

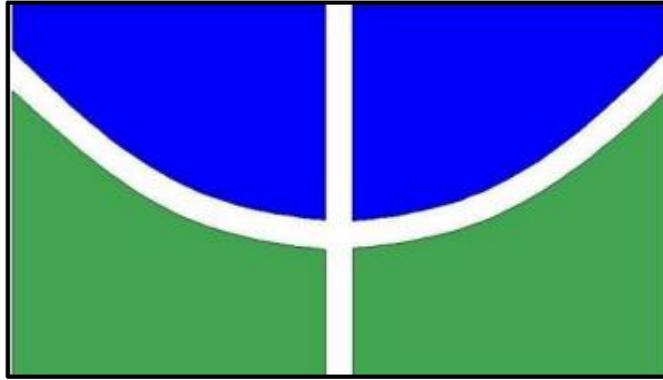
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UNB
FACULDADE DE PLANALTINA – FUP
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE
MATERIAIS – PPG CIMA

Arbolina: Uma Aplicação no Algodão - *Gossypium hirsutum L.*

ATILA ALBUQUERQUE COSTA DE MELO

Área de Concentração: Ciências de Materiais Nanoestruturados Avançados

BRASÍLIA, 2023



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UNB
FACULDADE DE PLANALTINA – FUP
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE
MATERIAIS – PPG CIMA

Dissertação de Mestrado

–

ATILA ALBUQUERQUE COSTA DE MELO

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Oliveira Rodrigues

Área de Concentração: Ciência de Materiais Nanoestruturados Avançados

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Ciência de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade de Brasília.

BRASÍLIA, 2023

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Ma Melo, Atila
 Arbolina: Uma Aplicação no Algodão - *Gossypium hirsutum*
L. / Atila Melo; orientador Marcelo Oliveira. -- Brasília,
2023.
 71 p.

 Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) --
Universidade de Brasília, 2023.

 1. Carbon Dots. 2. Agricultura. 3. Arbolina. 4.
Nanotecnologia. 5. Luminescência . I. Oliveira, Marcelo,
orient. II. Título.

Arbolina: Uma Aplicação no Algodão - *Gossypium hirsutum* L.

Composição da Banca Examinadora:

Dr. Marcelo Oliveira Rodrigues

Professor-Orientador

Dra. Renata Aquino da Silva de Souza

Professor-Examinador Interno

Dra. Ana Dolores Santiago de Freitas

Professor-Examinador Externo

Dra. Kaline Amaral Wanderley

Professor-Examinador Interno Suplente

Brasília – 27 de outubro de 2023

“ O sertanejo é, antes de tudo, um forte”.

- Euclides da Cunha

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus por tudo o que tem feito na minha vida e na vida das pessoas próximas a mim, pela dádiva da vida e pela família que tenho. Agradeço a Deus também pelas dificuldades enfrentadas, pois sem elas eu não iria saber que tenho forças para enfrentar os problemas da vida.

Agradeço também a meus pais, Francisco Albuquerque (Gilson) e Zenaide Costa. Por toda a luta deles por criarem a mim e meus irmãos e por todo amor e esforço para dar sempre o melhor para nós, mesmo com tanta dificuldade valeu a pena. Sem eles eu não seria nada. Agradeço e dedico esse trabalho a minha prima Alinne Albuquerque (*in memoriam*) e meu avô Geovanni Dantas Melo (*in memoriam*).

Agradeço em especial ao professor Dr. Marcelo Oliveira Rodrigues que acreditou em mim quando nem eu mesmo acreditava durante a graduação, por me fazer acreditar que posso fazer muito mais. Agradeço em especial também a professora Dra. Kaline Amaral Wanderley por toda a ajuda, apoio e compreensão. Agradeço também aos professores do PPG-CIMA, em especial ao professor Dr. Paulo Brito, professora Dra. Renata Aquino e professora Dra. Mariana Malard.

Agradeço a professora Ingrid Weber e colegas do Laboratório de Inorgânica e Materiais (LIMA) por toda a ajuda. Agradeço em especial aos colegas Rogério e Carime pela ajuda durante o mestrado e graduação, além de todos os excelentes profissionais do Instituto de Química da UnB, em especial da central analítica.

Agradeço aos motoristas e cobradores que fazem a linha 0.110 (Rodoviária do Plano Piloto para UnB) e 0.761 (Paranoá – Rodoviária do Plano Piloto), que tanto contribuem para a vida de todos que dependem dos mesmos e a todos os servidores do Restaurante Universitário da UnB –RU, por serem profissionais tão bons.

Agradeço em especial a meus colegas de profissão e amigos de laboratório Milene, Pedro e Adalberto (vulgo TITO), por compartilharmos diariamente problemas e dilemas da vida, por escutarem tanto.

TODOS VOCÊS FAZEM PARTE DA REALIZAÇÃO DESSE SONHO

RESUMO

O presente trabalho possui como principal característica trazer uma visão geral sobre nanopartículas de carbono ou *C-dots* e seus potenciais de aplicabilidade, em especial na agricultura. Demonstrar diversas rotas sintéticas e características desses compostos carbonáceos como estrutura e atributos relacionados a fotoluminescência, fazem dos mesmos promissores materiais para diversos campos.

As abordagens espectroscópicas desses novos materiais a base de carbono mostram sua enorme importância para substituição de produtos que possuem uma alta capacidade de danos, como a toxicidade. A utilização de técnicas como Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e ultravioleta (Uv-Vis) demonstram que esses nanocompósitos possuem abundantes grupos funcionais, o que podem fazer dessas nanopartículas ferramentas únicas.

Analisar as principais estratégias sintéticas, demonstrando os sistemas *top-down* e *bottom-up* é primordial para a produção de tecnologias que contribuam para a preservação do meio ambiente e tenha a perspectiva de trazer algo novo e sustentável para as próximas gerações.

Com a colaboração da empresa Krilltech Nanotecnologia Agro SA ao disponibilizar Arbolina, (nanopartículas de carbono) foi possível fazer uma análise sucinta de sua estrutura e demonstrar sua aplicabilidade na agricultura, na cultura do algodão, além de ganhos reais para o agricultor.

Palavras-Chave: Nanotecnologia, *C-dot*, Síntese, Fotoluminescência, *top-down*, *bottom-up*, Arbolina, Agricultura e Algodão.

ABSTRACT

The main characteristic of this work is to provide an overview of carbon nanoparticles or C-dots and their potential applicability, especially in agriculture. Demonstrating various synthetic routes and characteristics of these carbonaceous compounds, such as structure and attributes related to photoluminescence, make them promising materials for various fields.

Spectroscopic approaches to these new carbon-based materials show their enormous importance for replacing products that have a high capacity for damage, such as toxicity. The use of techniques such as Fourier transform infrared (FTIR) and ultraviolet (Uv-Vis) spectroscopy demonstrate that these nanocomposites have abundant functional groups, which can make these nanoparticles unique tools.

Analyzing the main synthetic strategies, demonstrating top-down and bottom-up systems, is essential for the production of technologies that contribute to the preservation of the environment and have the prospect of bringing something new and sustainable to the next generations.

With the collaboration of the startup Krilltech in providing Carbon Dots called Arbolina, it was possible to carry out a brief analysis of its structure and demonstrate its applicability in agriculture, cotton cultivation, in addition to real gains for the farmer.

Keywords: Nanotechnology, C-dot, Synthesis, Photoluminescence, top-down, bottom-up, Arbolina, Agriculture and Cotton.

SUMÁRIO

1. Introdução	12
1.1 Nanomateriais	12
1.2 O que é um Carbon Dot.....	15
1.3 Nanotecnologia e Agricultura	18
2. Objetivos	21
2.2 Objetivo Geral	21
2.1 Objetivo Específico	21
3. Revisão Bibliográfica	22
3.1 Morfologia dos Carbon Dots	22
3.2 Funcionalização da Superfície.....	23
3.3 Propriedades Químicas e Físicas Dos Carbon Dot	24
3.3.1 Propriedades Ópticas	25
3.3.1.1 Absorbância	26
3.3.1.2 Fotoluminescência	27
3.3.1.3 Fluorescência	29
3.3.1.4 Fosforescência	31
3.3.2 Solubilidade	32
3.4 Metodologias de Síntese de Carbon Dots.....	33
3.4.1 <i>Top-Down</i>	33
3.4.1.1 Síntese Eletroquímica	34
3.4.1.2 Oxidação Química	36
3.4.1.3 Irradiação a Laser	36
3.4.2 <i>Bottom-Up</i>	37
3.4.2.1 Tratamento Hidrotérmico	38
3.4.2.2 Síntese por Micro-ondas.....	39

3.4.2.3 Pirólise ou Carbonização	40
4. Procedimento Experimental	41
4.1 Materiais e reagentes	41
4.2 Caracterizações	41
4.2.1 Espectro no Infravermelho (FTIR)	42
4.2.2 Espectroscopia de Fotoluminescência	42
4.2.3 Espectros do Ultravioleta Visível	42
4.2.4 Análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	42
5. Resultados e Discussão	43
5.1 Análise dos <i>Carbon Dots</i> com o espectro do infravermelho (FTIR)	43
5.2 Espectroscopia de Fotoluminescência	45
5.3 Espectros de Absorção.....	46
5.4 Análise do tamanho das nanopartículas da Arbolina	48
6. Estudo de caso: Aplicação da Arbolina no algodão.....	52
7. Conclusão.....	59
8. Referências.....	61

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01 Comparação de intervalos de tamanho para várias entidades com escalas	14
Figura 02 Diferentes estruturas do Carbono	15
Figura 03 Publicações sobre Carbon Dots.....	16
Figura 04 Carbon Dots com PEG1500N fixado na superfície	18
Figura 05 Valor Bruto da Produção no Brasil em 2020 e 2021	19
Figura 06 Ilustração esquemática de captação, transporte e acúmulo de Carbon Dot sem uma planta de feijão mungo	21
Figura 07 Classificação dos Carbon Dots	22
Figura 08 Síntese e funcionalização de Carbon Dots com propriedades luminescentes em PEG200N.....	23
Figura 09 Carbon Dot passivado com AE-TPEA e CdSe/ZnS aplicações biomédicas...23	
Figura 10 Natureza de um feixe de radiação eletromagnética	25
Figura 11 Caminho atravessado pela luz em uma amostra	26
Figura 12 Esquema de fotoluminescência de Carbon Dots	29
Figura 13 Esquema de propriedades luminescentes dos Carbon Dots	30
Figura 14 Bioluminescência no Parque Nacional das Emas – GO.....	30
Figura 15 Diagrama do processo de fluorescência e fosforescência	31
Figura 16 Sistema Top-Down e Bottom-Up	34
Figura 17 Produção eletroquímica de Carbon Dots a partir de uma haste de grafite	35
Figura 18 Rotas de síntese verde para Carbon Dots	39
Figura 19 Produção de Carbon Dots via Pirólise.....	41
Figura 20 Espectro FTIR de Carbon Dots - Krill Tech.....	43
Figura 21 Carbon Dots: Jeferson Ref. 104	41
Figura 22 Carbon Dots: Swagatika. Ref.105.....	41
Figura 23 Região de Absorção do Infravermelho	41
Figura 24 Espectro de Emissão da Arbolina	45
Figura 25 Espectros de emissão de C-dots.....	46
Figura 26 Picos de absorção Uv-Vis	47
Figura 27 Espectro de absorção Uv-Vis	47

Figura 28 Espectro de absorção Uv-Vis	48
Figura 29 Histograma com distribuição dos tamanhos dos Carbon Dots	49
Figura 30 Morfologias de materiais a base de carbono.....	49
Figura 31 Pontos de Carbono em diferentes resoluções medidas com o HRTEM.....	50
Figura 32 Nucleação dos Carbon Dots	50
Figura 33 Distância entre os planos graffíticos da Arbolina	51
Figura 34 Plano graffítico	51
Figura 35 Imagem de um C-dot como folhas de grafeno empilhadas.....	51
Figura 36 Área para cultivo de Algodão no Brasil.....	53
Figura 37 Consumo de Algodão	53
Figura 38 Ganhos econômicos com a cultura do algodão	54
Figura 39 Precipitação acumulada, precipitação diária, temperatura mínima e temperatura máxima	55
Figura 40 Aumento da produtividade com o uso da Arbolina	56
Figura 41 Felicidade do produtor rural com ganhos efetivos	58
Figura 42 Carbon Dots distribuidos sobre o cloroplasto	60
Figura 43 Quantum dots; Prêmio Nobel de Química 2023	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Síntese Eletroquímica de Carbon Dots	1
Tabela 02 As características dos diferentes métodos sintéticos usados para a preparação de Carbon Dots.	

1. INTRODUÇÃO

1.1 Nanomateriais

A busca pelo progresso impulsiona a humanidade há milênios, cujo principal objetivo é desenvolver novas tecnologias e ferramentas que beneficiem a coletividade e proporcionem um modo de vida mais cômodo e seguro para os seres humanos. Dentro disso, a ciência desempenha um papel fundamental, servindo de ponte entre ideias e finalidades. Em um panorama nacional, o campo da pesquisa no Brasil sofreu significativos avanços ao longo das últimas décadas, com um incremento de aproximadamente 1% do produto interno bruto (PIB), número considerado baixo, se comparado com um cenário internacional, com outros países como Israel e Coreia do Sul, que investem aproximadamente 4% de seu PIB, além de China e Alemanha, que investem cifras superiores a 2% de seus PIB. ^[1]

No Brasil, destacam-se como centros de estudo e desenvolvimento as universidades e institutos de pesquisa. Com o intuito de acompanhar e desenvolver novas tecnologias em âmbito internacional, esses locais de pesquisa e análise voltam seus olhares para um ramo do estudo que vem ganhando cada vez mais atenção: os nanomateriais. Mas afinal de contas, o que significa nanomaterial? Nanomaterial é um ramo da nanociência que podem se conceituado como sendo o estudo e aplicação de objetos extremamente pequenos que podem ser usados em vários campos da pesquisa, tais como química, biologia, física, ciência de materiais e engenharia, ^[2] que teve como um dos seus principais precursores o físico Richard Phillips Feynman (Nova Iorque, 11 de maio de 1918 — Los Angeles, 15 de fevereiro de 1988). Outros conceitos de nanomateriais são: tecnologia em nível de nanoescala em que materiais, dispositivos ou sistemas são desenvolvidos através do controle da matéria para promoção de suas propriedades, ^[3] um material também é chamado de nanomaterial se tiver pelo menos uma dimensão na faixa de nanoescala de 1-100 nm ^[4], nanocompósitos também podem ser definidos como materiais multicomponentes com várias fases com diferentes domínios, onde pelo menos uma dessas fases tem no mínimo uma etapa na ordem de nanômetros ^[5].

Devido a uma imensa gama de atributos que possuem aplicações práticas no dia a dia, tais como propriedades magnéticas, propriedades elétricas, ópticas, mecânicas e catalíticas, os nanomateriais surgem como uma classe de materiais com dimensões na

ordem de 1 a 100 nm ^[6], sendo essa característica um consenso entre a maioria dos pesquisadores a respeito do assunto. A aplicabilidade dos nanomateriais possui ainda mais destaque no quesito modificação de suas superfícies. Através de rotas sintéticas e experimentações recentes, chegou-se à conclusão de que é possível moldar a estrutura superficial desses nanocompósitos de acordo com o objetivo a ser atingido, tornando esses materiais atrativos de acordo com seus potenciais de aplicabilidade. Exemplos disso estão relacionados com o tamanho e forma, além do tempo reacional.

Os seres humanos lidam com materiais em nanoescalas há milênios, ainda que de maneira inconsciente. Existem relatos que egípcios utilizavam nanopartículas de PbS há cerca de 4000 anos para tingimento de cabelo ^[7,8] e que as pessoas utilizavam nanofibras de amianto para reforças cerâmicas há cerca de 4500 anos ^[9]. Nessa perspectiva, compreender o passado e projetar o futuro com base em experiências vividas torna-se imprescindível para o alcance do progresso e bem-estar. O termo nanômetro foi usado pela primeira vez em 1914 pelo físico americano Richard Adolf Zsigmondy e que posteriormente, no ano de 1959, teve como um de seus principais marcos a palestra ministrada pelo ganhador no Prêmio Nobel Richard Feynman, na reunião da sociedade americana de física, onde foi introduzido o conceito específico de nanotecnologia na palestra intitulada “Há muito espaço no fundo” ^[10].

Em 1981, o cientista do instituto de tecnologia de Massachusetts Eric Drexler publicou um artigo denominado “Engenharia Molecular: Uma abordagem para o desenvolvimento de capacidades gerais para manipulação” na revista Proceedings of the National Academic Science ^[11], contribuindo substancialmente para o avanço no estudo de nanomateriais, principalmente os relacionados ao campo biológico. Atualmente, a importância dos nanomateriais se dão por conta de seus potenciais de aplicabilidade e teve grande destaque após a criação do microscópio eletrônico, onde conseqüentemente foi proposto a escala de Feynman como sendo:

$$[\varphi] = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-3} \mu = 10 \text{ \AA}$$

A escala manométrica (nm) é normalmente definida como um bilionésimo de metro. O termo nano escala é às vezes usado até mesmo para materiais menores que 1 nm. ^[12] A figura 01 apresenta faixas de tamanho para vários átomos em microescala e nanoescala

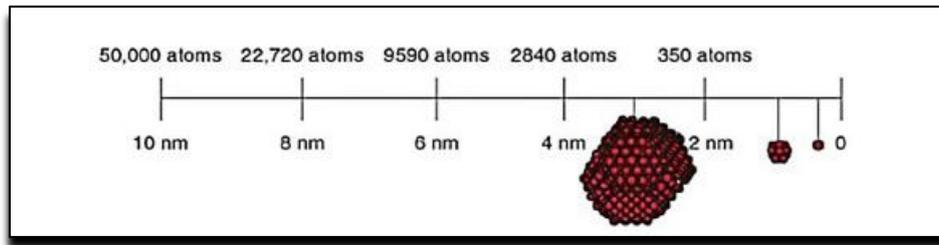


Figura 01. Comparação de intervalos de tamanho para várias entidades com escalas. Ref. 45

Porém, manusear materiais em nano escala é bastante desafiador, principalmente quando se tem em mente um desenvolvimento sustentável, que não irá impactar no meio natural de maneira a prejudicar as próximas gerações. Um exemplo bastante interessante disso está no Brasil, onde pesquisadores da Embrapa Recursos Energéticos trabalham há mais de 10 anos em uma parceria com a Universidade de São Paulo (USP), Universidade de Brasília (UnB) e o Instituto Butantã na pesquisa em nanociência para a caracterização de fibras de teias de aranha dos mais diversos biomas brasileiros. Com esse tipo de nanomaterial, é possível desenvolver instrumentos para as mais inúmeras áreas do mercado, como por exemplo a confecção de paraquedas e coletes à prova de balas, agregando a esses equipamentos características de resistência e leveza, tornando-os materiais mais baratos ^[13].

As perspectivas e avanços no mundo microscópico despertam uma latente esperança quando se tem em mente um futuro melhor. Porém, colocar em prática tudo o que é produzido em laboratório e centros de pesquisa nem sempre é uma tarefa fácil e para um avanço na melhoria de vida, demanda esforços de todos. Por exemplo, muitos acreditam que a nanotecnologia irá dar início a uma nova espécie de revolução industrial, o que irá acarretar em um enorme impacto na economia mundial. A fundação Nacional de Ciência do Estados Unidos da América (USA) estimou que a indústria mundial de nanotecnologia crescerá de aproximadamente 35 bilhões de dólares em 2005 para 1 trilhão de dólares em 2015, empregando mais de 2 milhões de trabalhadores. ^[14]

1.2 O que é um Carbon Dot

Nano pontos de carbono, ou Carbon Dots são compostos que possuem como base o Carbono, um elemento não metálico, localizado no 2º período na família 14 da tabela periódica e possui o 6 como número atômico. Uma das propriedades mais interessantes desse elemento químico é a capacidade de compor uma infinidade de estruturas, um atributo denominado alotropia. Diferentes formas e estruturas do carbono fazem com que diversas propriedades físicas e químicas estejam relacionadas, sendo fortemente influenciadas pela geometria estrutural desses átomos e o tipo de ligações químicas que as compõe, destacando-se nesse contexto a influência de sínteses em laboratórios, que aumenta ainda mais os alótropos de carbono produzidos artificialmente elevando a produção a altos patamares, a depender da disponibilidade de matéria prima. Com a aptidão de formar cadeias de carbono longas, as ligações químicas resultantes podem ser classificadas covalentemente em simples, duplas ou triplas. Essa natureza advém de sua distribuição eletrônica, onde se tem quatro elétrons na camada de valência, a figura 02 apresenta algumas classificações dos alótropos de carbono.

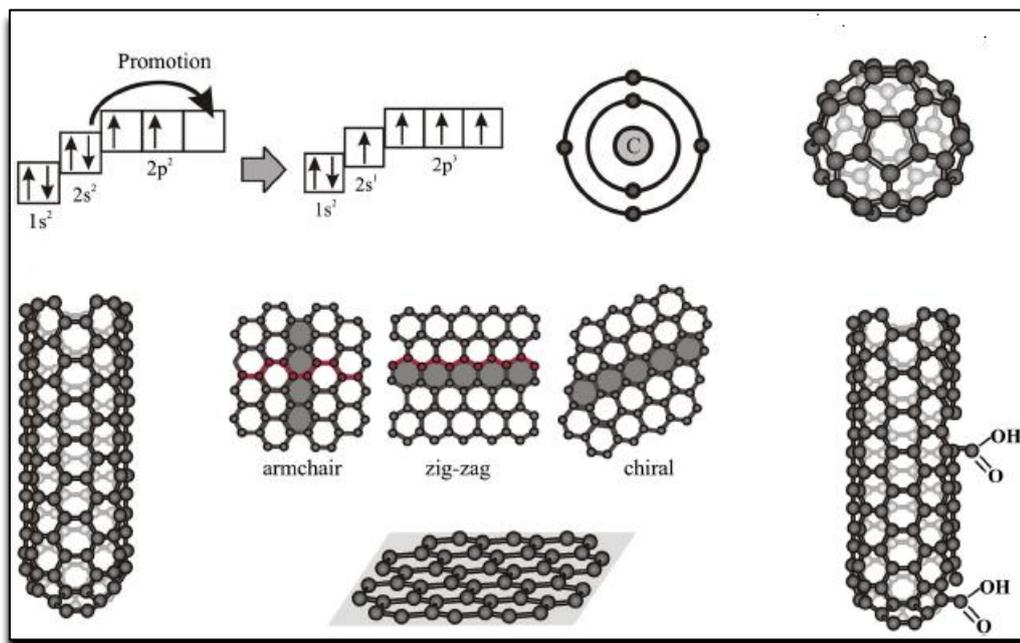


Figura 02: Diferentes estruturas do Carbono. Ref. 43

O que irá classificar os nanomateriais a base de carbono são suas respectivas estruturas, uma vez que as configurações eletrônicas dessas armações acontecem pela promoção do elétron do nível s para o nível p, na segunda camada. Essas composições são fundamentais em diversos setores da indústria, em especial o da eletrônica.

eficiência quântica: suco^[25], borra de café^[26], seda^[27], chá verde^[28,29], ovo^[30], membrana da casca do ovo^[31], leite de soja^[32], farinha^[33], banana^[34], mel^[35], folhas de coentro^[36], alho^[37], rosas^[38], resíduos de papel^[39], petróleo^[40] e etc. existem relatos que, dentre essa vasta fonte de matéria prima, já foram realizadas a síntese de partículas de carbono até mesmo à base de esterco de ruminantes. Pensar nas futuras gerações, além de produzir uma ciência e tecnologia ecologicamente correta é um desafio que se faz necessário, uma vez que grandes empresas mundo a fora e o mercado de trabalho partem desse princípio para construir um planeta melhor. Nessa perspectiva, os avanços na pesquisa com materiais a base de carbono ganham ainda mais importância e atenção, uma vez que a solução de diversos problemas que assolam a sociedade pode estar contida nesses minúsculos materiais, indo desde a aplicação na área médica e biológica até a indústria de bens de consumo.

Como base em metodologias de sínteses desses compostos, destacam-se duas: *top-down* e *bottom-up*. A metodologia de síntese é tão importante que suas propriedades podem ser moldadas a critério do experimentador no momento em que são produzidas. Outro ponto considerado crucial na produção de compostos carbonáceos está relacionado a sua funcionalidade ecologicamente correta. A substituição de metais pesados por partículas de carbono é algo que tem atraído muita atenção, pois essa troca pode trazer benefícios numerosos no combate a questões como a toxicidade, principalmente no campo biológico.

O rendimento quântico, mais especificamente a capacidade desses nanocompósitos emitirem luz traz à tona um novo desafio. Ainda com um mecanismo de luminescência não completamente descrito em literatura, pesquisas indicam que a combinação com heteroátomos pode contribuir na questão emissiva dos Carbon Dots. Com rendimentos a baixo de 10%, Su et al fez a modificação de Carbon Dots com polímeros orgânicos, como o etilenoglicol (PEG1500N), tornando a passivação dessas nanopartículas e acrescentando porções orgânicas ligadas à superfície, aumentando de maneira considerável o rendimento quântico.^[41] A figura 04 apresenta um o esquema proposto.

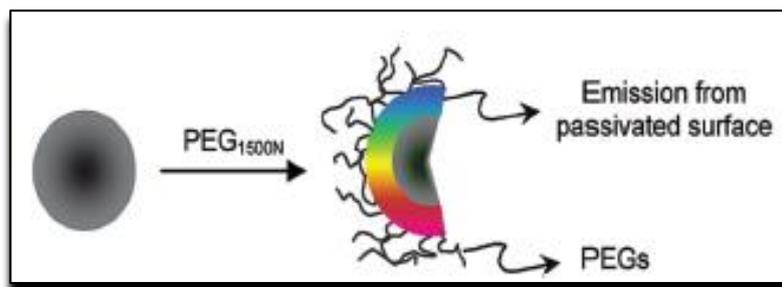


Figura 04: Carbon Dots com PEG1500N fixado na superfície. Ref. 42

1.3 Nanotecnologia e Agricultura

Atualmente, o Brasil é considerado como uma espécie de “celeiro” do mundo. Isso se dá por conta da imensa produtividade agrícola em território nacional. Gerando inúmeros empregos, o setor da agricultura se desenvolve há anos alavancando a produção nacional e colocando o Brasil em destaque no cenário internacional quando se fala em produção. Ocupando o 5º lugar com uma área agricultável de aproximadamente 63.994.479 hectares, ficando atrás de somente Índia com 179,8 milhões de hectares, Estados Unidos com 167,8 milhões de hectares, China com 165,2 milhões de hectares e Rússia com 155,8 milhões de hectares ^[46], o Brasil ganha ainda mais destaque no papel de alimentar a população mundial, que já ultrapassava a marca de 7,8 bilhões de pessoas em 2021. Consideravelmente, o agronegócio brasileiro tem contribuído substancialmente na formação do PIB nacional.

No ano de 2019, a soma de bens e serviços relacionados ao setor do agro chegou a cifras de R\$ 1,98 trilhões ou 27% do PIB brasileiro. A maior parcela é do ramo agrícola, correspondendo a 70% desse valor R\$ 1,38 trilhão, e a pecuária corresponde a 30% ou R\$ 602,30 bilhões, como mostra a figura 05. ^[47] A agropecuária alcançou a marca de R\$ 1,10 trilhão em 2020, dos quais R\$ 712,4 bilhões na produção agrícola e R\$ 391,3 no segmento pecuário. As estimativas mais precisas, apontam que o valor em 2021 alcançou R\$ 1,20 trilhão, dos quais R\$ 792,0 bilhões na produção agrícola e R\$ 406,3 no segmento pecuário, um aumento de 8,6% frente a 2020. ^[48] As expectativas são que no ano de 2023 o PIB do agronegócio brasileiro deve se manter com um certo grau de estabilidade, atingindo um crescimento de aproximadamente 2,5% em se comparado com o ano de 2022. ^[49]

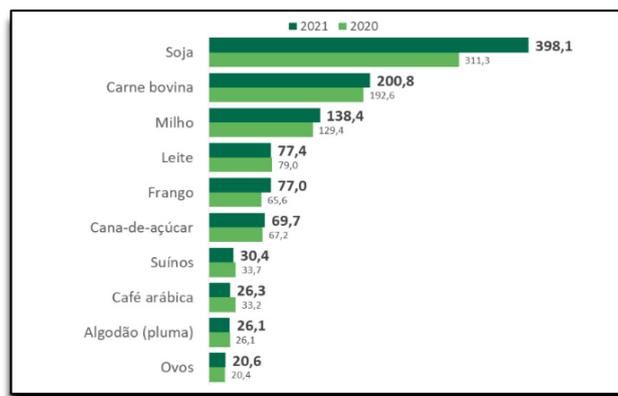


Figura 05: Valor Bruto da Produção no Brasil em 2020 e 2021 (em R\$ Bilhões). Ref 50

Porém, apesar de números expressivos como os demonstrados acima, são fundamentais pesquisas e estudos para que os agricultores brasileiros, desde as pequenas famílias até os grandes produtores rurais em grande escala desfrutem da melhor maneira possível de todos os recursos disponíveis para uma produção eficiente e de qualidade. Dados apontam que a agricultura realizada por pequenos produtores emprega mais de 10 milhões de pessoas e a área utilizada por famílias em todo o território nacional chega a quase 91 milhões de hectares, contribuindo de forma contundente para a agricultura familiar, ressaltando dessa forma a importância de tecnologias baratas, precisas e benéficas ao meio ambiente que contribuam no desenvolvimento da nação. Segundo dados das Organizações das Nações Unidas (ONU), mais de 80% de todos os alimentos produzidos no mundo tem origem em propriedades familiares. Recentemente, a população mundial atravessou um período conturbado da economia, ocasionado pela pandemia gerada pelo vírus SARS-CoV-2, conhecido popularmente como COVID-19. Esse fato fez com que a economia fosse prejudicada e gerasse uma infinidade de problemas no planeta. Dados da Organização das Nações Unidas apontam que a fome no mundo cresceu nesse período e atingiu 9,8% da população, cerca de 828 milhões de pessoas só em 2021 e 150 milhões no período da pandemia. Além disso, uma parte significativa da população, cerca de 29,3% sofre com insegurança alimentar. ^[49]

Com o exposto acima, é de suma importância pensar em tecnologias e processos que possam aperfeiçoar e contribuir ainda mais com esse vertiginoso crescimento, principalmente na cooperação do progresso da humanidade e construção de um futuro melhor para as próximas gerações. Nisso, a ciência possui uma atuação fundamental. Para um desenvolvimento sustentável e preservação dos recursos naturais já existentes, é necessário pensar em como os atuais recursos e matérias primas disponíveis estão sendo

utilizados e como fazer com que possam ser aproveitados da melhor maneira possível. A demanda de recursos consumidos pela agricultura é muito grande, foi realizada uma estimativa de valores próximos que ultrapassam mais de 3 bilhões de toneladas métricas de safras produzidas anualmente no mundo, o que exige 187 milhões de toneladas métricas de fertilizantes, quase 4 milhões de toneladas de pesticidas e 2,7 trilhões de metros cúbicos de água, cerca de 70% de toda o consumo de água doce. ^[51] Ferramentas que auxiliem na maximização da produção e aproveitamento dos métodos já utilizados contribuem para o aperfeiçoamento do produto final e é justamente nesse contexto que o papel de nanopartículas de carbono ganha destaque.

Diversos são os problemas que assolam as produções, a exemplos de mudanças climáticas, epidemias envolvendo pragas, doenças, emissão de gases que agravam o efeito estufa (a agricultura representa entre 7% e 15% das emissões, a exemplo do N_2O ^[55]) entre outros. Esses são um dos maiores desafios para a indústria, fazendo-se necessárias soluções que contribuam para o meio ambiente e ajudem a produzir em maior quantidade, melhor qualidade e dependência mínimo de insumos que agridam os diversos ecossistemas, que são seriamente ameaçados por pesticidas e herbicidas utilizados de maneira errônea e sem fiscalização suficiente por parte das autoridades competentes. O desenvolvimento de Carbon Dots com características tais como baixa ou mínima toxicidade, solubilidade em água, propriedades luminescentes ajustáveis, excelente biocompatibilidade e etc., fazem dessas pequenas porções de carbono uma possível chave para essa problemática, além de contribuir para uma ciência ecologicamente correta, uma vez que a revolução verde iniciada décadas atrás já não contempla de maneira sustentável a atual e provável futura demanda relacionada ao agro. Investigações dos efeitos de Carbon Dots na agricultura demonstram ganhos concretos em processos fisiológicos de plantas, incluindo crescimento, fotossíntese e resistência a estresse abiótico e biótico, ^[52,53,54] possibilitando dessa maneira pensar em uma nova revolução voltada a agricultura, pois a era da tecnologia e informação já conta com ferramentas inovadoras, como edição de genes para a promoção do crescimento vegetal, melhor distribuição e utilização de nutrientes nas plantas, tornando a agricultura mais eficiente, resiliente e sustentável. ^[51]

A pequena estrutura de nanopartículas proporciona a capacidade de modificação em suas superfícies e isso tem um valor bastante significativo. Modificar propriedades dos Carbon Dots para que sejam direcionados para locais certos de plantas ou solos

proporciona estratégias inteligentes de liberação e entrega de nutrientes ^[51], a figura 06 representa um esquema de transporte de Carbon Dots em plantas.

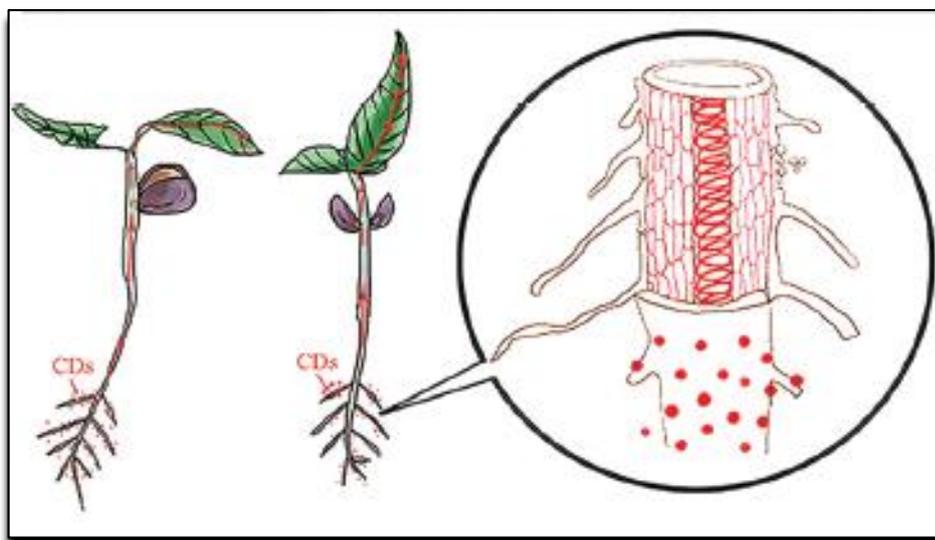


Figura 06: ilustração esquemática de captura, transporte e acúmulo de Carbon Dot sem uma planta de feijão mungo. Ref 52

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem por objetivo principal demonstrar as principais propriedades dos *Carbon Dots*, em especial da Arbolina e o impacto no desenvolvimento de uma tecnologia sustentável que esses podem trazer para a sociedade, além de ser uma alternativa viável para a promoção na qualidade de vida.

2.2 Objetivo Específico

- Avaliar as perspectivas para o crescimento do setor da agricultura para os próximos anos
- Demonstrar a importância do desenvolvimento de tecnologias para esse setor
- Analisar as principais características dos Carbon Dots para a lavoura

Apontar os benefícios desses compósitos carbonáceos no desenvolvimento do algodão - *Gossypium hirsutum L.*

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Morfologia dos Carbon Dots

Como conceito geral, os Carbon Dots são classificados como nanomateriais feitos à base de carbono e que possuem propriedades luminescentes. Diversas divisões são colocadas para os mesmos e dentre essas, 3 são mais utilizadas: Nanopontos de Carbono (Carbon Nanodots), Pontos Quânticos de Carbono Polimerizados (Carbonized Quantum Dots) e Pontos Quânticos de Grafeno (Graphene Quantum Dots). A figura 12 ilustra o esquema.

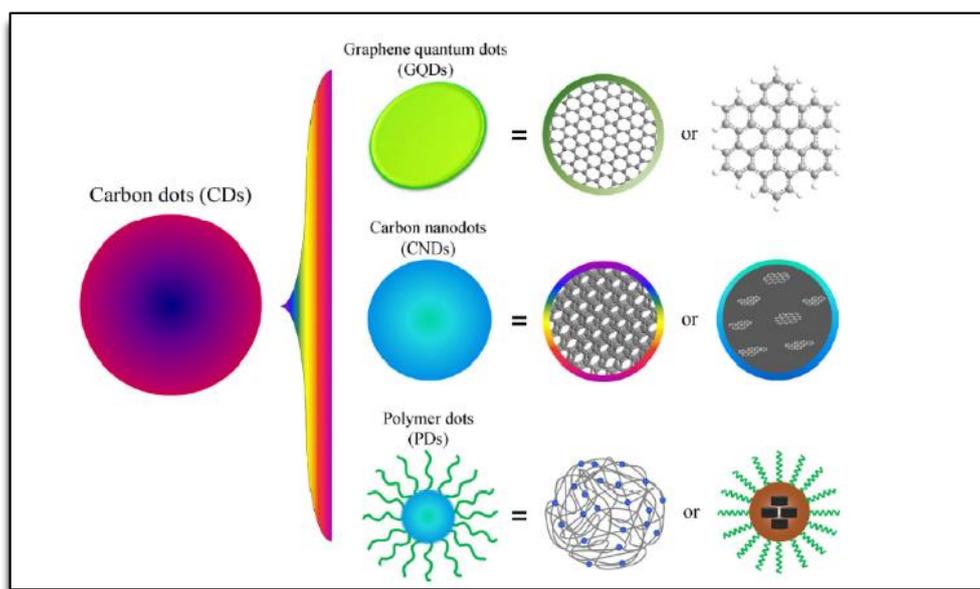


Figura 07: Classificação dos Carbon Dots. Ref. 86

Obedecendo o padrão nanométrico, essas partículas possuem um tamanho que varia de 1 a 100 nanômetros e hibridizações sp^2 e sp^3 . Na maioria dos casos são realizadas sínteses de nanocompósitos de estrutura esférica, porém já foram relatados casos de partículas com formatos especiais, tais como hastes, fitas e triângulos ^[87]. Tendo um núcleo basicamente cristalino, essas nanopartículas costumam apresentar o sistema casca-carço ou *core-shell*, e apresentam em suas superfícies diversos grupos funcionais. Todas essas propriedades são influenciadas diretamente pela variedade de precursores e metodologias reacionais, disponibilizando dessa maneira várias opções para a formação dessas nanopartículas.

3.2 Funcionalização da Superfície

As aplicações das nano partículas de carbono estão diretamente associadas as suas inúmeras funcionalizações. As propriedades luminescentes, que variam de acordo com a modificação na superfície dos nano compósitos são transformadas a depender principalmente da dopagem realizada, da escolha da rota sintética e do objetivo de quem realiza o processo. Por exemplo, Sun e colaboradores realizaram a síntese de um apanhado de Carbon Dots com propriedades luminescentes utilizando polietileno glicol (PEG_{1500N}) para demonstrar as variações luminescentes, conforme figura 04. Outros exemplos dessas funcionalizações em superfícies estão nas figuras 08 e 09.

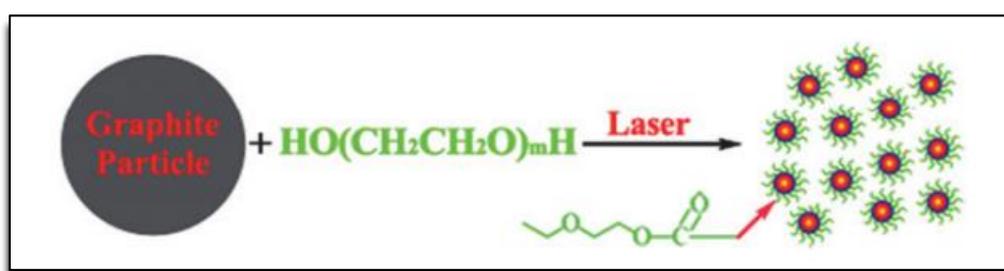


Figura 08: Síntese e funcionalização de Carbon Dots com propriedades luminescentes em PEG200N. Ref 70

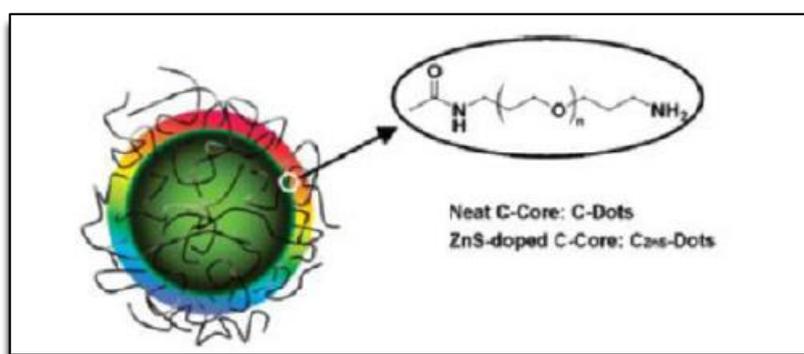


Figura 09: Carbon Dot passivado com AE-TPEA e CdSe/ZnS aplicações biomédicas. Ref. 71

Dentre as várias pesquisas já realizadas na área, é possível observar como parâmetro primordial, a passivação com posterior apresentação de alguns principais grupos funcionais: ácido carboxílico (-COOH) e grupos aminos (-NH₂), esses últimos bastante utilizados para melhorar a luminescência. Várias outras moléculas e átomos também já foram utilizados na passivação de superfícies de Carbon Dots, como por exemplo: N, S, Si, P, B, Ga, halogênio (Cl, Br, I)^[72], Se, Ge, Mg, Cu, Zn, Tb, Ru e Mn^[73].

Outras abordagens também são citadas para a passivação de superfícies, a exemplos de ligações covalentes^[74], compostos de coordenação^[75], interações entre os orbitais π - π^* ^[76], tecnologia sol gel^[77] e etc. Uma das principais aplicações desses compósitos está relacionada a agricultura. Uma grande parte dos Carbon Dots possuem oxigênio em suas passivações. Esse átomo confere, através de sua distribuição eletrônica, elétrons que põem fazer ligações com moléculas de água, variando ainda mais a aplicabilidade dos mesmo nesse campo, principalmente no desenvolvimento das plantas.

Trabalhar a superfície dessas nanopartículas é de crucial importância, pois cada etapa no processo de funcionalização das pequenas dimensões desses compostos carbonáceos pode contribuir para um objetivo específico. A maioria dos Carbon Dots apresentam emissão na faixa do azul, sendo benéfico para aplicações no campo biológico devido a interação dessas nanopartículas e tecidos vivos. Em relação a indústria, por exemplo, o grande desafio é fabricar nanopartículas que apresentam emissão com comprimentos de onda mais longos, para aplicações em diodos, o que já vem acontecendo.

3.3 Propriedades Químicas e Físicas Dos Carbon Dots

As propriedades dos Carbon Dots são determinadas diretamente por diversos fatores, tais como escolha de precursores, rotas sintéticas, pH, tempo de reação e etc. A sua aplicabilidade em muitos campos, tais como a agricultura por exemplo, depende basicamente de suas propriedades químicas e físicas. Os Carbon Dots possuem excelentes propriedades físicas e químicas como fluorescência, fosforescência, luminescência, solubilidade em água, transferência eletrônica, baixa toxicidade, boa foto estabilidade, alto rendimento quântico, resistência a inercia química se comparado com outros pontos quânticos baseados em metais ou elementos de terras raras^[85]. Dentre suas propriedades físicas, o grande diferencial está relacionado a diferença entre o orbital molecular ocupado de maior energia e o orbital molecular ocupado de mais baixa energia. Isso se dá por conta de fatores como efeito do confinamento quântico, estado de superfície, defeitos de borda, centros multiemissivos e dopagem com diversos heteroátomos^[85].

3.3.1 Propriedades Ópticas

A natureza da luz sempre foi um ponto de investigação crucial do mundo das ciências. A radiação eletromagnética pode ser descrita como uma onda com propriedades como comprimento de onda, frequência, velocidade e amplitude. ^[56] A depender do meio de propagação, essa onda eletromagnética pode chegar a possuir uma velocidade muito grande, podendo também se difundir no vácuo, além de manter outra característica fundamental: o comportamento de partículas, mais especificamente por fótons ou quanta de energia. A figura 10 ilustra algumas características da onda.

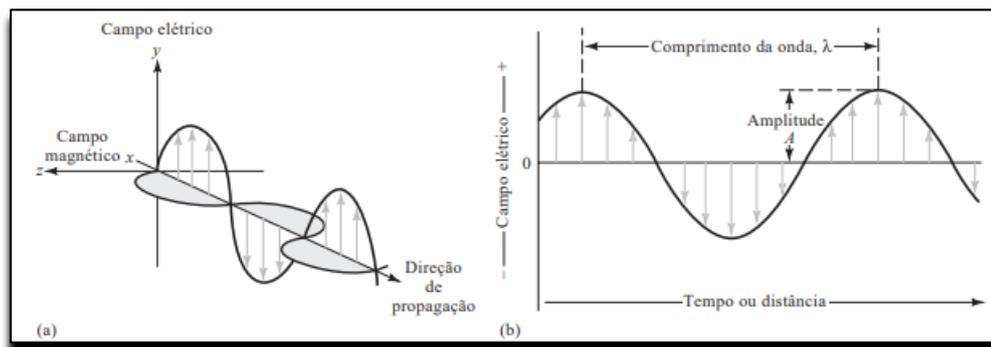


Figura 10: Natureza de um feixe de radiação eletromagnética. (A) O campo elétrico oscila em um plano perpendicular ao campo magnético. (B) somente as oscilações no campo elétrico Ref. 56

A velocidade da onda (v) pode ser dada como o produto da frequência (ν), que é o número de ondas por tempo pelo comprimento de onda (λ), que é a distância entre os dois máximos da onda, conforme demonstrado na equação 01.

$$v = \nu \lambda \quad \text{Equação 01.}$$

Essas características da luz, fornecem o aparato principal para o aprofundamento no estudo das propriedades da matéria, principalmente os pilares para a espectroscopia. A interação da radiação com a matéria, mais especificamente com os Carbon Dots traz à tona a observação de suas propriedades mais intrínsecas e com isso é possível pensar em um universo de aplicações. Fontes de energia que provocam o estímulo a transições eletrônicas de materiais nas superfícies de nanopartículas de carbono podem vir a compor um cenário que envolva o calor ou energia elétrica, chegando até mesmo a excitações da amostra por meio de reações químicas. Com isso, diversas informações podem ser obtidas por espectros e colocadas em gráficos.

As variações nas suas formas pós síntese, que nem sempre são esféricas, influenciam diretamente as propriedades ópticas desses nanomateriais carbonáceos. Além das transições características entre os átomos de carbono, a dopagem ou a associação de grupos funcionais contribuem para a absorção na região do UV-visível. Normalmente, tem forte emissão na região do azul.

3.3.1.1 Absorbância

A concentração de um determinado número de moléculas em uma amostra pode indicar algumas de suas características. A absorção da intensidade da luz por essas moléculas fornece um caminho para descrever seus comportamentos, à medida que a luz atravessa um meio contendo um analito que absorve, um decréscimo na intensidade da luz ocorre na proporção que o mesmo analito é excitado, ^[56] quando ocorre esse contato, a potência do feixe da radiação acaba decrescendo, resultando no que se chama de **transmitância**. A transmitância (Equação 02) é a fração de radiação transmitida pela solução em análise. A figura 11 apresenta um sistema que ilustra esse processo de absorção

$$T = P/P_0$$

Equação 02

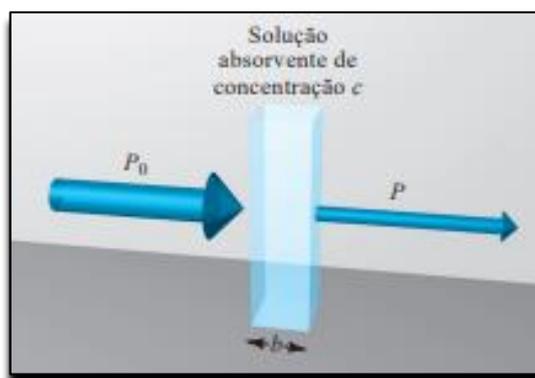


Figura 11: Caminho atravessado pela luz em uma amostra. Ref. 56

A absorbância, representada por A diz respeito a transmitância, mas representada pela forma logarítmica. A absorbância é inversamente proporcional a transmitância, uma vez que se a primeira aumenta, a segunda acaba diminuindo. Essa relação é demonstrada na equação 03.

$$A = -\log T = \log P_0/P$$

Equação 03

Diversos outros fatores, como poeira ou recipiente onde se encontra a solução podem interferirem na medida de absorvância e isso demanda uma consideração em fontes de erros. Variando de fatores como a composição do recipiente a poeira, por exemplo, essa interferência precisa ser considerada nos cálculos de absorvância e transmitância. Uma ferramenta utilizada para medir a concentração de espécies absorventes e o caminho óptico do meio absorvente é a chamada lei de *Beer*. A absorvância é proporcional à concentração de um absorvente c e ao caminho óptico b do meio absorvente^[56], a é uma constante chamada absorvividade, dada em mol por Litro, como expresso na equação 04.

$$A = \log (P_0/P) = abc \quad \text{Equação 04}$$

A funcionalização de Carbon Dots é essencial para o aperfeiçoamento em seu potencial luminescente e posterior rendimento quântico. A dopagem desses materiais com outros elementos e grupos funcionais entregam absorções características, levando em consideração também os diferentes métodos de síntese, além da hibridização dos carbonos. Quase consenso, nanomateriais à base de carbono absorvem radiação na região do Ultravioleta (UV-Vis), na faixa de 260-320 nm, devido a transições $\pi-\pi^*$ e ligações duplas entre carbonos C=C.^[57] Levando uma certa vantagem em relação a outros nanomateriais carbonáceos como o grafeno, os Carbon Dots absorvem comprimentos de ondas longos e são influenciados diretamente por grupos funcionais e passivações em suas superfícies, o que acaba alterando a capacidade de absorção desses materiais.

3.3.1.2 Fotoluminescência

Apesar de não possuírem um mecanismo de luminescência claro, devido a heterogeneidade dessas partículas, as propriedades luminescentes dos Carbon Dots são discutidas e investigadas intensamente por especialistas no assunto. Os picos de emissão apresentados em vários estudos quase sempre possuem relação com o comprimento de onda de excitação, que depende do feixe de radiação. Uma das grandes vantagens das propriedades fotoluminescentes desses nanomateriais decorrem justamente do efeito do confinamento quântico, uma vez que a maioria dos casos relatados em literatura admitem um rendimento quântico menor que 10%. Esse fato está diretamente relacionado com o

tamanho da nanopartícula, pois dessa maneira os portadores de carga apresentaram um efeito quantizado. Além disso, destaca-se o papel da passivação na superfície desses compósitos, pois alterando as propriedades da partícula com o processo de passivação é possível melhorar o rendimento quântico e posterior brilho dos Carbon Dots, auxiliando dessa maneira na aplicabilidade desses materiais.

Por outro, lado a escolha do tipo de síntese e de precursores interfere diretamente nessa propriedade. A vasta gama de átomos diferentes do carbono que estão presentes nas superfícies dos Carbon Dots mostram rotas sintéticas difíceis de controlar, resultando em problemas na formação dos compósitos. Apesar disso, essas partículas apresentam excelente fotoestabilidade se comparada a outros fluoróforos orgânicos ou inorgânicos que são utilizados usualmente. Exemplo disso é a intensidade fotoluminescente dos Carbon Dots preparados por ablação a laser que diminuiu 4,5% após 4h de irradiação enquanto fluoróforos orgânicos deslocaram em minutos. [88]

Uma grande vertente de pesquisadores atribui as propriedades fotoluminescentes dos Carbon Dots a recombinação radiativa de elétrons e buracos confinados na superfície desses materiais carbonáceos. [89]. Diversos outros mecanismos fotoluminescentes também são propostos e dentre esses alguns ganham destaque^[91]: **Estado da molécula:** nesse processo o ponto crucial é a síntese via *bottom up*. Na reação ocorre a desidratação das moléculas com posterior forte fluorescência, onde os fluoróforos podem se dissociar livremente em solução ou se ligar a superfície do carbono. Além disso, a medida em que a temperatura aumenta, os fluoróforos acabam se aglomerando através de ligações químicas e participando diretamente na formação de núcleos de carbono. [90] **Núcleo de Carbono:** Os Núcleos grafíticos dos Carbon Dots formados durante o processo reacional apresentam espaçamentos de rede característicos de grafite, com vários relatos de nanopartículas com espaçamentos de 0,21 nm correspondentes a faceta (100), além de apresentarem hibridização sp^2 , o tamanho influencia diretamente no efeito quântico. [91] Estudos apresentados apontam que o núcleo de carbono apresenta uma menor fotoluminescência, porém mostram uma forte estabilidade em comparação com o estado da molécula. [92] **Estado da superfície:** O estado de superfícies diz respeito à os grupos funcionais que estão ligados nas superfícies dos Carbon Dots. As recombinações energéticas existem no sistema elétron buraco define a emissão desses grupos funcionais influenciando diretamente nas propriedades fotoluminescentes. A figura 12 ilustra o esquema.

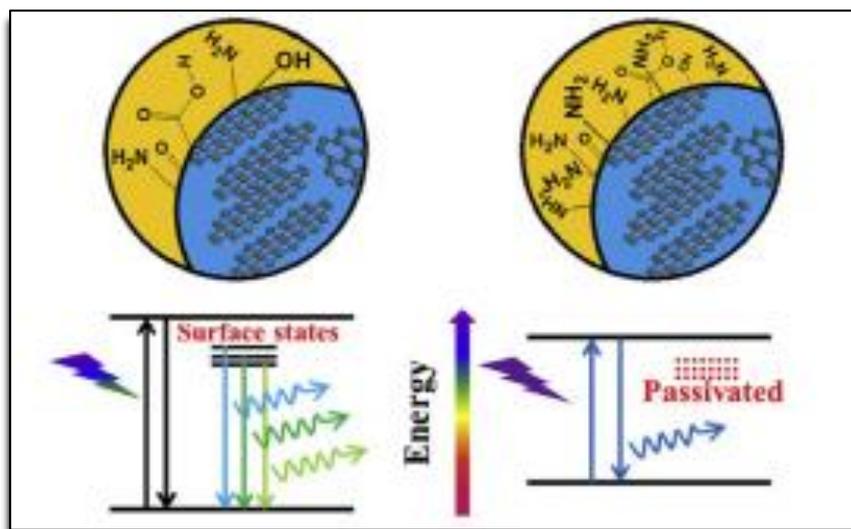


Figura 12: Esquema de fotoluminescência de Carbon Dots. Ref. 92

Lin e Colaboradores realizaram a síntese de nanopartículas de carbono com polímeros com emissão azul, com ácido cítrico e formamida. Os grupos funcionais presentes na estrutura das partículas foram o diferencial para a emissão de luz. A síntese foi realizada pelo tratamento solvotérmico assistido por micro-ondas. ^[92]

3.3.1.3 Fluorescência

Os Carbon Dots surgiram como uma nova classe de nanomateriais com propriedades superiores em relação a condutores convencionais que possuem como características principais matérias primas caras, alto consumo de energia, difícil preparação e procedimentos de purificação complexos, o que acaba dificultando uma posterior aplicação. Dentre essas inúmeras propriedades desses novos materiais carbonáceos destacam-se a fluorescência e a fosforescência, que são influenciadas diretamente pelo tamanho da nanopartícula e a hibridização de seus carbonos sp^2 e sp^3 , além da dopagem das mesmas com heteroátomos. Essas características são muito importantes e suas aplicações em áreas como antifalsificação, bioimagem, e sinais de alerta, que ganham destaque. ^[93]. Essas propriedades luminescentes possuem mecanismos que são uma fonte de discussão entre pesquisadores até hoje e a investigação sobre como ocorre esse fenômeno é necessária.

A Emissão dos Carbon Dots cobre desde a região do UV-vísivel até a região do infravermelho próximo do espectro eletromagnético, sendo determinado pela matéria prima e metodologia de síntese. Na perspectiva de explicar o brilho desses materiais, três teorias ganham destaque: a fluorescência (a), a fosforescência (b) e a fluorescência retardada (c). A figura 13 ilustra o esquema.

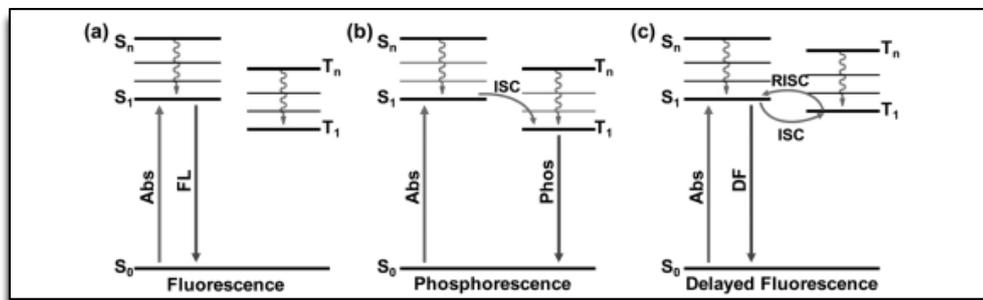


Figura 13: Esquema de propriedades luminescentes dos Carbon Dots. Ref. 93

A fluorescência é comumente descrita como sendo a emissão de luz a partir de um estado excitado singlete onde o elétron excitado não muda a sua orientação de *spin*, continuando desemparelhado. Conseqüentemente, o retorno ao estado fundamental é permitido e ocorre rapidamente via emissão de fótons^[94]. Outra definição para o fenômeno da fluorescência é como sendo aquele que reemite radiação depois de ter sido excitado eletronicamente, ou seja, não ocorre a mudança na orientação do *spin*,^[95] diferentemente do que ocorre com o fenômeno da fosforescência. Na natureza, a fluorescência se apresenta com um brilho bastante característico, principalmente nos oceanos. A fluorescência natural é dividida em bioluminescência e biofosforescência. A figura 14 mostra um exemplo do fenômeno natural de bioluminescência.



Figura 14: Bioluminescência no Parque Nacional das Emas – GO. Ref. 96

3.3.1.4 Fosforescência

A descoberta de compostos carbonáceos que apresentam propriedades fosforescentes despertou um grande interesse devido a suas aplicações, tais como o uso em energia, informação, biomedicina e outros campos que utilizam compósitos que possuem a característica de longa emissão. [99] Grandes avanços estão sendo realizados com o objetivo de descrever da maneira mais clara possível os mecanismos de luminescência desses compósitos, inclusive quanto a fosforescência. De maneira geral, a fosforescência pode ser descrita como sendo a emissão de luz a partir de um estado excitado tripleto onde o elétron excitado muda a orientação de spin ficando emparelhado com o elétron que permaneceu no orbital fundamental. Dessa forma, as taxas de emissão são mais lentas, na ordem de milissegundos^[94]. Porém, diversos estudos estão sendo realizados apontando que a emissão por fosforescência pode durar por mais tempo, contribuindo dessa forma com seu potencial de aplicação em inúmeras áreas, principalmente no campo biológico, auxiliando como marcadores de tecidos. A figura 13 mostra um esquema de mecanismo do fenômeno da fosforescência e a figura 15 apresenta, de maneira resumida, a diferença entre fluorescência e fosforescência.

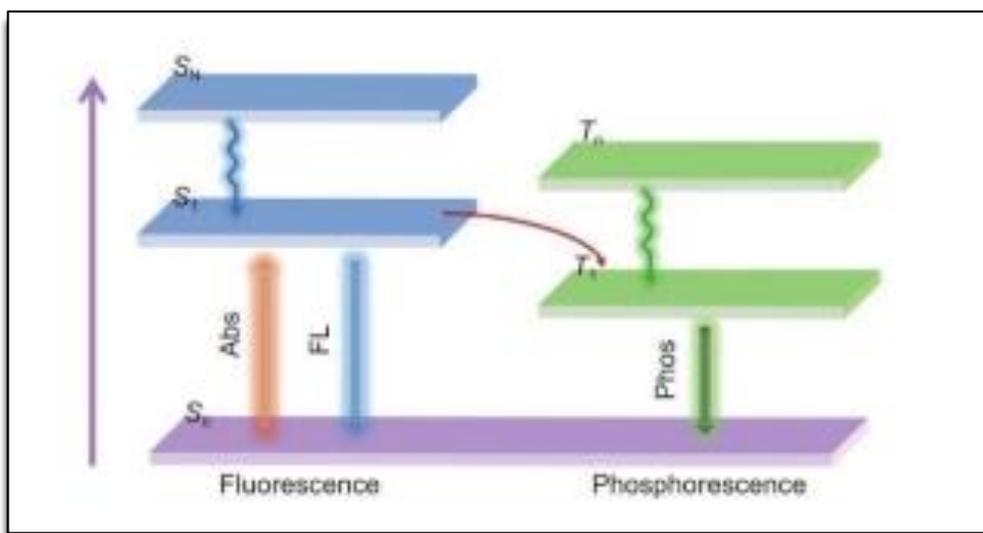


Figura 15: Diagrama do processo de fluorescência e fosforescência. Ref. 99

Quando ocorre uma transição radiativa, do estado T_1 para S_0 em comparação com o fenômeno da fluorescência onde também ocorre a transição radiativa de S_1 para S_0 , conforme figura 15, é possível observar que um menor intervalo de energia.

A fosforescência dos *Carbon Dots* é geralmente realizada em uma matriz de estado sólido que podem fixar as unidades luminescentes e facilitam o relaxamento

radiativo de T_1 para S_0 ^[93], além dos grupos funcionais que contribuem para a produção de estados tripleto excitados via cruzamento intersistema (ISC). Nesse sentido, ganha destaque a presença de agrupamentos moleculares nas superfícies das nanopartículas, uma vez que a geração de fosforescência é, muitas vezes, atribuída a esses. Exemplo disso foi a produção de Carbon Dots realizada pelo cientista Zhao em parceria com seus colaboradores onde foi relatado pela primeira vez a produção de compósitos de carbono com propriedades fluorescentes. Os Carbon Dots tiveram incorporados a suas superfícies Álcool polivinílico (PVA), e que tiveram tempos de vida registrados na ordem de 380 milissegundos^[100].

Na tentativa de criar compostos com longos períodos de luminescência fluorescente, foram produzidos *Carbon Dots* que apresentam o sistema TADF – *thermally activated delayed fluorescence* ou fluorescência retardada termicamente ativada. Esse esquema, representado na figura 13c mostra uma pequena lacuna de energia entre os níveis S_1 e T_1 onde os elétrons excitados no estado tripleto podem efetivamente transferir-se de volta dos estados excitados T_1 para S_1 (processo RISC) devido a efeitos térmicos, onde ocorrerá uma transição de S_1 para S_0 ^[93]. Esse efeito possibilita um grande tempo emissivo de vida.

3.3.2 Solubilidade

O vasto leque de aplicações dos pontos de carbono é resultado direto de seu roteiro de síntese e fonte de matéria prima, pois propriedades como baixa ou nula toxicidade, boa dispersibilidade, baixo custo e fácil síntese podem ter aplicações diretas em importantes áreas que impactam diretamente a sociedade, como campo biológico, indústria e agricultura. A dispersibilidade dessas nanopartículas carbonáceas em solventes aquosos e/ou orgânicos possuem três classificações principais: hidrofílicas, hidrofóbicas e anfifílicas.^[101] Apesar de não terem muitos estudos a respeito da dispersibilidade dos *Carbon Dots* na literatura de acordo com o tipo de solvente, a pesquisa nesse campo é fundamental, pois a aplicabilidade dos mesmos está diretamente relacionada. Essas partículas de carbono provaram ser solúveis em diferentes solventes devido a presença de regiões hidrofílicas, hidrofóbicas ou anfifílicas que estão presentes nas superfícies das partículas^[101].

Carbon Dots hidrofílicos são assim caracterizados por apresentarem funções oxigenadas em suas superfícies. A solubilidade em água é o principal fator para aplicações no campo biológico por conta da não toxicidade e principalmente por promoverem a compatibilidade, além de continuarem a manter suas propriedades luminescentes. A estabilidade nesses compósitos em meio aquoso por conta da presença de grupos hidroxila e carboxila, assim demonstrado por Liu e colaboradores que fizeram síntese de nanopartículas hidrofílicas com ácido L-ascórbico^[102]. Por outro lado, as aplicações de *Carbon Dots* na indústria, principalmente em sistemas de limpeza, fazem com que pesquisas nesse sentido sejam necessárias, principalmente na preservação do meio ambiente. Um grande desafio que surgiu foi como realizar a produção de partículas até então somente produzidas com propriedades hidrofílicas para a produção das mesmas só que com propriedades hidrofóbicas. Foi nesse ponto que o grupo de Pan produziu partículas hidrofílicas de carbono pelo método de oxidação térmica e substrato de politereftalato de etileno (PET) ^[101].

Contribuindo ainda mais com esse estudo, *carbon Dots* induzidos por plasma com atributos anfifílicos foram produzidos por Chen, onde apresentavam grupos funcionais hidrofílicos e hidrofóbicos em suas superfícies. Esses mostravam excelente solubilidade em água e em vários compostos orgânicos, manifestando dessa maneira emissão luminescente mais forte, com rendimento quântico na casa de 29%^[103]

3.4 Metodologias de Síntese de Carbon Dots

3.4.1 *Top-Down*

Dentre as metodologias de síntese de nanopartículas à base de carbono, duas ganham destaque: *top-down* e *bottom-up*. Segmentadas em outras espécies de subclasses, essas duas categorias ganham evidência devido a características únicas, divididas em métodos físicos e químicos. A depender da aplicabilidade, o observador tem a sua disposição a possibilidade de escolha de rota sintética disponibilizada por esses meios e direcionadas para seus objetivos. O método *top-down* possibilita uma síntese a partir de matérias prima relativamente grandes, ou seja, macroscópicas. Ao contrário desse sistema, o *bottom-up* traz a possibilidade de sínteses a partir de matérias primas consideradas microscópicas. Porém, o ponto em comum das duas metodologias é a síntese

de nanocompósitos em escala manométrica. A figura 16 traz uma ilustração que ajuda a compreender essa ideia.

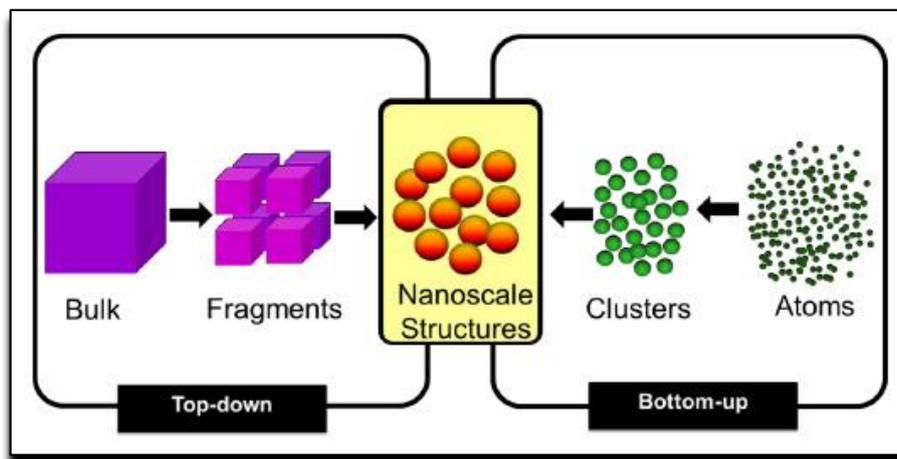


Figura 16: Sistema Top-Down e Bottom-Up Ref. 60

As propriedades dos Carbon Dots são influenciadas diretamente pela formação das nanopartículas. A vasta disponibilidade de recursos que se incluem no sistema *Top-Down* fazem desse meio uma alternativa interessante para se produzir Carbon Dots, pois as grandes disponibilidades de matérias primas contribuem para além de um método simples e barato, para a realização de uma síntese verde, favorecendo de forma eficaz a realização de experimentos ecologicamente corretos. Um dos aspectos negativos nessa metodologia é que elas trazem uma abordagem não seletiva, o que dificulta o controle preciso sobre o tamanho da nanopartícula.^[61]

3.4.1.1 Síntese Eletroquímica

O método de síntese eletroquímica foi demonstrado pela primeira vez por Zhou e sua equipe.^[58] Em seus experimentos, Zhou obteve Carbon Dots a partir de nanotubos onde foram aplicados potenciais cíclicos em uma solução de acetonitrila com concentração de 0,1 mol/L de perclorato de tetrabutiamônio.^[58] Fatores como por exemplo a disponibilidade de equipamentos baratos, fácil manipulação além de uma operação relativamente simples, fazem da síntese pelo método eletroquímico com uma das rotas mais utilizadas que outras metodologias, uma vez que os maquinários necessários para as reações são de mais fácil alcance. A depender da variação do potencial aplicado durante a reação química, pode ocorrer uma espécie de oxidação das ligações entre carbonos, C-C ou a oxidação da água para uma posterior geração de radicais

hidroxila e oxigênio que exerceriam um papel de quebra eletroquímica durante o processo reacional. ^[59] A figura 10 ilustra uma rota sintética usando a eletroquímica através da quimiluminescência.

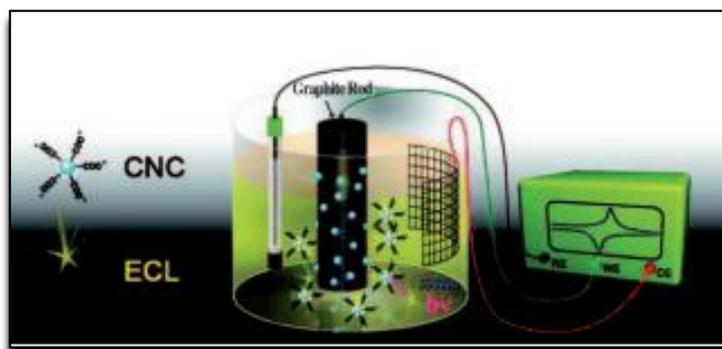


Figura 17: Produção eletroquímica de Carbon Dots a partir de uma haste de grafite. Ref. 68

Esse processo pode disponibilizar para a nanopartícula uma infinidade de grupos funcionais em sua estrutura, o que resulta em uma melhor luminescência, ampliando ainda mais seu poder de aplicabilidade em diversos campos. A tabela 01 apresenta alguns exemplos de síntese de Carbon Dots pelo método eletroquímico. ^[61]

Eletrodo de trabalho	Contra eletrodo	Eletrodo de referência	Carbon Dots (nm)	fonte de carbono	rendimento quântico	Referência
Nanotubos de Carbono modificados	folha de platina	folha de platina	3, 5, 8.2, 23	Nanotubos de Carbono modificados	5.1-6.3%	63
Nanotubos de Carbono cobertos papel-carbono	fio de platina	eletrodo de referência Ag/AgClO ₄	2.8	Nanotubos de Carbono modificados	6.4%	64
coluna de grafite	fio de platina	Eletrodo de calomelano	1.9, 3.2	grafite	1.2%	65
Fibras de carbono	Folha de platina	fio de prata	2.2-3.3	Fibras de carbono	1.12-1.47%	66
Folha de platina	Folha de platina	Eletrodo de calomelano	3-6	Álcool	15.9 %	67

Tabela 01: Síntese Eletroquímica de Carbon Dots

3.4.1.2 Oxidação Química

A síntese através da oxidação química é amplamente utilizada na produção de Carbon Dots, pois é uma metodologia simples e eficaz para a produção dessas nanopartículas, principalmente se for feita em larga escala. A principal característica desse método é a oxidação do substrato através do tratamento do reagente oxidativo. [61] A contribuição para a disponibilidade de grupos funcionais é alta, e isso acaba contribuindo para a variedade luminescente desses compósitos.

Porém, uma das desvantagens desse método está relacionada a ácidos utilizados para promover a oxidação. Por exemplo, Peng e colaboradores utilizaram ácido sulfúrico, H_2SO_4 , e ácido nítrico HNO_3 para a desidratação de carboidratos e posterior produção de Carbon Dots luminescentes, passivados com terminações amina^[62]. Uma vez que esses compostos incluem elementos como o enxofre, elemento químico altamente poluente e que exala um cheiro muito forte, a característica de produção ecológica não se aplica, fazendo necessária outras rotas sintéticas.

3.4.1.3 Irradiação a Laser

A principal característica da produção de Carbon Dots via irradiação a laser é o uso do calor e da alta pressão produzidos pelo laser. Hu e seu grupo de pesquisa conseguiu produzir nanopartículas de carbono que tinham em suas superfícies grupos carboxilas que tinha uma luminescência característica, através da irradiação de pó de grafite suspensos em um solvente orgânico. [68] O processo reacional por irradiação a laser mostra-se bastante eficaz, uma vez que a modificação da superfície da nanopartícula e a suas propriedades luminescentes são realizadas simultaneamente, levando em consideração também o solvente adequando para a geração de luz.

Outro pesquisador, Sun e colaboradores, produziu Carbon Dots via irradiação a laser com carbono da presença de água e vapor de argônio a 900 °C junto a um refluxo de HNO_3 por 12h, passivando a superfície das nanopartículas com polietileno glicol (PEG1500N) com o auxílio de um laser de neodímio. [62]

A tabela 02 mostra algumas vantagens e desvantagens dos métodos de síntese *top-down*.

Métodos Sintéticos	Vantagens	Desvantagens
Ablação Química	Mais acessível, várias fontes	Condições severas, processos drásticos, várias etapas, controle insuficiente sobre tamanhos
Carbonização Eletroquímica	Tamanho e nanoestrutura são controláveis, mais estáveis	Poucos precursores de moléculas pequenas
Ablação a Laser	Estados de superfície rápidos, eficazes e ajustáveis	Baixo rendimento quântico, controle ruim sobre tamanhos, modificação necessária
Irradiação por Micro-Ondas	Rápido, escalável, econômico, ecológico e não tóxico	Pouco controle sobre os tamanhos
Tratamento Hidrotérmico/Solvotérmico	Baixo custo, ecológico e não tóxico	Pouco controle sobre os tamanhos

Tabela 02: As características dos diferentes métodos sintéticos usados para a preparação de Carbon Dots. Ref.62

3.4.2 Bottom-Up

O sistema *bottom-up*, bastante utilizado na síntese de nanomateriais mostra-se bastante vantajoso devido a suas características únicas, tais como a produção de nanopartículas de tamanho e forma ajustáveis, além da seletividade, o que é altamente requerido. Partindo de materiais microscópicos, tais como átomos e moléculas até chegar em compósitos um pouco maiores, devido a formações de ligações químicas por exemplo, esses nanocompósitos despertam cada vez mais o interesse de pesquisadores por conta da facilidade de produção e economia de tempo. A figura 16 ilustra esse processo.

O principal diferencial dessa técnica está relacionado a escolha dos precursores utilizados para a constituição das partículas carbonáceas. Trabalhar as estruturas das mesmas é muito importante para determinar suas propriedades luminescentes, pois dessa forma é possível realizar uma síntese rápida, direta, barata e eficaz.

3.4.2.1 Tratamento Hidrotérmico

Dentre as diversas vantagens oferecidas pelo método hidrotérmico, as principais são: baixo custo, o fato de não ser prejudicial ao meio ambiente e principalmente a não ou nula toxicidade. Como parâmetro geral, essa espécie de solução utiliza um precursor e é colocada em um reator, geralmente um teflon ou material resistente, e feito isso é colocado sob alta temperatura [62]. Com diversas fontes de matérias primas, indo de materiais de baixo custo a outros mais caros, a síntese hidrotérmica desponta como uma das principais metodologias para a fabricação de Carbon Dots. Mohapatra e colaboradores realizaram a síntese de compósitos de carbono fotoluminescentes com um rendimento quântico de 26% a partir de suco de laranja com posterior centrifugação [69].

Considerada uma síntese simples, o método hidrotérmico tem como grande diferencial a possibilidade de controle do tamanho da partícula, além da alta pureza e boa dispersão [83]. Levar em conta alguns parâmetros que influenciam diretamente na reação é de fundamental importância, como por exemplo: temperatura, pressão e matéria prima. O ajuste desses critérios pode influenciar diretamente a formação de nanomateriais carbonáceos que posteriormente podem emitir em diferentes faixas do espectro eletromagnético, ganhando destaque em seu potencial de aplicação. Além de agregar na preservação do meio ambiente, essa metodologia ajuda a disponibilizar grupos funcionais na superfície das nanopartículas. Exemplo disso são os Carbon Dots fluorescentes gerados a partir de casca de laranja via carbonização hidrotérmica com uma temperatura de 180°C que continham aglomerados de hidrocarbonetos poli aromáticos com uma grande quantidade de grupos funcionais ricos em oxigênio [84].

Um dos aspectos negativos dessa síntese está relacionada ao tempo em que ela demora para ser realizada. A literatura apresenta as mais diversas fontes de precursores que podem ser usados, porém em alguns casos existem experimentos que duram mais de 8 horas. Apesar disso, inúmeras experiências demoram cerca de 2 horas, pois o grande diferencial está no objetivo do experimentador. O rendimento quântico é outro fator muito

importante na preparação dessas nanopartículas, uma vez que quanto maior esse rendimento, mais atrativa torna-se a nanopartícula. Variando de fontes animais até vegetais, o rendimento quântico é fator primordial para a aplicação, possuindo esta última fonte valores superiores a 40% [85].

A figura 18 apresenta algumas sínteses pelo método hidrotérmico que respeitam o meio ambiente para a preparação de Carbon Dots. [70]

Precursor	Synthetic method	Quantum yield (%)	Application
Phenol/formaldehyde resin, silica particle	Carbonisation at 900 °C, NaOH etching	14.7	Bioimaging
Ascorbic acid	Heat treatment at 90 °C	3.22	pH sensing
Citrate	Carbonisation in air at 300 °C or hydrothermal treatment at 300 °C	3	—
Carbohydrate	H ₂ SO ₄ , HNO ₃ treatment, amine passivation	13	—
Carbohydrate (glucose)	Alkali- or acid-assisted ultrasonic synthesis	7	—
poly(ethylene glycol) and saccharide	Microwave treatment (500 W)	3.1–6.3	—
Ethanol in NaOH solution	Electrochemical treatment (25–40 V)	4	—
Citrate	Hydrothermal treatment at 180 °C	68	Hg ²⁺ sensing
Glucosamine-HCl	Hydrothermal treatment at 140 °C	—	—
Ascorbic acid	Hydrothermal treatment at 140 °C	5.7	Bioimaging, pH sensing
Ascorbic acid	Hydrothermal treatment at 180 °C	6	—
Glucose	Hydrothermal treatment at 200 °C	1.1–2.4	Bioimaging
Sucrose	Microwave oven at 100 W	—	Bioimaging
Candle soot	HNO ₃ oxidation	3	Bioimaging
Watermelon peels	Carbonisation at 220 °C	7.1	Bioimaging
Pomelo peels	Hydrothermal treatment at 200 °C	6.9	Hg ²⁺ sensing
Orange juice	Hydrothermal treatment at 120 °C	26	Bioimaging
Strawberry juice	Hydrothermal treatment at 120 °C	6.3	Hg ²⁺ sensing
Sugar cane juice	Hydrothermal treatment at 120 °C	5.76	Bioimaging
Chicken egg	Plasma irradiation (50 V, 2.4 A)	6.8	Printing
Chitosan	Hydrothermal treatment at 180 °C	43	Bioimaging
Chitosan	Microwave oven	—	—
Organogel	Topochemical polymerisation	—	—
Gelatine	Hydrothermal treatment at 200 °C	31.6	Bioimaging
Hair fibre	H ₂ SO ₄ treatment	11.1	Bioimaging
Ionic liquids	Microwave oven (700 W)	1.65–5.14	Quercetin sensing
3-(3,4-Dihydroxyphenyl)-L-alanine, L-histidine, and L-arginine	Carbonisation at 300 °C	—	Bioimaging
Citric acid and ethylenediamine	Hydrothermal treatment at 150–300 °C	80	Fe ³⁺ sensing, printing
Acetic acid	Carbonisation with P ₂ O ₅	—	Bioimaging
Grass	Hydrothermal treatment at 150–200 °C	2.5–6.2	Cu ²⁺ sensing

Figura 18: Rotas de síntese verde para Carbon Dots. Ref. 70

3.4.2.2 Síntese por Micro-ondas

Como uma das rotas sintéticas mais utilizadas, as reações via micro-ondas compreendem uma alternativa viável para a produção de nanomateriais carbongênicos, pois fornece energia suficiente para que ocorra o rompimento das ligações químicas do substrato. Com vista a aperfeiçoar o processo de produção, essa rota apresenta algumas vantagens que são de grande importância quando se tem em mente a celeridade do processo. A economia de tempo e de precursores é muito eficiente e desponta como principal vantagem nesse processo. O alto rendimento que é obtido ao fim da reação química chama bastante atenção, o que contribui para melhorar significativamente a qualidade do produto [78, 79]. Por exemplo, Zhu e colaboradores realizaram a pirólise por

micro-ondas pela primeira vez para produzir carbon dots misturando PEG200 com glicose seguida por aquecimento em micro-ondas por 500W com um tempo de 2-10 min, a solução mudou de incolor para castanho escuro, o que indicava a formação das nanopartículas de carbono. [80]

Com um crescimento nos meios de produção que respeitem e contribuam para a valoração do meio ambiente, as utilizações de precursores renováveis com o uso de micro-ondas brotam como uma alternativa rápida e eficaz para essa síntese. Exemplo disso é a síntese de carbono dots com a membrana da casca de ovo. Devido ao baixo valor comercial dessa matéria prima e por ser a mesma uma rica fonte de proteínas, foram realizados experimentos onde ela foi colocada sob micro-ondas e após as reações de polimerização, oxidação e passivação das superfícies, os carbon dots foram obtidos. [82] Por outro lado, é de plausível importância destacar um aspecto não atrativo dessa metodologia: o alto valor para a aquisição deste equipamento. O micro-ondas não é encontrado por um preço acessível, e poucos locais de pesquisa contam com essa tecnologia, colocando dessa maneira um empecilho para a sua utilização: o alto valor.

A técnica de síntese por micro-ondas engloba algumas vantagens da síntese hidrotérmica, uma vez que com o rápido aquecimento dos precursores é possível obter nano compósitos de tamanho nanométrico, o que é de grande valor para trabalhar com suas propriedades luminescentes. Não somente nanopartículas esféricas podem ser obtidas com a utilização desse método, mas também é possível a obtenção de pontos quânticos de grafeno. Já foram obtidos pontos de grafeno que apresentavam uma luminescência amarelo-esverdeada, com um tamanho de 4,5 nm e também pontos de grafeno azul-luminescente com um rendimento de aproximadamente 11,7% a 22,9%. [81]

3.4.2.3 Pirólise ou Carbonização

Pirólise pode ser definida como sendo a degradação térmica de matéria orgânica em uma atmosfera inerte, além de ter o potencial de aumentar a energia e economia dos valores dos produtos derivados (gás, óleo e carvão). [98]

No caso de partículas de carbono, a pirólise é considerada uma metodologia de síntese que tem sido bastante explorada nos últimos anos devido a facilidade com que é realizada, essa rota sintética aborda fatores como desidratação, polimerização e carbonização para a formação de Carbon Dots. Basicamente acontecerá o aquecimento

de moléculas orgânicas levando a desidratação, polimerização e carbonização para a formação desses materiais carbonáceos^[97]. Esse método costuma ser simples, econômico e escalável, o que possibilita a utilização de indústrias para a substituição de matérias tóxicas e não biodegradáveis, cooperando dessa maneira com o futuro do planeta. A figura 19 ilustra esse esquema.

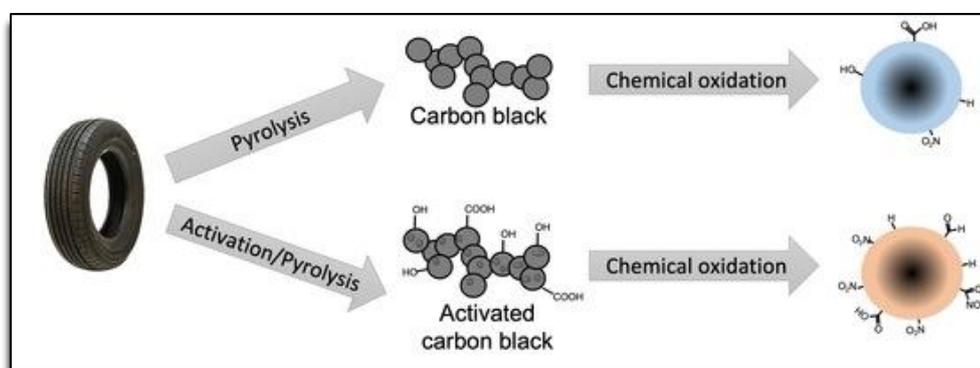


Figura 19: Produção de Carbon Dots via Pirólise

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e reagentes

Por questões referentes a sigilo envolvendo patente cujo número de identificação é BR 10 2020 002172-9 não será colocado na presente dissertação informações que poderiam me comprometer de alguma forma e ocorrerem sanções judiciais. O depósito foi realizado junto ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), um dos responsáveis por essa proteção no Brasil. Essa foi uma das tecnologias produzidas e pertence às instituições Universidade de Brasília, Embrapa e KrillTech.

4.2 Espectro do Infravermelho (FTIR)

O Espectrômetro de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) utilizado na medição da amostra era do modelo 340 da marca Varian. O equipamento é utilizado em medidas espectroscópicas na região do infravermelho ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) equipado com detector TA DLaTGS.

4.3 Espectroscopia de Fotoluminescência

As análises espectroscópicas de luminescência foram realizadas com o Espectrofluorímetro da marca Horiba e modelo Fluorolog.

4.4 Espectros do Ultravioleta Visível

As nanopartículas carbonáceas foram caracterizadas na região do UV-Visível por um espectrofotômetro de alta performance para análise de amostras líquidas e sólidas na região de 175 a 3300 nm em unidades de absorbância, refletância e/ou transmitância da marca Varian e modelo Cary 5000.

4.4 Análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão

Foi utilizado um microscópio eletrônico JEOL JEM (JEOL, Aksima, Japão) pertencente a Universidade Federal de Goiás – UFG para a geração nas imagens das nanopartículas. Localizado em Goiânia, o mesmo é operado com uma voltagem de aceleração de 200 kV.

5. Resultados e Discussão

5.1 Análise da Aroilna com o espectro do infravermelho (FTIR)

A reprodutibilidade da síntese dessas pequenas partículas carbonáceas é muito importante no quesito eficiência, principalmente industrial. Pensando nisso, identificar os principais grupos funcionais nas superfícies desses nano compósitos é crucial. O espectro fornecido pelo aparelho infravermelho (FTIR) apresentou sinais característicos de grupos funcionais que proporcionam ligações químicas com a água e demonstram a importante característica da dispersão. A figura 20 apresenta o espectro do infravermelho (FTIR) de nanopartículas de carbono fornecidos pela empresa KrillTech, coletadas aleatoriamente de uma mostra da produção destinada para a aplicação na agricultura.

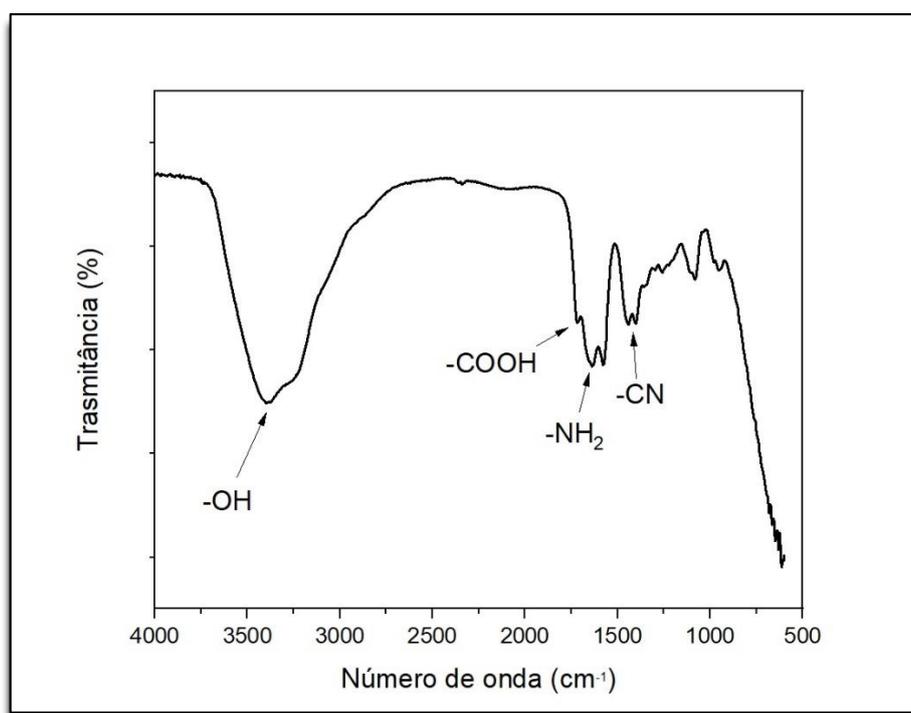


Figura 20: Espectro FTIR de Carbon Dots - Krill Tech

Os *Carbon Dots* sintetizados pelo método hidrotérmal disponibilizados pela Krill Tech tiveram suas estruturas analisadas e como pode ser visto na figura 20, as partículas de carbono apresentam uma banda de absorção em torno de 3500 cm^{-1} , característica do grupamento OH, uma vibração de estiramento de C=O em 1570 cm^{-1} , e uma banda em torno de 1430 cm^{-1} , típica do grupo amina C-N. Isso comprova que os *Carbon Dots* produzidos pelo método hidrotérmico são ricos em grupos carboxílicos, cooperando dessa maneira para a ligação com a água ^[104].

Fazendo uma comparação com os trabalhos no mesmo campo de pesquisa e atuação, dos cientistas Jeferson Aparecido e colaboradores, Swagatika Sahu e colaboradores, figuras 21 e 22 respectivamente, Refs. 104 e 105, é possível observar a similaridade dos espectros e analisar qualitativamente a composição na superfície dos *Carbon Dots* apontando os principais grupos funcionais que os compõe.

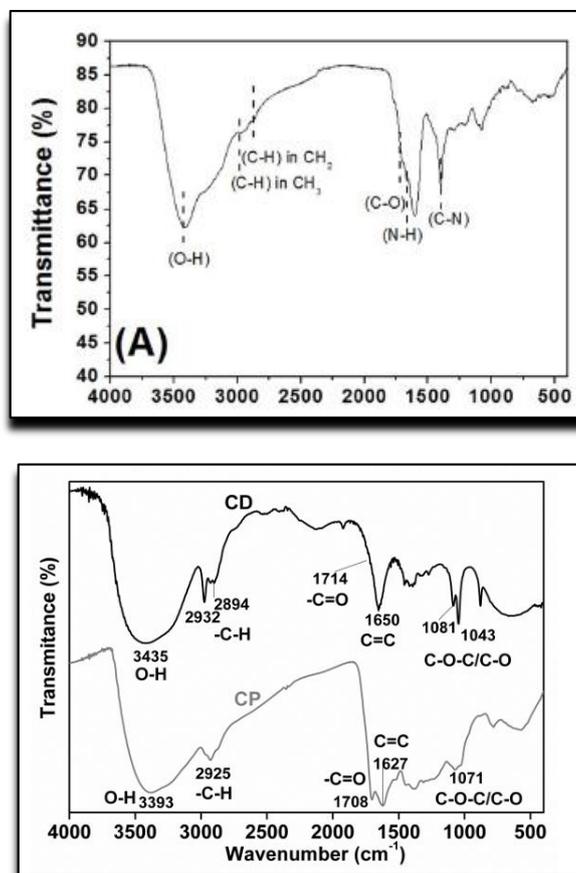


Figura 21 e 22: Carbon Dots: Jeferson e Swagatika. Ref. 104 e 105

Alguns Grupos funcionais dos Carbon Dots identificados no espectro FTIR podem ser vistos na figura 23, que indicam as principais vibrações de moléculas.

Bonds to Hydrogen	Moderate Mass Bonds	Bonds to Heavy Elements
C—H 2900 cm ⁻¹	B—F 1400 cm ⁻¹	C—Cl 750 cm ⁻¹
Si—H 2150 cm ⁻¹	C—N 1100 cm ⁻¹	C—Br 650 cm ⁻¹
Ge—H 2100 cm ⁻¹	C—O 1100 cm ⁻¹	N—Br 690 cm ⁻¹
N—H 3400 cm ⁻¹	N—F 1070 cm ⁻¹	O—Cl 780 cm ⁻¹
P—H 2300 cm ⁻¹	C=C 1650 cm ⁻¹	O—Br 710 cm ⁻¹
As—H 2200 cm ⁻¹	C=N 1650 cm ⁻¹	O—I 690 cm ⁻¹
O—H 3500 cm ⁻¹	C=O 1700 cm ⁻¹	B—Cl 950 cm ⁻¹
S—H 2600 cm ⁻¹	C≡C 2100 cm ⁻¹	B—Br 800 cm ⁻¹
Se—H 2300 cm ⁻¹	C≡N 2150 cm ⁻¹	S—Cl 520 cm ⁻¹
F—H 4100 cm ⁻¹	C=O 2170 cm ⁻¹	S—Br 400 cm ⁻¹
Cl—H 3000 cm ⁻¹		P—Cl 515 cm ⁻¹
Br—H 2650 cm ⁻¹		P—Br 390 cm ⁻¹
I—H 2300 cm ⁻¹		

Figura 23: Região de Absorção do Infravermelho

5.2 Espectroscopia de Fotoluminescência

Dentre as principais propriedades físico-químicas desses materiais carbonáceos, a análise da fluorescência a arbonila é de fundamental importância para se determinar o comportamento desses quando submetidos a uma excitação. A emissão desses compósitos quando submetidos a uma fonte de radiação pode ser detectada em diferentes faixas do espectro eletromagnético. A figura 24 apresenta um espectro de fluorescência feita sob o material disponibilizado pela empresa Krill Tech.

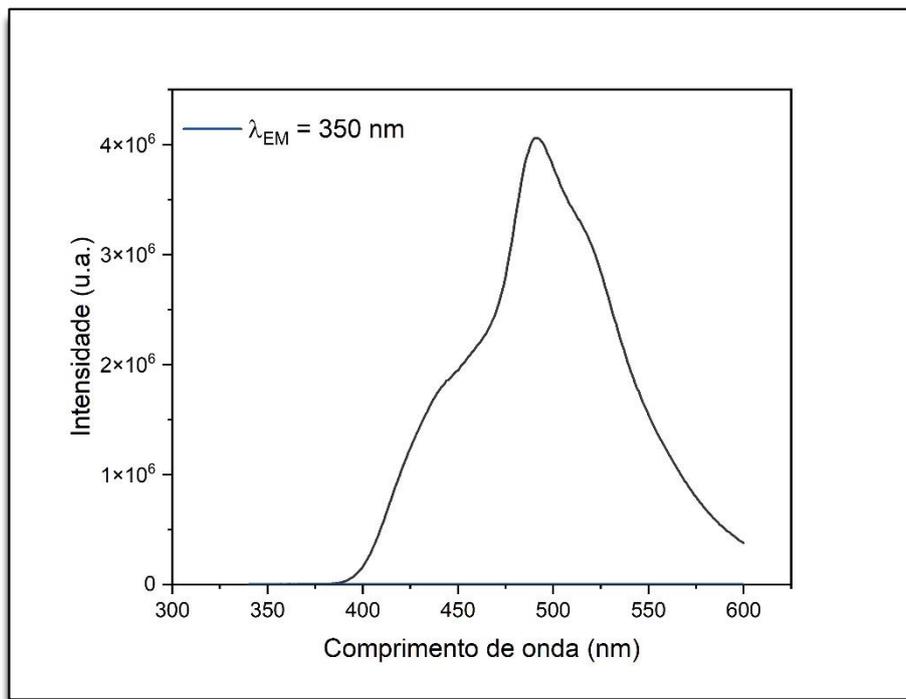


Figura 24: Espectro de Emissão da Arbolina

A excitação na faixa de 350 nm e posterior emissão na faixa de 480 nm é característica da dependência do comprimento de onda de excitação que foi utilizado para a produção da fluorescência, como pode ser observado no espectro acima, figura 24. Observa-se que a emissão é dependente diretamente da excitação. Um resultado semelhante foi estabelecido por Nagamalai e colaboradores, conforme visto na figura 25, onde foi realizada a excitação em diferentes comprimentos de onda.

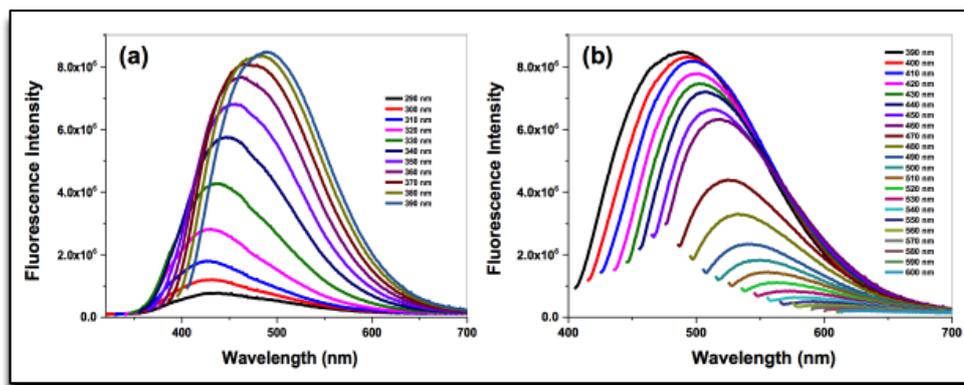


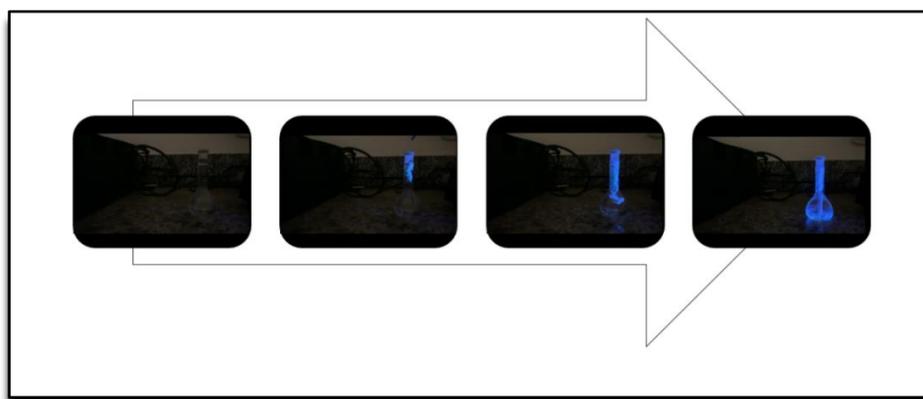
Figura 25: Espectros de emissão de C-dots de pimenta diferentes comprimentos de onda de excitação (a) de 290 a 390 nm e (b) de 390 a 600 nm.

Uma pequena diferença entre os comprimentos de onda obtidos na emissão dos gráficos na figura 25 deve-se a passivação das superfícies das partículas, uma vez que nem todos os grupos funcionais são iguais nas duas sínteses, conforme mostra o gráfico de FTIR.

O núcleo gráfico da partícula não apresenta emissão, fazendo necessária a passivação da superfície, esse que realmente conferem a característica de emissão.

5.3 Espectros de Absorção

O mecanismo de absorção da luz nas plantas realizados por organelas denominadas cloroplastos são essenciais para o desenvolvimento das mesmas. No entanto, a luz absorvida por essas organelas é limitada a faixa do visível do espectro eletromagnético durante o processo de fotossíntese ^[110,111]. Aprimorar o mecanismo de absorção de luz Ultravioleta para melhorar o ganho nesse processo é essencial para a obtenção de ganhos em produtividade de plantas.



Esquema 03 - Esquema de luminescência azul brilhante

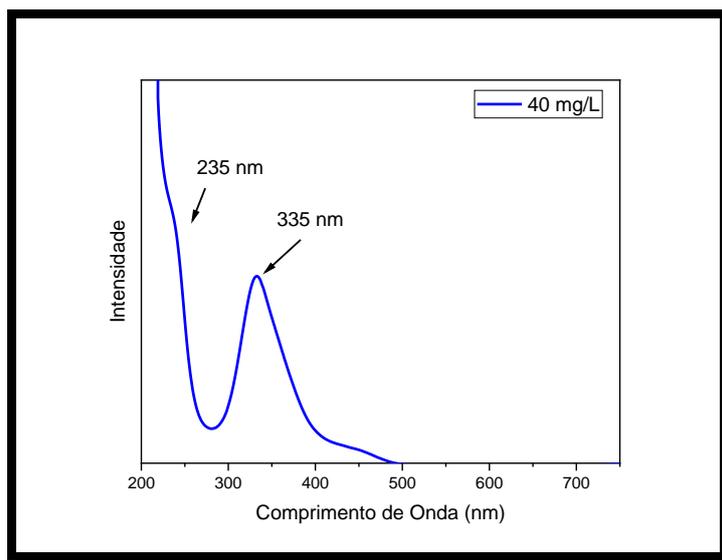


Figura 26: Picos de Absorção Uv-Vis

Uma das principais características desses nanomateriais carbonáceos são suas propriedades espectroscópicas. Como mostrado no gráfico 26, existe emissão dessas nanopartículas na região do azul com posterior absorção na região do ultravioleta devido a suas propriedades únicas, influenciadas principalmente pela escolha dos precursores e da metodologia de síntese utilizada.

As bandas de absorção em 235 e 335 nm tem seus respectivos picos atribuídos a transição $\pi-\pi^*$ das ligações duplas entre carbono $C=C$ e $n-\pi^*$ da ligação $C=O$ [112]. Conforme é possível observar, são transições muito parecidas com trabalhos já realizados por outros pesquisadores mundo a fora, como mostra as figuras 27 e 28.

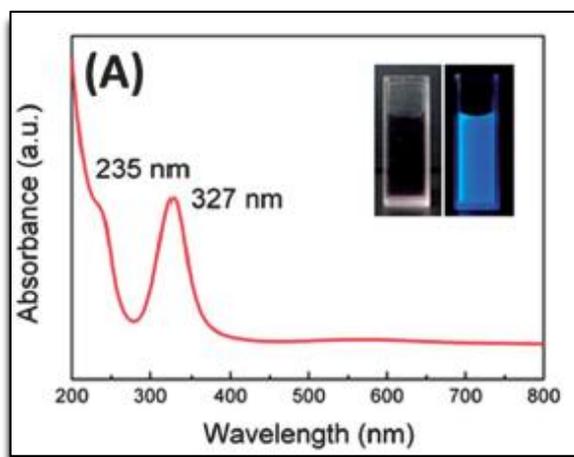


Figura 27: Espectro de absorção Uv-Vis Ref.112

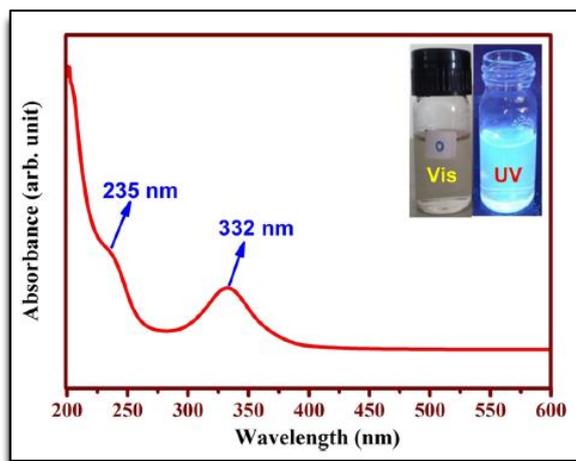


Figura 28: Espectro de absorção Uv-Vis Ref.113

A concentração dessas nanopartículas em 40 mg/L mostrou-se adequando no quesito luminescência, uma vez que essa característica advém principalmente da hibridização sp^2 que estão principalmente nos grupos funcionais ligados ao núcleo dessas nanopartículas, caracterizadas pelo sistema *core-shell*.

5.4 Análise do tamanho das nanopartículas da Arbolina

A metodologia de síntese de materiais carbogênicos é importante quanto a questão da aplicabilidade. Partículas sintetizadas pelo método *bottom up* tem como principal vantagem a não necessidade de passivação de suas superfícies após a síntese. A morfologia desses nanomateriais disponibilizados pelo startup Krilltech foi analisada com um microscópio eletrônico de alta resolução HRTEM. Como mostram as figuras 30 e 32, essas nanopartículas de fato apresentam estrutura esférica e é possível observar, através da escala de tamanho, um real tamanho nanométrico além de uma boa dispersabilidade em água das mesmas.

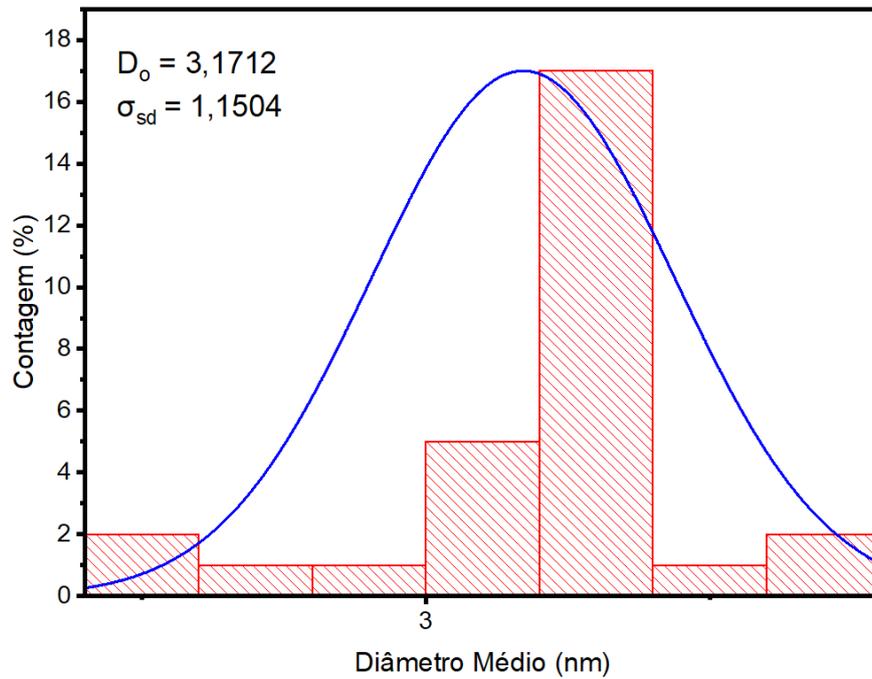


Figura 29: Histograma com distribuição dos tamanhos dos Carbon Dots

É possível notar, através do histograma de distribuição dos tamanhos dos pontos de carbono, o que de fato corrobora com a explicação para a emissão apresentada na região do azul. A figura 30 apresenta um resumo a respeito da relação dos tamanhos dos materiais a base de carbono, suas respectivas morfologias, tamanho e cores apresentadas.

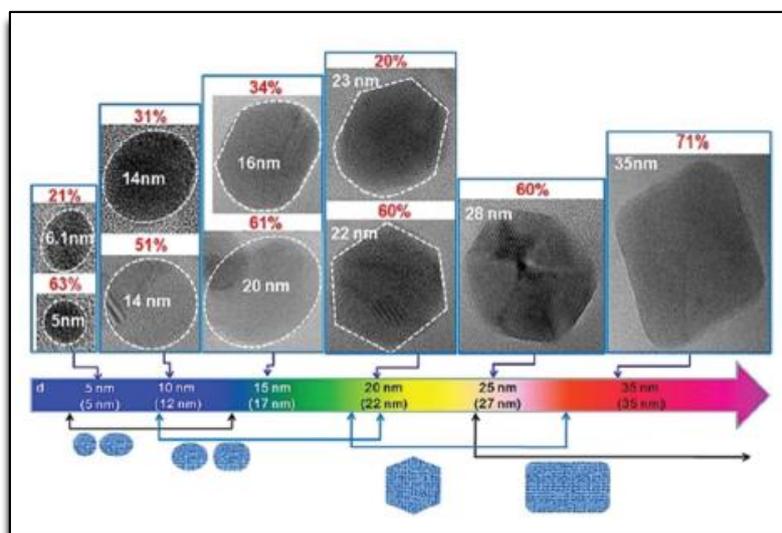


Figura 30: Morfologias de materiais a base de carbono. Ref. 114

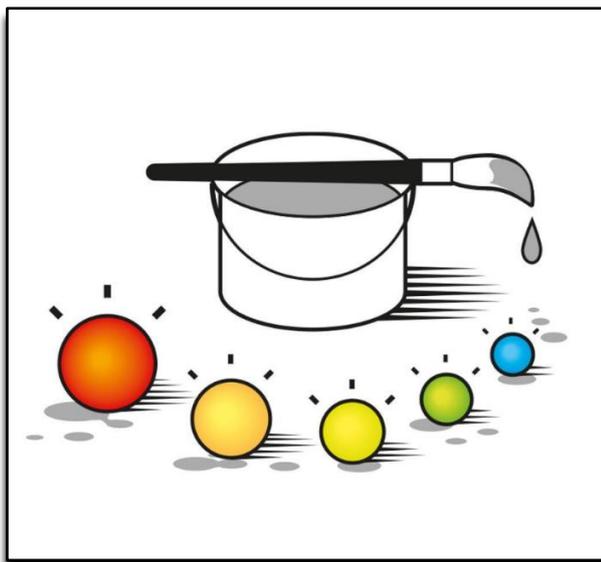


Figura 43 - Ilustração de quantum dots; Prêmio Nobel de Química 2023

Com um tamanho médio de 3,1712 nm, as partículas da Arbolina apresentam uma boa distribuição em água, conforme é possível verificar na figura 31 A-D, o que é fundamental para a sua aplicabilidade na agricultura.

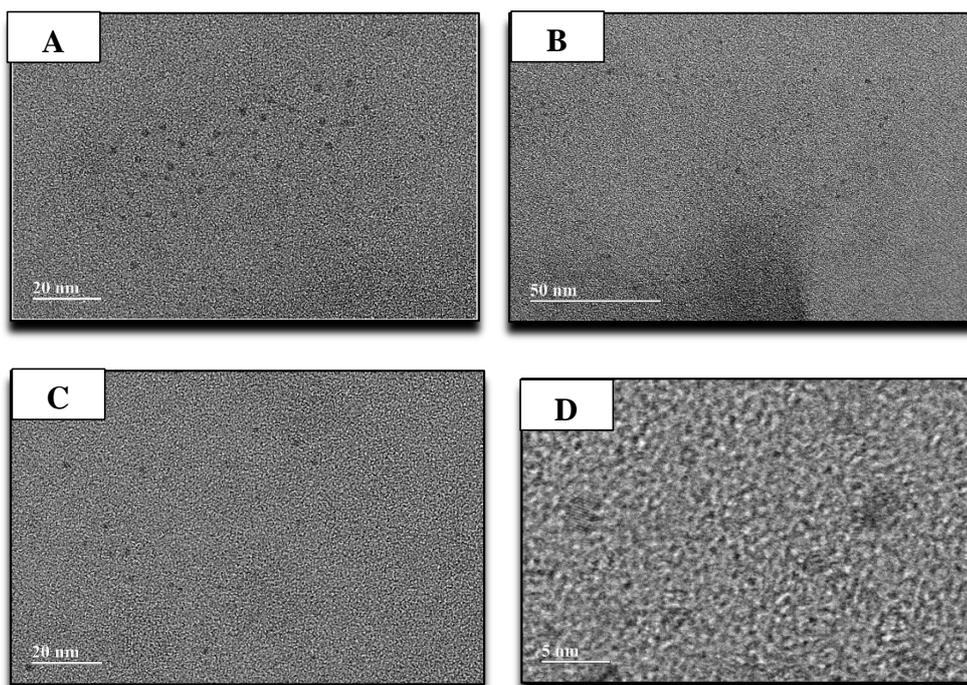


Figura 31: Pontos de Carbono em diferentes resoluções medidas com o HRTEM

É possível observar através das imagens 31-D e 32 a formação da nucleação do carbono em espécies de folhas de grafite, caracterizados pela hibridização sp^2 e também a forma esférica correspondente a nanopartícula.

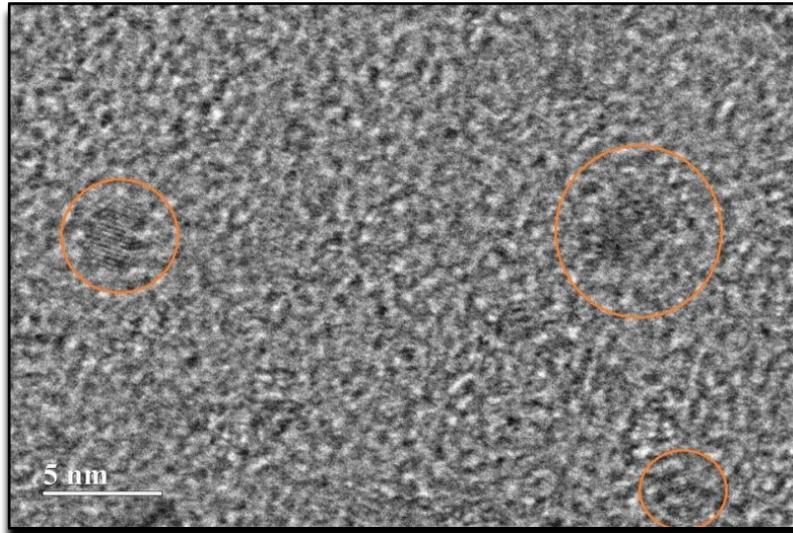


Figura 32: Nucleação dos Carbon Dots

O distanciamento médio entre os planos do grafite é de 0,2571 nm, o que corresponde a um tamanho um pouco menor que é o espaçamento do plano de rede de materiais a base de grafite. A figura 34 apresenta uma síntese realizada por Surendan e colaboradores com resultados muito semelhantes.

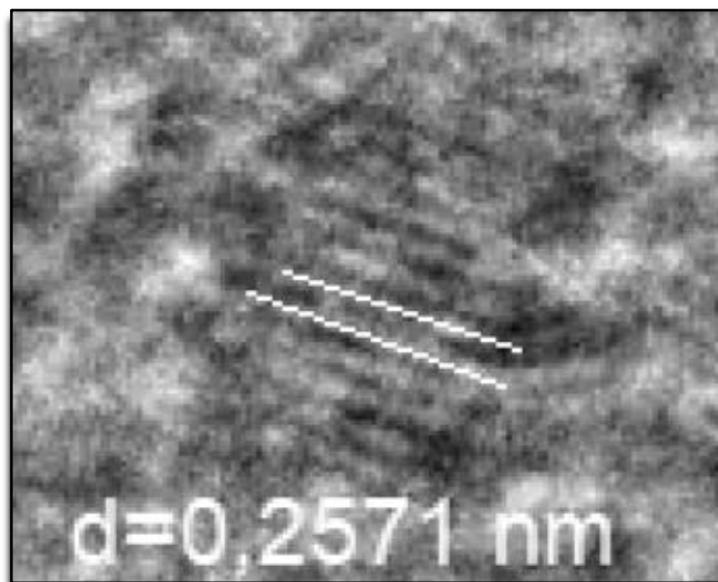


Figura 33: Distância entre os planos gráficos da Arbolina

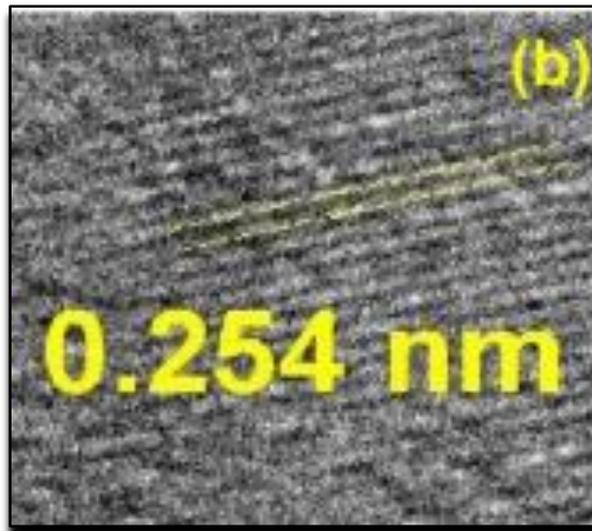


Figura 34: Plano gráfitico. Ref 113

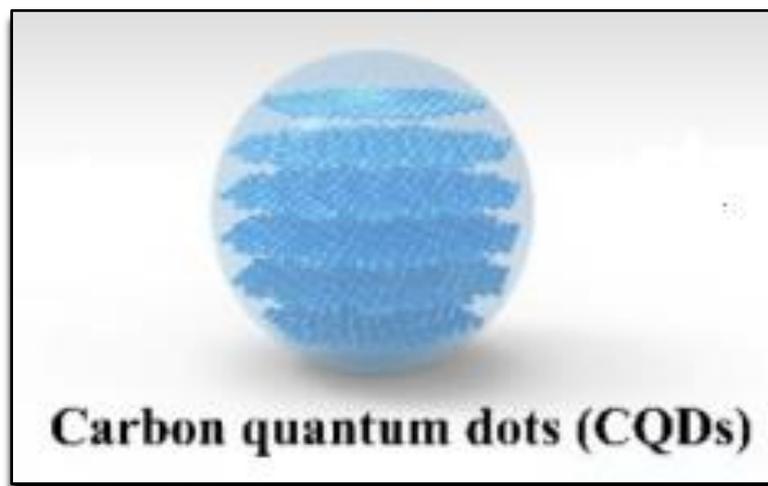


Figura 35: Imagem de um C-dot como folhas de grafeno empilhadas. Ref. 115

6. Estudo de caso: Aplicação da Arbolina no algodão

Os primeiros registros históricos a respeito do algodão são do Código de Manu, há 2.800 anos. Nos achados das ruínas de Mohenjo-Daro, em Sinda, Paquistão, foram encontrados fragmentos de tela e um cordão de algodão datando há mais de 5.000 anos. Nas Américas, o algodão mais antigo de que se tem notícia é o das escavações de Huaca Prieta, no litoral Norte do Peru, que remonta a mais de 2.500 anos antes de Cristo, com base em datação de carbono 14. São algodões grossos e ásperos, parecidos com os da fibra *G. arboreum* e *G. barbadense*, ainda hoje existentes naquelas regiões. ^[107] Atualmente, existem mais de 50 espécies do gênero *Gossypium*, porém poucas são cultivadas, aproximadamente 5 espécies. A espécie mais cultivada é a do gênero *Gossypium hirsutum*, que corresponde a 90% da produção mundial. ^[107]

O Brasil, como um dos maiores países produtores de *commodities* do mundo, possui um enorme papel a nível mundial no quesito produtividade na agricultura. Aperfeiçoar técnicas de cultivo e investir em tecnologias para o melhoramento de culturas em diversos centros e institutos de pesquisa desponta como um importante ramo para ajudar a alavancar o PIB nacional. Uma cultura que ganha destaque nessa área é justamente a do algodão - *Gossypium hirsutum L.*

Segundo dados da Abrapa – Associação Brasileira dos Produtores de Algodão, o Brasil ocupa a segunda posição do ranking das exportações, exportando 20% de todo o algodão utilizado no mundo. O algodão agregou ao agronegócio brasileiro, na safra de 2021/22 uma receita de 3,2 bilhões de dólares, sendo a sétima cultura de maior exportação. ^[108]

Os principais estados produtores de algodão em território nacional são Mato Grosso – MT e Bahia – BA, além de outros poucos estados que possuem áreas agricultáveis, gerando diversos postos de emprego, agregando de maneira contundente na indústria têxtil nacional. Na safra 2022/23, o Brasil teve um campo cultivável

daproximadamente 1,66 milhões de hectares, conforme figura 36.

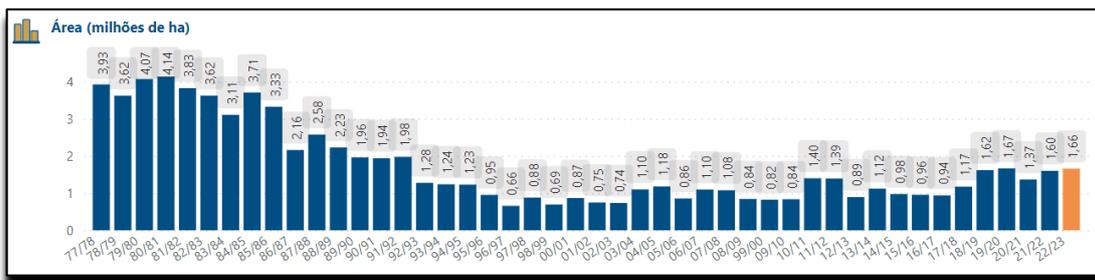


Figura 36: Área para cultivo de Algodão no Brasil

A demanda nacional dessa cultura é expressiva e tem um impacto relevante na economia nacional, pois a população brasileira ultrapassa a marca dos 200 milhões de habitantes. Logo, a indústria nacional consome um número muito elevado dessa *commoditie*, conforme demonstrado na figura 37. O produto interno bruto (PIB), no ramo do agronegócio, da cadeia do algodão, calculado pelo Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (Cepea), obteve um crescimento muito expressivo no ano de 2022. [109]

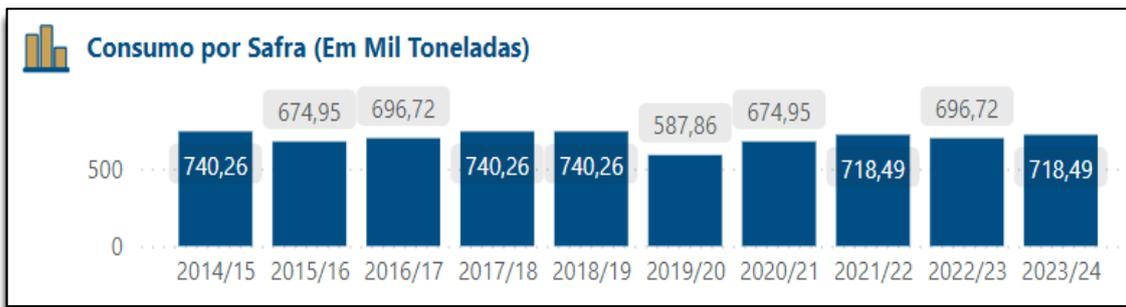


Figura 37: Consumo de Algodão

Na atual safra, de 2022/23, a cultura do algodão continua a apresentar uma resposta positiva no crescimento da economia. A balança econômica positiva é de cerca de 2,87 bilhões de dólares, conforme mostrado na figura 38.

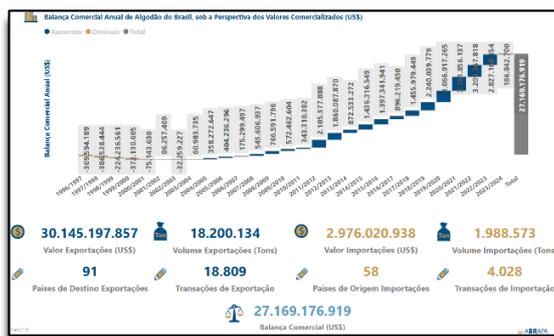


Figura 38: Ganhos econômicos com a cultura do algodão

Com o intuito de agregar na produção e no melhoramento da qualidade dessa matéria prima, foram realizados diversos testes Brasil a fora com a Arbolina, pertencente a amostra escolhida aleatoriamente e disponibilizada pela empresa Krilltech. Conforme relatórios apresentados abaixo é possível observar o incremento desses materiais carbonáceos no desenvolvimento dessa cultura em fazendas produtoras no interior do estado da Bahia.

Relatório 01 - de aplicação da Arbolina na cultura do algodão Região Oeste da Bahia Kasuya Inteligência Agronômica	
Local:	Centro de Pesquisa Kasuya (Luis Eduardo Magalhães)
Cultivar:	FM 985 GLTP
Semeadura	03/02/2022
Emergência:	09/02/2022
Data de Colheita	28/08/2022
Dimensões	Largura 3m x Comprimento 7m com 5 tratamentos 4 Repetições

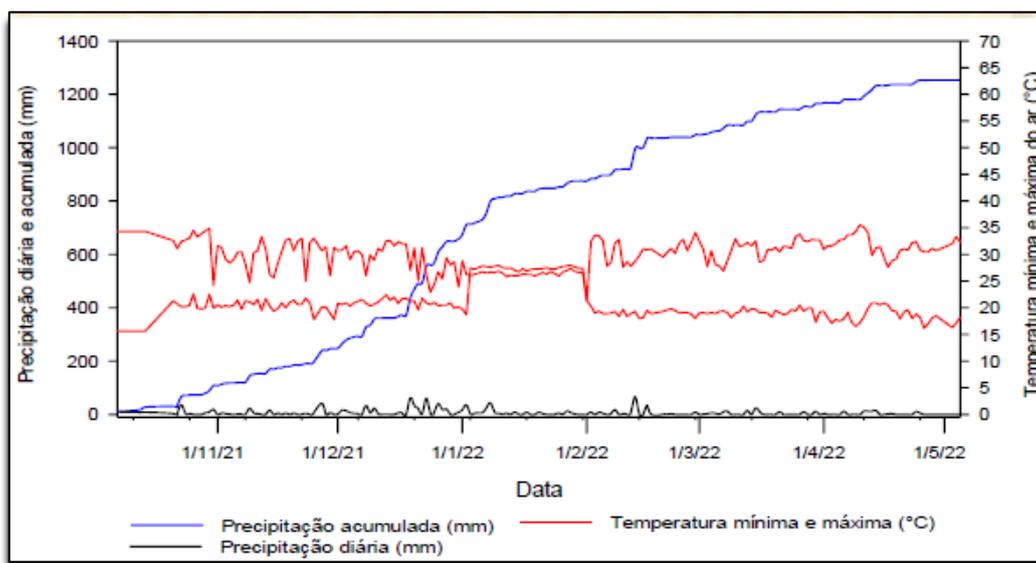


Figura 39: Precipitação acumulada, precipitação diária, temperatura mínima e temperatura máx

Descrição dos tratamentos, código, época e modo de aplicação, na avaliação da Arbolina na cultura do algodão.

Tratamento	NOME	DOSE (kg ou L ha ⁻¹)	COD. DA APLICAÇÃO
1	Testemunha	0	
2	Arbolina	75,00 mL.ha ⁻¹	AB
3	Arbolina	50,00 mL.ha ⁻¹	ABC
4	Arbolina	112,50 mL.ha ⁻¹	AB
5	Arbolina	75,00 mL.ha ⁻¹	ABC

Média de Estande (Plantas/m), altura de plantas (cm), número de nós na haste principal, peso de 30 capulhos, rendimento de pluma e produtividade de *Gossypium hirsutum*, cultivas FM 985 – Luís Eduardo Magalhães – BA. Safra 2021/2022.

Tratamento	Estande	Altura (cm)	Nº de Nós	P.C.	R.P	Produtividade
1 Tratamento	6,3	82,6	18,9	149,3	45,6	184,2
2 - Arbolina	6,4	86,9	19,2	144	44,5	183,5
3 - Arbolina	6,7	83,4	18,5	149,3	43,7	188,8
4 - Arbolina	6,4	86,7	19,5	158	44,1	196,4
5 - Arbolina	6,2	86,0	19,0	140	45,2	184,3
Média	6	85	19	19	45	187
CV (%)	12,8	4,9	4,9	9,1	2,5	10,3

Comparativo entre os tratamentos com Arbolina aplicado em *Gossypium hirsutum*. Luís Eduardo Magalhães – BA. Safra 2021/2022

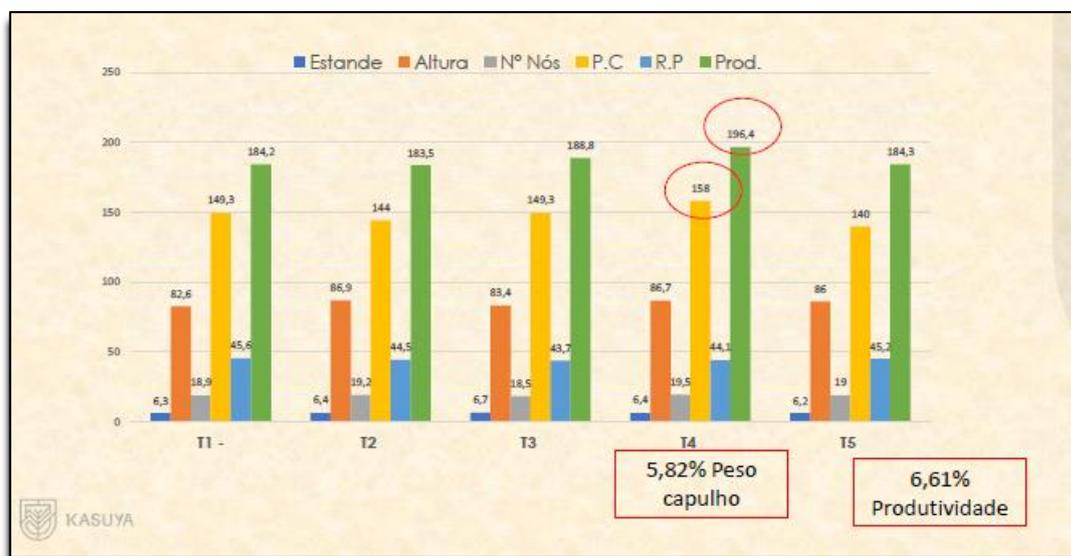


Figura 40: Aumento da produtividade com o uso da Arbolina

Em outra fazenda, também foram realizados testes com a Arbolina. Localizada no município de São Desidério, no oeste baiano, e os resultados seguem conforme relatório apresentado a baixo:

Efeito da Arbolina em Algodão Irrigado	
Fazenda São Miguel: Uso de Arbolina em lavouras de Algodão no Cerrado baiano, em variedades disponíveis na propriedade.	Município: São Desidério–BA.

<p>Objetivo do Teste</p>	<p>Avaliar o desenvolvimento produtivo de plantas de Algodão (<i>Gossypium hirsutum</i>) com o uso da Arbolina como estimulante Vegetativo, e relacionar com o rendimento de plumas da cultura.</p> <p>Comprovar a atuação da Arbolina no crescimento das plantas e incremento da produtividade.</p> <p>Avaliar qual fórmula de Arbolina promove maior rendimento de capulhos formados.</p> <p>Avaliar incremento na produção do Algodão sob cultivo irrigado em Pivô Central;</p> <p>Avaliar o desenvolvimento vegetativo após as aplicações de Arbolina;</p> <p>Avaliar os níveis nutricionais nas folhas de algodão com aplicações de Arbolina;</p> <p>Acompanhar as formações de flores, maçãs e capulhos nas áreas com aplicação de Arbolina</p>
<p>Local do Teste</p> <p>A área teste foi iniciada no dia 23/02/2022 sendo que a área de algodão foi plantada no dia 20/12/2021</p>	
<p>Tratamentos</p>	<p>T1 -100mL/ha - Arbolina 50/50; área de 5,01ha</p> <p>T2 -100mL/ha - Arbolina Biogenesis; área de 9,98ha</p> <p>T3 -Testemunha; Controle – 5,0 ha;</p>
<p>Protocolo de Aplicação</p>	<p>Foram realizadas aplicações de Arbolina com dose de 100 mL aos 50DAE, 75DAE e 90DAE.</p> <p>Coleta de Folhas para análise de nutricional de folhas 10 dias após a aplicação do produto</p>
<p>Resultados</p>	<p>Houve efeito positivo pelo uso da Arbolina nas duas fórmulas aplicadas, sendo mais pronunciada a aplicação com a Fórmula 50/50.</p>

	<p>Houve maior migração de S, seguido de Mn e Zn, principalmente aos 75DAE., nas folhas das plantas.</p> <p>Houve maior pegamento de maçãs, número de Capulhos, e com isso maior produtividade nas plantas do T1, seguidas de T2, e Controle</p>
Produtividade:	<p>O incremento na Produtividade verificado foi de 20% com a Fórmula ARB50/50 em relação à Testemunha, e de 16% em relação à ARB Biogenesis.</p> <p>T1–Arbolina 50/50 –345@/ha; T2–Arbolina Biogenesis –296@/ha; T3–Controle –283@/ha;</p>
Considerações Finais	<p>Vale ressaltar que o teste foi realizado no pivô 04, com áreas de manchas de presença de fitonematoides, problemas com atraso de formação de estande de população de plantas, além de atraso na colheita (11/08), o que leva a prejuízos no peso da fibra. Ainda assim pode-se verificar um incremento na ação do produto.</p>

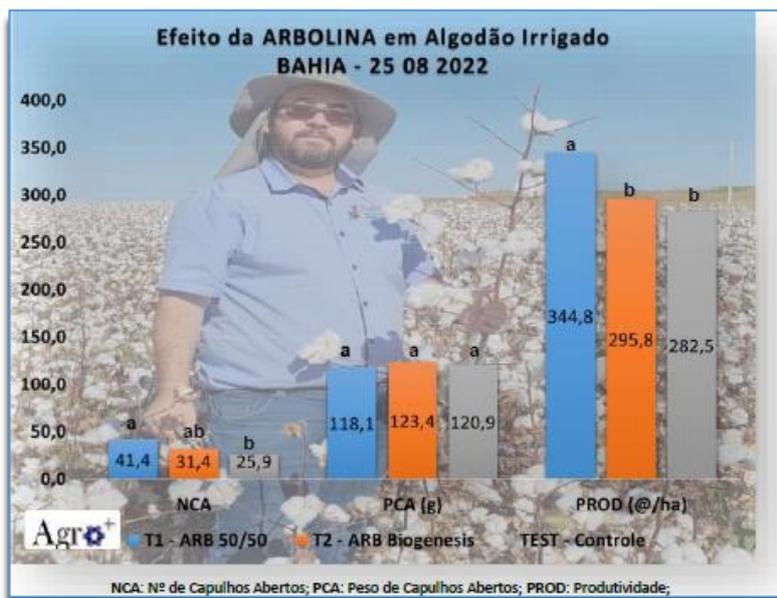


Figura 41: Felicidade do produtor rural com ganhos efetivos

7. Conclusão

O presente trabalho procurou trazer de forma sucinta e objetiva uma visão a respeito dos pontos quânticos de carbono e suas aplicações em prol da sociedade. Abordar temas que contribuam com a melhora da qualidade de vida dos seres humanos, principalmente que procurem uma melhora para benefício dessa e das próximas gerações é um grande desafio.

A agricultura moderniza-se cada vez mais com o passar dos anos e trazer esse pensamento para a bancada e procurar investigações que agreguem nessa área é bastante interessante. Os carbon dots despontam como uma ferramenta altamente promissora para diversos campos, principalmente a agricultura. Desenvolver projetos para fortalecer as culturas plantadas em território nacional é de suma importância para trazer o papel que o Brasil possui frente ao planeta e alavancar a economia nacional.

No ano de 2022 o produto interno bruto do Brasil foi de 9,9 trilhões de reais e nesse mesmo ano a cultura do algodão em território nacional foi de aproximadamente 3 bilhões de reais. Ou seja, representa um valor considerável da economia interna. Agora incrementar essa cultura com materiais com características atóxicas, biodegradáveis e produzidos com tecnologias desenvolvidas em universidades públicas é bastante recompensador. Em uma perspectiva de ganhos econômicos, a importância do presente trabalho se faz ainda mais clara, mostrando a importância de pesquisas feitas no campo e apresentando uma ideia geral para o mesmo em outras culturas, uma vez que o Brasil é considerado uma espécie de “celeiro mundial”.

A pesquisa desenvolvida em território brasileiro ganha cada vez mais destaque e publicações envolvendo materiais carbonáceos em diversos dispositivos se mostra promissora. No campo da biologia de plantas não é diferente, a figura 42 apresenta pontos quânticos de carbono na estrutura dos cloroplastos das plantas feitas por um microscópio eletrônico de alta resolução que demonstra o que foi dito ao longo do trabalho de maneira resumida. Com o intuito de aperfeiçoar o processo de fotossíntese das plantas, a absorção de luz ultravioleta por esses nanocompósitos a base de carbono faz germinar um pensamento de ganhos reais na produtividade, o que é comprovado por relatórios como os mostrados acima na cultura do algodão, realizados em épocas distintas em fazendas

localizadas no interior do estado da Bahia. Trazer essa tecnologia para o produtor menor também é bastante recompensador, pois a agricultura familiar representa um papel importantíssimo na cultura brasileira.

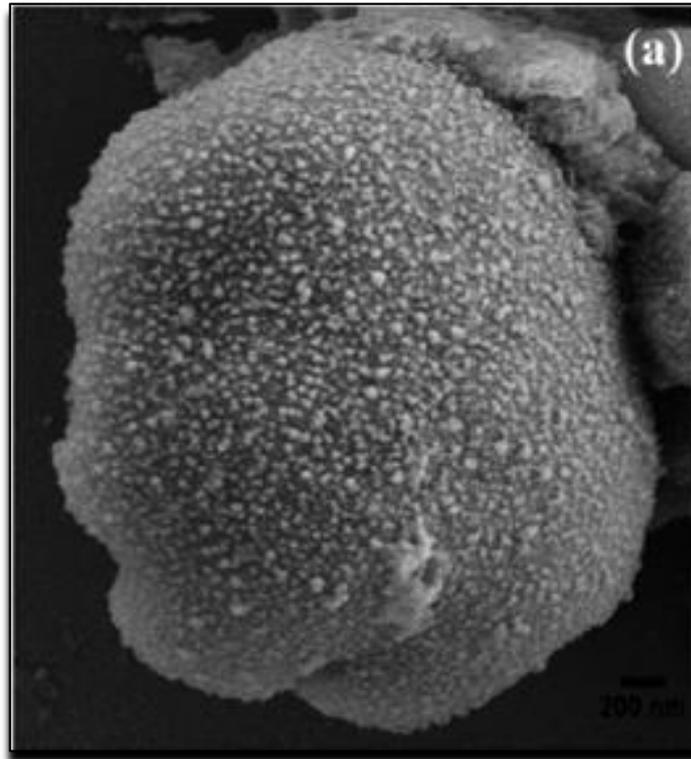


Figura 42: Carbon Dots distribuidos sobre o cloroplasto. Ref. 116

Enfim, demonstrar as principais características dos carbon dots, suas aplicações, fonte de matérias prima e o grande leque de rotas sintéticas ao longo do trabalho foi recompensador, pois essas pequenas partículas possuem o potencial de mudar a vida de muitas pessoas, principalmente, mas não se restringindo, ao campo da agricultura. A ação dos carbon dots como bioestimulantes ajudando na fotossíntese é bastante promissor e isso acaba possibilitando uma melhoria na qualidade de vida seja gerando renda, ou seja, substituindo por produtos considerados nocivos a saúde humana.

REFERÊNCIAS

- [1] DEBATEDORES CRITICAM BAIXO NÍVEL DE INVESTIMENTO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA. Senadonotícias, Brasília, 14 de Julho de 2022. Disponível em: <https://www12.senado.leg.br/noticias/materias/2022/07/14/debatedores-criticam-baixo-nivel-de-investimento-em-ciencia-e-tecnologia>. Acesso em 23 de Maio de 2023.
- [2] WHAT IS NANOTECHNOLOGY? National Nanotechnology Initiative, Virgínia- USA. Disponível em: <https://www.nano.gov/nanotech-101/what/definition>. Acesso em 23 de Maio de 2023.
- [3] Kreyling, W. G., Semmler-Behnke, M., & Chaudhry, Q. (2010). *A complementary definition of nanomaterial*. *Nano Today*, 5(3), 165–168. doi:10.1016/j.nantod.2010.03.004
- [4] Jain, A., Prajapati, S. K., Kumari, A., Mody, N., & Bajpai, M. (2020). *Engineered nanosponges as versatile biodegradable carriers: An insight*. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 101643. doi:10.1016/j.jddst.2020.101643
- [5] Chen, B., Evans, J. R. G., Greenwell, H. C., Boulet, P., Coveney, P. V., Bowden, A. A., & Whiting, A. (2008). *A critical appraisal of polymer–clay nanocomposites*. *Chem. Soc. Rev.*, 37(3), 568–594. doi:10.1039/b702653f
- [6] Baig, N., Kammakam, I., & Falath, W. (2021). *Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges*. *Materials Advances*, 2(6), 1821–1871. doi:10.1039/d0ma00807a .
- [7] P. Walter, E. Welcomme, P. Halle´got, N. J. Zaluzec, C. Deeb, J. Castaing, P. Veyssie`re, R. Bre´niaux, J.-L. Le´ve`que and G. Tsoucaris, *Nano Lett.*,2006, 6, 2215–2219. <https://doi.org/10.1021/nl061493u>
- [8] Freestone, I., Meeks, N., Sax, M., & Higgitt, C. (2007). *The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology*. *Gold Bulletin*, 40(4), 270–277. doi:10.1007/bf03215599
- [9] Jeevanandam, J., Barhoum, A., Chan, Y. S., Dufresne, A., & Danquah, M. K. (2018). *Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations*. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 9, 1050–1074. doi:10.3762/bjnano.9.98
- [10] Santamaria, A. (2012). *Historical Overview of Nanotechnology and Nanotoxicology*. *Nanotoxicity*, 1–12. doi:10.1007/978-1-62703-002-1_1
- [11] Drexler, K. E. (1981). *Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 78(9), 5275–5278. doi:10.1073/pnas.78.9.5275
- [12] M. Nasrollahradesh, S. M. Sajadi, M. Sakkadi, Z. Issaabadi. Na introduction to Green Nanotechnology. Capítulo 1, pág. 7
- [13] NANOTECNOLOGIA VERDE PROVOCA REVOLUÇÃO SUSTENTÁVEL NA AGRICULTURA. Embrapa Notícias. Brasília, 14 de Agosto de 2014. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/1975958/nanotecnologia-verde-provoca-revolucao-sustentavel-na-agricultura>. Acesso em 24 de Maio de 2023

- [14] Hornyak G.L. Moore J.J. Tibbals H.F. Dutta J., Fundamentals of Nanotechnology. Edição única. Flórida - USA, 2009.
- [15] Xu, X., Ray, R., Gu, Y., Ploehn, H. J., Gearheart, L., Raker, K., & Scrivens, W. A. (2004). *Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments*. *Journal of the American Chemical Society*, *126*(40), 12736–12737. doi:10.1021/ja040082h
- [16] Yan, Y., Gong, J., Chen, J., Zeng, Z., Huang, W., Pu, K., ... Chen, P. (2019). *Recent Advances on Graphene Quantum Dots: From Chemistry and Physics to Applications*. *Advanced Materials*, *31*(21), 1808283. doi:10.1002/adma.201808283 .
- [17] Liu, J., Geng, Y., Li, D., Yao, H., Huo, Z., Li, Y., ... Yang, B. (2020). *Deep Red Emissive Carbonized Polymer Dots with Unprecedented Narrow Full Width at Half Maximum*. *Advanced Materials*, *32*(17), 1906641. doi:10.1002/adma.201906641 .
- [18] Jiang, K., Wang, Y., Gao, X., Cai, C., & Lin, H. (2018). *Facile, Quick, and Gram-Scale Synthesis of Ultralong-Lifetime Room-Temperature-Phosphorescent Carbon Dots by Microwave Irradiation*. *Angewandte Chemie International Edition*, *57*(21), 6216–6220. doi:10.1002/anie.201802441 .
- [19] Hu, C., Li, M., Qiu, J., & Sun, Y.-P. (2019). Design and fabrication of carbon dots for energy conversion and storage. *Chemical Society Reviews*. doi:10.1039/c8cs00750k
- [20] Liu, M. L., Chen, B. B., Li, C. M., & Huang, C. Z. (2019). *Carbon dots: synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications*. *Green Chemistry*. doi:10.1039/c8gc02736f.
- [21] Liu, M. L., Chen, B. B., Li, C. M., & Huang, C. Z. (2019). Carbon dots: synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications. *Green Chemistry*. doi:10.1039/c8gc02736f .
- [22] Hoang, V. C., Dave, K., & Gomes, V. G. (2019). Carbon quantum dot-based composites for energy storage and electrocatalysis: Mechanism, applications and future prospects. *Nano Energy*, 104093. doi:10.1016/j.nanoen.2019.10409
- [23] Zhang, Z., Yi, G., Li, P., Zhang, X., Fan, H., Zhang, Y., ... Zhang, C. (2020). A minireview on doped carbon dots for photocatalytic and electrocatalytic applications. *Nanoscale*. doi:10.1039/d0nr03163a
- [24] Yuan, F., Zheng, X., Johnston, A., Wang, Y.-K., Zhou, C., Dong, Y., ... Sargent, E. H. (2020). Color-pure red light-emitting diodes based on two-dimensional lead-free perovskites. *Science Advances*, *6*(42), eabb0253. doi:10.1126/sciadv.abb0253
- [25] Sahu, S., Behera, B., Maiti, T. K., & Mohapatra, S. (2012). Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents. *Chemical Communications*, *48*(70), 8835. doi:10.1039/c2cc33796g
- [26] Hsu, P.-C., Shih, Z.-Y., Lee, C.-H., & Chang, H.-T. (2012). Synthesis and analytical applications of photoluminescent carbon nanodots. *Green Chemistry*, *14*(4), 917. doi:10.1039/c2gc16451e
- [27] Wu, Z. L., Zhang, P., Gao, M. X., Liu, C. F., Wang, W., Leng, F., & Huang, C. Z. (2013). One-pot hydrothermal synthesis of highly luminescent nitrogen-doped amphoteric carbon dots for bioimaging from *Bombyx mori* silk – natural proteins. *Journal of Materials Chemistry B*, *1*(22), 2868. doi:10.1039/c3tb20418a
- [28] J Wu, Z. L., Zhang, P., Gao, M. X., Liu, C. F., Wang, W., Leng, F., & Huang, C. Z. (2013). One-pot hydrothermal synthesis of highly luminescent nitrogen-doped amphoteric carbon dots for bioimaging from

- Bombyx mori silk – natural proteins. *Journal of Materials Chemistry B*, 1(22), 2868. doi:10.1039/c3tb20418a
- [29] Wei, J., Liu, B., & Yin, P. (2014). Dual functional carbonaceous nanodots exist in a cup of tea. *RSC Adv.*, 4(108), 63414–63419. doi:10.1039/c4ra11152d
- [30] Wang, J., Wang, C.-F., & Chen, S. (2012). Amphiphilic Egg-Derived Carbon Dots: Rapid Plasma Fabrication, Pyrolysis Process, and Multicolor Printing Patterns. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(37), 9297–9301. doi:10.1002/anie.201204381
- [31] Wang, Q., Liu, X., Zhang, L., & Lv, Y. (2012). Microwave-assisted synthesis of carbon nanodots through an eggshell membrane and their fluorescent application. *The Analyst*, 137(22), 5392. doi:10.1039/c2an36059d
- [32] Zhu, C., Zhai, J., & Dong, S. (2012). *Bifunctional fluorescent carbon nanodots: green synthesis via soy milk and application as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction*. *Chemical Communications*, 48(75), 9367. doi:10.1039/c2cc33844k
- [33] Qin, X., Lu, W., Asiri, A. M., Al-Youbi, A. O., & Sun, X. (2013). *Microwave-assisted rapid green synthesis of photoluminescent carbon nanodots from flour and their applications for sensitive and selective detection of mercury(II) ions*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 184, 156–162. doi:10.1016/j.snb.2013.04.079
- [34] De, B., & Karak, N. (2013). *A green and facile approach for the synthesis of water soluble fluorescent carbon dots from banana juice*. *RSC Advances*, 3(22), 8286. doi:10.1039/c3ra00088e
- [35] Yang, X., Zhuo, Y., Zhu, S., Luo, Y., Feng, Y., & Dou, Y. (2014). *Novel and green synthesis of high-fluorescent carbon dots originated from honey for sensing and imaging*. *Biosensors and Bioelectronics*, 60, 292–298. doi:10.1016/j.bios.2014.04.046
- [36] Sachdev, A., & Gopinath, P. (2015). *Green synthesis of multifunctional carbon dots from coriander leaves and their potential application as antioxidants, sensors and bioimaging agents*. *The Analyst*, 140(12), 4260–4269. doi:10.1039/c5an00454c
- [37] Zhao, S., Lan, M., Zhu, X., Xue, H., Ng, T.-W., Meng, X., ... Zhang, W. (2015). *Green Synthesis of Bifunctional Fluorescent Carbon Dots from Garlic for Cellular Imaging and Free Radical Scavenging*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(31), 17054–17060. doi:10.1021/acsami.5b03228
- [38] Feng, Y., Zhong, D., Miao, H., & Yang, X. (2015). *Carbon dots derived from rose flowers for tetracycline sensing*. *Talanta*, 140, 128–133. doi:10.1016/j.talanta.2015.03.03
- [39] Wei, J., Shen, J., Zhang, X., Guo, S., Pan, J., Hou, X., ... Feng, B. (2013). *Simple one-step synthesis of water-soluble fluorescent carbon dots derived from paper ash*. *RSC Advances*, 3(32), 13119. doi:10.1039/c3ra41751d
- [40] Wu, M., Wang, Y., Wu, W., Hu, C., Wang, X., Zheng, J., ... Qiu, J. (2014). *Preparation of functionalized water-soluble photoluminescent carbon quantum dots from petroleum coke*. *Carbon*, 78, 480–489. doi:10.1016/j.carbon.2014.07.029.
- [41] Sun, Y.-P., Zhou, B., Lin, Y., Wang, W., Fernando, K. A. S., Pathak, P., ... Xie, S.-Y. (2006). *Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence*. *Journal of the American Chemical Society*, 128(24), 7756–7757. doi:10.1021/ja062677d

- [42] Sun, Y.-P., Zhou, B., Lin, Y., Wang, W., Fernando, K. A. S., Pathak, P., ... Xie, S.-Y. (2006). *Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence*. *Journal of the American Chemical Society*, 128(24), 7756–7757. doi:10.1021/ja062677d .
- [43] Zaytseva, O., & Neumann, G. (2016). Carbon nanomaterials: production, impact on plant development, agricultural and environmental applications. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 3(1). doi:10.1186/s40538-016-0070-8
- [44] Kang, Z., & Lee, S.-T. (2019). *Carbon dots: advances in nanocarbon applications*. *Nanoscale*, 11(41), 19214–19224. doi:10.1039/c9nr05647e
- [45] Mirasasaani SS, Alvarez PJJ, Tavasolid T, Dehkorda ES, Yazdia GT, Pshriri DA, Nanotechnolgy and nanobiomaterials in tentistry, Elsevier Inc.; 2013
- [46] ÁREAS CULTIVADAS NO BRASIL E NO MUNDO. Embrapa. Brasília. Disponível em chrome extension://efaidnbmnnnibpajpcgclefindmkaj/https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/174066/1/4942.pdf. Acesso em 29 de maio de 2023.
- [47] PIB DO AGRONEGÓCIO AVANÇA NO TRIMESTRE E ACUMULA ALTA DE 9,81% NO PRIMEIRO SEMESTRA DE 2021. Confederação da Agricultura e Pecuária no Brasil – CNA, 13 de setembro de 2021. Disponível em: <https://www.cnabrazil.org.br/publicacoes/pib-do-agronegocio-avanca-no-trimestre-e-acumula-alta-de-9-81-no-primeiro-semester-de-2021>. Acesso de 29 de Maio de 2023.
- [48] VALOR BRUTO DA PRODUÇÃO É PROJETADO EM R\$1,20 TRILHÃO EM 2021. Confederação da Agricultura e Pecuária no Brasil – CNA, 17 de novembro de 2021. Disponível em: <https://www.cnabrazil.org.br/publicacoes/vbp-e-projetado-em-r-1-20-trilhao-em-2021>. Acesso de 29 de maio de 2023.
- [49] FOME CRESCE NO MUNDO E ATINGE 9,8% DA POPULAÇÃO GLOBAL. ONU News. 6 de julho de 2022. Disponível em: <https://news.un.org/pt/story/2022/07/1794722>. Acesso em 29 de maio de 2023
- [50] PANORAMA DO AGRO. Confederação da Agricultura e Pecuária no Brasil – CNA. Novembro de 2021. Disponível em: <https://www.cnabrazil.org.br/cna/panorama-do-agro>. Acesso em 29 de maio de 2023.
- [51] Lowry, G. V., Avellan, A., & Gilbertson, L. M. (2019). *Opportunities and challenges for nanotechnology in the agri-tech revolution*. *Nature Nanotechnology*, 14(6), 517–522. doi:10.1038/s41565-019-0461-7
- [52] Zhang, M., Hu, L., Wang, H., Song, Y., Liu, Y., Li, H., ... Kang, Z. (2018). One-step hydrothermal synthesis of chiral carbon dots and their effects on mung bean plant growth. *Nanoscale*, 10(26), 12734–12742. doi:10.1039/c8nr01644e
- [53] Su, L.-X., Ma, X.-L., Zhao, K.-K., Shen, C.-L., Lou, Q., Yin, D.-M., & Shan, C.-X. (2018). *Carbon Nanodots for Enhancing the Stress Resistance of Peanut Plants*. *ACS Omega*, 3(12), 17770–17777. doi:10.1021/acsomega.8b02604
- [54] Li, H., Huang, J., Lu, F., Liu, Y., Song, Y., Sun, Y., ... Kang, Z. (2018). Impacts of carbon dots on rice plant: boost the growth and improve the disease resistance. *ACS Applied Bio Materials*. doi:10.1021/acsabm.8b00345
- [55] Deng, J., Li, C., & Wang, Y. (2015). *Modeling ammonia emissions from dairy production systems in the United States*. *Atmospheric Environment*, 114, 8–18. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.05.01

- [56] SKOOG D. A., Fundamentos de Química Analítica. 8ª Edição. Filadélfia: Editora Thomson
- [57] Baker, S. N., & Baker, G. A. (2010). Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(38), 6726–6744. doi:10.1002/anie.200906623
- [58] Zhou, J., Booker, C., Li, R., Zhou, X., Sham, T.-K., Sun, X., & Ding, Z. (2007). *An Electrochemical Avenue to Blue Luminescent Nanocrystals from Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs)*. *Journal of the American Chemical Society*, 129(4), 744–745. doi:10.1021/ja0669070
- [59] Lu, J., Yang, J., Wang, J., Lim, A., Wang, S., & Loh, K. P. (2009). One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoribbons, Nanoparticles, and Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids. *ACS Nano*, 3(8), 2367–2375. doi:10.1021/nn900546b .
- [60] 15th Latin American Workshop on Plasma Physics (LAWPP20140., IOP Publishing. *Journal of Physics: Conference Series* 591 (2015) 012021 doi:10.1088/1742-6596/591/1/012021
- [61] Miao, P., Han, K., Tang, Y., Wang, B., Lin, T., & Cheng, W. (2015). *Recent advances in carbon nanodots: synthesis, properties and biomedical applications*. *Nanoscale*, 7(5), 1586–1595. doi:10.1039/c4nr05712k
- [62] Wang, Y., & Hu, A. (2014). *Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications*. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(34), 6921. doi:10.1039/c4tc00988f
- [63] Shinde, D. B., & Pillai, V. K. (2012). *Electrochemical Preparation of Luminescent Graphene Quantum Dots from Multiwalled Carbon Nanotubes*. *Chemistry - A European Journal*, 18(39), 12522–12528. doi:10.1002/chem.201201043 .
- [64] Zhou, J., Booker, C., Li, R., Zhou, X., Sham, T.-K., Sun, X., & Ding, Z. (2007). *An Electrochemical Avenue to Blue Luminescent Nanocrystals from Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs)*. *Journal of the American Chemical Society*, 129(4), 744–745. doi:10.1021/ja0669070
- [65] Zhao, Q.-L., Zhang, Z.-L., Huang, B.-H., Peng, J., Zhang, M., & Pang, D.-W. (2008). *Facile preparation of low cytotoxicity fluorescent carbon nanocrystals by electrooxidation of graphite*. *Chemical Communications*, (41), 5116. doi:10.1039/b812420e
- [66] Bao, L., Zhang, Z.-L., Tian, Z.-Q., Zhang, L., Liu, C., Lin, Y., ... Pang, D.-W. (2011). Electrochemical Tuning of Luminescent Carbon Nanodots: From Preparation to Luminescence Mechanism. *Advanced Materials*, 23(48), 5801–5806. doi:10.1002/adma.201102866
- [67] Pan, M., Xie, X., Liu, K., Yang, J., Hong, L., & Wang, S. (2020). *Fluorescent Carbon Quantum Dots—Synthesis, Functionalization and Sensing Application in Food Analysis*. *Nanomaterials*, 10(5), 930. doi:10.3390/nano10050930
- [68] Zheng, L., Chi, Y., Dong, Y., Lin, J., & Wang, B. (2009). *Electrochemiluminescence of Water-Soluble Carbon Nanocrystals Released Electrochemically from Graphite*. *Journal of the American Chemical Society*, 131(13), 4564–4565. doi:10.1021/ja809073f
- [69] Zhang, Z., Hao, J., Zhang, J., Zhang, B., & Tang, J. (2012). *Protein as the source for synthesizing fluorescent carbon dots by a one-pot hydrothermal route*. *RSC Advances*, 2(23), 8599. doi:10.1039/c2ra21217j
- [70] Hu, S.-L., Niu, K.-Y., Sun, J., Yang, J., Zhao, N.-Q., & Du, X.-W. (2009). *One-step synthesis of fluorescent carbon nanoparticles by laser irradiation*. *J. Mater. Chem.*, 19(4), 484–488. doi:10.1039/b812943f

- [71] Ding, C., Zhu, A., & Tian, Y. (2013). Functional Surface Engineering of C-Dots for Fluorescent Biosensing and in Vivo Bioimaging. *Accounts of Chemical Research*, 47(1), 20–30. doi:10.1021/ar400023s
- [72] Zhou, J., Lin, P., Ma, J., Shan, X., Feng, H., Chen, C., ... Qian, Z. (2013). *Facile synthesis of halogenated carbon quantum dots as an important intermediate for surface modification*. *RSC Advances*, 3(25), 9625. doi:10.1039/c3ra41243a
- [73] Wu, Z. L., Liu, Z. X., & Yuan, Y. H. (2017). *Carbon dots: materials, synthesis, properties and approaches to long-wavelength and multicolor emission*. *Journal of Materials Chemistry B*, 5(21), 3794–3809. doi:10.1039/c7tb00363c
- [74] Zhao, L., Di, F., Wang, D., Guo, L.-H., Yang, Y., Wan, B., & Zhang, H. (2013). *Chemiluminescence of carbon dots under strong alkaline solutions: a novel insight into carbon dot optical properties*. *Nanoscale*, 5(7), 2655. doi:10.1039/c3nr00358b
- [75] Zhao, H. X., Liu, L. Q., Liu, Z. D., Wang, Y., Zhao, X. J., & Huang, C. Z. (2011). *Highly selective detection of phosphate in very complicated matrixes with an off–on fluorescent probe of europium-adjusted carbon dots*. *Chemical Communications*, 47(9), 2604. doi:10.1039/c0cc04399k
- [76] Li, H., Zhang, Y., Wang, L., Tian, J., & Sun, X. (2011). *Nucleic acid detection using carbon nanoparticles as a fluorescent sensing platform*. *Chem. Commun.*, 47(3), 961–963. doi:10.1039/c0cc04326e
- [77] Liu, L., Li, Y., Zhan, L., Liu, Y., & Huang, C. (2011). *One-step synthesis of fluorescent hydroxyls-coated carbon dots with hydrothermal reaction and its application to optical sensing of metal ions*. *Science China Chemistry*, 54(8), 1342–1347. doi:10.1007/s11426-011-4351-6
- [78] Larhed, M., Moberg, C., & Hallberg, A. (2002). *Microwave-Accelerated Homogeneous Catalysis in Organic Chemistry*. *Accounts of Chemical Research*, 35(9), 717–727. doi:10.1021/ar010074v
- [73] Liu, Z., Pu, F., Liu, J., Jiang, L., Yuan, Q., Li, Z., ... Qu, X. (2013). *PEGylated hybrid ytterbia nanoparticles as high-performance diagnostic probes for in vivo magnetic resonance and X-ray computed tomography imaging with low systemic toxicity*. *Nanoscale*, 5(10), 4252. doi:10.1039/c3nr00491k
- [80] Zhu, H., Wang, X., Li, Y., Wang, Z., Yang, F., & Yang, X. (2009). *Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties*. *Chemical Communications*, (34), 5118. doi:10.1039/b907612c
- [81] Li, L., Wu, G., Yang, G., Peng, J., Zhao, J., & Zhu, J.-J. (2013). *Focusing on luminescent graphene quantum dots: current status and future perspectives*. *Nanoscale*, 5(10), 4015. doi:10.1039/c3nr33849e
- [82] Q. Wang, X. Liu, L. C. Zhang and Y. Lv, *Analyst*, 2012, 137, 5392-5397.
- [83] Wang, Q., Liu, X., Zhang, L., & Lv, Y. (2012). *Microwave-assisted synthesis of carbon nanodots through an eggshell membrane and their fluorescent application*. *The Analyst*, 137(22), 5392. doi:10.1039/c2an36059d
- [84] Meng, W., Bai, X., Wang, B., Liu, Z., Lu, S., & Yang, B. (2019). *Biomass-derived carbon dots and their applications*. *Energy & Environmental Materials*, 2(3), 172-192
- [85] KHAN R., MURALI S., GODOI S., *Carbon Dots in Agricultural Systems*. 1^o Edição. Editora Elsevier

- [86] Zhu, S., Song, Y., Zhao, X., Shao, J., Zhang, J., & Yang, B. (2015). *The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective*. *Nano Research*, 8(2), 355–381. doi:10.1007/s12274-014-0644-3
- [87] B. Wang, S. Lu., Matter, Matter 5,110–149 ,January 5,2022^a 2021 ElsevierInc. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.10.016>
- [88] X.T. Zheng, A. Ananthanarayanan, K. Q. Luo, P. Chen, Small 2015,14, 1260-1636 <https://doi.org/10.3390/ph15040487>
- [89] Cao, L., Meziani, M. J., Sahu, S., & Sun, Y.-P. (2012). Photoluminescence Properties of Graphene versus Other Carbon Nanomaterials. *Accounts of Chemical Research*, 46(1), 171–180. doi:10.1021/ar300128j
- [90] Zhu, S., Zhao, X., Song, Y., Lu, S., & Yang, B. (2016). *Beyond bottom-up carbon nanodots: Citric acid derived organic molecules*. *Nano Today*, 11(2), 128–132. doi:10.1016/j.nantod.2015.09.002
- [91] Tao S., Zhu S., Feng T., Xia C., Song Y., Yang B. The polymeric characteristics and photoluminescence mechanism in polymer carbon dots: A review. *Mater. Today Chem*. 2017;6:13–25. doi: 10.1016/j.mtchem.2017.09.001.
- [92] Song, Y., Zhu, S., Zhang, S., Fu, Y., Wang, L., Zhao, X., & Yang, B. (2015). *Investigation from chemical structure to photoluminescent mechanism: a type of carbon dots from the pyrolysis of citric acid and an amine*. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(23), 5976–5984. doi:10.1039/c5tc00813
- [93] Jiang, K., Wang, Y., Li, Z., & Lin, H. (2019). Afterglow of Carbon Dots: Mechanism, Strategy and Applications. *Materials Chemistry Frontiers*. doi:10.1039/c9qm00578a
- [94] Introdução a Fluorescência – Maxwell, PUC-Rio, Certificação Digital nº051942/CA. Pág15-18
- [95] P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong. *Inorganic Chemistry*. 5^o Edição.Oxford University Press
- [96] QUANDO VER A BIOLUMINESCÊNCIA NO PARQUE NACIONAL DAS EMAS – GO. Trilhas e Aventuras. Disponível em: <https://www.trilhaseaventuras.com.br/bioluminescencia-no-parque-nacional-das-emas-go/>. Acesso em 31 de julho de 2023
- [97] Chen, Y., Cao, Y., Ma, C., & Zhu, J.-J. (2019). Carbon-based Dots for Electrochemiluminescence Sensing. *Materials Chemistry Frontiers*. doi:10.1039/c9qm00572b
- [98] González-González, R.B.; González, L.T.; Madou, M.; Leyva-Porras, C.; Martínez-Chapa, S.O.; Mendoza, A. Synthesis, Purification, and Characterization of Carbon Dots from Non-Activated and Activated Pyrolytic Carbon Black. *Nanomaterials*2022,12 298 <https://doi.org/10.3390/nano12030298>
- [99] Kang, H., Zheng, J., Liu, X., & Yang, Y. (2021). Phosphorescent carbon dots: Microstructure design, synthesis and applications. *New Carbon Materials*, 36(4), 649–664. doi:10.1016/s1872-5805(21)60083-5
- [100] Deng, Y., Zhao, D., Chen, X., Wang, F., Song, H., & Shen, D. (2013). *Long lifetime pure organic phosphorescence based on water soluble carbon dots*. *Chemical Communications*, 49(51), 5751. doi:10.1039/c3cc42600a
- [101] Zhao, P., & Zhu, L. (2018). *Dispersibility of carbon dots in aqueous and/or organic solvents*. *Chemical Communications*, 54(43), 5401–5406. doi:10.1039/c8cc02279h

- [102] Posthuma-Trumpie, G. A., Wichers, J. H., Koets, M., Berendsen, L. B. J. M., & van Amerongen, A. (2011). *Amorphous carbon nanoparticles: a versatile label for rapid diagnostic (immuno)assays*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 402(2), 593–600. doi:10.1007/s00216-011-5340-5
- [103] Lee, M., Park, Y. H., Kang, E. B., Chae, A., Choi, Y., Jo, S., ... In, I. (2017). *Highly Efficient Visible Blue-Emitting Black Phosphorus Quantum Dot: Mussel-Inspired Surface Functionalization for Bioapplications*. *ACS Omega*, 2(10), 7096–7105. doi:10.1021/acsomega.7b01058
- [104] Carvalho, J., Santos, L. R., Germino, J. C., Terezo, A. J., Moreto, J. A., Quites, F. J., & Freitas, R. G. (2019). *Hydrothermal Synthesis to Water-stable Luminescent Carbon Dots from Acerola Fruit for Photoluminescent Composites Preparation and its Application as Sensors*. *Materials Research*, 22(3). doi:10.1590/1980-5373-mr-2018-0920
- [105] Sahu, S., Behera, B., Maiti, T. K., & Mohapatra, S. (2012). Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents. *Chemical Communications*, 48(70), 8835. doi:10.1039/c2cc33796g
- [106] Vasimalai, N., Vilas-Boas, V., Gallo, J., Cerqueira, M. de F., Menéndez-Miranda, M., Costa-Fernández, J. M., ... Fernández-Argüelles, M. T. (2018). *Green synthesis of fluorescent carbon dots from spices for in vitro imaging and tumour cell growth inhibition*. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 9, 530–544. doi:10.3762/bjnano.9.51
- [107] Beltrão, N.E, Araújo A.E; ALGODÃO, O produtor pergunta, a empresa responde. Edição única. Brasília, Brasil – 2004.
- [108] BRASIL SE PREPARA PARA ALCANÇAR TOPO DO MERCADO DE ALGODÃO, Canal Rural, Brasília, 08 de Janeiro de 2023. Disponível em <https://www.canalrural.com.br/agricultura/agropocket/brasil-se-prepara-para-alcancar-topo-do-mercado-de-algodao/>. Acesso em 13 de Novembro de 2023.
- [109] Alcantara I.R; Vedana R; Filho J. E; PRODUTIVIDADE DO ALGODÃO NO BRASIL: UMA ANÁLISE DA MUDANÇA ESTRUTURAL. Rio de Janeiro, agosto de 2021
- [110] Giraldo, J. P., Landry, M. P., Faltermeier, S. M., McNicholas, T. P., Iverson, N. M., Boghossian, A. A., ... Strano, M. S. (2014). *Plant nanobionics approach to augment photosynthesis and biochemical sensing*. *Nature Materials*, 13(4), 400–408. doi:10.1038/nmat3890
- [111] Blankenship, R. E., Tiede, D. M., Barber, J., Brudvig, G. W., Fleming, G., Ghirardi, M., ... Sayre, R. T. (2011). *Comparing Photosynthetic and Photovoltaic Efficiencies and Recognizing the Potential for Improvement*. *Science*, 332(6031), 805–809. doi:10.1126/science.1200165
- [112] Yang, Z., Xu, M., Liu, Y., He, F., Gao, F., Su, Y., ... Zhang, Y. (2014). *Nitrogen-doped, carbon-rich, highly photoluminescent carbon dots from ammonium citrate*. *Nanoscale*, 6(3), 1890–1895. doi:10.1039/c3nr05380f
- [113] Surendran, P., Lakshmanan, A., Vinitha, G., Ramalingam, G., & Rameshkumar, P. (2019). Facile preparation of high fluorescent carbon quantum dots from orange waste peels for nonlinear optical applications. *Luminescence*. doi:10.1002/bio.3713

- [114] Liu, M. L., Chen, B. B., Li, C. M., & Huang, C. Z. (2019). *Carbon dots: synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications*. *Green Chemistry*. doi:10.1039/c8gc02736f
- [115] Liu, J., Li, R., & Yang, B. (2020). Carbon Dots: A New Type of Carbon-Based Nanomaterial with Wide Applications. *ACS Central Science*. doi:10.1021/acscentsci.0c01306
- [116] Chandra, S., Pradhan, S., Mitra, S., Patra, P., Bhattacharya, A., Pramanik, P., & Goswami, A. (2014). High throughput electron transfer from carbon dots to chloroplast: a rationale of enhanced photosynthesis. *Nanoscale*, 6(7), 3647–3655. doi:10.1039/c3nr06079a
- [117] O que é agricultura familiar e qual é a sua importância? Estadão, São Paulo, 18 de Dezembro de 2009. Disponível em: <https://summitagro.estadao.com.br/noticias-do-campo/o-que-e-agricultura-familiar-e-qual-e-a-sua-importancia>. Acesso em 08 de Novembro de 2023

