction

Quantum dots (QDs) are some of the most prominent materials in nanotechnology. They consist of nanometer-sized semiconducting species (usually ranging from 2 to 10 nm) whose properties might significantly vary from both the bulk and the molecular version of the material [1–7]. The discovery of the inorganic version of quantum dots dates back to 1982, whereas their carbon counterparts, named carbon quantum dots (CQDs), were discovered in 2004.

Quantum dots in general have gained attention from the scientific community for the high amount of potential applications, such as catalysis, sensing and bioimaging, the development of optoelectronic devices, photovoltaic cells, field-effect transistors, photodetectors, light-emitting diodes, among other applications of great relevance to Electronics in general [3,4,8–11]. However, the synthesis and functionalization of inorganic QDs might involve the use of heavy metals such as cadmium, and the most efficient solar cells known to date, produced with quantum dots and perovskite, contain lead. Thus, there is a considerable level of toxicity associated with these nanomaterials. Carbon quantum dots, on the other hand are non-toxic, and have a variety of properties that make them unique, as well as being the likely substitutes of inorganic nanocrystals. Some CQD characteristics and properties, as well as the potential applications in electronics [4–8,12–17] are shown in Figure 1.



**Figure 1.** Main properties and applications of CQDs in the Organic Electronics field. The figure was drawn based on the model stated on the Reference [7].

In order for a process to take its place, CQDs obtained from different sources ought to be completely characterized and understood. It is only by gaining this kind of knowledge that CQD-based devices can achieve and perhaps surpass the efficiency of the conventional ones. Importantly, it would be highly desirable to investigate CQDs that originate from sustainable sources, as the impact of the electronics industry on the environment is one of the key advantages of CQDs over conventional QDs. If this is the case, one needs first to characterize the very source of the production of CQDs. In the present study, the stock material for the production of carbon quantum dots will be an “*in natura*” substance known as peat, or substrate for plants. This substance has a high amount of carbon present in its chemical structure [18].

Peat is a formidable material for research, formed by three distinct fractions: humic acid (soluble in alkaline media), fulvic acid (soluble in both acid and alkaline media) and humina (insoluble in both acid and alkaline media), which in the scientific world are commonly referred to as humic substances (HSs) [18–21]. Each of these fractions has the potential to provide many different applications for the material. It is important to remember that there is a large debate regarding the chemical structure of each of these parts that constitute peat, and this fact is enough to turn peat into a material of interest for academic research. Despite being a long-established organic material for agricultural activity, this is far from the only possibility of application for peat, as studies in the engineering field look for new utilities for this material [21–23]. Peat’s main

contribution to recent studies is the quality of the carbon present in its composition. Besides this characteristic there is the crucial fact that it is an easily acquired material, with low cost and low toxicity.

In recent studies, there have been reports of the use of humic substances in the production of ammonia and humidity sensors [21,22]. Y. Dong et al. [23] proposed the production of CQDs from the soluble phases of peat (humic acid and fulvic acid), which are also abundant sources of carbon.

The present work recommences studies undertaken in 2012 by our own research group, which utilized humina (one of the fractions of peat) as the raw material for the manufacture of an ammonia sensor [20–22], opening space for a new field of study utilizing the same material for the production of carbon quantum dots. Y. Dong et al. [23] used humic substances (HSs), which are peat byproducts, for the production of carbon quantum dots. Their CQD preparation methodology, however, was quite different from the one proposed in the present work. One of the crucial divergent points is that Y. Dong et al. utilized independent peat fractions to synthesize CQDs, utilizing each peat soluble fraction separately, humic acid or fulvic acid. Our paper on the use of three fractions that constitute peat allows a greater analysis of carbon atoms in the sample.

In this study, we utilized peat talc [20–22] to facilitate two routes of preparation of two different types of materials with photoluminescent properties. Route I is similar to the one proposed by Y. Dong et al., and it does not involve synthesis. Our results indicate that the luminescence of the material obtained from the humic substances (fulvic and humic acid) derives from the aromatic compounds and not from CQDs. The preparation of the photoluminescent materials through Route II provided us with CQDs through the synthesis of peat talc. The preparation of these carbon quantum dots was carried out by two chemical methods: thermal pyrolysis (synthesis) and hydrothermal (extraction). We detail the peat talc's preparation and its characterization by X-ray Diffraction (XRD), Raman spectroscopy and by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

Both the materials containing aromatic and heteroaromatic compounds, as well as those containing CQDs, were characterized by absorption (UV-Vis) and emission (PL) spectra. Only the sample containing CQDs was analyzed with High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM). Although the sample with HSs was analyzed with HRTEM, due to its high concentration of sodium hydroxide, it was not possible to complete the test.

## **2. Experimental Section**

### **2.1. Materials and Methods**

The “*in natura*” peat sample was donated by Florestal, S.A. enterprise, with headquarters in the cities of Criciúma and Balneário Arroio do Silva, both in the state of Santa Catarina, southern region of Brazil. The peat sample went through a process of removal of part of its humidity in an oven at 80 °C for 24 h. The peat with part of its humidity removed was crushed mechanically with the aid of a mortar and pestle. The obtained material passed through a sieve with pores of 420 µm. The resulting material has the appearance of a very fine powder, which is why we refer to it as peat talc.

This peat talc was characterized by X-ray diffraction in a D8 Focus diffractometer (Bruker, Billerica, MA, USA). The diffractogram was generated utilizing a wavelength of 1.54 Å, a step size of 0.05°, scan speed of 0.5° min<sup>-1</sup>, and a scanning range between 0° and 90°.

The Raman spectroscopy measurements were taken at room temperature, with equipment manufactured by HORIBA Scientific (Kyoto, Japan), model T64.000, linewidth of 514, 532, 633 and 785 nm, with laser power of 15 mW, configured for backscattering. The detection of the signal of spread light was done by a CCD camera, model Synapse. The T64.000 was connected to an Olympus BX 41 microscope (Tokyo, Japan) and a 10× objective lens. The FTIR spectrum was measured in a Spectrum Two spectrometer by PerkinElmer (Waltham, MA, USA), at room temperature, in the range of 4000 to 400 cm<sup>-1</sup> (medium infrared range).

The absorption spectrum was obtained with an Evolution 300 UV-Vis spectrophotometer by Thermo Fisher Scientific (Waltham, MA, USA), with an initial scanning range of 190 to 800 nm. Photoluminescence was performed in a fluorescence spectrophotometer by PerkinElmer, model L555, with a slit aperture equal to 3, excitation wavelength of 270 nm, and scanning range of 450 to 800 nm. The samples were analyzed by electron microscopy, under a transmission electron microscope (TEM, Jeol, JEM-2100 (Tokyo, Japan), equipped with energy dispersive spectrometer (EDS) by Thermo Scientific).

## **2.2. Extraction of Fluorescent Humic Substances from Peat (Route I)**

Route I provides a material rich in aromatic and heteroaromatic compounds. The employed method is extraction by means of dissolution of peat talc in sodium hydroxide at the concentration of 0.1 mol/L (lower efficiency in the extraction) to 1 mol/L (higher efficiency in the extraction) at the proportion of 1:10.4 g of peat talc solubilized in 40 mL of sodium hydroxide [18]. This mixture was stirred for 4 h until it became homogeneous. Next, this mixture was centrifuged at 5000 rpm for 10 min. The liquid phase was discarded, and the solid phase was washed with deionized water and put in an oven at 80 °C for water elimination. After drying, the solid phase was once again solubilized with magnetic stirring for 30 min, in 40 mL of deionized water at 50 °C, to facilitate the dissolution process. To dissolve the solid part, 30 min of stirring was needed. Finally, the suspension was allowed to rest so that the solid particles would decant and the temperature would drop until reaching room temperature. The supernatant portion was removed and filtered with a vertical membrane syringe filter of 0.45 µm thickness. The filtrate has two fractions of the peat: fulvic acid and humic acid, since humina is not soluble in a liquid base. Due to the liquid having a dark brown color, around 0.02 mL of the filtrate was diluted in 10 mL of deionized water, in order to perform the absorption and emission spectroscopies of the sample in question.

## **2.3. Synthesis of Carbon Quantum Dots (Route II)**

Route II provides the carbon quantum dots. Approximately 10 g of the peat talc was calcinated in a muffle with a heating ramp of 10 °C/min and thresholds of 400, 500, 750 and 1000 °C for 2 h. The CQD production process consists of two simple steps: the peat calcination, and the CQD extraction with a sodium hydroxide solution. The peat calcination was conducted at 1000 °C for 2 h. After the cooling of the sample, 1 g of the calcinated peat is solubilized in 100 mL sodium hydroxide 1 mol L<sup>-1</sup> which remains in constant agitation, and heating of about 50 °C for 2 h. After this interval, the solution is allowed to rest for around 2 h. We observed a phase separation and

collected the supernatant only, which should contain the carbon quantum dots. The supernatant is filtered in a 0.45- $\mu\text{m}$  membrane filter.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. XRD

The peat talc presents itself as an amorphous material according to the XRD shown in Figure 2. In the range between  $8^\circ$  and  $30^\circ$ , we observe that there is a broad band related to several compounds containing carbon, and three more pronounced peaks over it. By means of the Diffrac Eva software (Bruker, Billerica, MA, USA), it was possible to identify these three relevant peaks of Figure 2. The peak at  $21.8^\circ$  is related to elemental carbon; the one at  $26.6^\circ$  is related to graphite, according to what was observed in reference [24]; finally, the peak at  $26.7^\circ$  is related to quartz. The presence of the elemental carbon was expected, due to the peat composition with humic acid, fulvic acid, and humin.

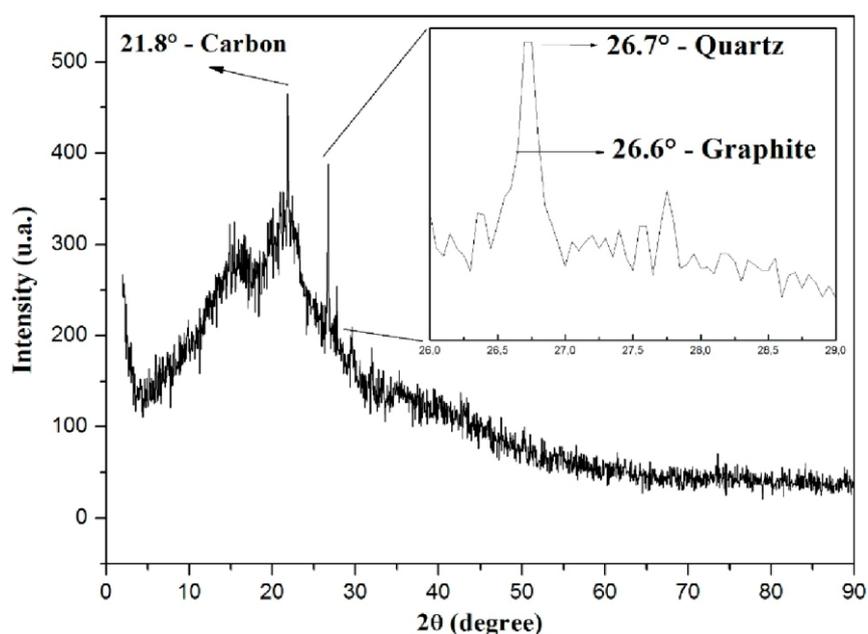


Figure 2. XRD standard shown by the peat sample as amorphous material.

#### 3.2. Raman Spectroscopy

The Raman spectrum of the peat sample (Figure 3) shows a characteristic D (disorder) band at  $1365\text{ cm}^{-1}$ , which is attributed to structural defects (probably originated from amorphous carbon due to the peak's width) and a G (graphite) band at  $1608\text{ cm}^{-1}$ , attributed to the first order scattering vibration mode E<sub>2g</sub> in the graphite sheet [23]. From the Raman spectrum it is possible to state that the peat sample has relatively abundant carbon structures in the form of graphite. The intensity ratio ( $I_D/I_G$ ), which indicates the concentration of defects, is in the order of 0.85. This factor shows that a high concentration of defects is present in the sample. The fact that peak G was found outside its characteristic region, i.e., near  $1580\text{ cm}^{-1}$ , might be related to the elevated number of hydrogen atoms that are part of peat's chemical structure, since the presence of hydrogen atoms is known to cause the band G to shift to higher wavelengths [25].

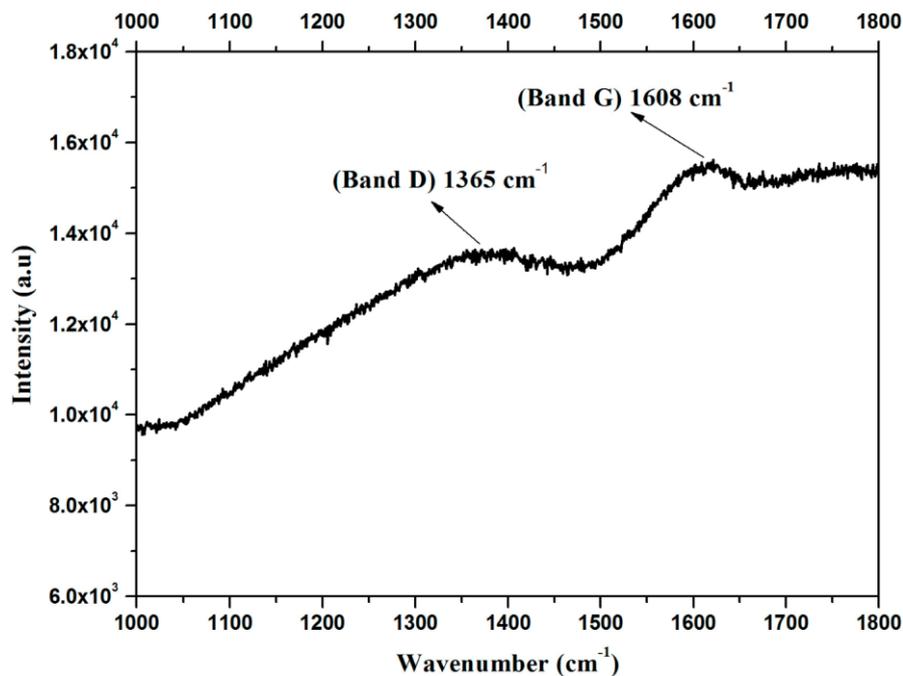
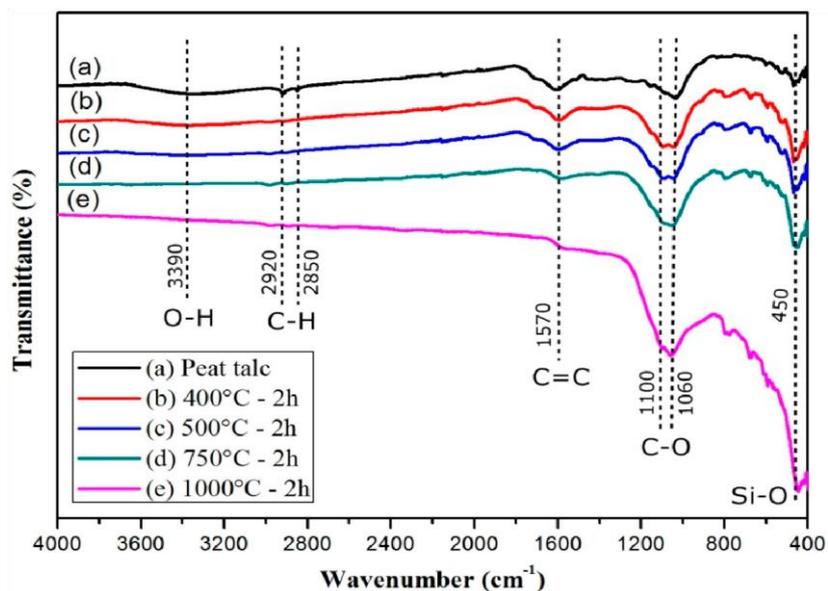


Figure 3. Raman spectrum of the peat talc sample.

### 3.3. FTIR

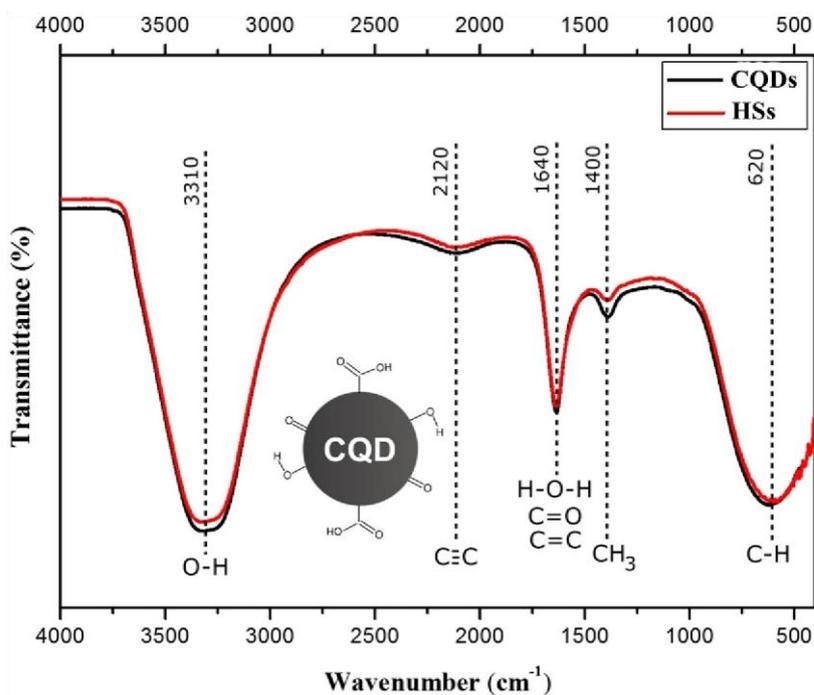
The FTIR absorption spectroscopy results for the peat talc are shown in Figure 4. For the peat talc, seen in the spectra, a few organic groups can be observed. O–H systems of carboxylic acids present axial stretching and show in a wide band in the region of 3600 to 3200  $\text{cm}^{-1}$  centered in 3390  $\text{cm}^{-1}$ ; symmetrical and asymmetrical axial stretching of  $\text{CH}_2$  systems is situated in 2920 and 2850  $\text{cm}^{-1}$  respectively; C=C aromatic nuclei vibrations are found in the region of 1570  $\text{cm}^{-1}$ ; C–O axial stretching in alcohols and phenols is related to the strong absorption bands in 1100 and 1060  $\text{cm}^{-1}$  [18]; and, finally, impurities resulting from vibration modes of silicates are in the band centered at 450  $\text{cm}^{-1}$ . The result shown in Figure 4a is in agreement with that reported by Morais et al. [26] and Silverstein et al. [27].

Figure 4b–e spectra refer to the calcinated peat at the temperatures of 400, 500, 750, 1000  $^{\circ}\text{C}$ , respectively. It is possible to notice that for temperatures lower than 1000  $^{\circ}\text{C}$ , the aromatic compounds (C=C) are not affected. Note that the peak centered in the region of 1570  $\text{cm}^{-1}$  lowers at the same rate that the temperature rises, particularly for the sample subjected to 1000  $^{\circ}\text{C}$ . Taking curve (a) as reference, and the other curves as a comparison, the evidence that most strongly proves the changes occurred in the samples is related to the peaks in the regions of 1100 and 1060  $\text{cm}^{-1}$  respectively, which become more evident at the rate at which the temperature rises. This fact might be related to the lower gradual disorder and greater amount of these compounds in the sample as the temperature rises. Furthermore, the broad band centered in 3390  $\text{cm}^{-1}$  ceased to exist. The bands in 2920 and 2850  $\text{cm}^{-1}$  became almost imperceptible for the four processes of calcination.



**Figure 4.** Absorption spectroscopy on the infrared range (FTIR), medium range for the peat talc and portions of the same sample undergoing different calcination temperatures: (a) peat “*in natura*”, (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 750 °C, and (e) 1000 °C.

The results of the absorption spectroscopy FTIR for the CQDs and for the HSs are shown in Figure 5. The two samples presented very similar results, since there is superposition in several areas of the spectra.



**Figure 5.** Absorption spectroscopy on the infrared range (FTIR), medium range for solutions containing carbon quantum dots (CQDs) and humic substances (HSs). The inserted figure of a CQD shows the main groups that can be associated with the carbon structure.

The samples revealed the several main bands. The one between 3300–3500  $\text{cm}^{-1}$ , present in both spectra, is usually attributed to OH stretching and H bonds in COOH groups, but can also be attributed to other functional groups such as alcohols, phenols, and even water. The  $\text{C}\equiv\text{C}$  bond's weak stretching can be found in the broad absorption centered at 2120  $\text{cm}^{-1}$ . The band centered at 1640  $\text{cm}^{-1}$  covers a region that goes from 1660 to 1600  $\text{cm}^{-1}$  and can be formed by the combination of many different absorption phenomena due to other groups present in the sample, in this case causing a superposition of groups. In this way, the peak centered at 1640  $\text{cm}^{-1}$  can be attributed to the  $\text{C}=\text{C}$  vibrations of aromatic compounds. However, other groups contributed to the absorption in this region, including  $\text{C}=\text{O}$  of amides groups (called imide bands), non-aromatic double bonds, hydrogen bonds of the  $\text{C}=\text{O}$  group of ketones and quinones, and the symmetrical stretching of the  $\text{COO}^-$  group. The deformation vibrations of the water molecule also occur in this region, centered at 1640  $\text{cm}^{-1}$  and will contribute to this absorption if the sample is not completely dry. The absorption at 1400  $\text{cm}^{-1}$  can be attributed to the symmetrical deformations of  $\text{CH}_3$ . The angular deformations outside of the  $\text{C}-\text{H}$  aromatic rings are responsible for the absorption at 620  $\text{cm}^{-1}$ .

Concerning the band centered at 1640  $\text{cm}^{-1}$  for the HSs produced through Route I, we believe that this absorption is attributed to the  $\text{C}=\text{C}$  vibrations of aromatic compounds. For the CQDs produced through Route II, we believe that this same absorption band represents double bonds of non-aromatic compounds with  $\text{C}=\text{O}$  bonds.

Since the results presented show curves that overlap one another, it is not possible to associate the generated curves with the presence or absence of carbon quantum dots; nonetheless, for the two samples, the presence of organic groups that have carbon in their composition is evident.

In the face of the presented results, and observing the results found by other studies on CQD, such as Jun Ke et al. [28], we believe that the CQDs present a natural functionality in the carbon atom's surface, which is probably inserted by the synthesis utilized in its fabrication. Once the organic groups present in this layer are precisely characterized, it is possible to insert new groups to alter the photoluminescence of these CQDs to other regions of interest in the light spectrum. Therefore, we can think of a carbon nanoparticle with a structure surrounded by several organic groups similar to CQD inserted in Figure 5.

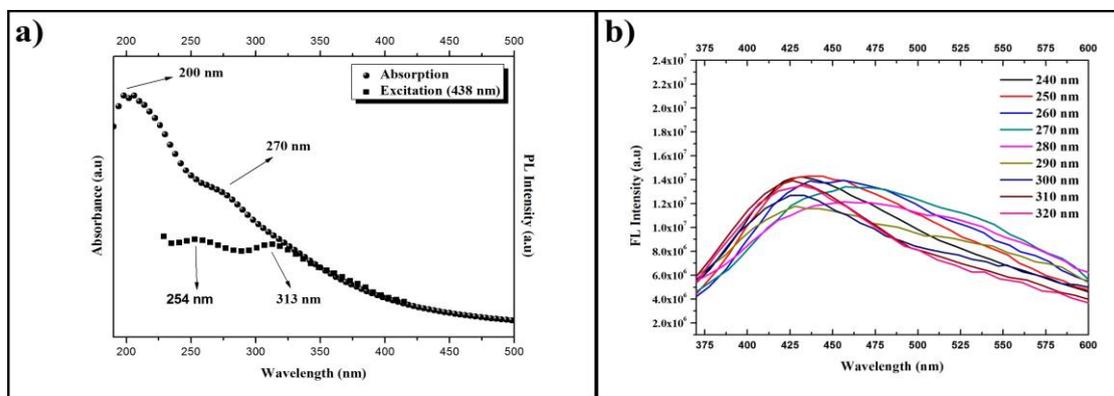
### **3.4. Absorption Spectroscopy (UV-Vis) and Photoluminescence Spectroscopy (PL)**

The samples produced through Routes I and II were previously studied with the incidence of an ultraviolet light with wavelength of 254 nm. Figure 6 shows three volumetric flasks containing three solutions with different concentrations of humic substances (HSs). In Figure 6a, the samples were subjected to the incidence of a white light. We noticed a brown color, characteristic of the solution with humic substances. We observe that the higher the HSs concentration, the more intense the brown color. In Figure 6b, the same solutions were subjected to an ultraviolet light, and we noted a change in coloring to green. Moreover, the higher the concentration of HSs, the higher the intensity of green. Thus, we conclude that the intensity is directly related to the concentration of the solution containing humic substances.

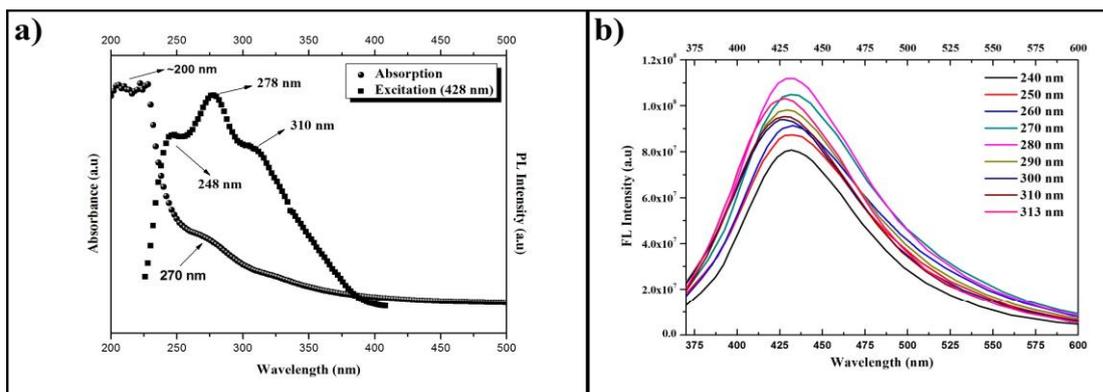
The absorption, excitation, and emission spectra of the solution produced by Route I (HSs) are presented in Figure 7, whereas the corresponding spectra of the solution produced by Route II (CQDs) are presented in Figure 8. It is possible to observe that the absorption spectra of Figures 7a and 8a have similar behavior, since there is an optical absorption that typically occurs in the ultraviolet range with a tail that elongates to the visible range in both cases. The peaks at 200 nm are attributed to the electronic transitions of the  $\pi$ - $\pi^*$  type in C=C bonds. Meanwhile the peaks at 270 nm are attributed to the  $n$ - $\pi^*$  electronic transitions of C=O bonds. These absorption spectra support the results presented by the FTIR band centered at  $1640\text{ cm}^{-1}$  as shown in Figure 5, which are also related to C=C and C=O bonds. It is possible to confirm the presence of the two compounds in both samples, although it is not possible to assess the specific proportion through this approach.



**Figure 6.** Humic substances produced by route I being stimulated by white light and ultraviolet light. (a) HSs under white light. (b) HSs under ultraviolet light with wavelength of 254 nm.



**Figure 7.** Absorption, excitation, and emission spectra for HSs produced by Route I. (a) Absorption curve (spheres) and excitation curve (squares). (b) Emission curves (continuous lines) for different excitation wavelengths (increments of 10 nm).



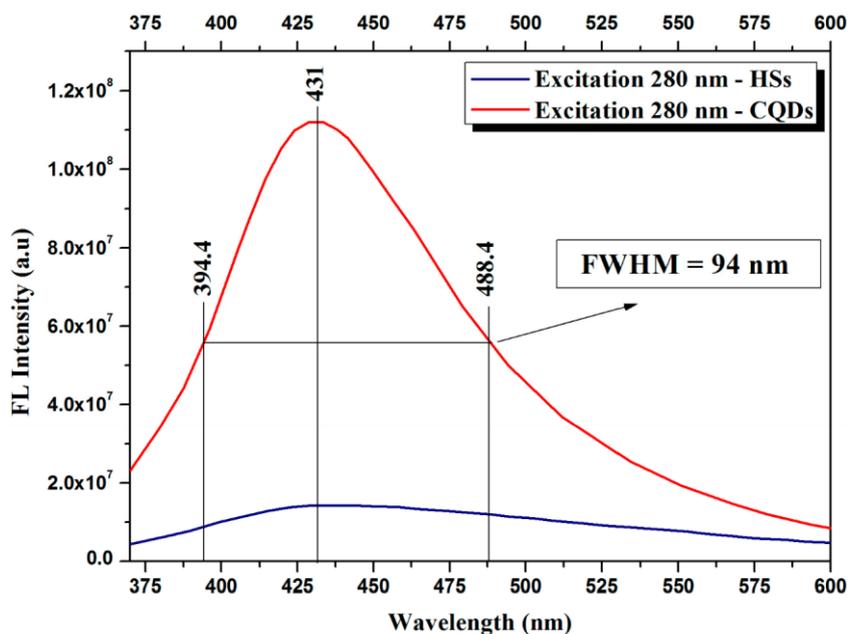
**Figure 8.** Absorption, excitation, and emission spectra for CQDs produced by Route II. (a) Absorption curve (spheres) and excitation curve (squares). (b) Emission curves (continuous lines) for different excitation wavelengths (increments of 10 nm).

The excitation spectra were generated based on the results of the emission spectra. For the HSs, the excitation wavelength utilized was 438 nm, since the highest emission is found on this region. As a result, we obtained two peaks with good absorptions at 254 and 313 nm for the excited state. For the CQDs, the wavelength utilized was 428 nm, since the highest emission occurs in the region next to this wavelength. The obtained results show three peaks with good absorption at 258, 278, and 310 nm for the excited state. The results for the HSs emission curves, with excitations changing at 10 nm intervals, were added in Figure 7b. One can see that, for each increment, the emission wavelength shifts to regions of longer wavelengths, considering excitations of 240 to 280 nm. The emission curves caused by the excitations of 290 to 320 nm have a maximum emission wavelength of 426 nm.

The CQDs presented an emission intensity superior to the one of the HSs samples. The results of the CQDs emission curves, with excitations changing at 10 nm intervals, are presented in Figure 8b. The excitations from 240 to 280 nm produced emissions with wavelengths in the region of 431 nm, and for excitations from 290 to 313 nm, the emission response was shifted to a region of shorter wavelength, in the order of 427 nm, in other words, of higher energy. The main wavelength of maximum emission is that of around 428 nm, which was produced by an excitation of 280 nm. The greater uniformity in size of the nanoparticles in solution is possibly the cause of this strong emission at 431 nm.

In Figure 9 we can better observe the difference between the HSs and CQD absorption spectra. The maximum emission at 431 nm was observed for the two samples. The full width at half maximum (FWHM) of the CQD emission curve is 94 nm.

Both samples present excellent photostability. After an 8 h period of radiation, no loss of fluorescence was noticed. Actually, even after storing the samples for a year (at room temperature and protected from light), the same fluorescence was observed.

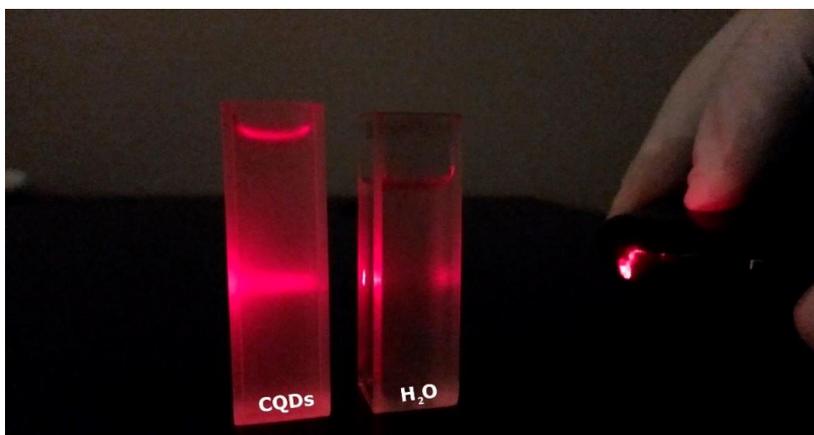


**Figure 9.** Comparison between the maximum emissions of the samples containing HSs (blue curve) and CQDs (red curve), and width at half maximum of the CQDs' curve.

### 3.5. High-Resolution Transmission Electron Microscopy

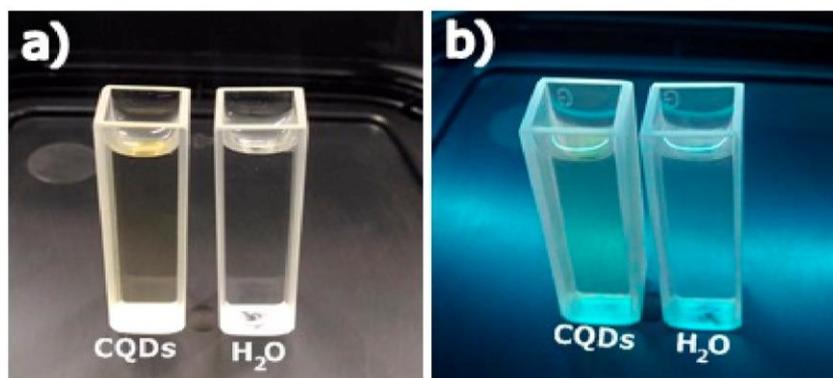
This section deals with information relevant to the prior characterization of CQDs, and the main results obtained with the high-resolution transmission electron microscopy. The previous characterization was carried out by following two procedures. The first one was conducted by the incidence of a laser with wavelength on the region of 640–660 nm (red color) and power of 1 mW. It revealed information concerning the CQDs' dispersity. The second consisted of submitting the samples to ultraviolet light and reveals CQDs' fluorescence.

In order to directly observe the CQDs' dispersity, derived from peat talc calcinated at 1000 °C, we focused a red laser on the aqueous solution, as shown in Figure 10. As a result, the Tyndall effect appeared on the left-hand cuvette (solution containing CQDs) and was not observed on the right-hand cuvette (plain water). This fact proves that the liquid present in the cuvette containing the CQDs is not a solution, but a colloid, where the nanoparticles are dispersed.



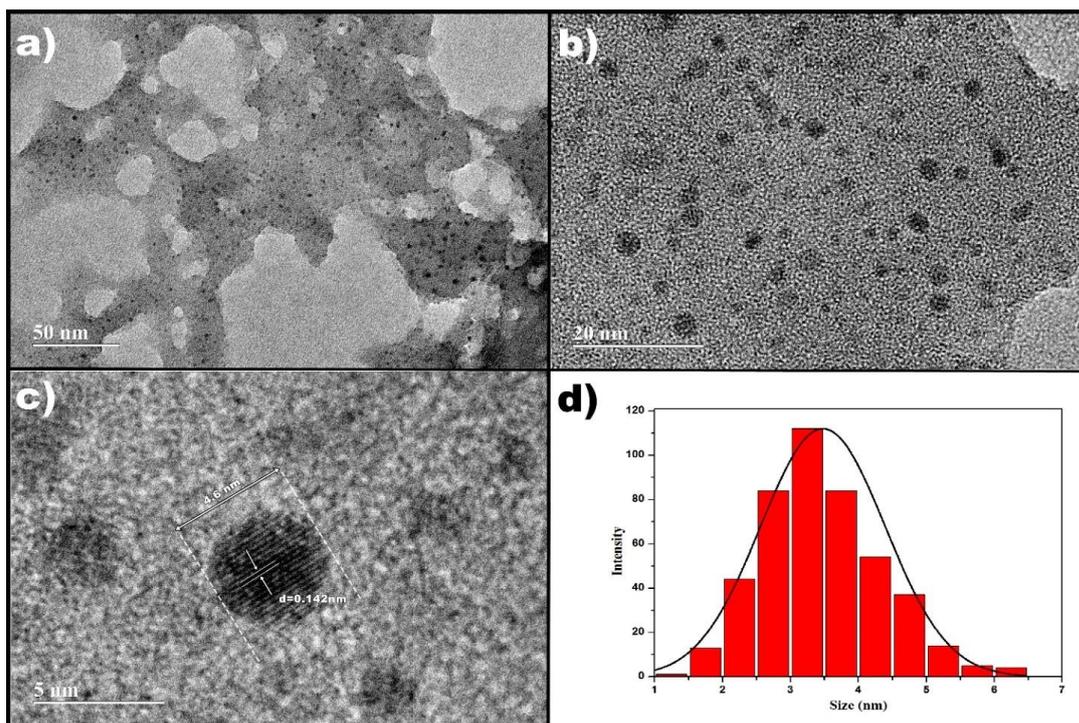
**Figure 10.** Tyndall effect in a colloid containing carbon nanoparticles.

Figure 11a,b show, respectively, the effects of visible and ultraviolet lights on CQDs. It can be observed from Figure 11a that the cuvette containing the CQDs presents a slightly yellowish color, while the other, containing water, is colorless. In Figure 11b, it is possible to observe that the cuvette containing the CQDs presents a slightly blueish color, while the cuvette with plain water does not go through any perceptible change under ultraviolet light. The produced CQDs present typical absorption in the ultraviolet region, and emission in the region of 431 nm, which corresponds to the blue color in the visible light spectrum.



**Figure 11.** Previous characterization of CQDs. (a) Effect of white light on CQDs. (b) Effect of ultraviolet light on CQDs (254 nm).

Figure 12 shows the results obtained with the high-resolution transmission electron microscopy, and the distribution of the carbon nanoparticles' average size. Figure 12a,b show the carbon nanoparticles at the scales of 50 and 20 nm, dados corrigidos, respectively. It was possible to observe that the nanoparticles presented an almost circular shape. Figure 12c shows one carbon nanoparticle at the scale of 5 nm. According to the analysis by means of *ImageJ* software (National Institutes of Health, Bethesda, MD, USA), the nanoparticle has an average diameter of approximately 4.6 nm. The lattice spacing is 0.142 nm, which can be attributed to the carbon nanoparticles, since this is the same distance between the carbon atoms in graphite or graphene, considering a small margin of error due to image quality. Because the XRD presented traces of graphite in the peat's composition, we believe that the nanoparticles are made of carbon atoms that present themselves in the structural form known as graphite. Figure 12d shows the average distribution curve of the carbon nanoparticles that vary from 1 to 8 nm, a fact that proves the nanoparticle's size non-uniformity. In total, 453 nanoparticles were counted and measured. The statistical analysis by means of the *ImageJ* software determined that these nanoparticles presented an average size of 3.5 nm, which can be determined with the aid of a Gaussian curve.



**Figure 12.** High-resolution transmission electron microscopy. (a) Carbon nanoparticles at the scale of 50 nm. (b) Carbon nanoparticles at the scale of 20 nm. (c) Carbon nanoparticles with approximate diameter of 4.6 nm and highlight of the interatomic distance of 0.142 nm on a 5 nm scale. (d) Distribution of the average sizes of CQDs, with average size of 3.5 nm.

### 3. Conclusions

The results presented here prove that peat has great potential for the development of new materials for use in organic devices, mainly due to its photoluminescent properties. The characterization by means of X-ray diffraction, and infrared absorption spectrophotometry, demonstrates and proves the presence of carbon structures in the peat sample utilized. Both the XRD and the Raman spectroscopy indicate the presence of graphite structures in the sample of peat, a strong indicator that carbon dots can be found both in the solution containing the CQDs, as well as in the solution containing the HSs. The main characteristic of carbon quantum dots produced from peat is its photoluminescence, which has the potential for use in optoelectronic devices in Organic Electronics, or even in sensors for detecting toxic agricultural inputs in the water of rivers and lakes.

A similar methodology to the one used in the manufacture of the ammonia sensor was utilized in our first attempt to acquire carbon quantum dots. However, instead of the solid portion, the focus now is the liquid part of peat (fulvic and humic acids) that was separated by means of extraction with sodium hydroxide. The result of this extraction generated a dark liquid that, when diluted in water and submitted through ultraviolet light, emits an intense green fluorescence.

By means of peat's FTIR (peat talc), we noted a very strong influence of aromatic and heteroaromatic groups in the region of  $1600\text{ cm}^{-1}$ , which was possibly influencing this intense green coloration reported. In this way, the peat talc was subjected to different calcination processes, with the goal of breaking these aromatic and heteroaromatic compounds. We observed a significant change on the region that indicates the presence of these compounds when the sample was

subjected to a temperature of 1000 °C. The new extraction made with the peat calcinated at 1000 °C presented now a lighter colored liquid, as we reported, which is similar to that found in the literature for carbon quantum dots.

In this work we presented two routes for the fabrication of photoluminescent materials: Route I, in which we highlight the presence of aromatic and heteroaromatic groups in abundance, and Route II, in which these aromatic compounds are almost eliminated from the sample. In Route II it was possible to identify the carbon nanoparticles in the form of a colloid.

The results with HRTEM indicate the presence of carbon nanoparticles, and the results of the emission and absorption spectra indicate behaviors similar to those found in other studies that focus on the synthesis or production of carbon quantum dots. Having performed the characterization, the next step is to functionalize CQDs so that they will emit fluorescence at other wavelengths, in order to increase their versatility.

**Author Contributions:** R.S.C. prepared the samples and characterized them. W.F.d.C. helped analyze the results and write the article. N.S.P. was responsible for the characterizations using FTIR and PL. A.M.C. obtained funds to finance the work and also collaborated in writing the article.

**Funding:** This research was funded by the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (Capes) and National Counsel of Technological and Scientific Development (CNPq).

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

## References

1. Mulvaney, P. Nanoscience vs. Nanotechnology—Defining the Field. *ACS Nano* **2015**, *9*, 2215–2217. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
2. Mansur, H.S. Quantum dots and nanocomposites. *WIREs Nanomed. Nanobiotechnol.* **2010**, *2*, 113–129. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Mansur, H.S.; Mansur, A.A.P.; González, J.C. Synthesis and characterization of CdS quantum dots with carboxylic-functionalized poly (vinyl alcohol) for bioconjugation. *Polymer* **2011**, *52*, 1045–1054. [[CrossRef](#)]
4. Machado, C.E.; Vieira, K.O.; Ferrari, J.L.; Schiavon, M.A. Pontos Quânticos de Carbono: Síntese Química, Propriedades e Aplicações. *Rev. Virtual Quim.* **2015**, *7*, 1306–1346. [[CrossRef](#)]
5. Kagan, C.R.; Fernandez, L.E.; Gogotsi, Y.; Hammond, P.T.; Hersam, M.C.; Nel, A.E.; Penner, R.M.; Willson, C.G.; Weiss, P.S. Nano Day: Celebrating the Next Decade of Nanoscience and Nanotechnology. *ACS Nano* **2016**, *10*, 9093–9103. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
6. Ahmadian-Fard-Fini, S.; Salavati-Niasari, M.; Safardoust-Hojaghan, H.J. Hydrothermal green synthesis and photocatalytic activity of magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–carbon quantum dots nanocomposite by turmeric precursor. *Mater. Sci. Mater. Electron.* **2017**, *28*, 16205–16214. [[CrossRef](#)]
7. Wang, Y.; Hu, A. Carbon quantum dots: Synthesis, properties and applications. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 6921–6939. [[CrossRef](#)]
8. Li, H.; Kang, Z.; Liu, Y.; Lee, S.-T. Carbon nanodots: Synthesis, properties and applications. *J. Mater. Chem. C* **2012**, *22*, 24230–24253. [[CrossRef](#)]
9. Kan, H.; Liu, S.; Xie, B.; Zhang, B.H.; Jiang, S.L. The effect of Au nanocrystals applied in CdS colloidal quantum dots ultraviolet photodetectors. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2017**, *28*, 9782–9787. [[CrossRef](#)]
10. Shi, H.; Wei, J.; Qiang, L.; Chen, X.; Meng, X. Fluorescent Carbon Dots for Bioimaging and Biosensing Applications. *J. Biomed. Nanotechnol.* **2014**, *10*, 2677–2699. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
11. Atabaev, T.S. Doped Carbon Dots for Sensing and Bioimaging Applications: A Minireview. *Nanomaterials* **2018**, *8*, 342. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
12. Zhu, S.; Meng, Q.; Wang, L.; Zhang, J.; Song, Y.; Jin, H.; Zhang, K.; Sun, H.; Wang, H.; Yang, B. Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 3953–3957. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

13. Li, H.; He, X.; Kang, Z.; Huang, H.; Liu, Y.; Liu, J.; Lian, S.; Tsang, C.H.A.; Yang, X.; Lee, S.-T. Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4430–4434. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Gupta, V.; Chaudhary, N.; Srivastava, R.; Sharma, G.D.; Bhardwaj, R.; Chand, S. Luminescent graphene quantum dots for organic photovoltaic devices. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9960–9963. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Liu, X.; Pang, J.; Xu, F.; Zhang, X. Simple approach to synthesize amino-functionalized carbon dots by carbonization of chitosan. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 31100. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
16. Lim, S.Y.; Shen, W.; Gao, Z. Carbon quantum dots and their applications. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 362–381. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
17. Dimos, K. Carbon quantum dots: Surface passivation and functionalization. *Curr. Org. Chem.* **2016**, *20*, 682–695. [[CrossRef](#)]
18. Canellas, L.P.; Santos, G.A. *Humosfera: Tratado Preliminar Sobre a Química das Substâncias Húmicas/Luciano Pasqualoto Canellas e Gabriel Araújo Santos*; Universidade Estadual do Norte Fluminense: Rio de Janeiro, Brazil, 2005.
19. Delicato, D.M.S. Physical-Chemical Properties and Sorption Characteristics of Peat. Ph.D. Thesis, Dublin City University, Dublin, Ireland, July 1996.
20. Ribeiro, N.C. *Uso da Turfa Como Material Alternativo na Formação de Componentes Eletrônicos de Baixo Custo*; Universidade de Brasília: Brasília, Brazil, 2012; p. 88.
21. Sandri, G.L.; Ribeiro, N.C.; Romariz, A.R.; Ceschin, A.M. Electrical and humidity characterization of humic substances (HS) from peat for a possible use in humidity sensing. *ECS Trans.* **2010**, *31*, 419–424.
22. Da Cunha, W.F.; Ribeiro, N.C.; Pereira, N.S.; Sandri, G.L.; Ceschin, A.M. Humic based ammonia sensor: Characterization and performance analysis. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2016**, *27*, 3039–3047. [[CrossRef](#)]
23. Dong, Y.; Wan, L.; Cai, J.; Fang, Q.; Chi, Y.; Chen, G. Natural carbon-based dots from humic substances. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 10037. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
24. Carvalho, C.L.D. *Deposição e Propriedades Eletroquímicas de Filmes de Polianilina/óxido de Grafeno*; Universidade de Brasília: Brasília, Brazil, 2016.
25. Ferrari, A.C.; Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* **1999**, *61*, 20. [[CrossRef](#)]
26. Moraes, D.R.P.; Delgado, C.O.B.; Mota, A.L.N.; Santiago, R.C. Caracterização de turfa e vermiculita hidrofobizadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho-FTIR. *Blucher Chem. Proc.* **2015**, *3*, 1140–1147.
27. Silverstein, R.M.; Webster, F.X. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 7th ed.; Editora LTC: Rio de Janeiro, Brazil, 2006.
28. Ke, J.; Li, X.; Zhao, Q.; Liu, B.; Liu, S.; Wang, S. Upconversion carbon quantum dots as visible light responsive component for efficient enhancement of photocatalytic performance. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *496*, 425–433. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]



© 2018 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

# F – TRABALHO COMPLETO PUBLICADO NO CBECIMAT 2018

IVu32-008



Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais  
04 a 08 de Novembro de 2018 - Foz do Iguaçu – PR – Brasil



## PEAT: AN ABUNDANT SOURCE OF CARBON FOR THE SYNTHESIS OF QUANTUM DOTS

R. S. da Costa<sup>1\*</sup>, N. S. Pereira<sup>2</sup>, A. M. Ceschin<sup>1</sup>

(1) Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Brasília - DF, Brasil  
(2) Instituto Federal de Brasília, Campus Gama, Setor Central do Gama, Brasília – DF, Brasil

\*faelsc@gmail.com

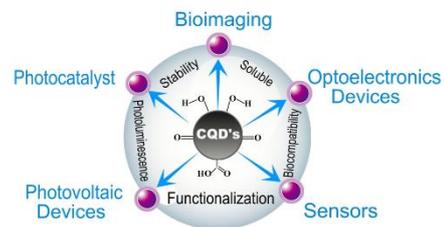


### INTRODUCTION

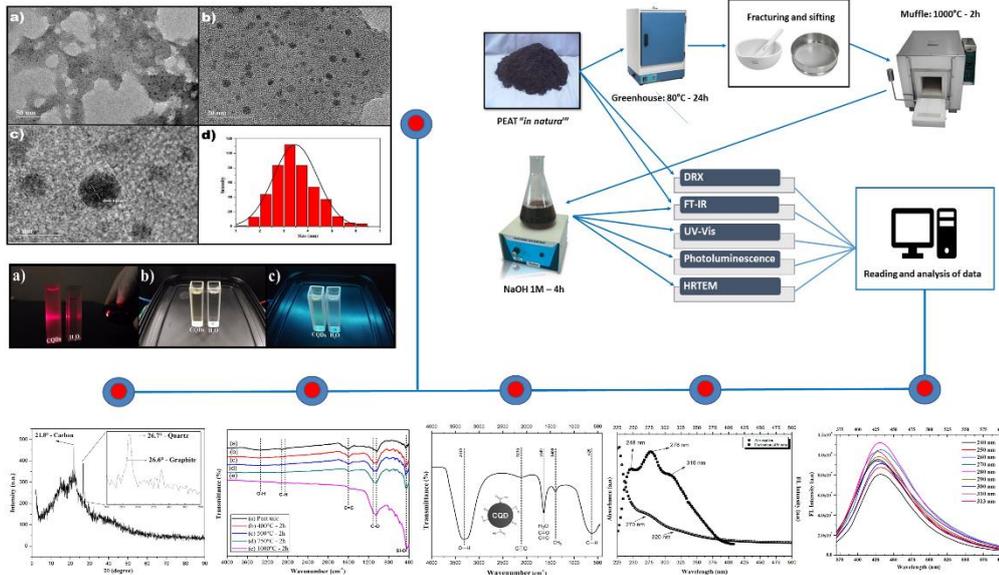
Currently, the most prominent materials in nanoscience are the inorganic **Quantum Dots (QDs)** discovered in 1982, and most recently the **Carbon Quantum Dots (CQDs)** discovered in 2004. QDs and CQDs are generally sized on the nanometer scale with diameters ranging from 2 to 10 nm. Inorganic QDs have gained considerable prominence due to the possibility of being used in several applications in the electronics sector, however, their synthesis and functionalization requires a considerable amount of toxicity. CQDs, on the other hand, are non-toxic and have several properties that make them unique and likely substitutes for traditional inorganic QDs.

Peat is an organic compound generated by natural sedimentation processes, which are subjected to special pressure and temperature conditions throughout part of the geological process. It is basically composed of organic matter derived from vegetables such as mosses and lichens, with a percentage of associated humidity of about 90% water. It can be found in virtually all regions of Brazil. The chemical composition of peat is as follows: **Humina** (insoluble substance in alkaline and acidic medium), which represent about 80% of a sample of peat, **Humic Acid** (alkaline soluble substance) and **Fulvic Acid** (soluble in alkaline and acidic medium).

As peat has a high concentration of carbon in its composition, we propose the production of carbon quantum dots from this material. We physicochemically characterize both the source material (peat talc) as well as the final product (CQDs).



### MATERIALS, METHODS AND RESULTS



### REFERENCES

- Costa, R. S. et al. An Alternative Route to Obtain Carbon Quantum Dots from Photoluminescent Materials in Peat, *Materials* 2018, 11, 1492. DOI:10.3390/ma11091492.  
Cherie R. Kagan, et al. Nano Day: Celebrating the Next Decade of Nanoscience and Nanotechnology, *ACS Nano* 2016 10 (10), 9093-9103. DOI:10.1021/acsnano.6b06655.  
Lim, S. Y., Shen, W. & Gao, Z. Carbon quantum dots and their applications. *Chem Soc Rev* 44, 362–381 (2015).  
Wang, Y and Hu, A. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 6921. DOI: 10.1039/c4tc00988f.

### Acknowledgement

The authors would like to thank the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (Capes) and the Federal District Foundation for Research Support (FAP-DF) for their financial support.

Faculdade de Tecnologia

