
Síntese de pontos quânticos de carbono (PQC) de biomassa via rota hidrotérmica: Uma revisão sistemática

Synthesis of Carbon Quantum Dots (CQDs) from Biomass via Hydrothermal Route: A Systematic Review

Alexandre Rodrigues Simões

ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-8912-5614>
Centro Universitário de Adamantina (FAI), Brasil
E-mail: simoes@fai.com.br

Alexandre Teixeira de Souza

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0357-0925>
Centro Universitário de Adamantina (FAI), Brasil
E-mail: alteiso@fai.com.br

Eduardo César Meurer

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4835-7773>
Universidade Federal do Paraná (UFPR), Brasil
E-mail: eduardo.meurer@ufpr.br

Évelin Lemos de Oliveira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8208-0950>
Universidade Estadual de Maringá (UEM), Brasil
Universidade Federal do Paraná (UFPR), Brasil
E-mail: elemosoliveira01@gmail.com

Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9090-9274>
Universidade Estadual de Maringá (UEM), Brasil
E-mail: msnoscaliante2@uem.br

RESUMO

Os pontos quânticos de carbono estão sendo aplicados em várias áreas de tecnologia, devido às suas propriedades, como tamanho nanométrico, fotoluminescência e aos grupos funcionais presentes na superfície. Esta revisão sistemática teve como objetivo analisar o método hidrotérmico e a sua relação entre os parâmetros de síntese do PQC, envolvendo diferentes tipos de biomassa e condições de operação, como temperatura e tempo. A revisão sistemática foi realizada na base de dados ScienceDirect, identificando os principais artigos que sintetizaram os PQC a partir de biomassa vegetal. Foi feito um levantamento de 84 artigos encontrados, 16 atenderam aos parâmetros de inclusão. A maioria dos autores caracterizaram os PQC utilizando de diferentes técnicas. Os resultados mostraram que os PQC sintetizados pelo método hidrotérmico, apresentaram aplicações nas áreas de biomagem, detecção, sensores de pH, fotocatalise, fitoremediação, inibição de corrosão e terapia fotodinâmica.

Palavras-chave: Energia renovável; Nanotecnologia; Dopagem; Resíduo zero.

ABSTRACT

Carbon quantum dots (CQDs) are being applied in various technology fields due to their properties, such as nanoscale size, photoluminescence, and the functional groups present on the surface. This systematic review aimed to analyze the hydrothermal method and its relationship with the synthesis parameters of CQDs, involving different types of biomass and operating conditions such as temperature and time. The systematic review was conducted on the ScienceDirect database, identifying key articles that synthesized CQDs from plant biomass. A total of 84 articles were surveyed, and 16 met the inclusion criteria. Most authors characterized the CQDs using various techniques. The results showed that CQDs synthesized through the hydrothermal method have applications in the fields of bioimaging, detection, pH sensors, photocatalysis, phytoremediation, corrosion inhibition, and photodynamic therapy.

Keywords: Renewable energy; Nanotechnology; Doping; Zero waste.

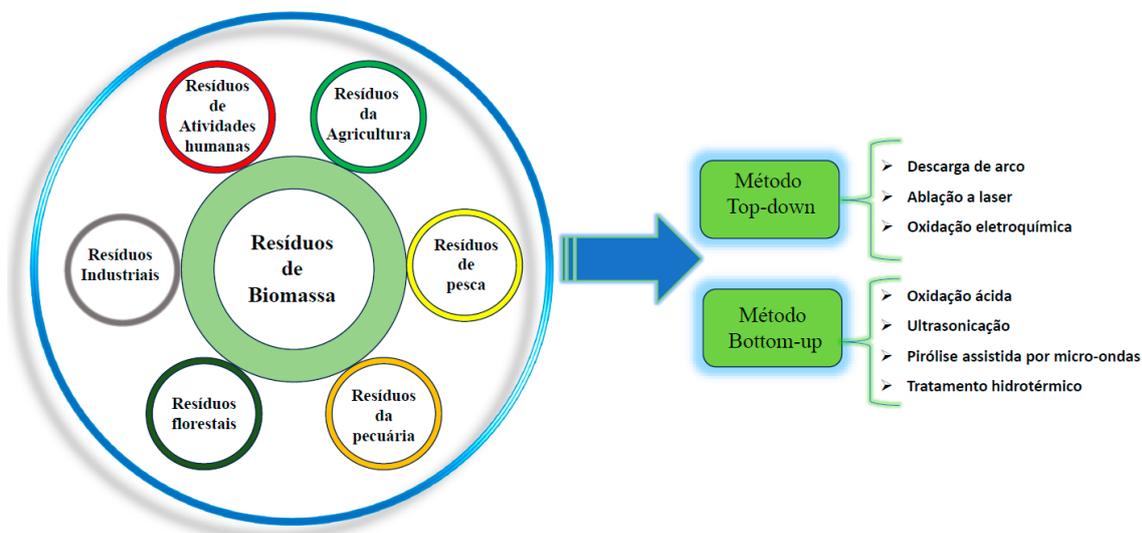
INTRODUÇÃO

Os pontos de carbono (PC) são nanopartículas de carbono com tamanho na faixa de poucos nanômetros, geralmente menores que 10 nm. Os pontos quânticos de carbono (PQC) são uma categoria específica de PC, que exibem propriedades quânticas devido ao confinamento quântico em dimensões nanométricas como alta estabilidade, boa biocompatibilidade e propriedades fotoluminescentes, que são úteis em bioimagem, terapia fotodinâmica, biosensores, diagnóstico de doenças, entre outras aplicações biomédicas na área da saúde (SHI *et al.*, 2016). Assim, devido ao tamanho extremamente pequeno, os elétrons dentro desses pontos de carbono estão confinados, o que resulta em propriedades ópticas e eletrônicas únicas. Além disso, os PQC apresentam excelentes propriedades químicas devido as quantidades de grupos funcionais carboxila e hidroxila presentes em sua superfície. Estes grupos podem ser benéficos para a conjugação de agentes terapêuticos e efeitos biológicos nas áreas de rotulagem biológica multicolorida e bioimagem (ARKAN *et al.*, 2018), levando a excelentes solubilidades em água, fatores que são fundamentais para melhorar as propriedades da superfície (CAO *et al.*, 2021).

A síntese de PQC pode ser alcançada usando abordagens de baixo para cima (bottom-up) ou de cima para baixo (top-down) (LI *et al.*, 2019). As abordagens de baixo para cima incluem a pirólise (decomposição térmica) (TANG *et al.*, 2021), carbonização eletroquímica (CANEVARI *et al.*, 2016), método assistido por micro-ondas (SONG *et al.*, 2016), método hidrotérmico/solvotérmico (HALLAJ *et al.*, 2017; TANG *et al.*, 2021; WAN *et al.*, 2016). Estes métodos convertem pequenas moléculas em pontos de carbono por meio de carbonização e passivação, proporcionando um bom controle sintético e controle de tamanho. As fontes de carbono influenciam as propriedades dos PQC,

incluindo as propriedades de detecção, onde aparentemente os mesmos PQC, feitos com o mesmo método, mas a partir de diferentes precursores terão seletividades diferentes para diferentes íons metálicos (CHEN *et al.*, 2017; WU *et al.*, 2017). Os métodos de cima para baixo incluem oxidação eletroquímica (LIU *et al.*, 2016), ablação a laser (RUSSO *et al.*, 2014), oxidação química (CHEN *et al.*, 2013), descarga de arco/tratamento de plasma (CHAO-MUJICA *et al.*, 2021; PARK *et al.*, 2017) e ultrassonicação (GAO *et al.*, 2017). A abordagem de cima para baixo utilizam precursores de carbono de alto grau, alta temperatura, tratamentos concentrados de álcalis/ácidos e solventes orgânicos tóxicos, elevando o custo do processo de síntese de PQC. Por outro lado, a abordagem de baixo para cima pode utilizar materiais carbonáceos de baixo custo e ecologicamente correto, como o resíduo de biomassa, derivados de fontes de carbono orgânicas e inorgânicas. No entanto, os rendimentos quânticos de pontos de carbono inorgânicos são baixos (JOSEPH; ANAPPARA, 2017), porém, além da dopagem de heteroátomos, os PQC podem ser modificados através da passivação da superfície, aumentando a sua eficiência luminescente (LI; DONG, 2018). A Figura 1 ilustra os métodos de síntese dos PQC.

Figura 1 – Métodos de síntese dos pontos quânticos de carbono tendo como precursor resíduos de biomassa (PQC).



Fonte: Autores (2024)

A biomassa apresenta um alto teor de carbono, sendo um recurso abundante e renovável, presente em uma grande quantidade dos resíduos, devendo ser reciclada e aproveitada para evitar a poluição ambiental (FANG *et al.*, 2024; XU *et al.*, 2022). Vários países incineram a biomassa para a geração de energia, utilizando processos de alta tecnologia na redução de emissões de carbono, porém, com alto custo. A redução da poluição envolvendo a conversão de biomassa em produtos de valor agregado e com

aplicações no dia-a-dia, tem despertado o interesse de muitos pesquisadores nos últimos anos, sendo que os pontos quânticos de carbono apresentam um enorme potencial a ser explorado (CHENG *et al.*, 2023; LI *et al.*, 2024).

De acordo com os doze princípios da química verde, principalmente na prevenção de resíduos e o uso dos recursos de energias renováveis, o uso de biomassa é preferível neste tipo de síntese (ACS, 2024).

Nesta revisão serão apresentadas as principais rotas de síntese dos PQC, envolvendo o método hidrotérmico. Os métodos de preparação dos PQC serão analisados de acordo com a biomassa empregada, condições de operação e aplicações.

METODOLOGIA

A Tabela 1 apresenta os critérios de elegibilidade utilizados nesta revisão. Serão focados nos artigos publicados entre 2019 a 2024, usando a base de dados da ScienceDirect (www.sciencedirect.com).

Tabela 1 - Critérios de elegibilidade utilizados se o artigo (referência) era elegível para inclusão na revisão.

Parâmetro	Descrição	Resultado
Precursor	Se biomassa vegetal	Aceito
	Se reagente químico	Excluído
	Se não for biomassa	Excluído
	Se biomassa animal ou resíduo não vegetal	Excluído
Dopagem	Se dopados	Aceito
	Se não dopados	Aceito
Método de síntese	Se hidrotérmico	Aceito
	Se solvotérmico	Excluído
	Se outro método	Excluído
Material obtido	Se PQC	Aceito
	Se PQG ou outro material	Excluído
	Se não PQC	Excluído
Caracterização química dos PQC obtidos	Se relatado no artigo	Aceito
	Se ausente no artigo	Excluído

Fonte: Autores (2024)

Método hidrotérmico

O método hidrotérmico é o mais comum utilizado para sintetizar PQC derivados de biomassa. A biomassa contém água abundante, assim as moléculas orgânicas e polímeros que compõem a biomassa apresentam excelente solubilidade em água. A solução é colocada numa capsula de Teflon dentro de um reator inox e aquecida na mufla. Em condições de alta temperatura e alta pressão, as moléculas orgânicas na biomassa se autopolimerizam ou polimerizam entre si formando várias estruturas reticuladas (ATCHUDAN *et al.*, 2021).

Pontos quânticos de carbono (PQC) foram preparados com sucesso em uma única etapa, através do método hidrotérmico, a 180 °C por 24 h, utilizando resíduos de cascas de abacate e água como solvente. Os PQCs foram aplicados para a remoção de laranja de metila (MO) numa solução aquosa. O rendimento quântico foi de 14,81% com um tamanho médio de 2,9 nm. A eficácia da remoção de MO foi relacionada ao pH e à quantidade de nanomaterial utilizado. Sob condições experimentais ideais, com uma dose de catalisador de 7,5 mg, um tempo de reação de 120 minutos e um pH de 10, a degradação máxima do MO (78%) foi alcançada (FERJANI *et al.*, 2024).

Outra síntese hidrotérmica realizada a 180 °C por 12 h, foi relatada com pontos quânticos de carbono dopados com nitrogênio (N-PQC) passivados na superfície, a partir de precursores de casca de jaca e casca de tamarindo. Os N-PQC sintetizados emitem forte excitação dependente fluorescência na região azul. As imagens eletrônicas de transmissão mostram um diâmetro médio de 6,4 nm e 5,3 nm para os precursores da casca de jaca e da casca de tamarindo, respectivamente. O rendimento quântico de N-PQCs da casca de jaca (13,04%) é superior ao da casca de tamarindo (6,13%). Apreciável atividade anticancerígena dos pontos de carbono preparados pode ser detectada com células tumorais de Linfoma Ascite de Dalton (DLA) extraídas de ratos (PAUL; KURIAN, 2021).

Resíduos de biomassa como casca de laranja, folhas de ginkgo biloba, folhas de paulownia e flor de magnólia foram utilizados para preparar pontos quânticos de carbono usando um processo hidrotérmico a 160 °C por 6 h. Estes PQC de biomassa exibiram as vantagens do tamanho de partícula homogêneo, solubilidade e estabilidade em água superiores, propriedades ópticas semelhantes e grupo funcional de superfície. Apresentaram um faixa de tamanho de 3,5 a 6,5 nm, com diâmetro médio de 4,8 nm e um rendimento quântico de 5,34%. O efeito de extinção da fluorescência foi observado

quando íons Fe^{3+} foram adicionados à solução de PQC. Os resultados mostraram que os PQCs têm uma resposta sensível aos íons Fe^{3+} na faixa de concentração de 0,2-100 μM , e o limite de detecção (LD) pode ser tão baixo quanto 0,073 μM (WANG *et al.*, 2020a).

PQC foram preparados através de tratamento hidrotérmico a 200 °C por 12h, usando apenas folhas de lichí como matéria-prima e, suas propriedades de inibição de corrosão para aço carbono Q235 em HCl 1 M foram investigadas, usando teste de perda de peso, espectro de impedância eletroquímica (EIS) e polarização potenciodinâmica (PDP) medição pela primeira vez. O tamanho médio dos PQC foi de 4,24 nm e um rendimento quântico de aproximadamente 5%. Especificamente, os PQCs obtidos de folhas de lichí possuem numerosos grupos funcionais contendo O e N. Esses grupos dotaram essas folhas com intensidades inalteradas de picos de fotoluminescência (PL) e ultravioleta-visível (UV-vis) por duas semanas em Solução 1 M de HCl, demonstrando uma estabilidade de dispersão de LDs a longo prazo. A concentração de 200 mg/L revelou uma eminente capacidade de inibição da corrosão com uma alta eficiência de inibição de 98,06% para o aço carbono Q235 imerso em 1 M HCl (LONG *et al.*, 2022).

A biomassa de mesocarpo do coco babaçu (*Orbignya speciosa*) foi utilizada como matriz precursora síntese de pontos de carbono através da carbonização hidrotérmica variando de 190 °C a 230 °C e o tempo de operação de 4 h a 14 h. Os parâmetros de síntese (temperatura, tempo de residência e % m/v) foram estudados através de planejamento fatorial tendo a intensidade de fluorescência como fator determinante na escolha da melhor amostra. Foram obtidas partículas com diâmetros na faixa de 2,4 a 47,7 nm, que apresentaram duas regiões de emissão, uma em aproximadamente 467 nm ($\lambda_{\text{EX}} = 370$ nm) e outra em aproximadamente 550 nm ($\lambda_{\text{EX}} = 470$ nm). Esses pontos de carbono apresentaram o fenômeno de supressão da fluorescência quando na presença dos íons Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} , exibindo boa linearidade no decaimento da fluorescência de acordo com a concentração de íons no meio, indicando potencial aplicação como sensor para essas espécies iônicas (COSTA *et al.*, 2021).

A partir de lignocelulose natural foram sintetizados PQC derivados de biomassa via tratamento hidrotérmico. Os PQC foram dopados com sucesso com elementos N e Mg em sua estrutura, mostrando forte fluorescência turquesa apresentando um rendimento quântico de 18,67% e um tamanho médio de aproximadamente de 50 nm. Os PQC foram incorporados em polivinil álcool (PVA) por um método de fundição de solução. Uma distribuição uniforme de PQC na matriz PVA foi realizada devido à

interação de ligação de hidrogênio entre PQC e cadeias de PVA. O filme resultante exibiu alta transmitância de 88% na luz visível, bem como excelente flexibilidade mecânica com resistência à tração de 39,7 MPa e alongamento de 453% na ruptura (TAO *et al.*, 2022).

Foi investigado a possibilidade de utilização de pontos de carbono derivados de exopolissacarídeos fúngicos, sintetizados via tratamento hidrotérmico a 200 °C por 24h, apresentando um tamanho médio de 4,3 nm. O objetivo foi melhorar o crescimento das plantas e ajudar na remoção da poluição por metais pesados no solo. Observou-se que a incorporação de pontos de carbono em solo contaminado com cádmio, levou a melhorias em parâmetros como níveis de clorofila na parte aérea, altura da planta e carbono da biomassa microbiana. Além disso, houve efeitos positivos dos pontos de carbono nos níveis de carbono orgânico dissolvido e carbono da biomassa microbiana no solo. PQC facilitaram a transferência de cádmio e aumentando a taxa de fitorremediação. Estes resultados indicam que os pontos de carbono possuem o potencial de ser uma alteração valiosa para melhorar a fitorremediação (SADEGHI *et al.*, 2023).

Grupos funcionais de superfície ricos e sintetizados em N-PQC de extrato de folhas verdes e nanobastões unidimensionais de hidróxido de gadolínio foram preparados usando o método hidrotérmico a 180 °C por 12h, e o compósito gerado foi preparado pelo método de refluxo. Os grupos carbonila, grupos amina, especialmente grupos hidroxila de N-PQC em Gd(OH)₃ melhoraram a potencial superficial resultando em mais adsorção de elétrons na superfície do catalisador. O tamanho médio do N-PQC/Gd(OH)₃ foi de 2,6 nm. Este estudo demonstrou que a produção de hidrogênio verde pode ser alcançável por combinação de metais de terras raras (SELVARAJU; SIVALINGAM; VENUGOPAL, 2023).

Pontos de carbono dopados com nitrogênio (N-PQC) foram sintetizados hidrotermicamente a 150 °C por 3 h, usando casca de pitaya e 1,2-etilenodiamina como precursores. Os N-PQC exibiram fotoestabilidade favorável, o que pode servir como um nanosensor multifuncional para detecção de três antibióticos de tetraciclina (TCs) baseados em fluorescência (FL). O tamanho médio dos N-PQC foi de 9,5 nm. A intensidade FL dos N-PQCs pode ser rapidamente suprimida pela tetraciclina (TC) e pela oxitetraciclina baseado na transição bandgap, efeito de filtro interno (EFI), extinção estática (EE) e interação eletrostática. Um conjunto de sensores de fluorescência facilmente extensível foi desenvolvido com base em múltiplos PQC para identificação de múltiplos TCs em amostras reais (JIA *et al.*, 2023).

Foi avaliada a eficácia de vários catalisadores ácidos à base de fosfato de metais de transição, incluindo vanádio e nióbio, em síntese hidrotérmica de PQC. Duas fontes de carboidratos foram utilizadas, a xilose comercial e o licor de xilose, produzido pelo processamento de caroços de azeitona. A reação foi conduzida por 4 horas em temperatura de 180 °C. A existência de nanopartículas, independente da fonte de carboidrato, foi confirmada por uma análise das características dos PQC. O tamanho médio da xilose comercial variou de 2 nm a 6 nm e do licor de xilose foi de 15 nm. Houve um aumento da fluorescência quando dopados com N nanopartículas de PQC sendo que sua atividade fotocatalítica foi investigada (RODRÍGUEZ-CARBALLO *et al.*, 2023).

PQC foram preparados através de um método hidrotérmico a 220 °C por 10 h, galhos de pinheiro como fonte de carbono e, em seguida, fotocatalisadores de PQC com nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) livres de metal, foram sintetizados com um processo de policondensação térmica. Em comparação com o g-C₃N₄ puro, os compósitos dopados com PQC exibiram atividades fotocatalíticas significativamente melhoradas para degradação de cloridrato de tetraciclina (TC) sob irradiação de luz visível. O tamanho médio do PQC/g-C₃N₄ foi de 2,73 nm. Os resultados revelaram PQC com excelentes propriedades de PL e promoveu a geração de portadores fotogerados adicionais. Assim, o composto PQC/g-C₃N₄ forneceu uma estratégia para a utilização de um amplo espectro da luz solar, bem como uma abordagem promissora para a remediação do meio ambiente compatível e econômico de águas residuais contendo produtos farmacêuticos e produtos de cuidados pessoais (HUANG *et al.*, 2023).

Os pontos quânticos de carbono são úteis em imagens médicas e detecção de toxinas em alimentos. PQC foram preparados a partir de grãos de ginkgo por uma reação hidrotérmica a 80 °C por 15 min. A distribuição de tamanho dos PQC foi uniforme e estreita, com diâmetro médio de partícula de 2,7 nm, obtendo um rendimento quântico de 37,8%. Além disso, os PQC apresentaram alta seletividade e sensibilidade ao NO₂⁻, com faixas lineares de 0,50–50 µmol.L⁻¹, e seu limite de detecção é de 0,15 µmol.L⁻¹, este método desenvolvido foi aplicado para detectar NO₂⁻, em linguiça de milho, linguiça de presunto, picles de Szechuan em conserva e cachorro-quente, cuja concentração de nitrito foi posteriormente confirmada por cromatógrafo líquido de alto desempenho. Além disso, os PQC preparados não só apresentaram baixa toxicidade e biocompatibilidade benigna, mas também apresentam forte fluorescência azul. Portanto, os PQC podem ser usados para imagem de células MCF7. Os resultados indicam que os PQC propostos baseados

na biomassa do grão de ginkgo têm grande potencial para imagem celular e detecção de NO_2^- (ZHANG *et al.*, 2022).

Biomassa de óleo de palma foi sintetizado a 200 °C por 3 h, para produzir PQC exibindo uma estrutura gráfica desordenada, caracterizada como amorfo. Apresentou uma emissão de luz azul obtido nos espectros UV-vis, devido à presença de duas bandas de absorbância no núcleo de carbono e nos grupos de superfície dos PQC. A análise de PL mostra que o comprimento de onda de excitação depende das propriedades do PL, como defeitos superficiais por oxidação, armadilhas emissivas dos grupos funcionais da superfície e o núcleo de carbono. O rendimento quântico foi de 24,6% e tamanho médio dos PQC variando de 5 nm a 7 nm. Além disso, a sensibilidade ao pH exibida por PQC apresentou uma ampla faixa de pH (2-12), o que sugere o desenvolvimento para a aplicação em sensores de pH baseado em fluorescência e na área de bioimagem (MAHAT; SHAMSUDIN, 2020).

Foram sintetizados PQC do óleo da semente de *Moringa oleífera* utilizando um reator hidrotérmico a 210 °C por 24h. Os PQC sintetizados apresentaram alta fluorescência em luz ultravioleta (365 nm) e foram ativados fotodinamicamente com luz visível branca (24h), promovendo uma inibição para a bactéria Gram-positiva *Staphylococcus aureus*, uma das causadoras das infecções de pele (SIMÕES *et al.*, 2023).

A biomassa de resíduos de *Poa Pratensis* (Kentucky Bluegrass (KB)), através de um método hidrotérmico a 180 °C por 36h, foi dopado com nitrogênio produzindo (KBNPC). Os KBNPC exibindo boa fluorescência hidrofílica e um rendimento quântico aceitável (7%). Os KBNPC sintetizados mostraram uma fluorescência ciano-azul sob irradiação com luz UV (365 nm). O diâmetro médio dos KBNPC obtidos foi de aproximadamente 9 nm. Foram usadas para detectar íons Fe^{3+} e Mn^{2+} em um meio aquoso com boa seletividade e sensibilidade. O limite de detecção (LD) de KBNPC com íons com concentração de 1,4 μ M e 1,2 μ M, respectivamente, com a detecção variaram de 5,0 a 25 μ M (KRISHNAIAH *et al.*, 2022).

Duas biomassas foram sintetizadas através de um método hidrotérmico a 180 °C por 24 h. Um foi o pólen extraído com água e a outra, o pólen extraído com etanol, após a síntese, apresentaram um tamanho médio de 2,64 nm e 1,59 nm, respectivamente. Ambos os pontos de carbono apresentaram grupos funcionais abundantes, doping poliatômico, excelente solubilidade em água e fotoluminescência estável. Devido a essas boas propriedades, foram aplicadas na detecção de Fe^{3+} , imagem celular e regulação do crescimento de plantas (SHAN *et al.*, 2022). A Figura 2 apresenta um resumo das

propriedades e aplicações dos PQC com diferentes biomassas relatadas nesta revisão envolvendo o método hidrotérmico.

Tabela 2 – Propriedades e aplicações dos pontos quânticos de carbono de diferentes resíduos de biomassa pelo método hidrotérmico.

Resíduo de biomassa	Condição hidrotérmica	Rendimento quântico (%)	Aplicação	Tamanho médio	Referência
Casca de abacate	180 °C, 24 h	14,81	Fotocatálise	2,9 nm	(FERJANI <i>et al.</i> , 2024)
Casca de jaca e casca de tamarindo	180 °C, 12 h	13,04 e 6,13	Deteção câncer	6,4 nm e 5,3 nm	(PAUL; KURIAN, 2021)
Casca de laranja, folhas de ginkgo biloba, folhas de paulownia e flor de magnólia	160 °C, 6 h	5,34	Deteção Fe ³⁺	4,8 nm	(WANG <i>et al.</i> , 2020a)
Folhas de lichi	200 °C, 12 h	~5	Inibição de corrosão	4,24 nm	(LONG <i>et al.</i> , 2022; WANG <i>et al.</i> , 2020b)
Mesocarpo de coco babaçu (<i>Orbignya speciosa</i>)	190 °C – 230°C, 4 h a 14 h	-	Deteção Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ e Cd ²⁺	2,4 a 47,7 nm	(COSTA <i>et al.</i> , 2021)
Lignocelulose natural	200 °C, 1 h	18,67	Deteção de dispositivo	~50 nm	(TAO <i>et al.</i> , 2022)
Exopolissacarídis fúngicos	200 °C, 24 h	-	Fitoremediação	4,3 nm	(SADEGHI <i>et al.</i> , 2023)

Continuação – Tabela 2

Extrato de folhas verdes	180 °C, 12 h	-	Fotocatálise	2,6 nm	(SELVAR AJU; SIVALINGAM; VENUGOPAL, 2023)
Casca de pitaya	150 °C, 3 h	-	Detecção de três espécies de tetraciclina	9,5 nm	(JIA <i>et al.</i> , 2023)
Xilose comercial e licor de xilose (Caroço de azeitona)	180 °C, 4 h	-	Fotocatálise	2 a 6 nm, 15 mm	(RODRÍGUEZ-CARBALLO <i>et al.</i> , 2023)
Galhos de pinheiro	220°C, 10 h	-	Fotocatálise	2,73 nm	(HUANG <i>et al.</i> , 2023)
Sementes de ginkgo	80 °C, 15 min	37,8	Detecção e Bioimagem	2,7 nm	(ZHANG <i>et al.</i> , 2022)
Óleo de palma (<i>Elaeis guineensis</i>)	200 °C, 3 h	24,6	Bioimagem, antioxidante e sensores de pH.	5 a 7 nm	(ANG <i>et al.</i> , 2020; MAHAT; SHAMSU DIN, 2020)
Óleo de semente (<i>Moringa oleifera</i>)	210 °C, 24 h	-	Terapia fotodinâmica	-	(SIMÕES <i>et al.</i> , 2023)
Gramma azul (<i>Poa Pratensis</i>)	180 °C, 36 h	7	Detecção de Fe ³⁺ e Mn ²⁺	9 nm	(KRISHNA IAH <i>et al.</i> , 2022)
Pólen de abelha	180 °C, 24h	2,15 e 4,80	Detecção de Fe ³⁺	2,64nm e 1,59 nm	(SHAN <i>et al.</i> , 2022)

Fonte: Autores (2024)

DISCUSSÃO

A busca das informações na base de dados da ScienceDirect resultou na identificação de 83 registros (artigos de pesquisa que atenderam aos critérios de seleção) a partir das pesquisas iniciais, das listas de referências e da eliminação de registros duplicados. Após uma seleção e leitura, 16 artigos foram incluídos na revisão entre os anos de 2019 e 2024.

O principal objetivo da pesquisa foi realizar uma revisão sistemática das evidências sobre as condições de síntese, como o tipo de biomassa (precursor) empregada, a temperatura, tempo de operação e o rendimento quântico, nas características dos PQC obtidos. Embora a caracterização da biomassa precursora seja necessária, mas não realizada nesta revisão, as variáveis do processo podem delinear as propriedades do PQC e assim indicar as variáveis de controle do processo.

Observando os dados da Figura 2, a uma temperatura de síntese de 180 °C e tempos inferiores a 12 h, o tamanho médio de partícula dos PQC obtidos variou entre 2,0 nm e 6,4 nm (FERJANI *et al.*, 2024; RODRÍGUEZ-CARBALLO *et al.*, 2023; SELVARAJU; SIVALINGAM; VENUGOPAL, 2023). Aumentando o tempo para até 24 h, o tamanho do PQC variou entre 2,6 nm e 2,9 nm (FERJANI *et al.*, 2024; SHAN *et al.*, 2022).

Para um tempo de 36 h, o tamanho médio do PQC foi de 9 nm (KRISHNAIAH *et al.*, 2022). Quando se eleva a temperatura para 200 °C, observa-se um aumento do tamanho médio do PQC, variando-se entre 4,24 nm e 7 nm (ANG *et al.*, 2020; LONG *et al.*, 2022; MAHAT; SHAMSUDIN, 2020; WANG *et al.*, 2022). As temperaturas de síntese variaram entre 80 °C e 230°C (COSTA *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2022) e o tempo de síntese de 15 min a 36 h (KRISHNAIAH *et al.*, 2022; ZHANG *et al.*, 2022).

O rendimento quântico variou de 5% a 37,8 % (LONG *et al.*, 2022; ZHANG *et al.*, 2022). Outro fator importante dos PQCs sintetizados, principalmente em biomagem e detecção de íons/moléculas, foi a alteração da fluorescência dos PQCs dependendo do meio e dos grupos funcionais presentes na superfície. As principais aplicações dos PQC foram detecção e biomagem (9 artigos), fotocatalise (4 artigos), inibição de corrosão (1 artigo), fitoremediação (1 artigo) e terapia fotodinâmica (1 artigo).

De acordo com os diferentes componentes presentes em cada biomassa e sua evolução no tratamento hidrotérmico irão influenciar as propriedades da fluorescência e o tamanho médio do PQC. A presença de aminoácidos tem influência direta no rendimento quântico e intensidade de fluorescência (PALACIO-VERGARA *et al.*, 2023).

CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou uma revisão sistemática sobre a síntese de pontos quânticos de carbono utilizando biomassa vegetal através do método hidrotérmico. Foram realizados uma busca na base de dados da ScienceDirect, onde foram selecionados 84 artigos, sendo que 16 deles foram utilizados na revisão. As temperaturas de síntese foram de 80 °C a 230 °C. O tempo variou de 15 min a 36 horas, sendo mais utilizado o intervalo de 4 a 12 horas. Os resultados e a análise da literatura científica sugerem que os estudos incluídos nesta revisão fornecem evidências das variáveis de síntese dos PQC no resultado final. Dois parâmetros-chave, tempo e temperatura, foram sugeridos para otimizar o tamanho médio dos PQC. Foi observado que o tipo de biomassa, os elementos químicos presentes, influenciam diretamente na fluorescência e nos grupos funcionais presentes na superfície. Esta revisão teve o objetivo de estimular a produção de PQC de biomassa, utilizando uma síntese barata e de fácil operação, desenvolvendo a nanotecnologia verde.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi apoiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo Laboratório de Espectrometria de Massa Fenn na UFPR em Jandaia do Sul/PR, pela Universidade Estadual de Maringá (UEM) e pelo Centro Universitário de Adamantina (FAI).

REFERÊNCIAS

- AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. 12 Principles of Green Chemistry. Disponível em: <https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/principles/12-principles-of-green-chemistry.html>. Acesso em: 03 jan. 2024.
- ANG, W. L.; BOON MEE, C. A. L.; SAMBUDI, N. S.; MOHAMMAD, A. W.; LEO, C. P.; MAHMOUDI, E.; BA-ABBAD, M.; BENAMOR, A. Microwave-assisted conversion of palm kernel shell biomass waste to photoluminescent carbon dots. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, 1 dez. 2020.
- ARKAN, E.; BARATI, A.; RAHMANPANAH, M.; HOSSEINZADEH, L.; MORADI, S.; HAJIALYANI, M. Green synthesis of carbon dots derived from walnut oil and an investigation of their cytotoxic and apoptogenic activities toward cancer cells. **Advanced Pharmaceutical Bulletin**, v. 8, n. 1, p. 149–155, 2018.
- ATCHUDAN, R.; JEBAKUMAR IMMANUEL EDISON, T. N.; SHANMUGAM, M.; PERUMAL, S.; SOMANATHAN, T.; LEE, Y. R. Sustainable synthesis of carbon

quantum dots from banana peel waste using hydrothermal process for in vivo bioimaging. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 126, 1 fev. 2021.

CANEVARI, T. C.; NAKAMURA, M.; CINCOTTO, F. H.; DE MELO, F. M.; TOMA, H. E. High performance electrochemical sensors for dopamine and epinephrine using nanocrystalline carbon quantum dots obtained under controlled chronoamperometric conditions. **Electrochimica Acta**, v. 209, p. 464–470, 10 ago. 2016.

CAO, M.; LIU, Y.; ZHU, M.; XIA, J.; XUAN, T.; JIANG, D.; ZHOU, G.; LI, H. A novel and highly stable dual-emission carbon dots-based phosphor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 873, 25 ago. 2021.

CHAO-MUJICA, F. J.; GARCIA-HERNÁNDEZ, L.; CAMACHO-LÓPEZ, S.; CAMACHO-LÓPEZ, M.; CAMACHO-LÓPEZ, M. A.; REYES CONTRERAS, D.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, A.; PEÑA-CARAVACA, J. P.; PÁEZ-RODRÍGUEZ, A.; DARIAS-GONZALEZ, J. G.; HERNANDEZ-TABARES, L.; ARIAS DE FUENTES, O.; PROKHOROV, E.; TORRES-FIGUEREDO, N.; REGUERA, E.; DESDIN-GARCÍA, L. F. Carbon quantum dots by submerged arc discharge in water: Synthesis, characterization, and mechanism of formation. **Journal of Applied Physics**, v. 129, n. 16, 28 abr. 2021.

CHEN, L.; GUO, C. X.; ZHANG, Q.; LEI, Y.; XIE, J.; EE, S.; GUAI, G.; SONG, Q.; LI, C. M. Graphene quantum-dot-doped polypyrrole counter electrode for high-performance dye-sensitized solar cells. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 6, p. 2047–2052, 27 mar. 2013.

CHEN, L.; WU, C.; DU, P.; FENG, X.; WU, P.; CAI, C. Electrolyzing synthesis of boron-doped graphene quantum dots for fluorescence determination of Fe³⁺ ions in water samples. **Talanta**, v. 164, p. 100–109, 1 mar. 2017.

CHENG, K.; SHAO, W.; LI, H.; GUO, W.; BIAN, H.; HAN, J.; WU, G.; XING, W. Biomass derived carbon dots mediated exciton dissociation in rose flower-like carbon nitride for boosting photocatalytic performance. **Industrial Crops and Products**, v. 192, 1 fev. 2023.

COSTA, R. S.; DE CASTRO, M. O.; DA SILVA, G. H.; DELITE, F. de S.; STRAUSS, M.; FERREIRA, O. P.; MARTINEZ, D. S. T.; VIANA, B. C. Carbon-dots from babassu coconut (*Orbignya speciosa*) biomass: Synthesis, characterization, and toxicity to *Daphnia magna*. **Carbon Trends**, v. 5, 1 out. 2021.

FANG, M.; WANG, B.; QU, X.; LI, S.; HUANG, J.; LI, J.; LU, S.; ZHOU, N. **State-of-the-art of biomass-derived carbon dots: Preparation, properties, and applications** *Chinese Chemical Letters* Elsevier B.V., 1 jan. 2024.

FERJANI, H.; ABDALLA, S.; OYEWU, O. A.; ONWUDIWE, D. C. Facile synthesis of carbon dots by the hydrothermal carbonization of avocado peels and evaluation of the photocatalytic property. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 160, 1 fev. 2024.

GAO, H.; XUE, C.; HU, G.; ZHU, K. Production of graphene quantum dots by ultrasound-assisted exfoliation in supercritical CO₂/H₂O medium. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 37, p. 120–127, 1 jul. 2017.

- HALLAJ, T.; AMJADI, M.; MANZOORI, J. L.; AZIZI, N. A novel chemiluminescence sensor for the determination of indomethacin based on sulfur and nitrogen co-doped carbon quantum dot–KMnO₄ reaction. **Luminescence**, v. 32, n. 7, p. 1174–1179, 1 nov. 2017.
- HUANG, F.; TAN, D.; LI, D.; GUO, S.; YAN, Y.; ZHANG, W. Synthesis of broad spectrum-driven photocatalysts waste biomass-derived carbon quantum dots/g-C₃N₄ with superior energy bands for PPCPs restoration. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 947, 25 jun. 2023.
- JIA, Y.; CHENG, Z.; WANG, G.; SHUANG, S.; ZHOU, Y.; DONG, C.; DU, F. Nitrogen doped biomass derived carbon dots as a fluorescence dual-mode sensing platform for detection of tetracyclines in biological and food samples. **Food Chemistry**, v. 402, 15 fev. 2023.
- JOSEPH, J.; ANAPPARA, A. A. White-Light-Emitting Carbon Dots Prepared by the Electrochemical Exfoliation of Graphite. **ChemPhysChem**, v. 18, n. 3, p. 292–298, 2 fev. 2017.
- KRISHNAIAH, P.; ATCHUDAN, R.; PERUMAL, S.; SALAMA, E. S.; LEE, Y. R.; JEON, B. H. Utilization of waste biomass of *Poa pratensis* for green synthesis of n-doped carbon dots and its application in detection of Mn²⁺ and Fe³⁺. **Chemosphere**, v. 286, 1 jan. 2022.
- LI, L.; DONG, T. Photoluminescence tuning in carbon dots: Surface passivation or/and functionalization, heteroatom doping. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 30, p. 7944–7970, 2018.
- LI, M.; CHEN, T.; GOODING, J. J.; LIU, J. Review of carbon and graphene quantum dots for sensing. **ACS Sensors**, v. 4, n. 7, p. 1732–1748, 26 jul. 2019.
- LI, T.; ZHAO, D.; LI, L.; MENG, Y.; XIE, Y.; FENG, D.; WU, F.; XIE, D.; LIU, Y.; MEI, Y. Unraveling fluorescent mechanism of biomass-sourced carbon dots based on three major components: Cellulose, lignin, and protein. **Bioresource Technology**, v. 394, p. 130268, fev. 2024.
- LIU, M.; XU, Y.; NIU, F.; GOODING, J. J.; LIU, J. Carbon quantum dots directly generated from electrochemical oxidation of graphite electrodes in alkaline alcohols and the applications for specific ferric ion detection and cell imaging. **Analyst**, v. 141, n. 9, p. 2657–2664, 7 maio 2016.
- LONG, W. J.; LI, X. Q.; YU, Y.; HE, C. Green synthesis of biomass-derived carbon dots as an efficient corrosion inhibitor. **Journal of Molecular Liquids**, v. 360, 15 ago. 2022.
- MAHAT, N. A.; SHAMSUDIN, S. A. Transformation of oil palm biomass to optical carbon quantum dots by carbonisation-activation and low temperature hydrothermal processes. **Diamond and Related Materials**, v. 102, 1 fev. 2020.
- PALACIO-VERGARA, M.; ÁLVAREZ-GÓMEZ, M.; GALLEGO, J.; LÓPEZ, D. Biomass solvothermal treatment methodologies to obtain carbon quantum dots: A systematic review. **Talanta Open**, v. 8, 1 dez. 2023.

PARK, S. Y.; LEE, C. Y.; AN, H. R.; KIM, H.; LEE, Y. C.; PARK, E. C.; CHUN, H. S.; YANG, H. Y.; CHOI, S. H.; KIM, H. S.; KANG, K. S.; PARK, H. G.; KIM, J. P.; CHOI, Y.; LEE, J.; LEE, H. U. Advanced carbon dots via plasma-induced surface functionalization for fluorescent and bio-medical applications. **Nanoscale**, v. 9, n. 26, p. 9210–9217, 14 jul. 2017.

PAUL, A.; KURIAN, M. Facile synthesis of nitrogen doped carbon dots from waste biomass: Potential optical and biomedical applications. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 3, 1 jul. 2021.

RODRÍGUEZ-CARBALLO, G.; MORENO-TOST, R.; FERNANDES, S.; ESTEVES DA SILVA, J. C. G.; PINTO DA SILVA, L.; GALIANO, E. C.; ALGARRA, M. Nitrogen doped carbon dots as a photocatalyst based on biomass. A life cycle assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 423, 15 out. 2023.

RUSSO, P.; HU, A.; COMPAGNINI, G.; DULEY, W. W.; ZHOU, N. Y. Femtosecond laser ablation of highly oriented pyrolytic graphite: A green route for large-scale production of porous graphene and graphene quantum dots. **Nanoscale**, v. 6, n. 4, p. 2381–2389, 21 fev. 2014.

SADEGHI, J.; LAKZIAN, A.; HALAJNIA, A.; ALIKHANI, M. Effects of fungal carbon dots application on growth characteristics and cadmium uptake in maize. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 204, 1 nov. 2023.

SELVARAJU, N.; SIVALINGAM, Y.; VENUGOPAL, G. Enhanced green H₂ generation using biomass-derived nitrogen-doped carbon dots incorporated with rare earth metal hydroxide [Gd(OH)₃] nanorods. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2023.

SHAN, F.; FU, L.; CHEN, X.; XIE, X.; LIAO, C.; ZHU, Y.; XIA, H.; ZHANG, J.; YAN, L.; WANG, Z.; YU, X. Waste-to-wealth: Functional biomass carbon dots based on bee pollen waste and application. **Chinese Chemical Letters**, v. 33, n. 6, p. 2942–2948, 1 jun. 2022.

SHI, L.; LI, Y.; LI, X.; ZHAO, B.; WEN, X.; ZHANG, G.; DONG, C.; SHUANG, S. Controllable synthesis of green and blue fluorescent carbon nanodots for pH and Cu²⁺ sensing in living cells. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 77, p. 598–602, 15 mar. 2016.

SIMÕES, A. R.; SOUZA, A. T. de; MEURER, E. C.; OLIVEIRA, É. L. de; SCALIANTE, M. H. N. O.; ERLER, R. R.; CAETANO, W. Carbon quantum dots of *Moringa oleifera* with bactericidal action. **Peer Review**, v. 5, n. 26, p. 503–520, 19 dez. 2023. Disponível em: <<https://peerw.org/index.php/journals/article/view/1659>>.

SONG, Z.; QUAN, F.; XU, Y.; LIU, M.; CUI, L.; LIU, J. Multifunctional N,S co-doped carbon quantum dots with pH- and thermo-dependent switchable fluorescent properties and highly selective detection of glutathione. **Carbon**, v. 104, p. 169–178, 1 ago. 2016.

TANG, X.; YU, H.; BUI, B.; WANG, L.; XING, C.; WANG, S.; CHEN, M.; HU, Z.; CHEN, W. Nitrogen-doped fluorescence carbon dots as multi-mechanism detection for iodide and curcumin in biological and food samples. **Bioactive Materials**, v. 6, n. 6, p. 1541–1554, 1 jun. 2021.

- TAO, X.; LIAO, M.; WU, F.; JIANG, Y.; SUN, J.; SHI, S. Designing of biomass-derived carbon quantum dots@polyvinyl alcohol film with excellent fluorescent performance and pH-responsiveness for intelligent detection. **Chemical Engineering Journal**, v. 443, 1 set. 2022.
- WAN, X.; LI, S.; ZHUANG, L.; TANG, J. L-Tryptophan-capped carbon quantum dots for the sensitive and selective fluorescence detection of mercury ion in aqueous solution. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 18, n. 7, 1 jun. 2016.
- WANG, C.; SHI, H.; YANG, M.; YAN, Y.; LIU, E.; JI, Z.; FAN, J. Facile synthesis of novel carbon quantum dots from biomass waste for highly sensitive detection of iron ions. **Materials Research Bulletin**, v. 124, 1 abr. 2020a.
- WANG, H.; WU, X.; DONG, W.; LEE, S. L.; YUAN, Q.; GAN, W. One-step preparation of single-layered graphene quantum dots for the detection of Fe³⁺. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 226, 5 fev. 2020b.
- WANG, S.; HUO, X.; ZHAO, H.; DONG, Y.; CHENG, Q.; LI, Y. One-pot green synthesis of N,S co-doped biomass carbon dots from natural grapefruit juice for selective sensing of Cr(VI). **Chemical Physics Impact**, v. 5, 1 dez. 2022.
- WU, P.; LI, W.; WU, Q.; LIU, Y.; LIU, S. Hydrothermal synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots from microcrystalline cellulose for the detection of Fe³⁺ ions in an acidic environment. **RSC Advances**, v. 7, n. 70, p. 44144–44153, 2017.
- XU, H. B.; ZHOU, S. H.; LI, M. Y.; ZHANG, P. R.; WANG, Z. H.; TIAN, Y. M.; WANG, X. Q. Preparation of biomass-waste-derived carbon dots from apricot shell for highly sensitive and selective detection of ascorbic acid. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 50, n. 12, 1 dez. 2022.
- ZHANG, Q.; TIAN, F.; ZHOU, Q.; ZHANG, C.; TANG, S.; JIANG, L.; DU, S. Targeted ginkgo kernel biomass precursor using eco-friendly synthesis of efficient carbon quantum dots for detection of trace nitrite ions and cell imaging. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 140, 1 jun. 2022.