

Pontos de Carbono: Síntese Química, Propriedades e Aplicações – Uma Revisão

Carbon Dots: Chemical Synthesis, Properties and Applications – a review

Luana Caroline de Oliveira Lima,^a Wagner Souza Machado,^a Marco Antônio Schiavon^{a*}

^aUniversidade Federal de São João del-Rei, Departamento de Ciências Naturais, Grupo de Pesquisa em Química de Materiais (GPQM), Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio 74, CEP 36301-160, São João del-Rei-MG, Brasil.

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

Recebido em: 5 de Setembro de 2022

Aceito em: 23 de Janeiro de 2023

Publicado online: 8 de Fevereiro de 2023

Carbon dots correspond to a new class of nanomaterials that have been showing great scientific and technological interest due to their physicochemical properties. Besides their adjustable optical features, they also have good photostability, easy synthesis methods, chemical inertness, solubility, biocompatibility, and low toxicity. Therefore, there are several possibilities of technological applications allowed for this material such as bioimaging, nanomedicine, drug delivery, solar cells, light-emitting diodes, photocatalysis, electrocatalysis, and others. Hence, the academic community has launched efforts to elucidate the concepts intrinsic to its structure, properties, and behavior of Carbon dots. In summary, the present article brings a brief approach of their evolution since its discovery, the main discussions concerning their structure and properties, commonly chemical syntheses, and a concise description of recent applications in different technological areas.

Keywords: Carbon dots; carbon nanodots; photoluminescence mechanism; carbon nanoparticles.

1. Introdução

Pontos de carbono (PCs), ou do inglês *carbon-dots* (CDs), correspondem a uma classe de nanomateriais que possui estrutura com dimensões em torno de 2 a 10 nanômetros (nm), composto basicamente por átomos de carbono (C), oxigênio (O), nitrogênio (N) e hidrogênio (H). São nanopartículas constituídas por um núcleo carbonoso de hibridização sp^2/sp^3 , com grupos funcionais orgânicos em sua superfície e natureza predominantemente não-cristalina.¹ PCs foram descobertos de forma acidental em 2004, por Xu e colaboradores, durante separação e purificação de nanotubos de carbono de parede simples pela técnica de eletroforese.² Assim, PCs se constituem em uma classe de nanomateriais relativamente nova despertando grande interesse científico e tecnológico em relação à sua elucidação estrutural e suas propriedades. Uma delas é a sua intensa luminescência na região do azul do espectro eletromagnético, a qual atrai interesses na área biomédica e de fabricação de LEDs, por exemplo.³ Além disso, outras características que podem ser ressaltadas são: boa fotoestabilidade,⁴ facilidade sintética,⁵ inércia química,⁶ solubilidade em água,⁷ biocompatibilidade,⁸ além de baixa toxicidade.⁹

Tantas qualidades apresentadas para estes nanomateriais despertam o interesse da comunidade científica uma vez que a composição dos PCs é relativamente simples. Considerando que são constituídos basicamente por átomos de CHON, os quais existem em abundância no ecossistema, é possível sintetizá-los por meio de diversas matérias primas oriundas de fontes sintéticas, naturais ou de produtos/rejeito. Neste caso, a presença de heteroátomos como N, S, P geralmente estão presentes. Entretanto, os rendimentos quânticos (ϕ_f) derivados dos processos de fluorescência irão variar diretamente com a fonte utilizada e a composição das nanopartículas de PCs.⁹ Para controle da eficiência quântica têm-se utilizado técnicas de passivação superficial e dopagem, gerando grupos funcionais com hibridização sp^3 , responsáveis pelas suas propriedades ópticas.¹⁰

Neste sentido, têm sido estudado protocolos de sínteses com parâmetros controlados visando melhores rendimentos, seja em massa por massa (m/m) ou no ϕ_f . Dentre os métodos de síntese têm-se o método de baixo para cima (*bottom up*) e método de cima para baixo (*top down*). Para as sínteses *bottom up*, na literatura, são descritos métodos como calcinação térmica via pirólise, micro-ondas, solvo térmicos, ultrassônico, dentre outras. Para síntese *top down*, as metodologias comumente utilizadas são a oxidação eletroquímica e ablação a laser.¹¹

Tendo em vista as grandes possibilidades que este material trás devido à suas características, os pontos de carbono possuem vasta aplicabilidade tecnológica em segmentos distintos, com

finalidades das quais podemos destacar: imageamento celular,¹² formação de filmes finos para absorção de radiação,¹³ diodo emissor de luz (LEDs),¹⁴ células solares,¹⁵ catálise,¹⁶ etc.

Ainda que estes nanomateriais possuam inúmeras vantagens, os principais desafios neste momento estão na obtenção de protocolos reprodutíveis, obtenção de PCs com características ópticas bem definidas e maior elucidação de suas propriedades. Posto isso, o presente artigo trata-se de uma breve revisão de pontos de carbono, que aborda a contextualização de sua descoberta e desenvolvimento; estrutura e propriedades; sínteses químicas; e as recentes aplicações em diferentes setores tecnológicos, em atualização à revisão anterior.¹⁵

Para trabalhos de revisão específicos, recomenda-se a leitura de artigos na literatura onde concentram-se os temas de imageamento celular e demais aplicações biológicas,^{7,8,17–19} formação de filmes finos,^{20–24} diodo emissor de luz (LEDs),^{23–28} células solares,^{29–33} e catálises.^{29,34–36}

2. A descoberta

Em 2004, durante a purificação de nanotubos de carbono de parede simples, foi detectado novas classes de nanomateriais por meio do isolamento de fuligem bruta derivado do método de separação de eletroforese em gel de agarose em matriz de vidro. Esta fuligem derivada dos nanotubos é uma impureza comum encontrada no material e que depende diretamente do método de síntese.² Como ilustrado na Figura 1, no momento da separação, foram encontradas três classes de materiais os quais foram descritos por eles como: nanotubos longos (1-a), banda escura de movimento lento (material tubular curto) (1-c) e banda de movimento rápido de material altamente fluorescente (1-b). Para este último – conhecido como ponto quântico de carbono – foi notado componentes fluorescentes sob luz UV no comprimento de onda de 365 nm. Análises elementares de espectrometria de fluorescência de raios X (EDX) exibiram composição de C=53,93%, H=2,56%, O=40,33% e N=1,20% livre de outros metais, comprovando a existência de um novo material formado.

Dois anos depois, no intuito de obter materiais com propriedades semelhantes às nanopartículas e nanofios de silício, solúveis em água e compatíveis aos meios fisiológicos para aplicação em marcação celular, Sun e colaboradores obtiveram nanopartículas fluorescentes as quais denominaram como pontos de carbono.³⁷

Desde então, têm-se aprimorado a síntese, caracterização e elucidação de suas propriedades. Este interesse é notório quando comparamos o aumento no número de publicações com o passar dos anos para nanopartículas a base de carbono e de suas respectivas denominações. A literatura atual dispõe de variadas nomenclaturas para nanomateriais de carbono ocasionando equívocos ao classificá-los. Com o propósito de mensurar o crescimento de publicações com o passar dos

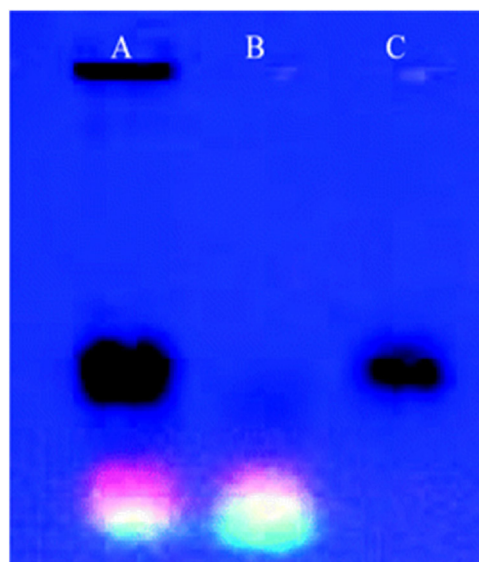


Figura 1. Perfil eletroforético sob luz UV (365 nm): (a) suspensão de nanotubos de carbonos de parede simples bruta (SWNT), (b) carbono fluorescente, (c) carbono tubular curto (Modificado da reprodução da ref. 2 com autorização Copyright© 2022 American Chemical Society)

anos em relação a esta temática foi elaborado o gráfico da Figura 2. A busca consiste em trabalhos publicados entre 2008 e 2022 na base de dados *Web of Science* contendo as palavras “carbon dots” – pontos de carbono, “carbon nanodots” – nanopontos de carbono, “carbon quantum dots” – ponto quântico de carbono, “graphene quantum dots” – ponto quântico de grafeno, em títulos, resumos ou palavras chaves dos autores.

De acordo com o modelo matemático preditivo baseado em equações polinomial, desenvolvidas por meio das médias ponderadas da diferença ano a ano, dos anos anteriores a 2022, pode-se concluir que: em um intervalo de 95% de confiança, ao final do ano de 2022 teremos aproximadamente 14598 artigos publicados nesta base de dados com este tema.

3. Configuração, Estrutura e Propriedades

A fim de contextualizar e aclarar a respeito das diversas denominações dada a estes materiais, o presente tópico aborda as configurações, estruturas e propriedades dos nanomateriais a base de carbono.

3.1. Configuração e estrutura

De modo geral, pontos de carbono são definidos como um núcleo carbonoso de superfície composta por diferentes grupos funcionais (C-OH, C=O, C=N e COOH).³⁸ As várias composições e proporções destes elementos em um ponto de carbono propiciam características intrínsecas.

A vista disto, os PCs são classificados e diferenciados de acordo com a predominância das ligações entre os átomos em seu núcleo. Para tal, o carbono dispõe de uma

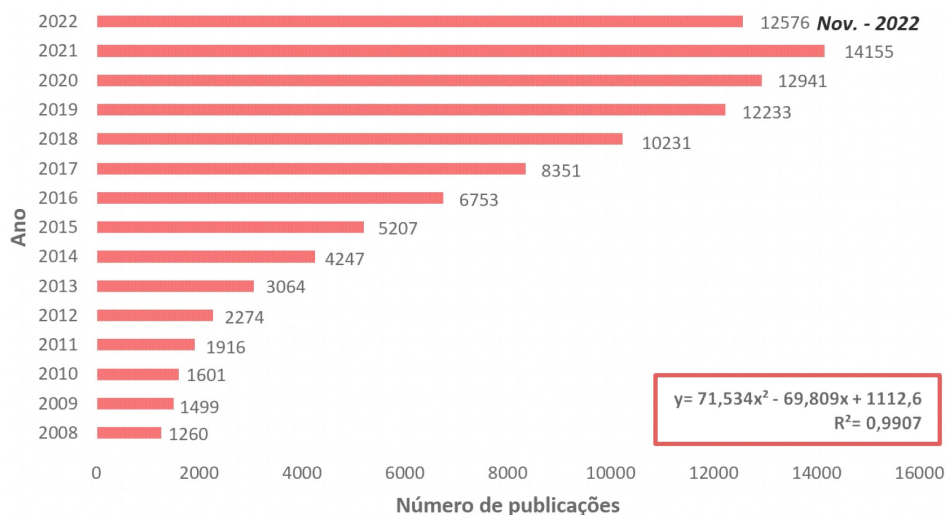


Figura 2. Gráfico estatístico de publicações indexadas na base de dados do Web of Science, no período de 2008 a 2022 correspondentes a nanomateriais a base de carbono. (Do autor, 2022)

distribuição eletrônica $[(1s^2)(2s^2 2p^2)]$ cujos elétrons de valência, para a formação de uma ligação, são distribuídos nos orbitais: $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. Estes orbitais são descritos por funções de ondas que quantificam as energias entre os níveis s e p como sendo energias baixas e alta, respectivamente. A diferença energética entre eles é relativamente menor quando comparado ao valor da energia de uma ligação química. Em virtude disso, a combinação destes orbitais na formação de uma ligação, processo este denominado hibridização, gera energias distintas em decorrência de quantos orbitais p participam deste processo. Isso implicará na geometria molecular adotada, visto que a disposição destes orbitais no espaço tridimensional é tal qual aquela que minimiza a repulsão eletrônica e proporciona menor energia. Este comportamento influencia no arranjo estrutural, logo, hibridizações do tipo sp , sp^2 e sp^3 têm como consequência a formação de arranjos estruturais de cadeia, planar e tetragonais, respectivamente.³⁹

Tratando especificamente da configuração eletrônica e dos arranjos estruturais dos nanomateriais de carbono têm-se, de modo geral, ligações do tipo sp^2 , sp^3 ou a mistura (sp^2/sp^3) em um mesmo material. Estruturas sp^2 predominantes abrangem arranjos nanoalótropos de grafeno, portanto, possuem como característica: organização compacta, estrutura cristalina e rede hexagonal. Neste grupo, encontram-se nanomateriais denominados como: ponto quântico de grafeno, nanofolhas de grafeno, nanotubos de carbono, nanopontos de carbono e os pontos de carbono. Cabe ressaltar que há probabilidade de ser encontrado em menores proporções átomos de carbono sp^3 , entretanto, eles são distribuídos em sua área superficial ou em pontos defeituosos.⁴⁰ Outro grupo de estruturas de carbonos são àquelas contendo proporções distintas de ligações do tipo sp^2/sp^3 . Sendo assim, estes materiais apresentarão uma fase gráfica cristalina e não cristalina em uma única amostra. Em algumas vezes, também, é possível encontrar uma maior incidência de átomos de carbono ligados por sp^3 . Até o

momento, têm-se somente o nanodiamante, embora alguns autores incluam certos pontos de carbono com estruturas não gráficas neste grupo.⁴¹

Abordando exclusivamente os PCs, a grande maioria dos artigos na literatura os descrevem como nanopartículas zero dimensões (0D),⁴² quase esférica de 2 a 10 nm, composto por átomos de carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, com configuração sp^2/sp^3 e natureza não cristalina.¹ Em consequência disso, sua estrutura pode ser classificada como carbono gráfico e turboestrático,⁴³ a depender da proporção encontradas em seu núcleo.

Ming e colaboradores confirmam o caráter misto dos PCs por meio das técnicas de difração de raios X, pelos picos $18,26^\circ$ e $23,82^\circ$ de estrutura gráfica ($d:002 = 3,4 \text{ \AA}$) e turboestrático ($d:103$), respectivamente. A espectroscopia Raman possui bandas características para o ponto de carbono em 1350cm^{-1} e 1600cm^{-1} , o que é confirmado na espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X com alto teor carbono de ligações sp^2 e presença de ligações sp^3 . Além disso, a espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier (FT-IR) apresenta grupos hidroxila (3442 cm^{-1}), carboxila (1710 cm^{-1}), epóxidos (1244 cm^{-1}), carbono aromáticos C=C e C-H ($1444, 865$ e 606 cm^{-1}).⁴⁴

3.2. Propriedades

Os pontos de carbono apresentam propriedades singulares se considerarmos a simplicidade da estrutura e composição. Àquelas que mais se destacam, são: absorção óptica de banda larga, fotoluminescência, ou do inglês *photoluminescence* (PL), fotoestabilidade, inércia química e boa condutividade. Além disso, a maioria dos PCs são recobertos por grupos carboxílicos que conferem biocompatibilidade, baixa toxicidade e dispersibilidade em água.⁴⁵

Meio às características apresentadas, a absorção óptica e a boa fotoluminescência tornam-se alvo de pesquisas, em

decorrência da vasta possibilidade de aplicações. A absorção óptica dos pontos de carbono, em suma, encontra-se na região de 260 nm a 300 nm em virtude das transições π - π^* oriundos das duplas ligações entre os carbonos.⁴⁶ Ademais, a depender da sua composição, como os grupos funcionais, podem apresentar absorção entre 300 nm e 360 nm das transições n - π^* .⁴⁷ Já a fotoluminescência é aquela à qual mais se destaca devido à alta fotoestabilidade,⁴⁸ embora o ϕ_f destes materiais ainda estejam cerca de 10%. A faixa de comprimento de onda de emissão em que geralmente encontram-se sinais estão entre 420 nm a 450 nm para materiais contendo CHO.

Inúmeras são as hipóteses encontradas na literatura afim de explicar as propriedades e mecanismos de fluorescências dos PCs, entretanto, ainda não há uma definição conclusiva na literatura.⁴⁹ Devido às divergências é necessário a busca da elucidação destes mecanismos por meio de discussões baseadas em teorias factíveis para que não haja a difusão de conhecimentos equívocos na comunidade científica. Este fator intensifica o interesse em desvendar estes mecanismos, posto que atualmente nos encontramos na fronteira do conhecimento.⁵⁰

Desta forma, dentre as causas que justificam a propriedade de fotoluminescência, têm-se: o confinamento quântico, influência do estado de superfície (passivação, dopagem, interação ao solvente e pH), dentre outras.⁵¹ À vista disso, será apresentado aqui as principais hipóteses discutidas na literatura até o momento.

3.2.1. Confinamento quântico

O confinamento quântico resulta na alteração das propriedades físico-químicas em decorrência da diminuição do tamanho. Como resultado, as bandas de valência e condução de um material em estado macroscópico separam-se em níveis discretos de energia. Isto gera um aumento de energia entre estes respectivos níveis proporcionando um comportamento intermediário de cristais e átomos isolados.⁵² Assim, os elétrons que se encontram nestes níveis sofrem uma restrição/confinamento do movimento em um espaço de uma caixa (poço de potencial). Deste modo, o nível de energia eletrônico próximo ao nível de Fermi deixa de ser contínuo e se torna discreto.⁵³

Em suma, o comportamento do material dependerá intimamente das dimensões (0D, 1D, 2D, 3D) de confinamento. Nanomateriais 0D possuem as três dimensões confinadas, onde todas as suas características são modificadas em virtude de níveis de energias discretos. Nanomateriais 1D e 2D apresentam comportamentos mistos devido a coexistência de estados de energia contínuos e discretos.³⁹

Este comportamento misto é encontrado em nanomateriais de pontos quânticos de grafeno (PQGs), cujo efeito de fluorescência é dependente do tamanho da partícula. Esta conclusão é realizada pelo grupo de Mahasin Sk e colaboradores,⁵⁴ cujo mecanismo de fluorescência foi corroborado via cálculos obtidos dos resultados da

gaussiana de diferentes diâmetro e pela teoria de função de densidade dependente do tempo (DFT). Os PQGs exibiram diâmetros de 0,46-2,31 nm, os quais foram analisados entre os comprimentos de onda na região do UV-VIS ao infravermelho próximo. Os dados obtidos exibiram uma variação de comprimento de onda de emissão intrinsecamente ligada ao tamanho do material.⁵⁴ Resultados similares foram apresentados para outros PQGs e folhas de óxido de grafeno,^{55,40} onde os autores defendem que o efeito de conjugação sp^2 explica a interdependência do confinamento. Entretanto, os PQGs da Figura 3, vistos por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) pelo grupo de Kim e colaboradores, justificam os locais para emissão de fluorescência observados aos defeitos de superfície e efeito de borda provocados pelo tamanho e forma.⁵⁵

Sob o mesmo ponto de vista, há artigos que também discutem a respeito da influência dos domínios π conjugados na ocorrência da PL. Neste caso, o núcleo de carbono será responsável pelo centro de fluorescência. Com efeito, os centros de conjugação de domínio π ocasiona a variação do *bandgap* e diferenças no comprimento de onda da banda de emissão.⁵⁶

É importante ressaltar que o confinamento quântico ocorre especificamente em materiais derivados de grafeno, os quais apresentam formato de folhas conjugadas de grafeno (PQGs). Assim sendo, a terminologia conhecida como ponto quântico de carbono (PQC) não diz respeito ao efeito de confinamento quântico e, portanto, vem caindo em desuso. Isso porque as caracterizações comumente realizadas por difrações de raio X, as quais exibem estrutura cristalina e morfologia quase esférica, não são o suficiente para determinar a não cristalinidade e o efeito de confinamento.⁵⁷

3.2.2. Estado de superfície: passivação e dopagem

Este tópico demonstra três possíveis fatores que influenciam nos efeitos de fluorescência em nanomateriais de carbono, sendo estes: a passivação, dopagem, interação com o solvente e mudança de pH.

3.2.2.1 Passivação

Como já mencionado, a diminuição do tamanho dos PCs proporciona aumento da superfície de contato do material, e consequentemente, maiores defeitos superficiais constituídos de grupos funcionais ligados ao núcleo por carbonos híbridos sp^2 e sp^3 .⁵⁸ No intuito de diminuir estes efeitos, recorre-se a técnica de passivação superficial. Esta é uma etapa realizada depois da formação do ponto de carbono, o que a torna relativamente mais cara e complexa.⁵⁷

A passivação constitui no recobrimento da superfície por meio de uma fina camada protetora, tornando-a mais uniforme e estável ao meio. Este recobrimento auxilia no controle do comportamento do nanomaterial induzindo à intervalos de banda definidos. Isto ocorre, pois, a passivação

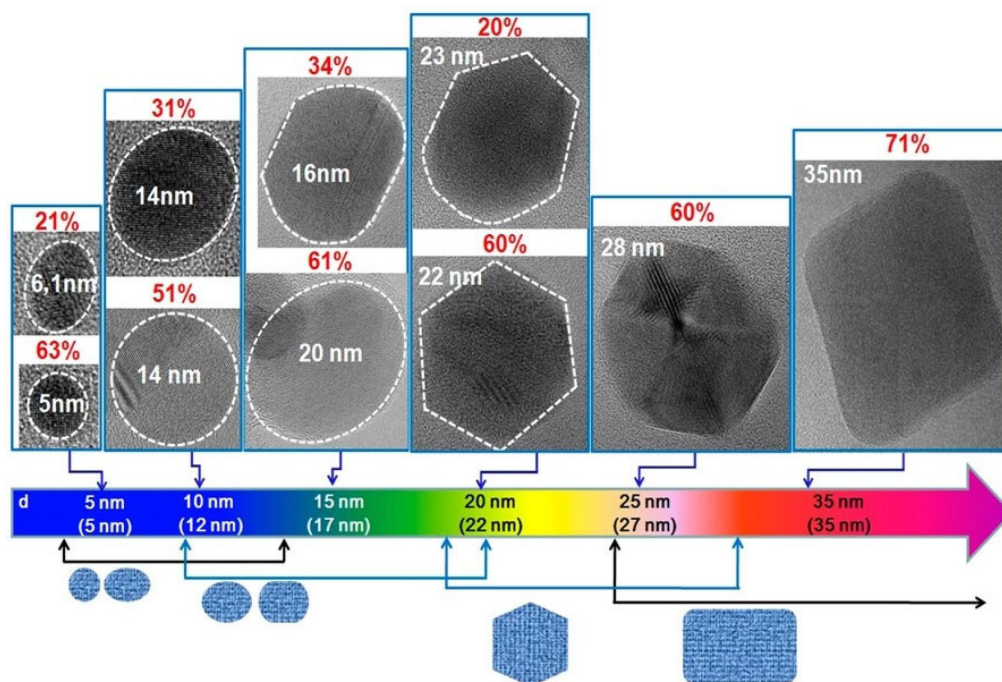


Figura 3. Imagens obtidas de Microscopia de Transmissão de Alta Resolução de PQs para suas principais formas e variações em suas correspondentes dimensões. (Reprodução modificada da ref. 55 com autorização Copyright© 2022 American Chemical Society).

reduz a recombinação não radiativa do sistema melhorando o sistema π -conjugado.⁶ O sistema π -conjugado consiste em um conjunto de orbitais π conectados a elétrons deslocalizados. Isto permite a transferência de carga do ligante da superfície para o carbono, proporcionando uma recombinação radiativa de éxcitons.⁵⁹

Neste contexto, alguns autores afirmam que a PL é advinda de grupos orgânicos que passavam a superfície recobrendo estes defeitos. Esta abordagem é evidente no experimento de Sun que produziu PCs de diamina oligomérica (PEG_{1500N}) em que a princípio não apresentou luminescência em seu estado sólido, tampouco em solução. Após a imersão destes PCs em polietilenoglicol, observou-se intensa luminescência onde eles atribuíram o efeito da emissão ao estado de superfície por meio de passivação, uma vez que o PEG não apresenta cromóforo no comprimento de onda do UV-visível.³⁷

Além disso, as nanoestruturas de carbono podem passar por amplas etapas de funcionalização uma vez que possuem inúmeras ligações carbono-carbono insaturadas. Logo, suas superfícies externas podem ser modificadas com carboxilatos, grupos hidroxila, epóxidos, halogênios, aminas, entre outros grupos funcionais. Em um sistema biológico, por exemplo, a modificação da superfície por certas moléculas permite que elas reconheçam receptores ou transportadores na célula resultando em aplicações específicas.³⁸ Além disso, a modificação da superfície por demais grupos funcionais acarretam em diversas modificações ópticas.

Assim, um estudo realizado por Xiao e colaboradores,⁴¹ discute a influência de grupos funcionais e o impacto nos

espectros de fluorescência ilustrado na Figura 4. É possível visualizar na Figura 4-a que grupos como OH, C=O de cetona e C=O de éster presentes na superfície geram distintas excitações de fluorescência em nanodiamantes. Os autores correlacionaram a dependência da excitação e deslocamento batocrômico de fluorescência com os diferentes grupos de oxigênio, sendo eles os responsáveis pelas variações de intensidade relativa.⁴¹

A conclusão é condizente com a realidade uma vez que o oxigênio é um composto do tipo n, ou seja, possui elétrons não compartilhados dos quais aumentam a conjugação na molécula causando um deslocamento hipsocrômico. Também, justifica-se a diferença nas bandas de emissão como consequência do arranjo molecular e átomos vizinhos (C=O, cetonas e ésteres), uma vez que o deslocamento eletrônico é influenciado pela densidade de cargas de cada elemento. Ademais, estes grupos auxóchromos alteram a diferença da energia de transição eletrônica entre os orbitais moleculares não ocupado mais baixo (*lowest unoccupied molecular orbital* – LUMO) e do ocupado mais alto (*highest occupied molecular orbital* – HOMO), influenciando nas bandas de absorção.⁶⁰

Ainda neste mesmo trabalho um PC foi sintetizado com superfície uniformemente composta de oxigênio do tipo OH ilustrado na Figura 4-b um mesmo comprimento de onda de emissão para diferentes comprimentos de onda excitação. Nota-se, portanto, que o comprimento de onda de excitação é independente do comprimento de onda de emissão. Logo, a manipulação dos grupos funcionais de superfície do nanodiamante pode produzir fluorescência independente ou dependente de excitação.⁴¹

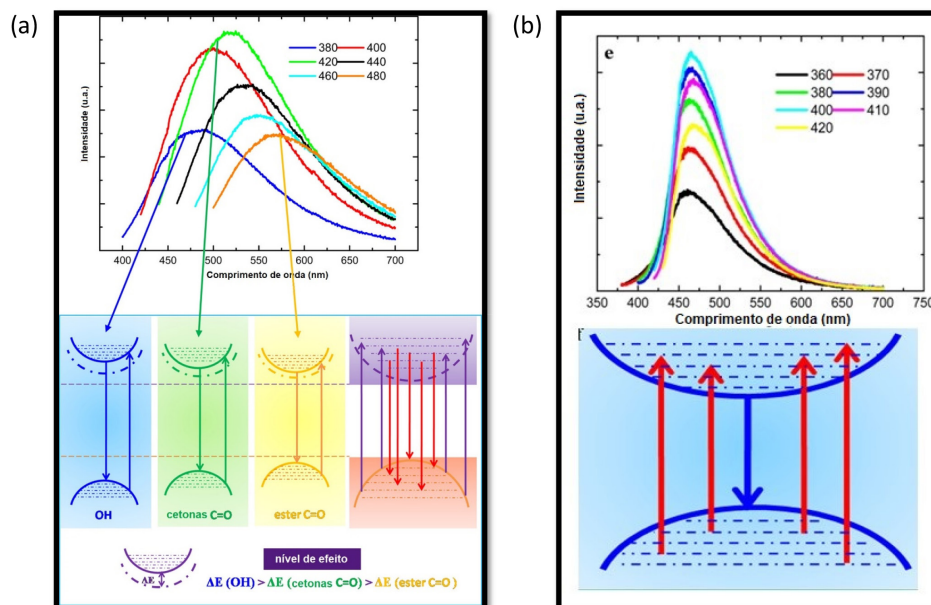


Figura 4. a) Origens de fluorescência em nanodiamantes dependentes de excitação de grupos OH, cetona C=O e éster C=O indicados pelas emissões azul, verde e amarela, respectivamente. A essência da fluorescência dependente da excitação está na intensidade relativa desses três grupos, e os efeitos baixos são diferentes: O LUMO da banda azul muda mais do que os das bandas verde e amarela. b) Nanodiamantes com fluorescência independente de excitação com grupos superficiais uniformes de OH) (Reprodução modificada da ref. 41 com autorização Copyright© 2022 American Chemical Society)

Como visto, os grupos na superfície dos PCs interferem diretamente sobre o comportamento óptico do material. Sendo assim, inúmeras abordagens de modificações superficiais vêm sendo adotadas de maneira a compreender melhor o impacto gerado.⁶¹ Um exemplo disto é a modificação covalente que consiste em reduzir os grupos da superfície e reagir com grupos funcionais específicos. Esta técnica interfere diretamente no comprimento de onda de emissão uma vez que há uma adição de orbitais do tipo $n-\pi^*$, ou seja, influi na quantidade de conjugações e no aumento da disponibilidade de elétrons na superfície.⁶⁰

Modificações via reação de silação também foi observada na literatura. Esta reação consiste em reagir hidrogênio ativo na superfície com silanos. A vantagem desta passivação é voltada, principalmente, a aplicações biológicas uma vez que o silício é amplamente utilizado para encapsulação de nanomateriais e permite sua entrega controlada às células alvo. Em suma, a silação adiciona propriedades como a redução de toxicidade, hidrofiliabilidade e seletividade.⁶²

Ainda analisando reações covalentes, tem-se a adição de grupamento amina e, também, produtos via esterificação. Estes produtos, apesar de serem foto estáveis, podem apresentar caráter hidrofóbico e não seletivo. Portanto, esta substituição pode ocasionar problemas a depender da sua aplicação.⁶³ Contudo, para aplicações biológicas, é possível realizar um acoplamento de amida com pontos de carbonos de superfície de ácidos carboxílicos originando sondas de emissão dupla.⁶⁴ Isto intensifica o sinal observado nas microscopias de fluorescência durante a marcação.

Por fim, muito tem sido estudado na adição de enxofre aos pontos de carbono, o qual pode ser obtido via reação de

sulfonação. O enxofre irá modificar a estrutura eletrônica e agir como estados de armadilha emissiva capturando elétrons fotoexcitados. Este tipo de PC pode ser aplicado em diversas áreas devido a otimização do seu desempenho.⁶⁵

Além destes exemplos citados, pode-se realizar modificações superficiais via reações não covalente, as quais são baseadas na interação π , eletrostática (força de van der Waals) e de complexação. Isto, não só gera menos impacto na estrutura como também viabiliza o ajuste na fotoluminescência e propriedades interfaciais. Ainda, resultam em sondas de fluorescência altamente homogêneas de bons ϕ_f , fotoestabilidade e biocompatibilidade aprimorados.⁶⁶

Em virtude da larga gama de grupos funcionais que os PCs podem ter, se torna complexo concluir a origem exata do local e dos mecanismos que geram fluorescência. Diante disto, a literatura retrata o mecanismo de PL como sendo dependente da excitação e por efeito de pleocroísmo.⁵⁶ Este último está diretamente relacionado a rede cristalográfica do material a qual interferirá diretamente no comprimento de onda de absorção. Uma vez que se muda a posição do material, também se modifica o ângulo de incidência da radiação o que implica na diferença de coloração transmitida em uma mesma amostra.

3.2.2.2. Dopagem

Outra técnica adotada é a dopagem eletrônica. A técnica corresponde na adição de impurezas químicas elementares (heteroátomos) em uma estrutura definida. Em PCs, os heteroátomos mais comumente utilizados são os nitrogênios (N) e enxofres (S). A introdução de átomo de nitrogênio

gera um novo estado de energia que facilita a recombinação radiativa. Isso acontece em decorrência da redistribuição eletrônica que permite melhor interação da molécula com o solvente.⁵³ Já o átomo de enxofre, potencializa esta propriedade gerada pelo nitrogênio por meio de um efeito cooperativo.⁶⁷ A explicação é graças a sua menor eletronegatividade e maior raio atômico o qual fornece elétrons para a formação de uma nuvem eletrônica cooperativa.⁵³

Em suma, a incorporação de heteroátomos, principalmente do tipo auxóchromos, provocam modificações das propriedades superficiais e estruturais por consequência da nova configuração eletrônica adotada.⁵⁶

Diferentemente da passivação, esse procedimento é realizado durante a síntese, onde o heteroátomo já é um componente do precursor escolhido. Com isso, o efeito da fluorescência para materiais dopados é proveniente diretamente da inserção e proporção do precursor com o heteroátomos na estrutura do núcleo, e, demonstra que para este tipo abordagem não se utiliza efeito de confinamento quântico como explicação. Em contraposição, a elucidação que se tem deste efeito advém da capacidade do grupamento amino em doar elétrons, aumentando o sistema-conjugado e a quantidade de transições eletrônicas provocando um maior número de recombinações radiativa.⁶⁸

Isto é demonstrado no experimento realizado por Zeng e colaboradores,¹⁰ em que as sínteses realizadas em diferentes tempos de reações não exibiram comportamento de deslocamento de comprimento de onda para o vermelho (*red-shift*) com o aumento de tamanho. Assim, a explicação foi baseada nas inserções de níveis de energias adicionais entre π e π^* de carbono provenientes das dopagens com enxofre e nitrogênio provocando recombinações radiativas sem cruzamentos interbandas.¹⁰

Em geral, a maioria das sínteses de enxofre contém na mesma molécula átomos de nitrogênio, sendo estes materiais nomeados como S-N-PCs. Ao examinar os níveis de energia de um PC dopado, os estados O, N e S ligados aos orbitais π^* de ligações duplas carbono-oxigênio, carbono-nitrogênio e carbono-enxofre estreitam o gap energético entre HOMO-LUMO. Esse fenômeno pode ser influenciado pelos orbitais não ligantes das ligações duplas carbono-oxigênio, carbono-nitrogênio, carbono-enxofre e orbitais π^* das ligações duplas carbono-carbono. Quando os elétrons são excitados no HOMO, a maioria dos éxcitons saltam para um estado de energia correspondente por dissipação ou geração de fônons. Então, a recombinação emissiva entre os elétrons em cada estado e as lacunas correspondentes no HOMO seriam responsáveis pela emissão de PL.^{69,70}

Em outras palavras, a junção destes dois elementos provoca mudança no *gap* e aumenta a probabilidade de transição eletrônica entre o HOMO e LUMO. O motivo para isso está na estrutura eletrônica destes elementos, onde os elétrons de valência de cada átomo auxiliam sua ligação no carbono, que é deficiente de elétrons.⁵⁶

É possível encontrar, também, artigos científicos que correlacionam o efeito de fluorescência em decorrência

da alteração do solvente e variação do pH devido à grande interação superficial dos nanomateriais.⁷¹ A variação do solvente tem influência direta na capacidade de absorção da molécula.⁶¹ A interação do meio pode ocasionar, por exemplo, ligações de hidrogênio com os estados excitados de moléculas polares aumentando as energias de transições eletrônicas resultando em deslocamentos hipsocrômicos. O contrário também acontece para solventes apolares, contudo, têm-se uma modificação em seu comportamento por meio do deslocamento de bandas para maiores comprimentos de onda, ou seja, deslocamento batocrômico.

Zhu e colaboradores⁷² descrevem um comportamento similar para o ponto quântico de grafeno ao alternar alguns solventes. O PQG se mostrou sensível à diluição nos solventes de tetraidrofurano (THF), acetona, dimetilsulfóxido (DMF) e água. Isto sugere que o solvente se fixa em torno da partícula ou interage com as bandas armadilhas da superfície modificando, por tanto, a distância entre os níveis de energia.⁷²

Similarmente, o grupo de Yu⁷³ estudou sistematicamente o efeito do solvente na síntese de PCs via ácido cítrico e tioureia. Foram realizadas síntese hidrotérmica com distintas razão de volume de água para N,N-dimetilformamida (DMF). Os PCs apresentaram comprimentos de onda entre 450 à 640nm, onde as cores de emissão foram do azul ao vermelho. Isto pode ser explicado em decorrência da decomposição do DMF no processo de carbonização de tal forma que, o aumento da proporção de DMF/água tornam os PCs gradualmente maiores. Em consequência, a distância entre HOMO e LUMO é diminuída em virtude de uma maior quantidade de grupos funcionais na superfície, levando a emissão para comprimentos de onda na região do vermelho.⁷³

Há, ainda, artigos que retratam a dependência da PL com a variação do pH. Esta afirmação é pertinente visto que a protonação e desprotonação dos grupos funcionais superficiais promovem uma nova configuração de cargas em toda superfície da molécula. À vista disto, a luminescência será afetada por motivos de maior interação entre a combinação elétron-buraco gerando maior grau de liberdade e, conseqüentemente, modificações nas emissões radiativas e não radiativas.⁷⁴ A comprovação desta afirmação é percebida pela mudança nos espectros de absorção, de emissão e infravermelho, onde a variação do pH proporciona a conversão no equilíbrio prótico molecular. Portanto, este comportamento influencia nas aplicações pretendidas para o material, visto que o efeito do pH pode ser utilizado de maneira a complementar as funcionalidades inerentes para dispositivos moleculares e sistemas inteligentes.⁷¹

4. Sínteses Químicas: Metodologias, Fontes de Carbono, Modificações Pós Sintéticas e Purificação

O método de síntese a ser selecionado para produção de nanomateriais é uma etapa em que demanda atenção e

planejamento quando se tem uma aplicação pré-estabelecida. É necessário conhecer as metodologias disponíveis a fim de que o precursor a ser utilizado possua propriedades físico-químicas que permitam o procedimento. Igualmente se aplica para a escolha do precursor, já que a natureza de cada um leva à formação de estruturas, mecanismos de fluorescência completamente distintas como é ilustrado na Figura 5.³⁸

Em suma, a Figura 5 ilustra a larga gama de precursores que podem ser utilizados e como esta escolha impacta em qual método sintético pode ser adotado e quais prováveis estruturas podem ser obtidas ao final da síntese após a separação e purificação. Ainda, este PC pode ser modificado por meio de passivação pós-sintética com diferentes estruturas e grupos funcionais. É importante ressaltar que mesmo após a escolha sistemática destas etapas iniciais, os PCs podem apresentar diversos estados de configurações internas (*core*) dividindo-se em defeitos de superfície e de borda, bem como camadas externas que ocasionam defeitos de superfície, interações superficiais e design estruturais distintos.

4.1. Métodos de síntese

De acordo com os métodos disponíveis atualmente para criação de PCs, temos: *bottom up* e *top down*. A metodologia *bottom up*, consiste em construir o nanomaterial a partir de precursores moleculares que formará pequenas estruturas dando surgimento ao ponto de carbono. Em geral, são

sínteses que ocorrem em meio aquoso, utilizando-se ou não de gás inerte e atmosfera controlada. Dentre eles estão: pirólise, micro-ondas, hidrotérmico, ultrassônico, decomposição térmica, dentre outros.¹¹

Os desafios encontrados para estas sínteses consistem na dificuldade de definição dos parâmetros, como: tempo, solvente, concentração de precursores, pressão, temperatura. Suas variações proporcionam resultados completamente distintos, produtos intermediários, problemas de nucleação e de crescimento, e necessidade de metodologias complexas de purificação.⁷⁵ Por outro lado, a técnica *bottom up* abre a possibilidade para obtenção de nanoestruturas com falhas reduzidas e composições químicas mais uniformes.

Em *top down*, o material em seu estado sólido macroscópico (*bulk*) é decomposto em pequenos fragmentos originando as nanopartículas. Exemplos desta metodologia abrangem o uso das técnicas de oxidação eletroquímica e ablação a laser. Embora a produção de PCs por esta metodologia resulte em estruturas não tão definidas como as obtidas em *bottom up*, elas têm sido amplamente utilizadas em virtude da simplicidade, alto desempenho, não liberação de gases tóxicos e capacidade de produção em larga escala.⁷⁵

4.2. Fontes de carbono

Mais bem descrito que o próprio mecanismo dos PCs, estão as metodologias de sínteses oriundas de fontes

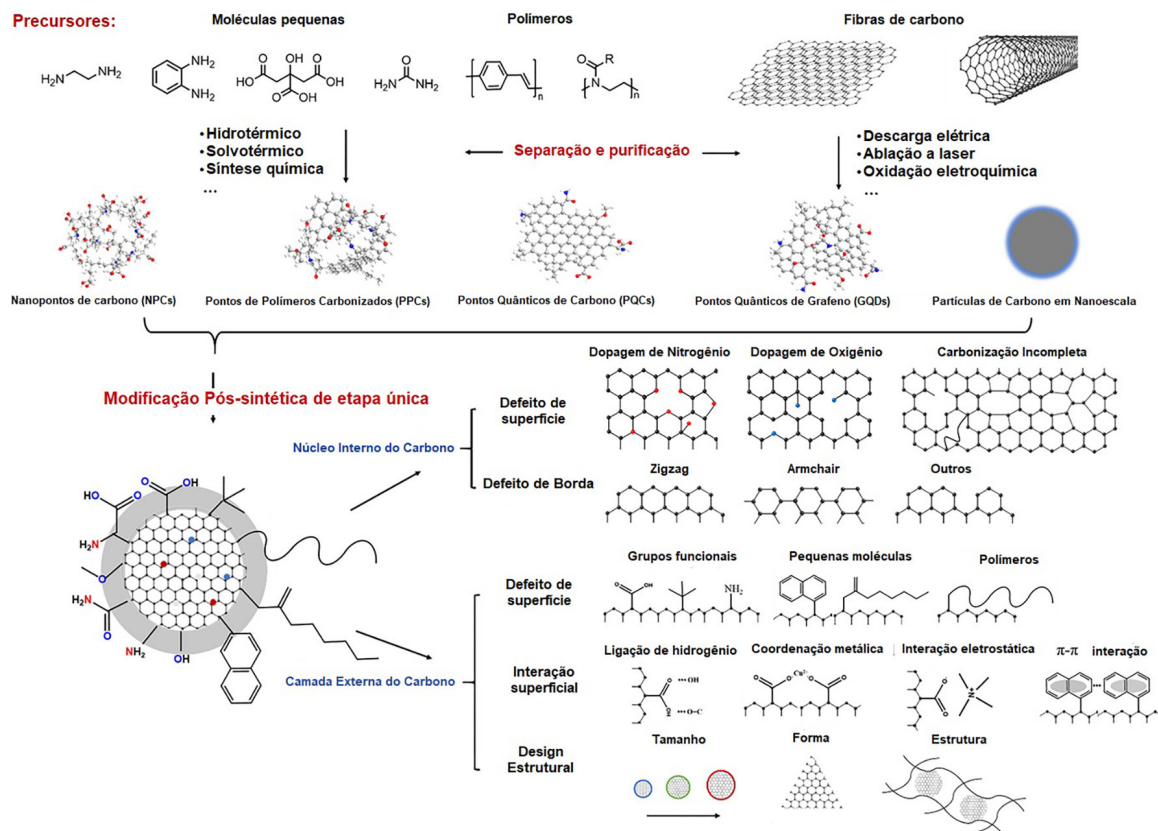


Figura 5. Ilustração de tipos representativos de pontos de carbono, precursores, condições sintéticas e diagrama de possíveis estrutura. (Reprodução modificada da ref. 38 com autorização Copyright© 2022 American Chemical Society)

químicas,⁶⁵ renováveis^{76,77} e de biomassa.⁷⁸ Isto porque, como se sabe, o carbono é o quarto elemento mais abundante no universo. Está presente nos oceanos, atmosfera, na terra e seu interior, num grande ciclo biogeoquímico. Logo, os precursores passíveis para sínteses de pontos de carbono são diversos e dependerá, intrinsecamente, da finalidade de aplicação.

Quando se menciona precursores químicos sintéticos para PCs é importante ressaltar que se diz respeito a moléculas que mimetizam ou não moléculas biológicas. A grande vantagem em utilizá-los está na obtenção de produto com propriedades e composição conhecidas. Isto possibilita ao experimentador maior predição e argumentação dos dados, ainda mais se tratando de materiais com características diversas descritas na literatura como os *carbon-dots*.⁷⁹

A escolha desta fonte permite maiores combinações entre moléculas atribuindo ao produto características intrínsecas, como: fotoluminescência diversificada, passivação de superfície e, conseqüentemente, melhora nos resultados de eficiência quântica como é visto no trabalho desenvolvido pela equipe de Zheng.¹⁰ Eles prepararam pontos de carbono dopado com átomos de enxofre e nitrogênio por meio da combinação dos aminoácidos: l-cistina e l-serina, l-cistina e l-prolina, l-cistina e l-alanina, l-cistina e l-asparagina. A variação do precursor e do tempo de síntese proporcionaram distintos tamanhos, propriedades ópticas e rendimentos quânticos de fotoluminescência.¹⁰

Outra maneira de se obter os PCs é por meio de materiais renováveis. Alguns autores têm buscado matérias primas provenientes de produtos que já não possuem mais utilidade e, que muitas vezes, se tornam poluentes ao meio ambiente. Aqui destaque-se a pesquisa realizada pelo grupo Kumari,⁸⁰ cuja obtenção de ponto de carbono utilizando-se copos plásticos alcançou $\phi_f = 59\%$, além de solubilidade em água e aplicabilidade como sensor de íons sulfeto.⁸⁰ Este exemplo de produção traz consigo uma grande inovação, visto que a rota sintética proporcionada pelo grupo – calcinação térmica – possui fácil aplicabilidade industrial. Portanto, é um estímulo para indústrias que se preocupam com o destino de seu produto e para aqueles que trabalham diretamente com reciclagem.⁸¹

Embora seja algo atrativo, sabemos que a reciclagem de embalagens é pouco difundida, de baixo investimento e que estes plásticos, muitas das vezes, são encontrados em diversas condições. A vista disso, é necessário a realização de mais ensaios experimentais uma vez que os copos utilizados para a síntese estavam em perfeitas condições e não foi necessária nenhuma etapa de purificação ou limpeza anterior.

Por último, encontram-se as matérias primas derivadas de biomassa, ora *in natura* ora rejeitos. Nesta classe, existem diversos trabalhos relatados que se utilizam de: batata doce,⁸² suco de laranja,⁸³ caule de bananeira,⁸⁴ casca de melancia,⁸⁵ fibra de cabelo,⁸⁶ grãos de café,⁸⁷ resto de comida,⁸⁸ resíduo de bagaço,⁸⁹ dentre outros. Estudos afirmam que, em geral, biomassa em estado sólido *in natura* aumentam a

probabilidade de aplicabilidade industrial em consequência da escalabilidade conveniente quanto ao peso (m/m).⁹⁰

Mesmo que seja primoroso obter PCs via biomassa, por se encontrarem em abundância e possuir mesmo apelo dos materiais recicláveis, esta matéria prima implica em vários desafios. Um deles é a caracterização do material de partida que trará dificuldade no entendimento das propriedades do material final. Além de que, a matriz nunca será a mesma para cada síntese, ou seja, não haverá reprodutibilidade nos resultados.⁹¹

4.3. Modificações pós síntese e purificação

As nanoestruturas de carbono podem passar por amplas etapas de funcionalização uma vez que possuem inúmeras ligações carbono-carbono insaturadas. Logo, suas superfícies externas podem ser modificadas com carboxilatos, grupos hidroxila, epóxidos, halogênios, aminas, entre outros grupos funcionais. Estes podem ser adicionados durante a passivação (exemplo, tratamento com ácido quente) ou, em algumas situações, por dopagem (durante a síntese)⁹² – como já comentado em tópicos anteriores.

Neste mesmo sentido, o processamento superficial pós síntese é primordial na obtenção de um material mais puro, com solubilidade específica ao solvente, luminescência modulável, tamanho uniforme, alto ϕ_f , dentre outros. Portanto, majoritariamente, os nanomateriais de carbono passam por uma etapa de separação e purificação para controle de qualidade final. Atualmente, centrifugação e filtração, diálise e cromatografia em coluna são os procedimentos de purificação mais comuns e primordiais.³⁸

Os métodos de purificação irão modular o material de acordo com a necessidade de estudo. Neste sentido, para obtenção de tamanhos uniformes, a filtração, diálise, eletroforese em gel e capilar, e cromatografia de exclusão de tamanho, são fortemente recomendadas. Por outro lado, se o objetivo é atingir uma densidade específica deve-se atentar para o método de centrifugação. Paralelamente, para atingir materiais de características hidrofóbicas recorre-se a cromatografia líquida de coluna ou camada fina.⁷⁹

Contudo, uma revisão recente sobre pontos de carbono aponta para a necessidade do consenso dos pesquisadores na adoção desta etapa, uma vez que a avaliação das propriedades do material podem levar a conclusões inequívocas.⁹³ Exemplo disto estão nas intensidades de luminescência, os quais podem ser oriundas não pelo material sintetizado em si, mas como por efeito de fluoróforos de pequenas moléculas orgânicas de baixa massa molecular que são deixadas passar em filtrações de membranas de 0,25 μm , por exemplo. Essner e colaboradores demonstraram justamente este efeito mencionado afirmando que a prática de purificação com um filtro de seringa se mostra inadequada, oferecendo essencialmente nenhuma purificação.⁹⁴

É recomendado, portanto, que as sínteses de ponto de carbono passem necessariamente por etapas de purificações,

haja vista que uma única ferramenta não tem obtido sucesso para PCs complexos (fontes de biomassa, por exemplo). Tão importante quanto isto, está o empenho em se tentar padronizar este processo, além de ser encarado com mais rigor pela comunidade científica. Isto contribuirá para pesquisas futuras no sentido de diminuir a inconsistência de resultados os quais dificultam no entendimento e elucidação das propriedades do material.

5. Aplicações Recentes

Dado às particularidades apresentadas pelos pontos de carbono, as atuais pesquisas têm investido em diversas aplicações tecnológicas. São por meio delas que vão surgindo novos questionamentos e desafios quanto a obtenção de materiais com propriedades controladas e estáveis. No presente tópico será abordado os principais trabalhos desenvolvidos nos últimos anos com as seguintes aplicações: imageamento celular, formação de filmes finos para absorção de radiação, diodo emissor de luz (LEDs), células solares e catalise.

5.1. Imageamento celular

Muitos autores têm aplicado PCs em imageamento celular *in vivo* e *in vitro*, principalmente, por motivo da forte fluorescência e afinidade celular. Sobretudo, o tamanho nanométrico viabiliza as análises de imageamento *in vivo* e não apresenta efeitos toxicológicos como demonstram Li.¹⁴ Neste trabalho, Li e colaboradores sintetizaram pontos de carbonos provenientes de ácido salicílico dopado com tiouréia, obtendo PCs amarelo-esverdeado altamente luminescentes em sua forma agregada e dispersa. Em decorrência da biocompatibilidade e da foto estabilidade, destinaram os testes em células *in vitro* e *in vivo* para a avaliação como possíveis marcadores celulares. Os resultados obtidos sugerem que os PCs sintetizados são capazes de adentrar nas células devido a sua boa dispersibilidade e diâmetro médio de 3,5 nm. A aplicação *in vivo* em camundongos exibiu boa biocompatibilidade e nenhum efeito colateral, visto que não foi observado nenhuma alteração celular nas imagens histológicas do coração, fígado e rim.

Neste sentido, PCs ainda possuem vantagem frente em relação aos corantes orgânicos comuns quando comparado a fotoestabilidade. Em outras palavras, eles apresentam maior efeito de durabilidade de luminescência com exposição da luz durante as análises. Tal característica é relevante frente aos corantes orgânicos uma vez que estes, em sua maioria, ao serem expostos ao laser sofrem um processo de degradação causando perda de intensidade de fluorescência. Este efeito é observado no trabalho de Yang e colaboradores,³ em que além de obter melhores resultados com o tempo de exposição da luminescência, houve também aumento gradativo da inserção dos PCs no meio intracelular.⁹⁵

Condizente a este resultado, outros autores trazem esta mesma abordagem defendendo o fato de que os PCs apresentam propriedades superiores aos corantes orgânicos fluorescentes convencionais e aos pontos quânticos inorgânicos luminescentes.⁴³ Logo, os PCs vêm sendo ativamente buscados para uma ampla variedade de aplicações de marcações celulares.

5.2. Formação de filmes finos

A formação de filmes finos para aplicações optoeletrônicas tem sido um desafio para pesquisadores que têm os pontos de carbono como material de interesse de estudo. Apesar das propriedades ópticas atrativas inerentes aos PCs, há uma limitação em encontrar as mesmas qualidades em seu estado agregado. Em suma, isto acontece em virtude do fenômeno de extinção de luminescência por agregação. Isto é, o estado sólido dos PCs induz à transferência de energia entre as partículas como consequência das interações entre os orbitais $\pi-\pi^*$ dos pontos de carbono vizinhos.⁹⁶ Ademais, a interação das nanopartículas com seus vizinhos induz à reorganização da molécula de tal forma que a sua superfície diminua a capacidade de formação de filme via processamento em solução.²³ Em prol da correção destes efeitos têm-se adotado a incorporação dos PCs em matrizes de estado sólido formando um compósito.⁹⁷

Analogamente, Qu e colaboradores,⁹⁸ desenvolveu pontos de carbono via polietilenimina polietilenoimina ramificada e funcionalizada na superfície, o qual permitiu a formação de filme por meio da técnica *spin-coating* sobre pastilha de silício. O material obtido apresentou emissão na região do infravermelho distante em seu estado agregado e os resultados de microscopia indicam um plano de grafeno nas estruturas dos pontos de carbonos. Quanto às partículas, encontraram-se com um diâmetro médio de 3 nm, e uma dispersão de distribuição de 1,5-5 nm. O espectro de emissão é em torno 700nm de 640-670-715 nm. Os pontos de carbonos obtidos apresentaram emissões dependentes dos comprimentos de onda de excitação. Assim, foi observado emissões com máximos em 640 nm ($\lambda_{exc} = 520$ nm), 670 nm ($\lambda_{exc} = 660$ nm) e 715 nm ($\lambda_{exc} = 690$ nm). Os filmes obtidos foram lisos e finos (~50 nm) com uma espessura uniforme e o teste de formação de filme em ZnO apresentou rugosidade de 1 nm. Outro resultado interessante, foi a eficiência destes filmes, onde as excitações de emissões vermelhas/NIR apresentaram $\phi_i = 21\%$ sob excitação de 520 nm para $\phi_i = 5\%$ sob excitação de 660 nm. Este trabalho, supera a deficiência encontrada na literatura a respeito da supressão de fluorescência na formação de filme finos, além de exibir emissão eficiente na região NIR ($\lambda_{exc} = 690$ nm, $\lambda_{em} = 715$ nm) em solução e estado sólido.⁹⁸

Outra maneira de se obter filmes constituindo os pontos de carbono é sua incorporação durante o momento de síntese por meio da encapsulação. Com este fim, Ma e colaboradores,⁹⁹ sintetizaram pontos de carbono utilizando-se da técnica de dopagem encapsulando-os em vidro

nanoporoso (NPG). Com base nos resultados obtidos, os pontos de carbono exibiram tamanho uniforme com tamanho médio de 5 nm. De maneira a entender as características do material encapsulante, foram realizadas análises do tamanho dos poros (4,95 nm), os quais se encontram interconectados, homogêneos e uniformes, permitindo a inserção de outras partículas. A caracterização do sistema PC-NPG via mapeamento de superfície, indica que houve o encapsulamento no esqueleto do NPG, onde esta estrutura apresenta uniformidade e combinação das estruturas. Além disso, o material obtido apresentou emissão laranja ($\lambda_{em} = 609$ nm) e aumento de tempo de vida.⁹⁹

A hipótese para este dado, de acordo com os autores, sugere que o isolamento dos PCs forma ligações uniformes do tipo carboxi-sílicio (CO-Si) controlando a agregação do sistema. Portanto, grupos funcionais de CO-Si introduzem estados de energia para os PCs-NPG, resultando na redução do *gap* de energia.

Além da formação de filmes finos utilizando-se das propriedades optoeletrônicas como aplicação, tem sido invertido esforços na produção de filmes absorvedores de luz para diversas utilizações. Um exemplo disto é descrito no trabalho de Han,¹³ o qual se utiliza de uma biomassa de celulose microcristalina (Bio-CD) como precursor de pontos de carbono para desenvolver filmes de bloqueio óptico (OBF).

Os OBFs têm a capacidade de filtrar a luz azul reduzindo o dano potencial causado pelos diodos emissores de luz branca em nossas retinas. A base escolhida para a produção do OBF foi o álcool poli vinílico (PVA), o qual foi misturado com o Bio-CD. O material obtido exibe comportamento de absorção de comprimento de ondas curtos, com conversão em comprimentos de onda mais largos. Os experimentos demonstraram um bloqueio óptico de cerca 93,40 a 98,60% utilizando-se de 9,90% de Bio-CDs em sua composição. Além disso, os OBFs aplicados, apresentam não somente boa transparência, mas bloqueio efetivo contra a luz azul emitida por produtos eletrônicos como computadores, celulares, aparelhos em modo geral. Esses resultados são promissores, uma vez que possui maior eficácia que os alguns OBFs comerciais, e que a variação da proporção entre OBF e Bio-CD pode ser estudada de forma que atende a legislações de cada país.¹³

5.3. Diodos emissores de luz (LEDs)

Outra área próspera é a utilização de nanomateriais de carbono para produção de diodos emissores de luz (LEDs), haja vista que eles possuem uma infinidade de aplicações desde a iluminações em geral à sensoriamento do ambiente. Assim sendo, os pontos de carbonos apresentam características interessantes que contribuem para criação de LEDs mais eficientes, com maiores tempos de vida, econômicos e seguros.¹⁴

Sob este ponto de vista, Yan e colaboradores,¹⁰⁰ desenvolveram um ponto de carbono amarelo-verde (yGCD)

a partir de 2-amino-1-naftol e etilenodiamina, em uma matriz de estado sólido, conhecida como fósforo. A fabricação desse material é realizada a partir de um LED branco (fósforo CdZnSeS/ZnS revestido de silicone) em que, posteriormente, é aplicado o ponto de carbono de amido (s-yGCD). A adsorção do yGCD resolve a problemática da extinção induzida por agregação, além de proporcionar melhor desempenho de fotoluminescência e estabilidade térmica. O material final exibiu renderização de cores de campo e índice (CRI) da Comissão Internacional *I'Eclairage* (CIE), como sendo branca pura. Estes dois parâmetros são importantes quando se tem uma aplicabilidade de iluminação de estado sólido em nanomateriais. Quanto ao índice temperatura de cor correlacionada (CTT), este foi moderado em torno de 5498 K. O material apresentou termo estabilidade e baixa fotodegradação com o tempo. Logo, possui grande potencial como sensor de temperatura e aplicabilidade para utilização em estado sólido.¹⁰⁰

5.4. Células solares

Outro segmento importante que vem crescendo exponencialmente são as células solares. Geralmente, os pontos quânticos de carbono são utilizados como fotossensibilizadores, no desenvolvimento de celulares solares. Este caminho vem sendo adotado em vários artigos em decorrência das propriedades ópticas dos PCs, uma vez que, graças a grande transferência de elétrons a absorção de radiação vai desde a faixa UV-Vis até o infravermelho próximo.¹⁰¹

Além disso, possuem propriedades óticas e químicas que se encontram páreo aos clássicos pontos quânticos semicondutores, tornando-os uma substituição mais sustentável. Exemplo disto é o primeiro trabalho no segmento realizado por Peter Mirtchev e colaboradores et. al., que consistiu na síntese de pontos “quânticos” de carbono via γ -butyrolactone γ -butyrolactona em meio aquoso para posterior aplicação como sensibilizadores em células solares de TiO_2 . Os valores de voltagem de circuito aberto (Voc) e fator de preenchimento (FF) atingiram 380 mV e 64%, respectivamente, sob irradiação de massa de ar (AM) 1,5, resultando em uma eficiência de conversão de energia de 0,13%.¹⁰² Desde então, tem-se focado no desenvolvimento destes materiais com objetivo de melhorar a eficácia na entrega fotovoltaica de células solares.

O trabalho realizado por Park e colaboradores,¹⁰³ demonstra este esforço e a evolução com o passar dos anos. Para aumentar a probabilidade de dissociação do éxciton e as propriedades de transporte de carga em células fotovoltaicas, o grupo de Park inseriu pontos “quânticos” de carbono (PQCs) como um modificador da função de trabalho na camada de polietilenoimina (PEI). Comparando-os com dispositivos com a camada PEI pura, a densidade de fotocorrente líquida em função da tensão efetiva se mostrou demonstrou melhor eficiência na separação de carga. Ainda,

a espectroscopia de impedância revelou um PSC com uma camada PEI dopada com PQC com resistência em série consideravelmente menor. A função trabalho do ITO com a camada PEI dopada com PQC foi maior do que a do ITO com a camada PEI pura, criando um campo interno mais forte. O PCE médio da camada PEI dopada com PQC foi de 9,37%, maior do que a camada PEI pura. Como resultado, o desempenho melhorado do PCE pode ser atribuído às capacidades aumentadas de transporte de elétrons causadas pelas propriedades de extração de éxciton da dopagem de PQC.¹⁰³

5.5. Eletrocatalise

Outra ramificação de aplicações que vem demandando atenção é a eletrocatalise. A eletrocatalise se fundamenta na avaliação da influência de um dado material sobre a cinética de uma reação química do tipo eletroquímico.¹⁰⁴ O uso de pontos de carbono para esta abordagem se dá pela interação efetiva dos PCs aos substratos e ao desencadeamento de efeitos sinérgicos.⁵³

Um exemplo é a demanda por baterias que apresentem maior durabilidade e que sejam flexíveis, uma vez que o mercado de eletrônicos vem produzindo aparelhos celulares dobráveis e com demanda de baterias mais eficientes. Contudo, imensos desafios ainda permeiam a utilização deste tipo de baterias por possuírem processo cinético lento, baixa durabilidade e eficiência na conversão de energia.¹⁰⁵ Neste sentido, entra a aplicação de pontos de carbono como ativador de funcionalidade gerando impactos positivos a respeito de armazenamento de energia.

Desta forma, Cheng e colaboradores,¹⁰⁵ produziram um material de NiCo_2S_4 enriquecido com pontos de carbono de grafeno dopados de nitrogênio (N-GQDs) usando a técnica de sulfuração química e deposição eletroforética. Este material foi fabricado (N-GQDs/ NiCo_2S_4) em tecido de carbono como cátodo de ar flexível. A fim de analisar o potencial de energia, foi feita uma curva de polarização de descarga da bateria e sua densidade de potência correspondente. Notou-se que a bateria de Zn-ar apresentou um potencial de circuito aberto de 1,406 V e uma densidade de potência máxima de $26,2 \text{ mW cm}^{-2}$. Ainda, para potências de circuito aberto não exibe decaimento significativo e as curvas de polarização de carga/descarga quase se sobrepõem sob diferentes ângulos de flexão, demonstrando que o dispositivo pode suportar flexões sem degradação de seu desempenho. Por fim, a bateria apresentou capacidade de carga/descarga em potenciais estáveis por 12 h sem queda de tensão, mesmo quando dobrada em diferentes ângulos de curvatura.¹⁰⁵

Demais experimentos realizados para esta bateria demonstrou atividade eletrocatalítica excepcional em relação a redução de oxigênio (ORR), para a reação de evolução de oxigênio (OER) com estabilidade do ciclo (200 h a 20 mA cm^{-2}). Essas melhorias significativas no desempenho eletrocatalítico são atribuídas, principalmente

a sítios ativos bifuncionais dentro do catalisador N-GQDs/ NiCo_2S_4 e efeitos de acoplamento sinérgico entre N-GQDs e NiCo_2S_4 . Adsorção de dissociação de OOH^* mais forte na interface entre N-GQDs e NiCo_2S_4 diminuiu o sobre potencial de ORR e OER, de acordo com cálculos da teoria funcional da densidade.¹⁰⁵

6. Considerações Finais

O artigo traz a abordagem das diferentes nomenclaturas encontradas na literatura atualmente e, também, a importância em unificá-las em prol de convergir a conceitos mais característicos, precisos e descritivos do material. Em vista da infinita possibilidade de produção de pontos de carbono, desde a escolha de precursores à rota sintética, torna-se difícil construir um banco de dados que descreva com exatidão e precisão as propriedades deste material, sendo, portanto, um desafio a ser alcançado nesta nova tendência de uso de nanomateriais de carbono.

Apesar das várias denominações e explicações para as propriedades, principalmente mecanismos de fluorescência, têm-se percebido uma padronização no termo ponto de carbono para utilização de precursores em geral, salvo grafeno ou estruturas similares. Isso porque, as estruturas de grafeno mantêm sua organização periódica mesmo após o processo de síntese e isso influi à explicação de fluorescência em termos de confinamento quântico, por exemplo. Todos esses esforços na busca da compreensão estrutural proporcionam benefícios em aplicações com resultados mais satisfatórios.

Também, foi relatado aqui um pouco da atualização das recentes aplicações nas áreas de bioimagem, formação de filmes, LEDs, células solares e em catálise. Ainda, há várias lacunas que envolvem a classe dos pontos de carbono, que vão desde rotas sintéticas mais baratas, reprodutíveis e eficientes, à compreensão da toxicidade em componentes que afetam meio ambiente quando descartados de forma indevida. Como resultado, surgem novas perspectivas de desenvolvimento de trabalhos futuros visto que atualmente tem surgido um amplo debate sobre os possíveis riscos associados ao uso generalizado de nanomateriais.

Agradecimentos

Os autores agradecem a base de periódicos da CAPES, o financiamento das agências de fomento CAPES, CNPq, FINEP e FAPEMIG pelo apoio recebido.

Referências Bibliográficas

1. Macairan, J. R.; de Medeiros, T. V.; Gazzetto, M.; Yarur Villanueva, F.; Cannizzo, A.; Naccache, R.; Elucidating the mechanism of dual-fluorescence in carbon dots. *Journal*

- of Colloid and Interface Science **2022**, 606, 67. [Crossref] [PubMed].
2. Xu, X.; Ray, R.; Gu, Y.; Ploehn, H. J.; Gearheart, L.; Raker, K.; Scrivens, W. A.; Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 12736. [Crossref] [PubMed].
 3. El-Shafey, A. M.; Carbon dots : Discovery , structure , fluorescent properties , and applications. *Green Processing and Synthesis* **2021**, 10, 134. [Crossref]
 4. Koutsogiannis, P.; Thomou, E.; Stamatis, H.; Gournis, D.; Rudolf, P.; Advances in fluorescent carbon dots for biomedical applications. *Advances in Physics: X* **2020**, 5, 1758592 [Crossref].
 5. Zhang, J.; Yu, S. H.; Carbon dots: large-scale synthesis, sensing and bioimaging. *Materials Today* **2016**, 19, 382. [Crossref].
 6. Liu, J.; Li, R.; Yang, B.; Carbon Dots: A New Type of Carbon-Based Nanomaterial with Wide Applications. *ACS Central Science* **2020**, 6, 2179. [Crossref].
 7. Chatterjee, N.; Kumar, P.; Kumar, K.; Misra, S. K.; What makes carbon nanoparticle a potent material for biological application? *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology* **2022**, 14, e1782 [Crossref] [PubMed].
 8. Shen, C.-L.; Liu, H.-R.; Lou, Q.; Wang, F.; Liu, K.-K.; Dong, L.; Shan, C.-X.; Recent progress of carbon dots in targeted bioimaging and cancer therapy. *Theranostics* **2022**, 12, 2860. [Crossref] [PubMed].
 9. Durán, N.; Simões, M. B.; De Moraes, A. C. M.; Fávaro, W. J.; Seabra, A. B.; Nanobiotechnology of carbon dots: A review. *Journal of Biomedical Nanotechnology* **2016**, 12, 1323. [Crossref] [PubMed].
 10. Zeng, Y. W.; Ma, D. K.; Wang, W.; Chen, J. J.; Zhou, L.; Zheng, Y. Z.; Yu, K.; Huang, S. M.; N, S co-doped carbon dots with orange luminescence synthesized through polymerization and carbonization reaction of amino acids. *Applied Surface Science* **2015**, 342, 136. [Crossref].
 11. Cui, L.; Ren, X.; Sun, M.; Liu, H.; Xia, L.; Carbon dots: Synthesis, properties and applications. *Nanomaterials* **2021**, 11, 3419. [Crossref].
 12. Anwar, S.; Ding, H.; Xu, M.; Hu, X.; Li, Z.; Wang, J.; Liu, L.; Jiang, L.; Wang, D.; Dong, C.; Yan, M.; Wang, Q.; Bi, H.; Recent Advances in Synthesis, Optical Properties, and Biomedical Applications of Carbon Dots. *ACS Applied Bio Materials* **2019**, 2, 2317. [Crossref].
 13. Han, Y.; Huang, X.; Liu, J.; Ni, J.; Bai, Y.; Zhao, B.; Han, S.; Zhang, C.; Journal of Colloid and Interface Science Seeking eye protection from biomass : Carbon dot-based optical blocking films with adjustable levels of blue light blocking. *Journal of Colloid And Interface Science* **2022**, 617, 44. [Crossref].
 14. Li, X.; Zheng, M.; Wang, H.; Meng, Y.; Wang, D.; Liu, L.; Zeng, Q.; Xu, X.; Zhou, D.; Sun, H.; Synthesis of carbon dots with strong luminescence in both dispersed and aggregated states by tailoring sulfur doping. *Journal of Colloid And Interface Science* **2022**, 609, 54. [Crossref].
 15. Machado, C. E.; Vieira, K. O.; Ferrari, J. L.; Schiavon, M. A.; Carbon quantum dots: Chemical synthesis, properties and applications. *Revista Virtual de Química* **2015**, 7, 1306. [Crossref].
 16. Pei, Y.; Song, H.; Liu, Y.; Cheng, Y.; Li, W.; Chen, Y.; Fan, Y.; Liu, B.; Lu, S.; Boron–nitrogen-doped carbon dots on multi-walled carbon nanotubes for efficient electrocatalysis of oxygen reduction reactions. *Journal of Colloid and Interface Science* **2021**, 600, 865. [Crossref] [PubMed].
 17. Minh, L.; Phan, T.; Fluorescent Carbon Dot-Supported Imaging-Based Biomedicine: A Comprehensive Review. *Bioinorganic Chemistry and Applications* **2022**, 2022, ID 9303703 [Crossref].
 18. Wu, J.; Chen, G.; Jia, Y.; Ji, C.; Wang, Y.; Zhou, Y.; Leblanc, R. M.; Peng, Z.; Carbon dot composites for bioapplications: A review. *Journal of Materials Chemistry B* **2022**, 10, 843. [Crossref] [PubMed].
 19. Kailasa, S. K.; Koduru, J. R.; Perspectives of magnetic nature carbon dots in analytical chemistry: From separation to detection and bioimaging. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* **2022**, 33, e00153. [Crossref].
 20. Vasin, A.; Kysil, D.; Rusavsky, A.; Isaieva, O.; Zaderko, A.; Nazarov, A.; Lysenko, V.; Synthesis and luminescent properties of carbon nanodots dispersed in nanostructured silicas. *Nanomaterials* **2021**, 11, 1. [Crossref].
 21. Sui, B.; Li, Y.; Yang, B.; Nanocomposite hydrogels based on carbon dots and polymers. *Chinese Chemical Letters* **2020**, 31, 1443. [Crossref].
 22. Liu, Y.; Wang, P.; Shiral Fernando, K. A.; Lecroy, G. E.; Maimaiti, H.; Harruff-Miller, B. A.; Lewis, W. K.; Bunker, C. E.; Hou, Z. L.; Sun, Y. P.; Enhanced fluorescence properties of carbon dots in polymer films. *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, 4, 6967. [Crossref].
 23. Zhao, B.; Tan, Z.; Fluorescent Carbon Dots: Fantastic Electroluminescent Materials for Light-Emitting Diodes. *Advanced Science* **2021**, 8, 1. [Crossref] [PubMed].
 24. Stepanidenko, E. A.; Ushakova, E. V.; Fedorov, A. V.; Rogach, A. L.; Applications of carbon dots in optoelectronics. *Nanomaterials* **2021**, 11, 1. [Crossref].
 25. Ding, H.; Zhou, X. X.; Zhang, Z. H.; Zhao, Y. P.; Wei, J. S.; Xiong, H. M.; Large scale synthesis of full-color emissive carbon dots from a single carbon source by a solvent-free method. *Nano Research* **2022**, 15, 3548. [Crossref].
 26. Hou, S. Da; Zhou, S. L.; Zhang, S. M.; Li, H. G.; Carbon-dot-based solid-state luminescent materials: Synthesis and applications in white light emitting diodes and optical sensors. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials* **2021**, 36, 527. [Crossref].
 27. Lagonegro, P.; Giovanella, U.; Pasini, M.; Carbon dots as a sustainable new platform for organic light emitting diode. *Coatings* **2021**, 11, 1. [Crossref].
 28. Cui, B.; Feng, X. T.; Zhang, F.; Wang, Y. L.; Liu, X. G.; Yang, Y. Z.; Jia, H. S.; The use of carbon quantum dots as fluorescent materials in white LEDs. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials* **2017**, 32, 385. [Crossref].
 29. Kumar, P.; Dua, S.; Kaur, R.; Kumar, M.; Bhatt, G.; A review on advancements in carbon quantum dots and their application in photovoltaics. *RSC Advances* **2022**, 12, 4714. [Crossref].
 30. Zhao, W. S.; Li, X. X.; Zha, H.; Yang, Y. Z.; Yan, L. P.; Luo,

- Q.; Liu, X. G.; Wang, H.; Ma, C. Q.; Xu, B. S.; Controllable Photoelectric Properties of Carbon Dots and Their Application in Organic Solar Cells. *Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)* **2022**, *40*, 7. [Crossref].
31. Kim, A.; Dash, J. K.; Kumar, P.; Patel, R.; Carbon-Based Quantum Dots for Photovoltaic Devices: A Review. *ACS Applied Electronic Materials* **2022**, *4*, 27. [Crossref].
 32. Kim, N.; Lee, J.; Gu, M.; Kim, B. S.; Modulating charge carriers in carbon dots toward efficient solar-to-energy conversion. *Carbon Energy* **2021**, *3*, 590. [Crossref].
 33. Hasan, A. M. M.; Hasan, M. A.; Reza, A.; Islam, M. M.; Susan, M. A. B. H.; Carbon dots as nano-modules for energy conversion and storage. *Materials Today Communications* **2021**, *29*, 102732. [Crossref].
 34. Zhang, Z.; Yi, G.; Li, P.; Zhang, X.; Fan, H.; Zhang, Y.; Wang, X.; Zhang, C.; A minireview on doped carbon dots for photocatalytic and electrocatalytic applications. *Nanoscale* **2020**, *12*, 13899. [Crossref] [PubMed].
 35. Jana, J.; Ngo, Y. L. T.; Chung, J. S.; Hur, S. H.; Contribution of carbon dot nanoparticles in electrocatalysis: Development in energy conversion process. *Journal of Electrochemical Science and Technology* **2020**, *11*, 220. [Crossref].
 36. Wang, X.; Feng, Y.; Dong, P.; Huang, J.; A Mini Review on Carbon Quantum Dots: Preparation, Properties, and Electrocatalytic Application. *Frontiers in Chemistry* **2019**, *7*, 1. [Crossref].
 37. Sun, Y. P.; Zhou, B.; Lin, Y.; Wang, W.; Fernando, K. A. S.; Pathak, P.; Mezziani, M. J.; Harruff, B. A.; Wang, X.; Wang, H.; Luo, P. G.; Yang, H.; Kose, M. E.; Chen, B.; Veca, L. M.; Xie, S. Y.; Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 7756. [Crossref] [PubMed].
 38. Shi, Y.; Xu, H.; Yuan, T.; Meng, T.; Wu, H.; Chang, J.; Wang, H.; Song, X.; Li, Y.; Li, X.; Zhang, Y.; Xie, W.; Fan, L.; Carbon dots: An innovative luminescent nanomaterial. *Aggregate* **2021**, *3*, e108 [Crossref].
 39. Georgakilas, V.; Perman, J. A.; Tucek, J.; Zboril, R.; Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 4744. [Crossref] [PubMed].
 40. Zhu, S.; Wang, L.; Li, B.; Song, Y.; Zhao, X.; Zhang, G.; Zhang, S.; Lu, S.; Zhang, J.; Wang, H.; Sun, H.; Yang, B.; Investigation of photoluminescence mechanism of graphene quantum dots and evaluation of their assembly into polymer dots. *Carbon* **2014**, *77*, 462. [Crossref].
 41. Xiao, J.; Liu, P.; Li, L.; Yang, G.; Fluorescence origin of nanodiamonds. *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 2239. [Crossref].
 42. Zulfajri, M.; Sudewi, S.; Ismulyati, S.; Rasool, A.; Adlim, M.; Huang, G. G.; Carbon dot/polymer composites with various precursors and their sensing applications: A review. *Coatings* **2021**, *11*, 1100 [Crossref].
 43. Divya, S.; Narayan, S.; Ainaravapu, S. R. K.; Khushalani, D.; Insight into the Excitation-Dependent Fluorescence of Carbon Dots. *ChemPhysChem* **2019**, *20*, 984. [Crossref] [PubMed].
 44. Ming, H.; Ma, Z.; Liu, Y.; Pan, K.; Yu, H.; Wang, F.; Kang, Z.; Large scale electrochemical synthesis of high quality carbon nanodots and their photocatalytic property. *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 9526. [Crossref] [PubMed].
 45. Li, M.; Chen, T.; Gooding, J. J.; Liu, J.; Review of carbon and graphene quantum dots for sensing. *ACS Sensors* **2019**, *4*, 1732. [Crossref] [PubMed].
 46. Mehta, A.; Mishra, A.; Basu, S.; Shetti, N. P.; Reddy, K. R.; Saleh, T. A.; Aminabhavi, T. M.; Band gap tuning and surface modification of carbon dots for sustainable environmental remediation and photocatalytic hydrogen production – A review. *Journal of Environmental Management* **2019**, *250*, 109486 [Crossref] [PubMed].
 47. Vaz, R.; Vieira, K. O.; Machado, C. E.; Ferrari, J. L.; Schiavon, M. A.; Preparation of carbon dots and their optical characterization: an experiment of nanoscience for undergraduate course, *Química Nova* **2015**, *38*, 1366 [Crossref].
 48. Campuzano, S.; Yáñez-Sedeño, P.; Pingarrón, J. M.; Carbon dots and graphene quantum dots in electrochemical biosensing. *Nanomaterials* **2019**, *9*, 1. [Crossref].
 49. Wang, Y.; Zhu, Y.; Yu, S.; Jiang, C.; Fluorescent carbon dots: rational synthesis, tunable optical properties and analytical applications. *RSC Advances* **2017**, *7*, 40973. [Crossref].
 50. Yuan, D.; Wang, P.; Yang, L.; Quimby, J. L.; Sun, Y. P.; Carbon “quantum” dots for bioapplications. *Experimental Biology and Medicine* **2022**, *247*, 300. [Crossref] [PubMed].
 51. Wu, X.; Liang, W.; Cai, C.; Photoluminescence Mechanisms of Carbon Quantum Dots. *Progress in chemistry* **2021**, *33*, 1059. [Crossref].
 52. Santos, C. I. L.; Ferreira, J. C. A.; Cunha, L. R. C.; Vaz, R.; Schiavon, M. A.; Síntese e Caracterização de Pontos Quânticos Ambientalmente Amigáveis, Um Meio Simples de Exemplificar e Explorar Aspectos da Nanociência e Nanotecnologia em Cursos de Graduação. *Química Nova* **2020**, *43*, 813. [Crossref].
 53. Cheng, R.; Xiang, Y.; Guo, R.; Li, L.; Zou, G.; Fu, C.; Hou, H.; Ji, X.; Structure and Interface Modification of Carbon Dots for Electrochemical Energy Application. *Small* **2021**, *17*, 1. [Crossref] [PubMed].
 54. Sk, M. A.; Ananthanarayanan, A.; Huang, L.; Lim, K. H.; Chen, P.; Revealing the tunable photoluminescence properties of graphene quantum dots. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 6954. [Crossref].
 55. Kim, S.; Hwang, S. W.; Kim, M. K.; Shin, D. Y.; Shin, D. H.; Kim, C. O.; Yang, S. B.; Park, J. H.; Hwang, E.; Choi, S. H.; Ko, G.; Sim, S.; Sone, C.; Choi, H. J.; Bae, S.; Hong, B. H.; Anomalous behaviors of visible luminescence from graphene quantum dots: Interplay between size and shape. *ACS Nano* **2012**, *6*, 8203. [Crossref] [PubMed].
 56. Yan, F.; Sun, Z.; Zhang, H.; Sun, X.; Jiang, Y.; Bai, Z.; The fluorescence mechanism of carbon dots, and methods for tuning their emission color: a review. *Microchimica Acta* **2019**, *186*, 583. [Crossref] [PubMed].
 57. Lima, S.; Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São João Del Rei. **2020**. [Link].
 58. Shen, J.; Zhu, Y.; Yang, X.; Zong, J.; Zhang, J.; Li, C.; One-pot hydrothermal synthesis of graphene quantum dots surface-

- passivated by polyethylene glycol and their photoelectric conversion under near-infrared light. *New Journal of Chemistry* **2012**, *36*, 97. [Crossref].
59. Zhou, J.; Booker, C.; Li, R.; Zhou, X.; Sham, T. K.; Sun, X.; Ding, Z.; An electrochemical avenue to blue luminescent nanocrystals from multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs). *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 744. [Crossref] [PubMed].
 60. McHale, J. L. ; *Molecular Spectroscopy*, Second Edi Taylor & Francis Group: NW, 2017.
 61. Yuan, K.; Zhang, X.; Qin, R.; Ji, X.; Cheng, Y.; Li, L.; Yang, X.; Lu, Z.; Liu, H.; Surface state modulation of red emitting carbon dots for white light-emitting diodes. **2018**, *6*, 12631. [Crossref].
 62. Lei, J.; Yang, L.; Lu, D.; Yan, X.; Cheng, C.; Liu, Y.; Wang, L.; Zhang, J.; Carbon Dot-Incorporated PMO Nanoparticles as Versatile Platforms for the Design of Ratiometric Sensors, Multichannel Traceable Drug Delivery Vehicles, and Efficient Photocatalysts. *Advanced Optical Materials* **2015**, *3*, 57. [Crossref].
 63. Zhang, Z.; Shi, Y.; Pan, Y.; Cheng, X.; Zhang, L.; Chen, J.; Li, M. J.; Yi, C.; Quinoline derivative-functionalized carbon dots as a fluorescent nanosensor for sensing and intracellular imaging of Zn²⁺. *Journal of Materials Chemistry B* **2014**, *2*, 5020. [Crossref].
 64. Cayuela, A.; Soriano, M. L.; Valcárcel, M.; Reusable sensor based on functionalized carbon dots for the detection of silver nanoparticles in cosmetics via inner filter effect. *Analytica Chimica Acta* **2015**, *872*, 70. [Crossref].
 65. Yan, F.; Jiang, Y.; Sun, X.; Bai, Z.; Zhang, Y.; Zhou, X.; Surface modification and chemical functionalization of carbon dots: a review. *Microchimica Acta* **2018**, *185*, 424. [Crossref] [PubMed].
 66. Georgakilas, V.; Tiwari, J. N.; Kemp, K. C.; Perman, J. A.; Bourlino, A. B.; Kim, K. S.; Zboril, R.; Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications. *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 5464. [Crossref].
 67. Dong, Y.; Pang, H.; Yang, H. Bin; Guo, C.; Shao, J.; Chi, Y.; Angewandte Carbon-Based Dots Co-doped with Nitrogen and Sulfur for High Quantum Yield and Excitation-Independent Emission†. *A Journal of the German Chemical Society* **2013**, *52*, 7800. [Crossref].
 68. Zhou, X.; Zhao, G.; Tan, X.; Qian, X.; Zhang, T.; Gui, J.; Yang, L.; Xie, X.; Nitrogen-doped carbon dots with high quantum yield for colorimetric and fluorometric detection of ferric ions and in a fluorescent ink. *Microchimica Acta* **2019**, *186*, 87. [Crossref] [PubMed].
 69. Li, L.; Dong, T.; Photoluminescence tuning in carbon dots: Surface passivation or/and functionalization, heteroatom doping. *Journal of Materials Chemistry C* **2018**, *6*, 7944. [Crossref].
 70. Do, S.; Kwon, W.; Kim, Y. H.; Kang, S. R.; Lee, T.; Lee, T. W.; Rhee, S. W.; N,S-Induced Electronic States of Carbon Nanodots Toward White Electroluminescence. *Advanced Optical Materials* **2016**, *4*, 276. [Crossref].
 71. Choudhury, S. D.; Chethodil, J. M.; Gharat, P. M.; Pal, H.; pH-Elicited Luminescence Functionalities of Carbon Dots: Mechanistic Insights. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8*, 1389 [Crossref].
 72. Zhu, S.; Zhang, J.; Qiao, C.; Tang, S.; Li, Y.; Yuan, W.; Li, B.; Tian, L.; Liu, F.; Hu, R.; Gao, H.; Wei, H.; Zhang, H.; Sun, H.; Yang, B.; Strongly green-photoluminescent graphene quantum dots for bioimaging applications. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 6858. [Crossref] [PubMed].
 73. Yu, R.; Liang, S.; Ru, Y.; Li, L.; Wang, Z.; Chen, J.; Chen, L.; A Facile Preparation of Multicolor Carbon Dots. *Nanoscale Research Letters* **2022**, *17*:32 [Crossref].
 74. Valencia, Z.; Alfredo, C.; Tesis de maestría, Universidade Autónoma del Estado de Hidalgo, 2020. [Link].
 75. Yao, B.; Huang, H.; Liu, Y.; Kang, Z.; Carbon Dots : A Small Conundrum. *Trends in Cognitive Sciences* **2019**, *1*, 235. [Crossref].
 76. Jeong, Y.; Moon, K.; Jeong, S.; Koh, W. G.; Lee, K.; Converting Waste Papers to Fluorescent Carbon Dots in the Recycling Process without Loss of Ionic Liquids and Bioimaging Applications. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **2018**, *6*, 4510. [Crossref].
 77. Zhuo, C.; Levendis, Y. A.; Upcycling waste plastics into carbon nanomaterials: A review. *Journal of Applied Polymer Science* **2014**, *131*, 1. [Crossref].
 78. Kang, C.; Huang, Y.; Yang, H.; Yan, X. F.; Chen, Z. P.; A review of carbon dots produced from biomass wastes. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 1. [Crossref].
 79. Kokorina, A. A.; Sapelkin, A. V.; Sukhorukov, G. B.; Goryacheva, I. Y.; Luminescent carbon nanoparticles separation and purification. *Advances in Colloid and Interface Science* **2019**, *274*, 102043. [Crossref] [PubMed].
 80. Kumari, M.; Chaudhary, G. R.; Chaudhary, S.; Umar, A.; Rapid Analysis of Trace Sulphite Ion Using Fluorescent Carbon Dots Produced from Single Use Plastic Cups. *Engineered Science* **2022**, *17*, 101. [Crossref].
 81. Li, Y.; Chen, J.; Wang, Y.; Li, H.; Yin, J.; Li, M.; Wang, L.; Sun, H.; Chen, L.; Large-scale direct pyrolysis synthesis of excitation-independent carbon dots and analysis of ferric (III) ion sensing mechanism. *Applied Surface Science* **2021**, *538*, 148151. [Crossref].
 82. Shen, J.; Shang, S.; Chen, X.; Wang, D.; Cai, Y.; Facile synthesis of fluorescence carbon dots from sweet potato for Fe³⁺ + sensing and cell imaging. *Materials Science and Engineering C* **2017**, *76*, 856. [Crossref] [PubMed].
 83. Sahu, S.; Behera, B.; Maiti, T. K.; Mohapatra, S.; Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: Application as excellent bio-imaging agents. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 8835. [Crossref] [PubMed].
 84. Vandarkuzhali, S. A. A.; Jeyalakshmi, V.; Sivaraman, G.; Singaravadivel, S.; Krishnamurthy, K. R.; Viswanathan, B.; Highly fluorescent carbon dots from Pseudo-stem of banana plant: Applications as nanosensor and bio-imaging agents. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2017**, *252*, 894. [Crossref].
 85. Zhou, J.; Sheng, Z.; Han, H.; Zou, M.; Li, C.; Facile synthesis of fluorescent carbon dots using watermelon peel as a carbon source. *Materials Letters* **2012**, *66*, 222. [Crossref].
 86. Sun, D.; Ban, R.; Zhang, P. H.; Wu, G. H.; Zhang, J. R.; Zhu, J. J.; Hair fiber as a precursor for synthesizing of sulfur- and

- nitrogen-co-doped carbon dots with tunable luminescence properties. *Carbon* **2013**, 64, 424. [Crossref].
87. Wang, L.; Li, W.; Wu, B.; Li, Z.; Wang, S.; Liu, Y.; Pan, D.; Wu, M.; Facile synthesis of fluorescent graphene quantum dots from coffee grounds for bioimaging and sensing. *Chemical Engineering Journal* **2016**, 300, 75. [Crossref].
 88. Zhou, Y.; Liu, Y.; Li, Y.; He, Z.; Xu, Q.; Chen, Y.; Street, J.; Guo, H.; Nelles, M.; Multicolor carbon nanodots from food waste and their heavy metal ion detection application. *RSC Advances* **2018**, 8, 23657. [Crossref].
 89. Xu-Cheng, F.; Xuan-Hua, L.; Jin, J. Z.; Zhang, J.; Wei, G.; Facile synthesis of bagasse waste derived carbon dots for trace mercury detection. *Materials Research Express* **2018**, 5, 065044 [Crossref].
 90. Chen, B. Bin; Liu, M. L.; Li, C. M.; Huang, C. Z.; Fluorescent carbon dots functionalization. *Advances in Colloid and Interface Science* **2019**, 270, 165. [Crossref] [PubMed].
 91. Tejwan, N.; Saha, S. K.; Das, J.; Multifaceted applications of green carbon dots synthesized from renewable sources. *Advances in Colloid and Interface Science* **2020**, 275, 102046. [Crossref] [PubMed].
 92. Zhu, S.; Song, Y.; Zhao, X.; Shao, J.; Zhang, J.; Yang, B.; The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective. *Nano Research* **2015**, 8, 355. [Crossref].
 93. Mandal, S.; Das, P.; Are carbon dots worth the tremendous attention it is getting: Challenges and opportunities. *Applied Materials Today* **2022**, 26, 101331. [Crossref].
 94. Essner, J. B.; Kist, J. A.; Polo-Parada, L.; Baker, G. A.; Artifacts and Errors Associated with the Ubiquitous Presence of Fluorescent Impurities in Carbon Nanodots. *Chemistry of Materials* **2018**, 30, 1878. [Crossref].
 95. Yang, L.; Liu, S.; Quan, T.; Tao, Y.; Tian, M.; Wang, L.; Wang, J.; Wang, D.; Journal of Colloid and Interface Science Sulfuric-acid-mediated synthesis strategy for multi-colour aggregation-induced emission fluorescent carbon dots : Application in anti-counterfeiting , information encryption , and rapid cytoplasmic imaging. *Journal of Colloid And Interface Science* **2022**, 612, 650. [Crossref].
 96. Deng, Y.; Chen, X.; Wang, F.; Zhang, X.; Zhao, D.; Shen, D.; solid state carbon dots and its mechanism †. *Nanoscale* **2014**, 6, 10388. [Crossref].
 97. Ren, J.; Stagi, L.; Innocenzi, P.; Fluorescent carbon dots in solid-state: From nanostructures to functional devices. *Progress in Solid State Chemistry* **2021**, 62, 100295. [Crossref].
 98. Qu, Y.; Bai, X.; Li, D.; Zhang, X.; Liang, C.; Zheng, W.; Qu, S.; Solution-processable carbon dots with efficient solid-state red / near- infrared emission. *Journal of Colloid and Interface Science* **2022**, 613, 547. [Crossref].
 99. Ma, Y.; Zhang, N.; Yang, L.; Long-wavelength emissive solid-state carbon dots in nanoporous glass with excellent thermal stability. *Journal of Colloid And Interface Science* **2021**, 599, 686. [Crossref].
 100. Yan, Y.; Yin, L.; Guo, H.; Wang, L.; Zhang, J.; High Stability Carbon Dots Phosphor and Ultra-High Color Rendering Index White Light-Emitting Diodes. *IEEE Photonics Journal* **2022**, 14, 1. [Link].
 101. Hou, J.; Wang, W.; Zhou, T.; Wang, B.; Lia, H.; Ding, L.; Synthesis and formation mechanistic investigation of nitrogen-doped carbon dots with high quantum yields and yellowish-green fluorescence. *Nanoscale* **2016**, 8, 11185 [Crossref].
 102. Mirtchev, P.; Henderson, E. J.; Soheilnia, N.; Yip, C. M.; Ozin, G. A.; Solution phase synthesis of carbon quantum dots as sensitizers for nanocrystalline TiO₂ solar cells. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 1265. [Crossref].
 103. Park, S.; Lee, H.; Park, S. W.; Kim, T. E.; Park, S. H.; Jung, Y. K.; Cho, S.; Improved exciton dissociation efficiency by a carbon-quantum-dot doped workfunction modifying layer in polymer solar cells. *Current Applied Physics* **2021**, 21, 140. [Crossref].
 104. Ticianelli, E. A.; Camara, G. A.; Santos, L. G. R. A.; Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. *Química Nova* **2005**, 28, 664. [Crossref].
 105. Liu, W.; Ren, B.; Zhang, W.; Zhang, M.; Li, G.; Xiao, M.; Zhu, J.; Yu, A.; Ricardez-Sandoval, L.; Chen, Z.; Defect-Enriched Nitrogen Doped-Graphene Quantum Dots Engineered NiCo₂S₄ Nanoarray as High-Efficiency Bifunctional Catalyst for Flexible Zn-Air Battery. *Small* **2019**, 15, 1. [Crossref] [PubMed].