



XXII CONGRESSO  
BRASILEIRO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA  
23 a 26 de Setembro de 2018  
Hotel Maksoud Plaza  
São Paulo - SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO  
SOBRE O ENSINO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA  
27 a 28 de Setembro de 2018  
USP  
São Paulo - SP

# SÍNTESE E APLICAÇÃO DE NANOMATERIAIS TIPO “PONTOS DE CARBONO” COMO MARCADORES DE ETANOL COMBUSTÍVEL

SILVA DCT<sup>1</sup>, FERRER NHC<sup>1</sup>, NASCIMENTO AS<sup>1</sup>, CABRAL FILHO PE<sup>2</sup>,  
STRAGEVITCH L<sup>1</sup>, LEITE ES<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Departamento de Engenharia Química

<sup>2</sup>Universidade Federal do Pernambuco, Centro de Biociências, Departamento de Biofísica e Radiobiologia

E-mail para contato: dayanects@gmail.com

**RESUMO** – *A síntese em meio aquoso dos Pontos de Carbono ou Carbon Dots, a partir de gelatina comercial, tem como objetivo desenvolver novos nanocompostos atóxicos, com propriedades ópticas intrínsecas importantes para aplicações na ciência e tecnologia. Devido à fraude e adulterações em combustíveis comercializados, a aplicação dos Pontos de Carbono na marcação de combustíveis mostrou-se viável, apresentando vantagens como procedimento sintético simples, de baixo custo, de baixa toxicidade e de fácil detecção por métodos espectroscópicos. Os resultados mostraram que os Pontos de Carbono poderiam ser aplicados como marcadores em etanol combustível.*

## 1. INTRODUÇÃO

A fraude na comercialização de combustíveis no Brasil é uma prática muito comum, o que requer medidas para preveni-la. O uso de substâncias marcadoras nos combustíveis fornece uma possibilidade para detecção de adulterações em combustíveis, garantindo assim a sua qualidade para a comercialização. À luz desse panorama, os Pontos de Carbono (PCs), ou *Carbon Dots*, surgem como uma “alternativa verde” de nanomarcadores fluorescentes, visto que são nanoestruturas de carbono, as quais são obtidas por métodos de síntese fáceis e de baixo custo e com toxicidade mínima (Liang *et al.*, 2013), além de possuir propriedades ópticas interessantes para uso como nanomarcadores (Roy *et al.*, 2015). Os métodos de caracterização e de identificação dos PCs por espectroscopia de absorção eletrônica e emissão de fluorescência são também técnicas simples e de baixo custo, colocando este nanomaterial como promissor para detectar adulterações em combustíveis. Desta forma, neste trabalho foram sintetizados PCs, utilizando gelatina comercial em meio aquoso, os quais se mostraram promissores para aplicação tecnológica como nanomarcador em etanol combustível hidratado.



XXII CONGRESSO  
BRASILEIRO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA  
23 a 26 de Setembro de 2018  
Hotel Maksoud Plaza  
São Paulo - SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO  
SOBRE O ENSINO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA  
27 a 28 de Setembro de 2018  
USP  
São Paulo - SP

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A metodologia de síntese dos PCs utilizada neste trabalho foi uma adaptação de síntese já descrita na literatura (Vaz *et al.*, 2015). Para isto, 2,0 g de gelatina comercial incolor foram pesados em um cadiño de porcelana e levados a um forno mufla para carbonização a 280 °C, por 120 minutos. Após esse tempo, o material foi resfriado a temperatura ambiente. Em seguida o material foi macerado, colocado em um balão de 250 mL de duas vias e foram adicionados 100 mL de águas deionizada. Para que aumentasse a extração das nanopartículas de PCs, o sistema foi levado a um banho de ultrassom por 30 minutos. A mistura foi aquecida à 100 °C, sob refluxo, por diferentes intervalos de tempo. Após o resfriamento foi realizada uma filtração à vácuo da solução, sendo o filtrado o produto de interesse. A formação dos PCs foi observada quando as amostras obtidas foram expostas à luz UV em 365 nm, apresentando uma coloração azul intensa. O mesmo procedimento foi realizado utilizando água destilada como meio reacional. A caracterização das amostras foi realizada em um espectrofotômetro por absorção eletrônica (LAMBDA 650 - *PerkinElmer*) e em espectrofluorímetro por fluorescência (LS 55 - *PerkinElmer*). A etapa principal consistiu na aplicação dos PCs sintetizados como marcadores no etanol combustível hidratado, sendo detectados por espectroscopia de absorção.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A metodologia da síntese dos PCs foi baseada em procedimentos descritos na literatura (Vaz *et al.*, 2015), com alterações para otimização da rota sintética. Uma alteração foi usar água destilada no lugar da água deionizada como meio reacional. Outra alteração foi realizar a síntese num tempo menor. A última alteração foi não utilizar a centrifugação para a separação dos resíduos sólidos presentes na solução coloidal contendo os PCs. A filtração à vácuo, utilizando papel filtro quantitativo, foi eficiente para a separação. Vale ressaltar que as nanopartículas de PCs foram separadas das partículas macroscópicas do carbono pelos poros do papel filtro. Ambas as alterações diminuíram o custo energético do processo.

Os resultados indicaram que para os diferentes tempos de aquecimento e do meio reacional o perfil do espectro de absorção eletrônica manteve-se semelhante, diferindo apenas na absorbância, que está diretamente relacionada à concentração das nanopartículas. Esses resultados estão de acordo com os descritos na literatura (Liang *et al.*, 2013; Vaz *et al.*, 2015) e não foram mostrados aqui por falta de espaço. O valor do primeiro máximo de absorção correspondeu a 324 nm. As sínteses realizadas em água deionizada com aquecimento de 10 minutos e em água destilada com aquecimento de 30 minutos foram as que apresentaram maiores intensidades de absorbância, com uma diferença de 0,1 de absorbância entre os dois perfis espectrais. Portanto, a escolha dos PCs sintetizados em água destilada foi justificada pelo baixo custo e facilidade de obtenção, apresentando também uma intensidade equivalente de absorbância comparado aos demais testes aqui realizados. Não houve mudança significativa no processo quando a síntese foi realizada com água destilada, em relação àquela com a água deionizada. Assim, a água destilada utilizada como solvente apresentou uma simplificação na síntese.

Na Figura 1(a) pode ser visualizada a coloração amarelo clara da dispersão coloidal contendo PCs à luz visível. Já a coloração azul intensa dos PCs depois de excitados por uma

luz UV a 365 nm é mostrada na Figura 1(b). O tamanho dos PCs foi menor que 5 nm, o que pode ser indicado pela coloração azul da síntese realizada e corroborado por dados da literatura (Liang *et al.*, 2013). Tamanhos diferentes da partícula implicariam em diferentes colorações de fluorescência (Roy *et al.*, 2015). Na Figura 1(c) está representado o espectro de absorção, excitação e emissão dos PCs, sendo o primeiro e o segundo máximo de absorção 324 e 270 nm, respectivamente, o máximo de excitação 365 nm e o máximo de emissão 435 nm, resultados compatíveis com os descritos na literatura para os PCs (Liang *et al.*, 2013).

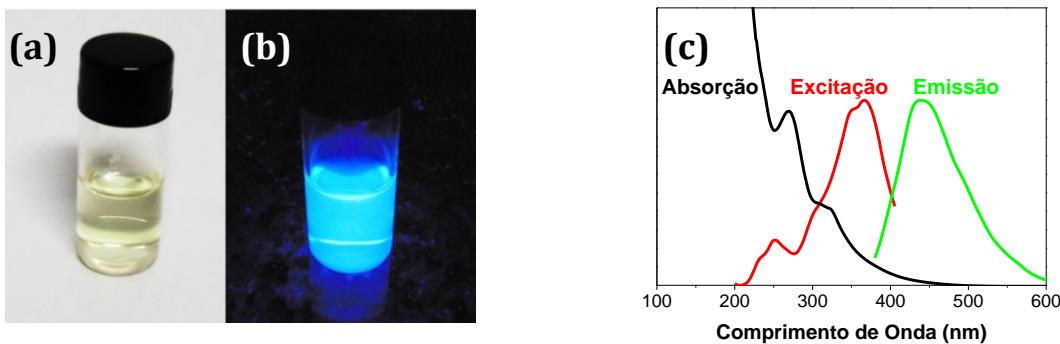


Figura 1 – PCs em água destilada (a) sob luz visível, (b) sob radiação UV e (c) espectros de absorção, emissão e excitação dos PCs. A proporção de PCs em água foi de 1:10 (v:v).

A Figura 2 mostra um estudo das propriedades fotoluminescentes dos PCs sintetizados nesse trabalho. Na Figura 2(a) podem ser observadas as intensidades de emissão correspondentes a cada comprimento de onda de excitação, indicando que o perfil de maior intensidade estava entre 360 e 380 nm e para maiores comprimentos de onda de excitação ocorreu uma diminuição da intensidade de fotoluminescência. Portanto, foi escolhido para as demais análises o comprimento de onda de 365 nm, que correspondeu ao comprimento de onda de excitação da Figura 1(c). Nas curvas normalizadas da Figura 2(b) pode ser melhor observado o deslocamento do comprimento de onda de fluorescência para cada variação de comprimento de onda de excitação escolhido, resultados esperados se tratando de PCs.

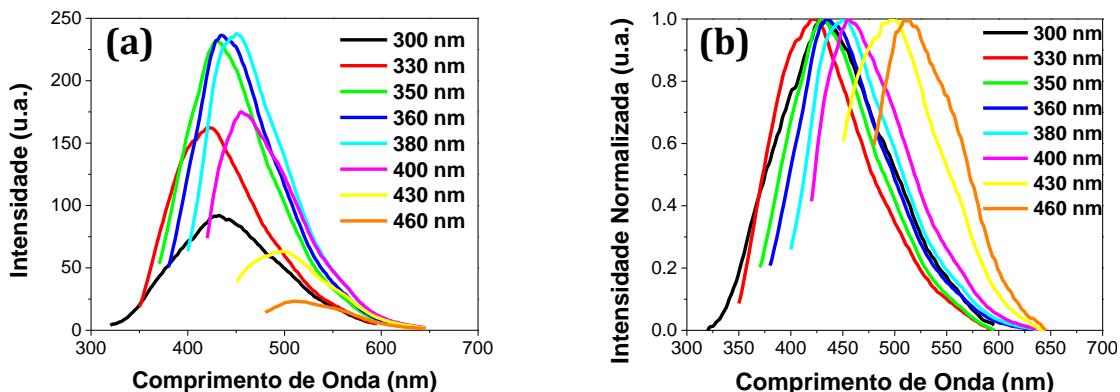


Figura 2 – Espectros de fluorescência dos PCs sintetizados em água destilada a partir da gelatina comercial excitados em vários comprimentos de onda com (a) variação de intensidade e (b) curvas normalizadas. A proporção de PCs em água foi de 1:10 (v:v).

A aplicação dos PCs sintetizados neste trabalho foi realizada no Etanol Combustível

Hidratado. A técnica de marcação deste combustível com PCs foi escolhida pelo fato destas nanopartículas serem sintetizadas em meio aquoso, favorecendo a sua dispersão coloidal devido a solubilidade no etanol combustível. A Figura 3 mostra os resultados dessa marcação. Observando-a, foi possível verificar que quando os PCs estavam diluídos em uma proporção de 1:10 (v:v) (dispersão contendo os PCs:etanol combustível), o seu perfil de absorção característico foi detectado no combustível, portanto, uma adulteração poderia ser identificada. Já para a diluição de 1:100 (v:v) (dispersão contendo os PCs:etanol combustível) o primeiro máximo de absorção característico não foi observado, não sendo possível detectar o nanomarcador na mistura por essa técnica. As técnicas de espectroscopia de excitação e emissão não conseguiram detectar este nanomarcador em nenhuma proporção de PCs em etanol combustível.

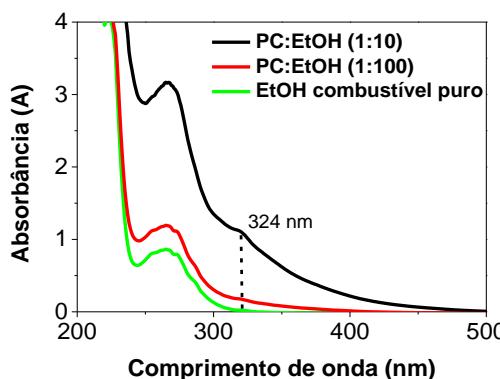


Figura 3 – Espectros de absorção dos PCs sintetizados em água destilada aplicados em etanol combustível (EtOH).

## 5. CONCLUSÃO

Concluímos que os PCs são novos nanomateriais promissores como marcador de etanol combustível por diversas vantagens como baixo custo, preparação experimental e detecção em combustível fácil e atóxico. Portanto, outras rotas sintéticas devem ser realizadas a fim de melhorar suas propriedades ópticas visando novas aplicações tecnológicas na área de nanomarcadores de combustíveis.

## 6. REFERÊNCIAS

LIANG Q, MA W, SHI Y, LI Z, YANG X, Easy synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from gelatin and their luminescent properties and applications. *Carbon*, p. 421-428, 2013.

ROY P, CHEN P, PERIASAMY AP, CHEN Y, CHANG H. Photoluminescent carbon nanodots: synthesis, physicochemical properties and analytical applications. *Materials Today.*, v. 18, 447-458, 2015.

VAZ R, VIEIRA KO, MACHADO CE, FERRARI JL, SCHIAVON MA, Preparação de pontos de carbono e sua caracterização óptica: um experimento para introduzir nanociência na graduação. *Quim. Nova*, Vol. 38, N° 10, 1366-1373, 2015.