UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

ARTHUR BONFÁ FERNANDES

Uso de Compostos Betalaínicos na Síntese e Modulação das Características de Nanopartículas

Versão corrigida da Tese defendida

São Paulo

Data do depósito na SPG:

29/10/2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletronico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

Fernandes, Arthur Bonfá
F363u Uso de Compostos Betalaínicos na Síntese e Modulação das Características de Nanopartículas / Arthur Bonfá Fernandes. - São Paulo, 2021.
164 p.

Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Bastos, Erick Leite

1. betalaínas. 2. nanopartículas. 3. nanopartículas suportadas. 4. pontos quânticos de carbono. 5. carbon dots. I. T. II. Bastos, Erick Leite, orientador.

ARTHUR BONFÁ FERNANDES

Uso de Compostos Betalaínicos na Síntese e Modulação das Características de Nanopartículas

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Ciências (Química).

Orientador: Prof. Dr. Erick Leite Bastos

São Paulo

2021

Página deixada intencionalmente em branco.

Universidade de São Paulo
Instituto de Química

"Uso de Compostos Betalaínicos na Síntese e Modulação das Características de Nanopartículas"

ARTHUR BONFÁ FERNANDES

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - no Programa de Química.

_____

Prof. Dr. Erick Leite Bastos
(Orientador e Presidente)

APROVADO(A) POR:

_____

Prof. Dr. Josef Wilhelm Baader
IQ - USP

_____

Profa. Dra. Carla Cristina Schmitt Cavalheiro
IQSC - USP

_____

Prof. Dr. Vitor de Moraes Zamarion
Escola Beit Yaacov

SÃO PAULO
20 de dezembro de 2021

Página deixada intencionalmente em branco.

Dedico essa tese aos meus pais

pelo amor incondicional e apoio

em minha trajetória

Página deixada intencionalmente em branco.

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Erick pela orientação, amizade, paciência e exemplo de pesquisador.

Ao prof. Jacinto Sá pela acolhida em Uppsala e por toda contribuição científica.

Ao prof. Vitor Zamarion por toda ajuda e disponibilidade durante os anos de tese.

À Amanda, Ana Clara, Barbara, Felipe e Renan pela amizade e parceria de pesquisa.

Aos técnicos do IQ César, Joaquim, Luciana e Helena e aos técnicos da Central analítica Alfredo e Vânia pela ajuda essencial para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores do IQ Willi, Frank, Omar, Cassius, Cassiana, Rômulo, Pedro e seus respectivos alunos pelos ensinamentos e pelo uso dos equipamentos em seus laboratórios.

A todos os alunos do Bastoslab, em especial Ana Paula, Caroline, Juan, Larissa, Letícia, Lucas, Nathana, Rayani, Renan, Victor e Vivian pela convivência e compartilhamento.

À FAPESP pela bolsa concedida (2015/25629-4) e CNPq e CAPES pelo financiamento dos projetos.

Aos meus pais Arlinda e João e à minha irmã Mônica por toda ajuda e apoio.

Ao Milton e Vanderlei pela ajuda com as questões administrativas.

Aos meus pais Arlinda e João e à minha irmã Mônica por toda ajuda e apoio.

Ao Michel pelo amor e suporte.

Ao João Vitor, Allana, Eveline e João pelo ombro amigo.

Página deixada intencionalmente em branco.

"(...)

A vida reverbera, o tempo imortaliza
A dor é passageira, o amor se cristaliza
O coração severa quando a razão enraíza

Eu sei de todo caminho que andei
Sou feito de barro batido e berro
Sempre topei com madeira de lei
A ciência já me fez cupim de ferro

(...)"

Cupim de Ferro – Lenine e Nação Zumbi (2015)

Página deixada intencionalmente em branco.

RESUMO

FERNANDES, A. B. **Uso de Compostos Betalaínicos na Síntese e Modulação das Características de Nanopartículas**. 2021. 164 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

Betalaínas são alcaloides encontrados em plantas e alguns fungos, que apresentam elevada capacidade antioxidante e uma gama de aplicações tecnológicas, incluindo produção e funcionalização de nanomateriais. Embora extratos e produtos contendo betalaínas tenham sido utilizados para síntese de nanopartículas (NPs) metálicas, os estudos sobre o papel das betalaínas neste processo ainda são limitados. Esta tese de doutorado investiga o uso de betalaínas como material de partida para a síntese e funcionalização de diferentes tipos de nanomateriais, estabelecendo relações estrutura-propriedade. Betanina, indicaxantina e ácido betalâmico foram usadas como redutores e estabilizantes para fabricar nanopartículas de ouro e prata e afetam o tamanho, grau de dispersão e morfologia das NPs. As AgNPs obtidas possuem atividade redox, atribuídas à betalaínas e seus produtos de degradação na superfície das NPs. Em seguida, uma betalaína ligada covalentemente a superfície de microesferas de polímero foi usada para fabricar nanopartículas de ouro e prata suportadas, e a presença da betalaína afetou o tamanho e morfologia das NPs. Com essa metodologia foi possível obter também nanopartículas magnéticas de óxido de Ferro (III). A adsorção das NPs na superfície do polímero permitiu o seu uso como nanocatalisadores reutilizáveis e recuperáveis com atividade catalítica em processos redox comparáveis àquelas observadas com as nanopartículas em suspensão. Por fim, betanina, indicaxantina, betaxantina-pirrolidina, ácido betalâmico e BeetBlue foram utilizadas como matéria prima para produção de pontos quânticos de carbono (*carbon dots*), nanopartículas de carbono fluorescentes e biocompatíveis. Os materiais foram

Página deixada intencionalmente em branco.

caracterizados e relações entre a estrutura dos precursores e as suas propriedades fotofísicas e de transferência de elétron foram estabelecidas. Os resultados obtidos permitem otimizar a escolha de produtos naturais utilizados como matéria prima na produção de nanopartículas.

Palavras-chave – betalaínas, nanopartículas, nanopartículas suportadas, pontos quânticos de carbono

Página deixada intencionalmente em branco.

ABSTRACT

FERNANDES, A. B. **Use of betalainic compounds for nanoparticle synthesis and tuning of their characteristics.** 2021. 164 p. Thesis (Doctorate) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

Betalains are alkaloids found in plants and fungi, with high antioxidant capacity e variety of technological applications, including production and functionalization of nanomaterials. Although extracts and products containing betalains have been used for the synthesis of metallic nanoparticles (NPs), studies about the role of betalains in this process are still limited. This doctoral thesis investigates the use of betalains as starting material to the synthesis and functionalization of different kinds of nanomaterials, establishing structure-properties relationships. Betanin, indicaxanthin and betalamic acid were used as reductants and capping agents to fabricate gold and silver nanoparticles, and these compounds affect size, dispersion e morphology of the NPs. The AgNPs possesses redox and photoredox activity, attributed to the betalains and their degradation products on the surface of the NPs. Then, a betalain covalently bonded to the surface of polymeric microspheres were used to produce supported AuNPs and AgNPs, and the presence of the betalain affected the NPs ´morphology. With this methodology it was also possible to obtain and modulate the morphology of magnetic NPs of iron oxide (III). The adsorption of the NPs on the surface of the polymer allowed its use as reusable and recoverable nanocatalysts in redox processes, comparable to nanoparticles in suspension. Finally, betanin, indicaxanthin, pyrrolidine-betaxanthin, betalamic acid and Beetblue were used as starting material to produce carbon quantum dots, fluorescent and biocompatible carbon nanoparticles. The materials were characterized, and the relationship between the precursors and the

Página deixada intencionalmente em branco.

photophysical and electron transfer properties were established. The results allow the optimization of choice for natural products used as raw material to produce NPs with interesting properties.

Keywords – betalains, nanoparticles, supported nanoparticles, carbon quantum dots

Página deixada intencionalmente em branco.

LISTA DE ABREVIATURAS , SIGLAS E SÍMBOLOS

λ_{abs}	Comprimento de onda máximo de absorção
λ_{ex}	Comprimento de onda de excitação
λ_{fl}	Máximo de emissão
Φ_{fl}	Rendimento quântico de fluorescência
τ	Tempo de vida de fluorescência
ζ	Potencial zeta
AAS	Espectroscopia de absorção atômica
ABTS	2,2-azino-bis(3-etilbenzotiazolino-6-sulfonato) de amônio
AgNP	Nanopartícula de prata
AuNP	Nanopartícula de ouro
Bn	Betanina
BtP	Indicaxantina
CD	Ponto quântico de carbono ou *carbon dot*
CQDs	Ponto quântico de carbono ou *carbon quantum dot*
CTAB	Brometo de hexadeciltrimetilamônio
DHR	Dihidrorodamina 123
EEM	Matriz de excitação e emissão
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
HPLC	*High performance liquid chromatography* ou cromatografia liquida de alta eficiência
HPLC-MS	*High performance liquid chromatography* ou cromatografia liquida de alta eficiência acoplada a espectrômetro de massas
k_r	Constante cinética radiativa
k_{nr}	Constante cinética não radiativa

LSPR	*Localized surface plasmon ressonance* ou ressonância plasmônica de superfície
GQD	Ponto quântico de grafeno ou *graphene quantum dot*
HBt	Ácido Betalâmico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MV^{2+}	Metil viologênio
NP	Nanopartícula
NeoBn	Neobetanina
PNP	*p*-nitrofenol
PAP	*p*-aminofenol
PCET	*Pronton coupled eléctron transfer* ou transferência de eletron acoplada a transferência de próton
PD	Ponto quântico de polímero ou *Polymer dot*
PVP	Polivinilpirrolidona
TCSP	*Time correlated single photon counting* ou contagem de fótons
TEAC	*Trolox equivalente antiradical capacity* ou capacidade antiradicalar em equivalentes de trolox
XPS	*X-ray photoelectron spectroscopy* ou espectroscopia de fotoelétrons induzida por raiso X.

SUMÁRIO

Agradecimentos ix

Resumo xiii

Abstract xvii

Lista de abreviaturas , siglas e símbolos xxi

1. Introdução 29

1.1. Nanopartículas 29

1.2. Nanopartículas metálicas e suas propriedades especiais 32

1.3. Pontos quânticos de carbono, *carbon dots* 41

1.4. Betalaínas e seu potencial uso na preparação de nanopartículas 47

2. Objetivos 53

2.1. Objetivos específicos 53

3. Resultados e discussão 54

3.1. Síntese de nanopartículas híbridas betalaína-metal e suas propriedades fotoredox 54

3.2. Funcionalização de microesferas poliméricas com betalaínas e seu uso para a fabricação de nanocatalisadores suportados 81

3.3. Prospecção de condições para a síntese de pontos quânticos de carbono feitos com compostos betalaínicos 99

3.4. Conclusões parciais 128

4. Conclusões 129

5. Parte experimental 131

5.1. Materiais 131

5.2. Métodos 133

6. Referências 145

7. Anexos 159

1. INTRODUÇÃO

1.1. Nanopartículas

As propriedades dos materiais dependem da maneira como os seus átomos estão ligados, tanto no que se refere à natureza das ligações químicas quanto ao arranjo espacial e estruturas resultantes delas. Quando um número pequeno de átomos se agrupa de forma a produzir estruturas com dimensões nanométricas, podem emergir certas propriedades que diferem daquelas das suas unidades atômicas fundamentais e do material expandido ou *bulk*.[1,2] Podem ser observadas, por exemplo, variações no ponto de fusão, indefinição em pontos de transições de fase e mudança no comportamento frente a campos magnéticos.[3] Um cristal formado por poucos átomos tem uma porcentagem muito maior de átomos em sua superfície quando comparado a um sólido macroscópico. Além disso, esses átomos de superfície podem se organizar em pequenos grupos, ou *clusters*, e suas propriedades podem ser fortemente influenciadas pelo ambiente químico em torno deles.[1,3] Um exemplo é o ouro, um metal brilhante e quimicamente inerte que é utilizado como joia ou mesmo moeda. Quando os átomos de ouro em um material estão confinados em escala nanométrica, algumas de suas propriedades, como a afinidade eletrônica e os potenciais de ionização, são radicalmente modificados, mudando a sua cor para vermelho ou azul e aumentando a interação dos átomos na superfície do material com outras espécies químicas, o que viabiliza seu uso como catalisador.[4]

A IUPAC define partículas de qualquer formato com dimensões entre 10^{-9} e 10^{-7} m (1 nm a 100 nm) como nanopartículas (NPs)[5] e o estudo das suas propriedades e aplicações define a área da nanociência. Nanomateriais encontram destaque em catálise, fotoluminescência, magnetismo, metabolismo, biomedicina, farmacologia, preservação e remediação ambiental, geração e medição de sinais, tratamento de água

e produção de energia limpa, entre outras aplicações (Tabela 1).[6] As propriedades eletrônicas de nanomateriais estão entre as observadas em átomos e moléculas, que são sujeitas a transferência de carga formando íons e radicais, e materiais semicondutores e isolantes com bandas de valência e bandas de condução (Figura 1).[7]

Tabela 1. Principais classes de nanomateriais e algumas de suas características.

	NPs metálicas	**NPs de óxidos metálicos**	**Pontos quânticos**
Material	*e.g.*, ouro, prata, cobre, paládio, platina	*e.g.*, sílica, alumina, titânia	semicondutores
Tamanho/ morfologia	< 100 nm	<100 nm	1 – 10 nm
Características	LSPR[a] Propriedades ópticas Reatividade[8]	Propriedades dependentes de tamanho, área superficial alta	Propriedades ópticas e de confinamento quântico; gap de energia
	NPs de carbono	**Dendrímeros**	**Nanocompósitos**
Material	Nanodiamantes, nanotubos, pontos quênticos de carbono (*carbon dots*), grafeno e óxido de grafeno	Polímeros	Copolímeros, óxidos de metal-carbono, géis
Tamanhos/ morfologias	<10 nm em uma dimensão	2-10 nm[9]	< 100 nm em alguma fase
Características	Condutividade, resistência, propriedades ópticas	Polivalência, automontagem	Propriedades dependentes do meio

[a] LSPR, ressonância plasmônica de superfície localizada (*Localized Surface Plasmon Resonance*).

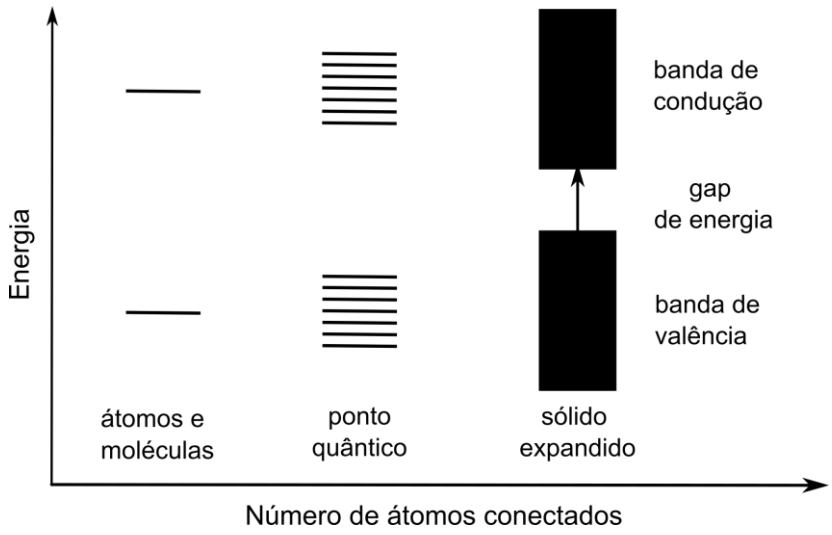


Figura 1. Níveis eletrônicos de energia dependendo do número de átomos conectados. Ao se ligar mais e mais átomos, os níveis de energia discretos de átomos e moléculas se mesclam em bandas. Pontos quânticos, ou nanocristais de semicondutores, podem ser considerados materiais híbridos entre átomos e semicondutores e isolantes expandidos, nos quais há um intervalo (*gap*) de energia

entre as bandas. A representação de nanopartículas de tamanho menor que 100 nm se encontra entre os pontos quânticos e sólidos expandidos.

NPs metálicas de metais nobres, como Au, Ag e Cu, podem ter diferentes morfologias, o que determina as suas aplicações.[6,7] NPs de óxidos metálicos, que compreendem materiais como a titânia (TiO_2), a sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3), são usadas como catalisadores, sensores, materiais ópticos e para remediação ambiental,[10] assim como as de metais nobres. Os pontos quânticos ou *quantum dots* (QD), por sua vez, são outra classe de nanomaterial inorgânico, compreendendo nanocristais de materiais semicondutores e fluorescentes, com propriedades ópticas fascinantes devido ao seu efeito de confinamento quântico.[11] Exemplos comuns incluem QD de CdSe, CdS e CdZn. A classe das NPs de carbono, por sua vez, engloba uma grande diversidade de nanomateriais de carbono com diferentes estruturas e dimensões. Exemplos incluem os nanotubos, fulerenos, grafeno, nanodiamantes e pontos quânticos de carbono. Todos esses materiais têm aplicações extremamente promissoras pois possuem propriedades especiais de condutividade elétrica, alta força mecânica, reatividade química controlável e propriedades ópticas que permitem interação com a luz.[12] Dendrímeros compreendem estruturas com cadeiras ramificadas de macromoléculas que atingem escala nanométrica e são amplamente funcionalizáveis, com aplicações em potencial como carregador de compostos orgânicos em aplicações biomédicas e farmacológicas.[13] Por fim, nanocompósitos englobam materiais híbridos, que apresentam um dos componentes com escala nanométrica fixados em matrizes diversas como metais, cerâmicas e polímeros,[11] que tem ampla aplicação em catálise suportada, sensores, controle ambiental, entre outros.[14]

1.2. Nanopartículas metálicas e suas propriedades especiais

No século XIX, Michael Faraday foi o primeiro a investigar as propriedades de coloides de ouro, hoje classificados como nanopartículas metálicas (Me NPs).[7] Adolf Zsigmondy continuou a estudar esses coloides e criou ultramicroscópios para esse fim.[15] Desde então, as propriedades e síntese de coloides metálicos, principalmente de metais nobres como Ag, Au, Cu, Pt e Pd vêm sendo extensivamente estudadas, em parte graças às peculiaridades da interação desses materiais com a luz.

As oscilações associadas a elétrons deslocalizados na interface entre dois materiais com constantes dielétricas diferentes são chamadas de plasmons de superfície e resultam em movimento de cargas. Plasmons de superfície podem interagir com o campo elétrico da luz originando um plasmon-poláriton de superfície em uma interface plana ou um plasmon de superfície localizado em nanopartículas (sigla em inglês LSP, *localized surface plasmon*).[16] Quando as dimensões das nanopartículas são comparáveis ou menores que o comprimento de onda da luz de excitação, o plasmon de superfície é confinado à nanopartícula, oscilando de forma coerente graças ao balanço entre a deslocalização eletrônica causada pelo campo elétrico da luz e a atração coulômbica entre as cargas positivas e os elétrons. Como consequência, plasmons de superfície localizados amplificam o campo elétrico na vizinhança da superfície das nanopartículas e a absorção de luz pela nanopartícula é máxima na frequência ressonante do plasmon, *i.e.*, no comprimento de onda da luz que corresponde à frequência de oscilação do plasmon.[17] A frequência do plasmon relaciona-se com a constante dielétrica do metal e para nanopartículas metálicas a ressonância plasmônica de superfície localizada (sigla em inglês LSPR, de *Localized Surface Plasmon Resonance*) é afetada pela morfologia da nanopartícula.[18] Para nanopartículas de metais nobres, a ressonância ocorre na faixa de comprimentos de

onda que correspondem à luz visível e, portanto, as cores brilhantes reportadas para nanopartículas coloidais em suspensão se originam da LSPR. Apesar de esse fenômeno ter sido observado em diversos metais como cobre, alumínio, platina, entre outros, a prata e ouro possuem a vantagem de responderem à luz em toda a região do visível e infravermelho.[19,20] NPs de ouro esféricas com 20 nm de diâmetro médio, por exemplo, tem coloração avermelhada, enquanto as de prata com 10 nm tamanho possuem coloração amarela e . O estudo da interação de luz com nanoestruturas metálicas é chamado de plasmônica.

A capacidade de plasmon-poláriton de superfície em nanopartículas de localizar luz resulta em um aumento do campo que intensifica a interação entre luz e matéria e, em semicondutores, a formação de éxcitons, que são pares elétron-buraco, e^{-}-h^{+}.[21] O decaimento eletromagnético em nanoestruturas plasmônicas ocorre na escala de tempo de femtosegundo por via radiativa, reemitindo fótons, ou não radiativamente transferindo a energia para elétrons aquecidos.[22] Esses carregadores de carga, ou *hot electrons,* podem sofrer relaxação por colisões entre elétrons, acoplamento a vibrações da rede cristalina, emissão ou até através do acoplamento a outras nanoestruturas[23] e, dessa forma, podem ser aplicados em fotocatálise, com uma atividade aumentada de captação de luz e conversão energética. O fenômeno da LSPR já foi encontrado para semicondutores, óxidos metálicos, materiais 2D e até polímeros condutores.[24] A ressonância nesses materiais pode ser modulada através da mudança da morfologia podendo cobrir uma região ampla do espectro visível.[25]

Nanopartículas de ouro, prata e cobre são utilizadas como fotossensibilizantes em células solares, transferindo parte da energia plasmônica absorvida na região do visível para um semicondutor tanto por transferência de energia ressonante como por injeção direta de elétrons aquecidos.[26] Geralmente, fotocatalisadores plasmônicos

consistem em uma NP de metal nobre conjugada a um semicondutor, mas outros materiais como carbono, grafeno e óxido de grafeno também tem sido utilizados como suporte ou carregadores de carga para formar os catalisadores.[27] A geometria e organização da estrutura metálica é fundamental para a modulação da ressonância plasmônica e é afetada pela morfologia das nanopartículas e pelas propriedades dielétricas do meio. Além disso, o papel das interfaces no transporte de cargas em NPs é crucial e influencia a eficiência das células solares.[28] Ligantes de superfície contribuem para o transporte de cargas entre as nanopartículas metálicas e o semicondutor e, diversos compostos orgânicos com baixo peso molecular, têm sido utilizados com sucesso.[29] Sendo assim, um entendimento mais aprofundado do acoplamento eletrônico entre NPs e seus ligantes de superfície e dos mecanismos físicos responsáveis pelo transporte de cargas na interface promovem o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos mais eficientes.[30]

1.2.1. Síntese de NPs metálicas e mecanismo de formação

As NPs metálicas podem ser fabricadas (preparadas/sintetizadas) empregando-se as abordagens de cima para baixo (*top-down*) e de baixo para cima (*bottom-up*). A abordagem *top-down* baseia-se na fratura de materiais sólidos para produzir partículas menores utilizando-se métodos mecânicos e mecanoquímicos secos ou úmidos. A abordagem *bottom-up* emprega a formação de NPs a partir de átomos ou condensações moleculares,[31] e inclui a redução de íons metálicos e associação de metais em solução.

Em 1951, Turkevich e colaboradores detalharam a síntese *bottom-up* e caracterização de NPs de ouro utilizando citrato de sódio como agente redutor e cloreto de ouro (III) como precursor metálico. A redução de cátions metálicos em solução se tornou muito popular dada a sua simplicidade, baixo custo e, não menos

importante, a possibilidade de controlar os parâmetros das reações químicas através da modificação do precursor, redutor, tempo e fonte de energia.[7,32]

O mecanismo de síntese de nanopartículas metálicas coloidais pela redução de íons metálicos tem sido extensamente estudado empregando-se, inicialmente, espectroscopia de absorção UV-Vis e microscopias eletrônica e de força atômica. O espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS, *Small Angle X-Ray Scattering*) permite caracterizar um material em termos de densidade eletrônica, possibilitando obter informações *in situ* sobre o crescimento de nanocristais. A partir de dados experimentais obtidos com essas técnicas, Polte e coautores[15] propuseram um mecanismo para a formação *bottom up* de nanopartículas de ouro que é apresentado de forma simplificada na Figura 2.

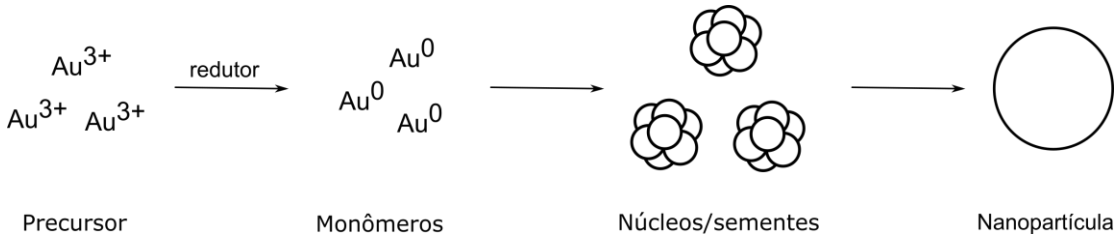


Figura 2. Simplificação das etapas mecanísticas envolvidas na síntese de nanopartículas metálicas.

A primeira etapa na formação de AuNPs é a redução do cátion Au^{3+} e a formação de monômeros e de aglomerados contendo alguns poucos átomos de Au^0. Na segunda etapa, há a formação de núcleos com tamanho médio inferior a 1,5 nm que são chamados de sementes. Essa etapa define o número final de NPs e o tamanho final das partículas; os passos seguintes não parecem ter influência nesse parâmetro.[33] Íons em solução se depositam sobre a superfície das sementes, formando uma dupla camada eletrônica e a redução dos cátions metálicos levam ao crescimento das NPs, que pode envolver também a agregação de sementes.[33] De acordo com dados de SAXS, esse mecanismo pode ser valido para várias condições de reação nas quais a

ordem de adição dos reagentes e temperatura foram alteradas.[34] A quantidade de átomos de Au^0 que estão disponíveis para a formação de sementes depende da redução dos cátions precursores. No caso da síntese de ouro coloidal através da reação entre o citrato e tretracloreto de ouro, a cinética de redução é influenciada pela temperatura, pH e ordem de mistura/quantidadedos reagentes, o que afeta a morfologia dos nanocristais. O tamanho das AuNPs depende também da morfologia e da estabilidade do coloide.[35]

Para AgNPs, o mecanismo de redução e crescimento das NPs com citrato ainda não foi totalmente esclarecido, mas difere daquele proposto para a síntese de AuNPs. Os processos químicos que ocorrem não envolvem a formação sequencial de um certo número de monômeros e sementes. Por serem sequenciais, a síntese não pode ser separadas em etapas independentes[36] e, dessa forma, a relação entre a quantidade de monômeros e sementes tem grande influência sobre o tamanho das partículas finais.[37] As sínteses com citrato e cátions prata geralmente levam a NPs maiores e menos uniformes em termos de tamanho, *i.e.*, polidispersas, [35] comparadas às AuNPs e partículas esféricas só podem ser obtidas utilizando-se métodos de redução em várias etapas.[38]

O crescimento da NP até que ela atinja a sua forma final pode ser controlado por agentes estabilizantes ou de recobrimento (em inglês *capping agents*), moléculas cuja coordenação com o metal na superfície da NP previne seu crescimento descontrolado. A interação dessas espécies com a superfície da NP pode ocorrer através de coordenação, adsorção ou interação iônica e interações fortes geralmente resultam em nanopartículas menores.[39] Para metais nobres como Ag, Au, Pt e Pd, a forma final da NP é determinada tanto pela estrutura do núcleo/semente como pela ação dos agentes de recobrimento.[40]

1.2.2. Agentes redutores, estabilizantes e funcionalização

A estabilidade das dispersões coloidais depende da distribuição de cargas e das forças que atuam na superfície das NPs. A região ao redor de uma NP possui uma parte interna chamada de camada de Stern, onde íons estão fortemente ligados à superfície da NP formando uma dupla camada elétrica e uma região na qual os íons estão ligados mais fracamente, chamada de plano hidrodinâmico de cisalhamento, que está mais distante da superfície da NP e que se difunde até atingir a o *bulk* da solução que é neutro (Figura 3).[41] O potencial eletrostático no plano de cisalhamento é chamado de potencial zeta (ζ) e depende das propriedades elétricas na superfície da NP e do dispersante/estabilizante usado. Esse potencial pode ser medido monitorando-se a mobilidade eletroforética da partícula na presença de um campo elétrico externo. A interação das NPs se correlaciona com o seu potencial ζ e não com a carga na superfície da NP e, portanto, esse parâmetro pode ser usado para inferir a estabilidade de dispersões coloidais. De acordo com a Teoria DLVO (Derjaguin, Verwey, Landau e Overbeek) a energia resultante da interação entre NPs resulta de forças de atração de van der Waals e forças repulsivas na dupla camada elétrica.[42,43] Como resultado há dois mínimos de energia, quando as partículas estão muito próximas (primário, ligado a coagulação) e quando estão a uma distância ótima (secundária, ligado a floculação). Quanto maior o potencial ζ maior a estabilidade da dispersão, visto que a repulsão entre as partículas é maior que as forças atrativas de van der Waals. A magnitude em módulo do potencial zeta tem servido como indicador da estabilidade da dispersão coloidal de NPs ou capacidade de resistir a agregação e/ou precipitação.[42,43] Valores de potencial ζ se encontram geralmente na faixa de –100 mV a +100 mV, e valores menores que –30 mV ou maiores que +30

mV estão na faixa de estabilidade moderada de de NPs, enquanto que menos que –40 mV ou mais que +40 mV já é considerada um alto grau de estabilidade.[44]

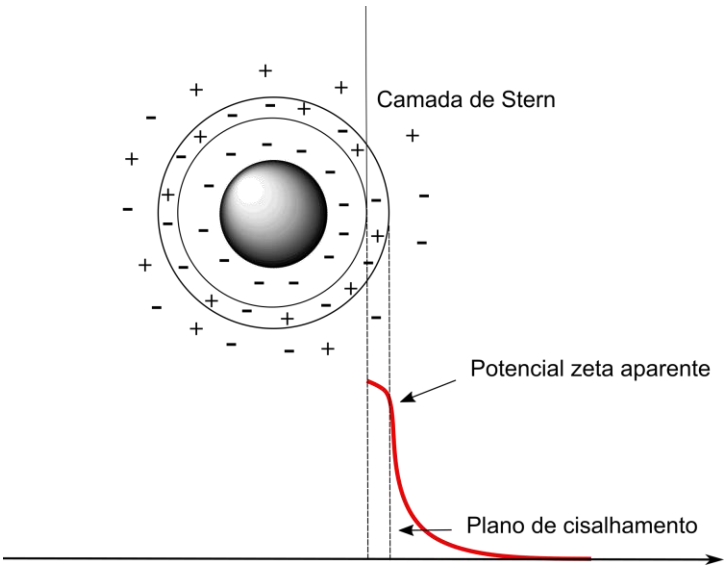


Figura 3. Distribuição de cargas elétricas nas NPs em solução, com as camadas elétricas e a curva de potencial elétrico em função da distância, considerada para uma partícula com carga positiva.

Agentes estabilizantes recobrem a superfície das NPs metálicas aumentando as forças de repulsão entre elas por meio de efeitos eletrostáticos e/ou estéricos. Estabilizantes carregados eletricamente formam uma camada na superfície das nanopartículas resultando em repulsão coulombica entre NPs. Esse é o exemplo de estabilização promovida pela molécula de citrato[17,45], que carrega a superfície da NP negativamente. Alguns fatores podem, entretanto, perturbar essa estabilidade conferida pelas moléculas, como a força iônica e o pH do meio. Polímeros e moléculas surfactantes na superfície da NP, por sua vez, diminuem a agregação por efeitos estéricos, já que as cadeias poliméricas impedem a aproximação dos núcleos metálicos. Agentes estabilizantes por repulsão estérica incluem polímeros como polivinilpirrolidona (PVP) e tensoativos como o brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB).

Os redutores podem, além de fornecer os elétrons para redução de cátions metálicos, atuar como solvente e agentes estabilizantes. Desta forma, eles impactam a morfologia dos nanocristais pois podem influenciar de maneiras diferentes as cinéticas de nucleação e crescimento.[46] A estabilidade das dispersões coloidais de NPs também é um fator importante para seu uso, já que partículas na escala de tamanho menores que 1 µm tendem a se agregar e precipitar.[47] Alguns exemplos de espécies químicas que atuam tanto como redutores quanto e estabilizantes incluem moléculas que apresentam diferentes grupos funcionais como hidroxila (etanol, etilenoglicol), carbonila (formaldeído, ácido cítrico, ácido ascórbico), benzeno (piridina, hidroquinona) entre outros.[46]

As moléculas presentes na superfície de NPs metálicas podem, além de desempenhar as funções citadas, também atuar em sua funcionalização, pois estão na interface entre o material e o meio de reação, onde interações essenciais para os mais diversos processos podem acontecer.[39] NPs podem ser funcionalizadas com moléculas antioxidantes, espécies que induzem permeação celular, fármacos, espécies responsivas que permitem seu uso em reconhecimento molecular e agentes de contraste para bioimagens, por exemplo.[48] Um exemplo de funcionalização de NPs com moléculas ativas é reportado por Singh e colaboradores que demonstraram que a curcumina, o pigmento amarelo do açafrão-da-índia, foi capaz de agir como redutor e estabilizante, além de conferir à NP uma atividade antioxidante frente a radicais 1,1-difenil-2-picril-hidrazila ($DPPH^{\bullet}$).[49]

1.2.3. Toxicidade de nanopartículas metálicas

Embora sejam importantes para a síntese das NPs, alguns dos redutores, reguladores de crescimento e estabilizantes utilizados são potencialmente tóxicos para organismos vivos e incompatíveis com o meio ambiente. Por exemplo,

hidrocarbonetos de cadeia longa e polímeros são classificados como perigosos, irritantes, corrosivos e prejudiciais ao meio ambiente, e solventes orgânicos podem ser tóxicos e inflamáveis.[19,50] Para mitigar esses potenciais efeitos, são necessárias abordagens de síntese ambientalmente compatíveis, e alguns exemplos de estratégia compreendem o uso de redutores, agentes de recobrimento e estabilizantes de origem natural, como extratos de plantas ou de bactérias.[19,50]

Além disso, NPs em si também podem ser tóxicas, visto que as mesmas propriedades que conferem a elas usos tecnológicos promissores também podem ter efeitos adversos em órgãos e tecidos. NPs podem interagir com proteínas e enzimas em células animais e interferir em processos redox *in vivo*, levando a formação de espécies reativas de oxigênio e resposta inflamatória que conduz a morte celular por apoptose ou necrose.[51] O pequeno tamanho das NPs facilita sua difusão na atmosfera, em águas e solos, e dificulta sua remoção por técnicas usuais de filtração.[52] Devido à esses e outros possíveis efeitos tóxicos e ao aumento do uso de nanomateriais em tecnologia houve a ascensão da nanotoxicologia, campo que identifica perigos em potencial de nanomateriais e propõe medidas preventivas e remediativas.[53]

O uso de NPs metálicas em catálise possui um problema intrínseco de separação para recuperação e reuso, já que as NPs são muito pequenas e podem facilmente poluir o meio ambiente. A imobilização de nanocatalisadores em carbono, polímeros e matrizes inorgânicas como nanosílica,[54] representa uma estratégia efetiva para prevenir sua liberação no ambiente e acumulo em sistemas biológicos.[55,56] Além disso, suportes podem evitar a agregação de NPs durante ciclos contínuos de reação ou condições de fluxo contínuo e promover a catálise através da criação de novos sítios ativos na interface metal-suporte.[57,58] Suportes ideais devem ser quimicamente inertes, ter uma grande área superficial, tamanho uniforme e ser eficientes na retenção

do nanocatalisador. Suportes magnéticos também podem facilitar a recuperação, mas devem ser usados com cautela devido à possível interferência nas reações.[59–61]

Neste contexto, resinas de troca iônica comerciais são suportes convenientes para a imobilização de NPs devido à conveniência, versatilidade química e estabilidade. Esses suportes são facilmente recuperáveis devido ao grande tamanho e uniformidade, tem alta área de superfície, suportam diversas reações químicas e podem ser quimicamente modificadas para se ligarem mais fortemente às NPs.[57,58] Nanocatalisadores suportados usualmente são preparados através da redução de um precursor catiônico adsorvido na superfície da resina utilizando-se hidrogênio ou redutores mais fortes como hidrazina, boro-hidreto ou formaldeído.[62] Entretanto, isso pode levar a uma adsorção fraca das NPs ao suporte e, dessa forma, agentes redutores que já estejam covalentemente ligados à resina podem favorecer a imobilização se as etapas de redução e nucleação forem rápidas.

1.3. Pontos quânticos de carbono, *carbon dots*

Carbon dots (CDs), ou pontos quânticos de carbono, são NPs de carbono contendo um núcleo amorfo ou nanocristalino, contendo predominantemente carbonos grafíticos (sp^2) ou nanofolhas de grafeno/óxido de grafeno fundidas por inserções de carbono do tipo diamante.[63] Os CDs possuem várias características-chave e vantagens em relação a semicondutores nanoestruturados e nanopartículas metálicas, como alta fotoestabilidade e resistência ao fotobranqueamento, baixa dimensionalidade, baixa toxicidade, boa compatibilidade ambiental e os métodos para a sua preparação são simples e tem baixo custo.[12,64] CDs encontram aplicação como, por exemplo, sensores, diodos emissores, fotocatalisadores, componentes em células fotovoltaicas, supercapacitores e baterias e agentes para aquisição de bioimagem.[65]

Devido ao seu tamanho e biocompatibilidade, CDs podem atuar como carregadores de fármacos e permitem monitoramento da cinética de liberação por imagem.[64]

CDs são classificados em quatro categorias (Figura 4): (a) pontos quânticos de grafeno ou *graphene quantum dots* (GQDs), que consistem em folhas de grafeno de tamanho nanométrico, (b) pontos quânticos de carbono ou *carbon quantum dots* (CQDs*)*, que são estruturas esféricas e cristalinas com grupos funcionais na superfície, (c) pontos quânticos de carbono nanoestruturado ou *carbon nanodots* (CNDs), que são partículas com característica amorfa que não possuem estrutura cristalina óbvia e (d) pontos de polímero ou *polymer dots* (PDs), que apresentam estrutura polimérica.[66] Em algumas referências, os PDs e CNDs são considerados como uma única classe.[67]

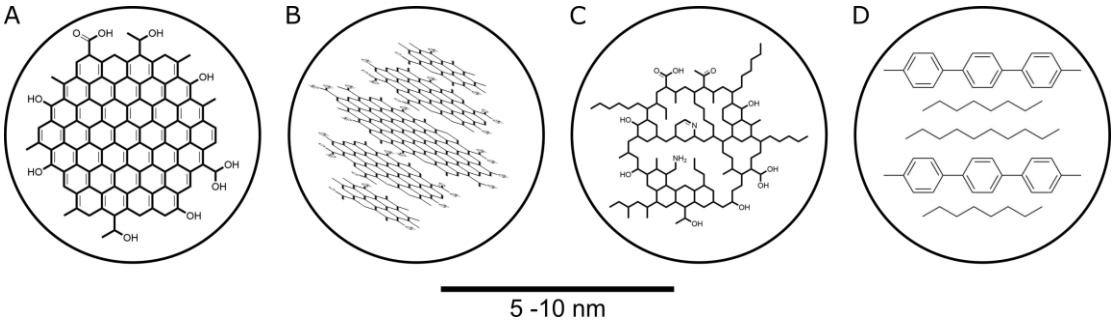


Figura 4. Representação da composição e estrutura das diferentes classes de NPs de carbono fluorescentes: (A) pontos quânticos de grafeno, GQDs, (B) pontos quânticos de carbono, CQDs, (C) pontos quânticos de carbono nanoestruturado, CNDs e (D) pontos de polímero, PDs.

Enquanto os GQDs possuem uma estrutura muito bem definida de nanofolha de carbonos sp^2, os outros tipos de nanopartículas possuem estruturas mais diversificadas, que podem combinar a estrutura cristalina do grafeno com porções amorfas. Nesse sentido, os CQDs apresentam um núcleo cristalino de carbonos sp^2 e sp^3 e os CNDs possuem principalmente carbonos sp^3 e um núcleo estrutural desorganizado. Esses dois tipos de partículas são esféricos ou quase esféricos, diferentemente dos GQD que podem ter forma de disco plano com apenas uma folha de grafeno. Os CQDs, devido a sua organização estrutural, apresentam efeitos de

confinamento quântico (discutidos adiante) em suas propriedades, enquanto os CNDs, não.[68]

1.3.1. Mecanismo de formação e precursores para a produção de carbon dots

Nanomateriais de carbono, assim como em nanopartículas metálicas, também são preparados através de métodos *top-down e bottom-up.* No primeiro, ocorre a redução do tamanho de estruturas de grafeno/grafite, através de oxidação química ou eletroquímica, por exemplo.[69] No segundo, a síntese envolve a pirólise e carbonização de moléculas orgânicas até se chegar em estruturas grafíticas/grafeno e/ou outras estruturas poliméricas. Os métodos de aquecimento dos precursores incluem aquecimento dielétrico com micro-ondas e aquecimento convencional nas sínteses hidrotérmica/solvotérmica e pirólise.[70]

A formação de CDs a partir de precursores orgânicos envolve múltiplas reações, que incluem etapas de condensação, polimerização e carbonização. Moléculas orgânicas podem formar cadeias de compostos intermediários por reações de condensação como amidação, condensação aldólica, condensação de bases de Schiff e reações radicalares.[69] Em seguida, estes intermediários se polimerizam ou agregam e são carbonizados formando núcleos de carbono que podem ter a superfície passivada com as moléculas precursoras.[69] A carbonização para formação dos núcleos consiste em reações de desidratação, descarboxilação, desaminacão e desidrogenação.[71] Rigodanza e colaboradores confirmaram a ocorrência dessas etapas na formação de CDs derivadas de ariginia arginina e etilenodiamina utilizando SAXS e outras técnicas de caracterização como FTIR, DLS e XPS.[68] Os autores observaram quatro etapas até a formação de partículas, a saber: agregação de moléculas orgânicas, formação de um núcleo denso com uma camada estendida com característica de

surfactante, colapso da camada externa e aromatização do núcleo. Esses resultados permitiram concluir que CNDs, com seu núcleo amorfo, são um passo intermediário para a formação dos CQDs, estes últimos sofrendo o processo de grafitização e ordenação da estrutura cristalina que compõem sua estrutura.[68] As reações de condensação, adição e polimerização que ocorrem durante a síntese são facilitadas pela presença de insaturações e de grupos funcionais hidroxila (–OH), carboxila (–COOH) e amino ($–NH_2$) nos materiais de partida.[71]

CDs já foram encontrados em produtos comerciais como café e caramelo, que são produtos à base de açucares e outros compostos orgânicos que passaram por processos térmicos.[72] Dada a facilidade de obtenção das nanopartículas a partir de matéria orgânica, são inúmeras as publicações científicas que reportam a síntese e obtenção de CDs. Exemplos de matérias primas incluem extratos de plantas,[73] glicose[74] e outros carboidratos,[75] aminoácidos[76] e produtos ricos em proteínas como leite,[77] pupas de bicho-da-seda,[78] estrume,[79] entre outros. Essa possibilidade do uso de diferentes fontes renováveis e biomassa como materiais de partida é atraente pois torna a síntese dos CDs não poluente e ambientalmente compatível.

1.3.2. Propriedades fotofísicas de pontos quânticos de carbono

Nanomateriais fotoluminescentes têm sido extensivamente empregados em diversas áreas da ciência. Pontos quânticos de carbono possuem vantagens com relação a moléculas orgânicas pequenas, como alta fotoestabilidade.[2] Além disso, suas propriedades de luminescência podem ser moduladas, apresentam excitação multi-fotônica e são sujeitas a eletroquimioluminescência. CDs absorvem luz principalmente na região do UV e fluorescência na região do visível, com possibilidade de altos rendimentos quânticos e em diferentes regiões do espectro. Possuem, portanto, um alto deslocamento de Stokes, e sua propriedade mais

característica, presentes em quase todos os tipos de NP, é a emissão dependente da excitação, *i.e.*, máximo de emissão que varia conforme o comprimento de onda de excitação, podendo atingir uma ampla faixa do espectro visível. Essas características dependem dos precursores, condições de síntese e tratamentos posteriores do material obtido, indicando que estão relacionados com a complexa estrutura interna e de superfície destas NPs.[80]

Os mecanismos que explicam as propriedades fotofísicas diferenciadas dos CDs estão sendo investigados. As principais hipóteses incluem efeitos de confinamento quântico, efeitos de superfície e efeitos de núcleos fluorescentes moleculares, todos esses intimamente relacionados à estrutura de cada tipo de CD.[81–85]

O efeito do confinamento quântico relaciona-se aos domínios π conjugados e foi observado por alguns autores medindo-se a fluorescência de CDs de diferentes tamanhos. Observou-se o deslocamento do comprimento de onda máximo de emissão para a região do vermelho conforme o tamanho da partícula aumentava de diâmetro de 1,2 a 3,8 nm.[81] Este resultado foi racionalizado considerando-se que conforme o tamanho da partícula aumenta e estende os domínios π conjugados, a diferença de energia HOMO–LUMO diminui, explicando o deslocamento da emissão observado.[82]

Os efeitos de estados de superfície se correlacionam com a natureza química dos grupos conjugados na superfície e com a presença de defeitos.[83] Os defeitos de superfície causado pela ligação de grupos funcionais, podem afetar os níveis de energia eletrônica do CD e serem responsáveis pela dependência do comprimento de onda de emissão com o de excitação.[84] Ding e colaboradores demonstraram esse efeito de superfície na fluorescência dos CDs ao obter partículas com diferentes graus de oxidação de superfície, conferida por diferentes grupos químicos oxigenados.

Observou-se o deslocamento do máximo de fluorescência para comprimentos de onda menos energéticos, conforme se aumentava o grau de oxidação da superfície.[85]

A hipótese do estado molecular diz respeito à formação de compostos orgânicos fluorescentes durante a síntese de CDs que acabam sendo incorporados a essas nanopartículas. O ácido cítrico é o precursor mais utilizado como fonte de carbono para a produção de CDs. Para melhorar o rendimento quântico e deslocar a emissão do ultravioleta para a região visível é necessária a adição de uma fonte de nitrogênio (como etilenodiamina, trietanolamina, entre outras) para dopagem (inserção nas estruturas internas) e/ou funcionalização da superfície, mais conhecida como passivação[86] Alguns estudos revelaram que a fonte de átomos de nitrogênio e sua hibridização afetam drasticamente as propriedades das partículas. Por exemplo, Schneider e colaboradores utilizaram três diferentes fontes de nitrogênio como material de partida de produção de CDs, etilenodiamina, hexametilenotetramina e trietanolamina. Os autores observaram que nitrogênio primário, secundário e terciário no precursor molecular afetou profundamente as propriedades das partículas obtidas pois influenciou o conteúdo de nitrogênio grafítico das partículas, afetando seu rendimento quântico de fluorescência.[87] Em outras sínteses com ácido cítrico e etilenodiamina como precursor identificou-se a formação de uma moléculas orgânica, ácido citrazínico, em meio a estrutura carbônica, que é produto de condensação dos precursores e que possui alto rendimentos quânticos de fluorescência no azul.[83] Fu e colaboradores[88] atribuíram a fluorescência dos CDs à presença de diversos hidrocarbonetos aromáticos policondensados inseridos em uma região amorfa do núcleo da nanopartícula.

O uso de matrizes complexas como fonte de carbono e nitrogênio permite modular as propriedades dos CDs, mas pode resultar em problemas como variações

consideráveis na composição, alterações não desejadas da superfície e das propriedades, além de agregação e polidispersão.[89] As diversas reações de carbonização que levam a formação das NPs são pouco controláveis e é difícil separar as contribuições de cada processo para o resultado final.[90] Há vários relatos que buscam relacionar a estrutura dos pontos quânticos de carbono às suas propriedades fotofísicas.[91–93] Entretanto, estudos que relacionam as propriedades dos CDs à estrutura dos seus precursores verificando a ocorrência de algum tipo de memória molecular que é preservada no material são escassos. Para realizar tais estudos, uma abordagem baseada no uso de um único precursor, para estudos de estrutura-propriedade, é conveniente, pois elimina a interferência de outros componentes, e as partículas resultantes podem preservar características da molécula precursora após a decomposição.[94]

1.4. Betalaínas e seu potencial uso na preparação de nanopartículas

Betalaínas são produtos naturais coloridos, com alta capacidade redutora e que estão contidas em matrizes complexas usadas na produção de NPs. Suco bruto de beterraba, rico em betalaínas, foi usado na fabricação de NPs metálicas de Au, Ag, Pt e Pd.[95] Como o suco é rico em betanina (Bn), outro estudo sugere que a oxidação dessa betalaína fornece os elétrons necessários para a redução dos cátions metálicos levando à formação de neobetanina (neoBn), o derivado piridínico da betanina.[96] Entretanto, outros componentes presentes no suco, como açucares e aminoácidos, que também são comumente utilizados para síntese de NPs,[97,98] impedem que o papel das betalaínas no processo seja elucidado. Recentemente, foi reportada a síntese de AgNPs com Bn e sua utilização para estudos de atividade antimicrobiana. Os autores afirmaram obter partículas cobertas por Bn e atribuíram a redução e coordenação da superfície a parte da molécula contendo a glicose.[99]

Estudos anteriores nos quais o grupo colaborou com a pesquisa do Prof. Jacinto Sá da Universidade de Uppsala relataram a produção de AgNPs a partir de extrato comercial de beterraba contendo betanina e nitrato de prata empregando-se um sistema microfluídico controlado por um algoritmo genético.[100] Estas NPs foram utilizadas como fotossensibilizadores em uma montagem fotocatalítica utilizando TiO_2 e NPs de rutênio como co-catalisador para a produção de H_2. As NPs produzidas com o extrato, em comparação ao de NPs produzidas com $NaBH_4$ e polímero estabilizante, promoveu maior separação de cargas e eficiência catalítica.[101] Esses resultados levaram à hipótese de que betalaínas podem retardar a recombinação elétron-buraco em NPs através de mecanismos de transferência de elétrons como a transferência de elétrons acoplada a prótons (PCET, *proton-coupled electron transfer*) que foi suportada pelo estudo computacional dos mecanismos de oxidação de betalaínas em solução.[102,103]

Betalaínas substituem as antocianinas (que pigmentam grande parte das angiospermas) na pigmentação de plantas da ordem Caryophyllales. Esses pigmentos também foram encontradas em fungos dos gêneros *Amanita* e *Hygrocybe*,[104] o que aumenta a importância desses metabólitos como marcadores filogenéticos. Exemplos de plantas e fungos que apresentam pigmentação por betalaínas de coloração rósea e amarela incluem a beterraba (*Beta vulgaris* subsp. *vulgaris* L.), o fungo basidiomiceto agário-das-moscas [*Amanita muscaria* (L.) Lam.], flores como a maravilha (*Mirabilis jalapa* L.) ou onze-horas (*Portulaca grandiflora* Hook.), a primavera (*Bougainvillea spp.*), a pitaia rosa (*Hylocereus monacanthus* (Lem.) Britton & Rose) e frutos de figueira-da-índia [*Opuntia fícus-indica* (L.) Mill.] (Figura 5).[105,106] A função das betalaínas nas plantas inclui a atração de vetores no processo de polinização e

dispersão de sementes, porém a sua presença em raízes como a beterraba e fungos não revela uma finalidade evolutiva evidente.[106–108]

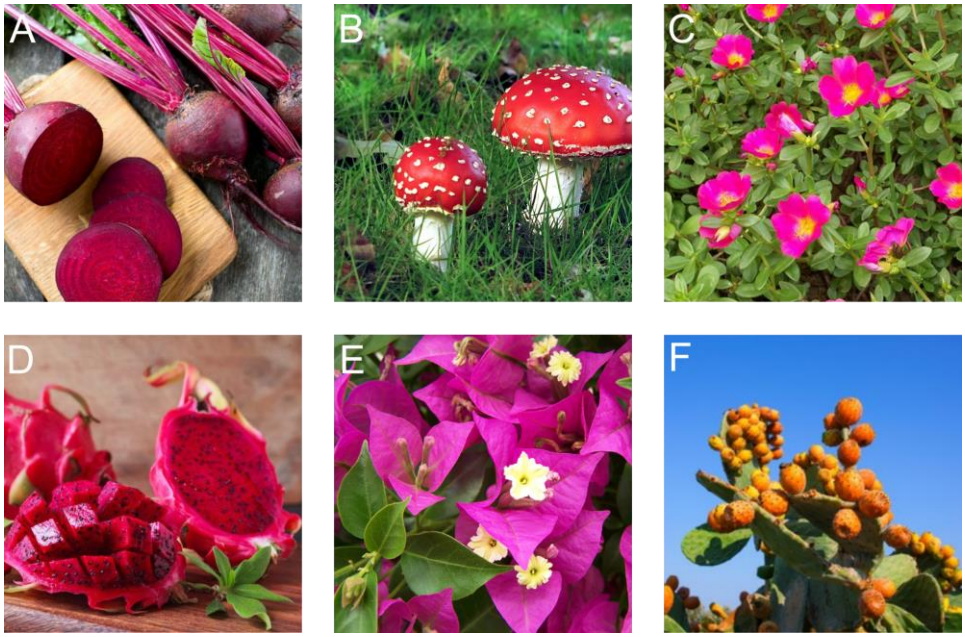
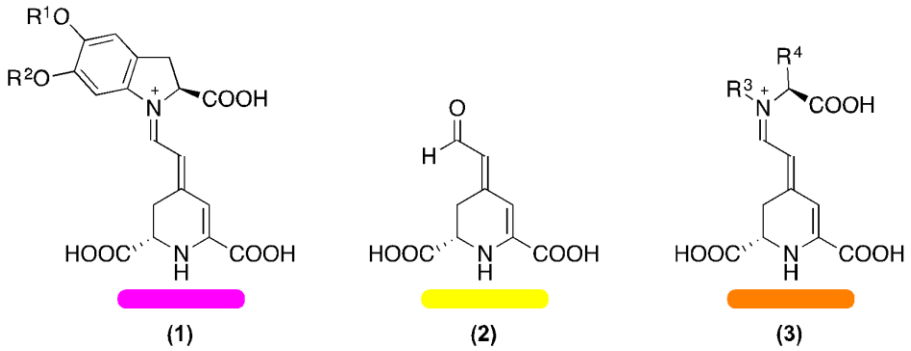


Figura 5. Fontes de betalaínas. (A) Beterraba, https://www.quickdryfoods.com/products/beet-root/ (B) agário-das-moscas, (C) flores de onze-horas, https://flores.culturamix.com/flores/naturais/onze-horas (D) pitaia rosa, https://www.shutterstock.com/pt/image-photo/dragon-fruit-on-wooden-board-616057454 (E) Primavera, https://www.jardiland.pt/diversos/a-buganvilia/ e (F) frutos de figueira-da-índia., https://www.shutterstock.com/pt/image-photo/prickly-pear-cactus-opuntia-ficusindica-known-243426901

Betalaínas são biossintetizadas a partir do ácido betalâmico e há dois tipos de derivados naturais: as betaxantinas, iminas ou sais de imínio de cor amarela/laranja derivadas do acoplamento entre o ácido betalâmico e aminoácidos ou aminas, e as betacianinas, que são iminas formadas a partir do acoplamento com derivados glicosilados da ciclo-DOPA, com cor vermelha-violácea (Esquema 1).[109,110] Betaxantinas artificiais podem ser semissintetizadas a partir do acoplamento entre ácido betalâmico e nucleófilos de nitrogênio.[111–113]



Esquema 1. Estruturas gerais dos dois tipos de betalaínas naturais, betacianinas (1; R^1, R^2 = H, açucares, *e.g.*, glicose) e betaxantinas (3; R^3, R^4 = H, cadeias laterias de aminoácidos) e estrutura do seu cromóforo e precursor comum, o ácido betalâmico (2). A escala de cores representa a coloração típica de cada tipo de betalaína e do precursor.

Devido à sua coloração, as betalaínas encontram aplicações como corantes de alimentos, sendo a betanina aprovada pela agencia regulatória dos Estados Unidos (FDA73.40) e Europa (EFSA/E162) e utilizada em produtos alimentícios e cosméticos.[114] Modificações moleculares na estrutura de betalaínas permitiram que o grupo desenvolvesse um corante pseudo-natural quasibetalaínico de cor azul chamado de BeetBlue que tem um sistema 1,11-diazaundecametínio como cromóforo.[115] Além do uso como aditivo corante, as propriedades moleculares das betalaínas tem possibilitado a investigação de outras aplicações.[116] Esta classe de moléculas apresenta potenciais efeitos benéficos quando usada no tratamento em patologias associadas ao estresse oxidativo e inflamação.[117] Betalaínas também têm efeitos analgésicos[118] e anti-inflamatórios *in vivo* e *in vitro*, sendo capazes de reduzir níveis de citocinas pró-inflamatórias, além de reduzir a atividade de enzimas como a COX-2 e LOX, as quais participam dos processos moleculares de inflamação.[119] Esses efeitos benéficos estão intimamente relacionados sua com seu potencial antioxidante, como já demonstrado em estudos *in vitro*.[109,116]

A oxidação de betalaínas pode levar a radicais estabilizados por ressonância.[120] Betanina é uma betacianina fenólica e seu TEAC (capacidade antirradicalar em equivalentes de Trolox) é igual a 4,7 ± 0,3, valor comparável a

antioxidantes como epicatequina galato do chá verde e quercetina. Indicaxantina, por sua vez, apresenta um valor de 1,6 ± 0,1 e a diminuição em relação à betanina pode ser explicada pela ausência do anel catecólico glicosilado da betanina. Esse resultado sugere que a estabilização do radical por ressonância pode ocorrer na porção fenólica ou no sistema 1,7-diaza-heptametínio das betalaínas.[121,122] Recentemente, nosso grupo de pesquisa demonstrou que a presença da hidroxila na posição meta do anel aromático de betalaínas artificiais aumenta sua capacidade antirradicalar, possivelmente por não estar conjugado com o sistema 1,7-diaza-heptametínio.[103] Posteriormente, demonstramos que o esse sistema é essencial para a atividade antioxidante e que o mecanismo mais favorável termodinamicamente para a oxidação de um elétron é a transferência de átomo de hidrogênio (HAT).[122]

Betalaínas são capazes de formar complexos metálicos, embora, na presença de cátions metálicos em excesso estequiométrico, a decomposição de betalaínas seja favorecida.[123] Há relatos de complexação de betanina com Cu^{+}, Cu^{2+}, Hg^{2+} em meio aquoso neutro.[124] Esta propriedade permitiu o desenvolvimento de aplicações tecnológicas como uma sonda desenvolvida através de um complexo de cor amarela entre Bn e Eu^{3+}. Esse complexo foi utilizado para a quantificação de dipicolinato de cálcio em esporos bacterianos, incluindo *Bacillus anthracis.*[125] Mais importante, betalaínas podem ser usadas como fotossensibilizadores em células solares interagindo com semicondutores. Um estudo utilizando betanina como fotossensibilizador em TiO_2 nanocristalino demonstrou que a partir da absorção de um fóton, ocorre uma injeção de dois elétrons pela molécula, e no processo de recombinação, há o retorno de um elétron e formação de um radical semiquinona estável, o que limita a sua aplicação.[126] Outro estudo que utilizou também a

indicaxantina demonstrou que ela aumenta a eficiência da célula solar quando comparada a betanina e, além disso, adsorve mais ao TiO_2.[127]

Em resumo, o sistema 2,6-dicarboxi-1,7-diaza-heptametínio de betalaínas pode participar da redução de cátions metálicos, da interação com metais na superfície de nanopartículas e contem as insaturações e átomos de nitrogênios que as tornam possíveis candidatos para a formação de estruturas cristalinas em CDs fluorescentes em baixas temperaturas.[128]

2. OBJETIVOS

Fabricar nanopartículas metálicas e pontos quânticos de carbono utilizando betalaínas como matéria prima e investigar os efeitos da estrutura dos precursores nas propriedades dos materiais obtidos.

2.1. Objetivos específicos

- Fabricar nanopartículas de ouro e prata utilizando diferentes betalaínas como agentes redutores e estabilizantes, e investigar a influência da estrutura da betalaína sobre tamanho, morfologia, estabilidade e propriedades redox e fotoredox das NPs obtidas.
- Funcionalizar microesferas de polímero com betalaína e avaliar seu efeito sobre a síntese e atividade de nanocatalisadores de Ag, Au e Fe_3O_4 suportados e ambientalmente compatíveis.
- Sintetizar pontos quânticos de carbono utilizando betalaínas e derivados como matéria prima e entender os efeitos dos precursores sobre suas propriedades estruturais, fotofísicas e fotoredox.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O texto foi organizado em três seções: fabricação de nanopartículas metálicas, síntese de nanocatalisadores suportados em microesferas poliméricas e fabricação dos pontos quânticos de carbono.

3.1. Síntese de nanopartículas híbridas betalaína-metal e suas propriedades fotoredox

Nesta seção, são apresentados os resultados da investigação do uso de compostos betalaínicos na síntese nanopartículas híbridas betalaína-metal e suas propriedades fotoredox. Serão discutidos a ação redutora destes produtos naturais e seu papel como agentes estabilizantes na síntese de nanopartículas metálicas. Finalmente, a influência do metal e da porção orgânica das nanopartículas na formação e consumo fotoinduzidos do radical cátion do ácido 2,2'-azino-bis(3-etilbenziotiazolina-6-sulfônico) (ABTS) será discutida.

3.1.1. Síntese de Au NPs e Ag NPs na presença de compostos betalaínicos

O tratamento térmico de misturas de cátions de metais de transição e suco de beterraba resulta na formação de nanopartículas metálicas. Usando suco de beterraba bruto, Varma e colaboradores descreveram a síntese assistida por micro-ondas de nanopartículas de Pd, Pt, Au e Ag[95] e mostraram que AuNPs podem ser obtidas também em temperatura ambiente.[129,130] Embora o mecanismo de formação e estabilização das nanopartículas nessas condições seja desconhecido, assim como quais espécies participam em cada etapa do processo, o baixo potencial de redução das betalaínas e o fato de serem espécies majoritariamente carregadas em solução aquosa permite inferir que elas participem do processo. Essa hipótese é corroborada

pelos resultados obtidos com extrato de beterraba em pó diluído com dextrina, comercializado como betanina em dextrina, na produção de NPs metálicas.[100] Nosso grupo demonstrou que essas duas matrizes são complexas e contém diversos componentes.[100]

A pergunta cientifica inicial indagou se a betanina (Bn) pura, principal componente de extratos de beterraba e corantes alimentícios derivados dele, era capaz de reduzir cátions metálicos e estabilizar a nucleação e crescimento de nanopartículas de ouro ou prata (AuNPs e AgNPs). Contudo, para obter um entendimento mais aprofundado das relações entre a estrutura de betalaínas e seus efeitos na possível formação dessas nanopartículas metálicas, decidiu-se investigar como a indicaxantina (BtP), uma betaxantina que difere da betanina somente pela ausência da porção catecol glicosilada, e o ácido betalâmico (HBt), o principal produto de hidrólise de todas as betalaínas, se comportam em comparação a betanina. Betanina, indicaxantina e ácido betalâmicos serão chamados de compostos betalaínicos nesse texto (Figura 6).

Betanina foi isolada do suco de beterraba bruto empregando-se precipitação fracionada com isopropanol seguido por cromatografia de coluna em condições de fase reversa, conforme descrito anteriormente pelo grupo.[131] O HBt foi extraído de suco de beterraba submetido a hidrólise alcalina com acetato de etila,[113,132] um solvente orgânico considerado benigno[133]. Indicaxantina foi preparada a partir do acoplamento entre HBt e L-prolina em meio aquoso e purificada por cromatografia de coluna em condições de fase reversa.[134,135] Como os métodos usados para a obtenção dos compostos betalaínicos foram descritos anteriormente pelo grupo, eles serão detalhados apenas nos métodos dessa Tese.

Como controle, foram preparadas nanopartículas de ouro e prata reagindo-se ácido tetracloroáurico ($HAuCl_4$) ou nitrato de prata ($AgNO_3$) com citrato de sódio

(Citr Na) sob irradiação com micro-ondas, nas mesmas condições utilizadas para os compostos betalaínicos. Os espectros de absorção das CitrAgNPs, CitrAuNPs e dos compostos betalaínicos puros são apresentados na Figura 6. Observa-se – como descrito na literatura[17,136] – que a banda plasmônica das CitrAgNPs é larga e tem máximo de absorção em 432 nm, enquanto a de CitrAu NPs é mais estreita e tem máximo de absorção no verde (523 nm). A relação entre o espectro de UV-Vis e a distribuição de tamanhos já foi bem estudada para partículas com citrato, indicando um tamanho de cerca de 60 nm para AgNPs[137], com grande polidispersão e 10-30 nm para AuNPs[138]. Propositalmente, os compostos betalaínicos selecionados oferecem, além da possibilidade de estabelecer relações estrutura-propriedade, a absorção de luz visível na mesma faixa de comprimento de onda das nanopartículas metálicas, permitindo investigar efeitos de fotoexcitação do sistema.

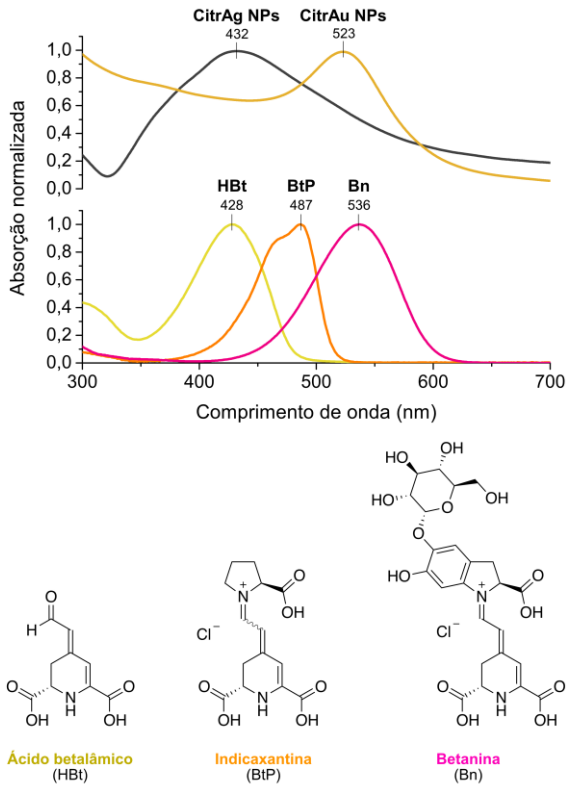


Figura 6. Estrutura das dos compostos betalaínicos em suas formas neutras. Betanina e indicaxantina são apresentadas como cloretos vistos que são obtidas com acidulação com HCl. A configuração da dupla ligação da indicaxantina não foi determinada.

Para ilustrar o que representa obter betalaínas naturais a partir do suco de beterraba, são apresentados os espectros de absorção UV-Vis da betanina pura em solução aquosa do suco de beterraba bruto e do extrato de beterraba diluído em dextrina (betanina comercial) (Figura 7). Além disso, é mostrada sua análise cromatográfica após a purificação. Nota-se, pelo perfil do espectro de absorção que desvia da banda gaussiana com máximo em 536 nm, que não há apenas Bn como pigmento presente no suco de beterraba ou no corante comercial.

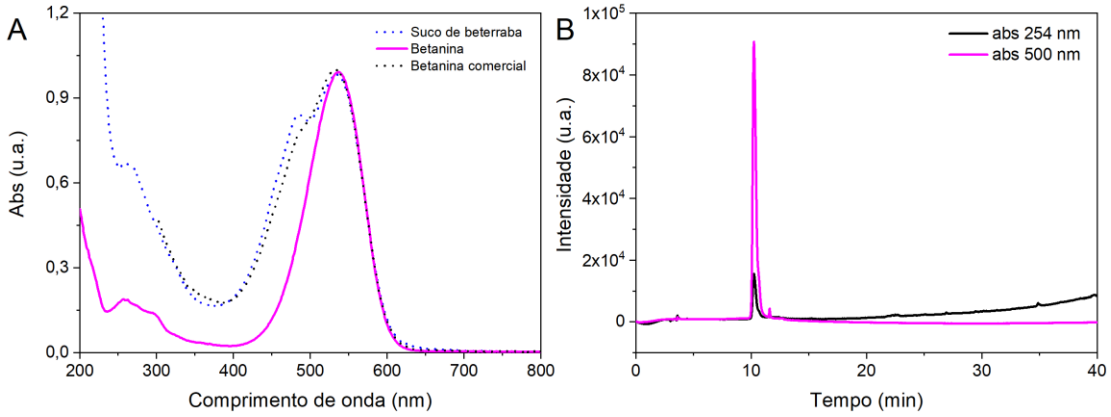


Figura 7. Comparação entre os perfis de absorção de suco de beterraba, betanina em dextrina e betanina pura e análise cromatográfica. (A) Espectros de absorção normalizados de suco de beterraba, betanina comercial e betanina purificada. (B) HPLC da betanina purificada. Cromatograma em λ^{abs} = 500 nm e λ^{abs} = 254 nm. Condições: coluna Ascentis C18 (25 cm x 4,6 mm, 5 µm, Supelco) em condições de fase reversa, gradiente 5 a 95% B em 40 min (Solvente A: 0,05% de HCO_2H em H_2O e solvente B: 0,05% de HCO_2H em MeCN).

Foram preparadas soluções dos compostos betalaínicos purificados e quantidades equimolares de $HAuCl_4$ ou $AgNO_3$ que foram irradiadas com micro-ondas por 10 min em sistema aberto munido de condensador de refluxo sob potência constante de 100 W, perfazendo um total de 60 kJ de energia. Este método de síntese em micro-ondas é uma modificação com irradiação com energia constante do método descrito por Varma e colaboradores para suco de beterraba.[95] A potência foi fixada para que a energia fornecida ao sistema fosse sempre a mesma, considerando-se relatos que a dinâmica da reação, morfologia e distribuição de tamanho de NPs podem ser afetada significativamente por flutuações na potência aplicada no estágio

inicial da reação.[139] A água atingiu refluxo em cerca de 30 s e o sistema foi mantido sob irradiação pelo tempo restante. Em seguida, a amostra foi centrifugada a 5000 ×g por 10 min, e o precipitado obtido foi ressuspendido em água e utilizado para as caracterizações. Foram produzidas seis amostras que serão chamadas, de agora em diante, de BnAuNP, BtPAuNP, HBtAuNP, BnAgNP, BtPAgNP e HBtAgNP. Não foram adicionados estabilizantes visto que o objetivo é do trabalho não é a síntese das NPs, mas a comparação do efeito de cada betalaína em suas propriedades.

Os espectro de absorção UV-Vis das nanopartículas de prata mostram bandas plasmônicas em torno de 400 nm e o perfil de espalhamento típico de suspensões de nanopartículas com absorção variando proporcionalmente com $1/\lambda^4$(Figura 8).[136] BnAgNP possui um máximo em 416 nm, e as imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostram NPs polidispersas com morfologia poliédrica, com distribuição de tamanhos entre 20 e 50 nm. As BtPAgNPs têm espectro de UV-Vis ligeiramente deslocado para o azul, com máximo em 408 nm. As microscopias indicam a presença de partículas bem menores (10-12 nm) quando comparadas às BnAgNPs. As HBtAgNPs, por sua vez, apresentaram uma banda de absorção com máximo em 416 nm e NPs maiores (38 nm), com tamanho comparável àquelas obtidas utilizando-se Bn.

As BnAuNPs apresentaram um espectro de absorção com máximo em 570 nm e com largura à meia altura de aproximadamente 180 nm, indicando um sistema polidisperso (Figura 8D). Pela observação das imagens, constatou-se os tamanhos irregulares, com média de 68 nm, e uma morfologia mais parecida com nanodentridos e/ou agregados de partículas menores. A utilização de BtP e HBt como agente redutor e estabilizante resultou em grandes mudanças com relação à Bn. Os espectros de absorção tiveram o máximo deslocado para comprimentos de onda menores, de 548

nm para BtP e 530 nm para HBt, sugerindo menor tamanho, o que foi confirmado na observação das imagens de microscopia. As BtPAuNPs apresentaram tamanho médio de 12 nm, morfologia mais esférica e são menos polidispersas que as BnAuNPs. As HBtAuNPs, seguindo a tendência de deslocamento para o azul no espectro, apresentaram ainda menor tamanho médio que BtPAuNP e estrutura esférica similar (7,5 nm).

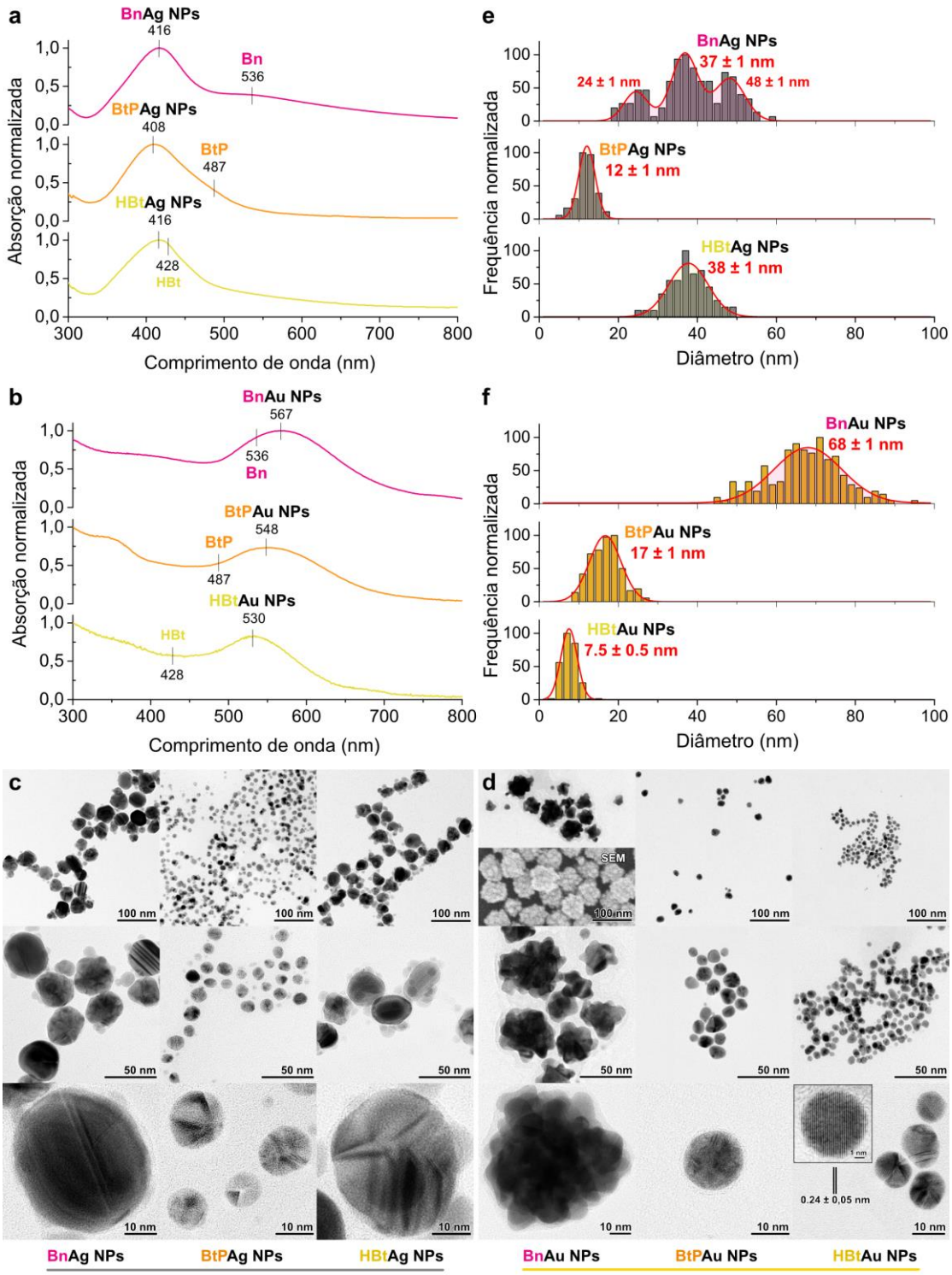


Figura 8. Caracterização das nanopartículas híbridas betalaína-metal. Espectros de absorção UV-Vis de (a) Ag NPs e (b) Au NPs. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de (c) AgNPs e (d) AuNPs. Nos insertos de (d) são apresentadas a microscopia eletrônica de varredura (SEM) de BnAuNPs e uma ampliação na escala de 1 nm para mostrar a estrutura cristalina de HBtAuNPs. Distribuição de tamanho das (e) AgNPs e (f) AuNPs obtidas com as imagens de microscopia em menor magnificação

O uso de micro-ondas se mostrou bastante eficiente para as reações: o tempo para obtenção dos coloides foi de 10 min em sistema aberto, de modo que não há aumento da pressão na síntese. O estudo com suco de beterraba relata que o tempo não alterou significativamente as características das NPs. As betalaínas, por serem facilmente oxidáveis, foram capazes de reduzir os metais quando submetidas ao aquecimento dielétrico. O método em micro-ondas também foi mais eficiente para as preparações de citrato, já que em algumas preparações tradicionais, se adiciona o redutor aos poucos em uma solução já quente do sal de ouro e a síntese pode demorar até 40 min,[54] enquanto no método descrito os reagentes foram adicionados em uma única etapa e submetidos a aquecimento.

Os efeitos de diferentes proporções metal/betanina sobre a morfologia das NPs obtidas foram investigados. Não foram observadas alternações morfológicas relevantes até uma proporção 1:3 cátion/betalaína, conforme apresentado nas imagens de TEM dos Anexos I a IV, onde também se encontram os espectros de UV-Vis. Quando há excesso de Ag^{+}, a formação das AgNPs é dificultada, algo que não se observa para AuNPs que se formam quando a concentração relativa de betalaínas em solução é baixa. Dado o papel redutor e estabilizante das betalaínas, esse resultado pode estar relacionado aos potenciais redox das espécies envolvidas, como será discutido ao longo desse texto, e à estabilização do sistema coloidal. As AuNPs formadas em proporção 3:1 cátion/betalaína são esféricas, o que sugere que o formato de nanodendrito observado é resultado da presença de Bn. Com relação a prata, proporções com excesso de betalaínas resultou em um espectro de UV e microscopias que indicaram maior agregação, ou seja, o excesso de betalaínas não favoreceu a estabilidade.

Devido à morfologia diferenciada das BnAuNPs, que indicaram uma capacidade limitada da Bn na estabilização do crescimento, foi investigado o papel da adição de polivinilpirrolidona (PVP) K-90 como agente estabilizante na síntese de AuNPs. A maioria das BnPVPAuNPs tem morfologia esférica, mas observou-se também a formação de NPs piramidais e hexagonais. Esses tipos de morfologia já foram descritas para sínteses com PVP,[140] indicando a capacidade do polímero no direcionamento controlado do crescimento. Esse é um resultado importante que sugere que betanina é capaz de reduzir cátions ouro, mas sua capacidade de estabilização do crescimento das NPs é limitada.

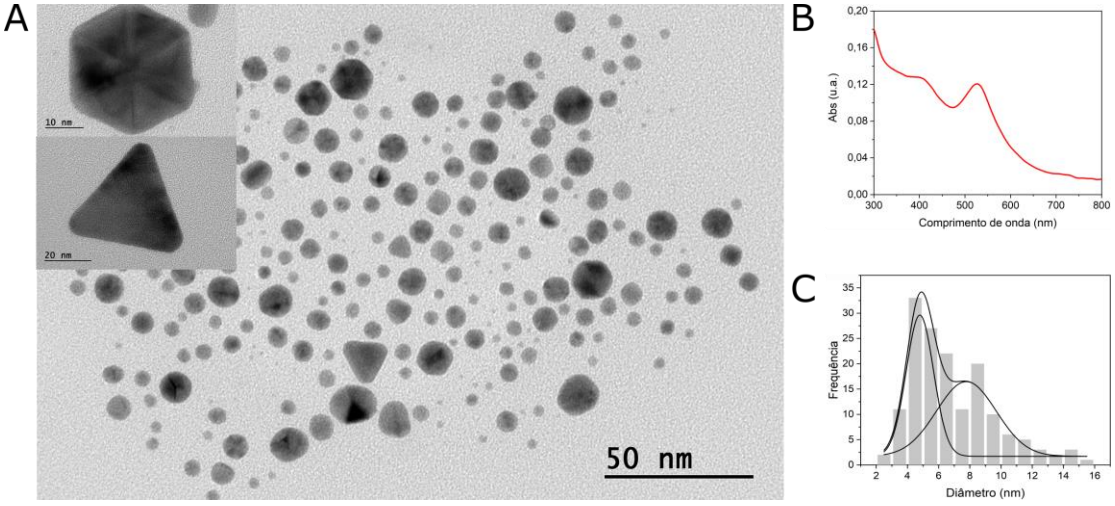


Figura 9. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de BnAuNPs, sintetizadas na presença de solução 1% de PVP (b) espectro de absorção UV-Vis e (c) distribuição de tamanhos.

A obtenção de imagens de MET das BnAuNPs e BnAgNPs permitiu a observação do aspecto da superfície das partículas. As imagens revelam uma camada orgânica (que aparece translúcida na imagem devido ao pouco contraste) em torno da superfície (Figura 8). Para caracterizar a superfície das NPs, foram feitas medidas de potencial zeta (ζ) e do material orgânico que recobre a superfície das NPs sintetizadas empregando-se espectrometria de massas. Para isso, foi realizado o método de síntese usual para a as NPs com betalaínas, mas foram realizados ciclos de lavagem e

centrifugação (30 min, 12.000 ×g) para favorecer qualquer agregação das NPs, desadsorver parcialmente as moléculas de superfície de NPs para permitir a sua caracterização e concentrar a dispersão. Os resultados indicam que todas as partículas, inclusive os controles feitos com citrato de sódio, têm valores de potencial ζ negativo (Tabela 2).

Tabela 2. Valores de potencial zeta em mV das AgNP e AuNPs sintetizadas.

NP	ζ (mV)
BnAuNP	–33 ± 1
BtPAuNP	–31 ± 1
HBtAuNP	–22 ± 2
CitrAuNP	–38 ± 2
BnAgNP	–33 ± 1
BtPAgNP	–35 ± 1
HBtAgNP	–36 ± 1
CitrAgNP	–44 ± 1

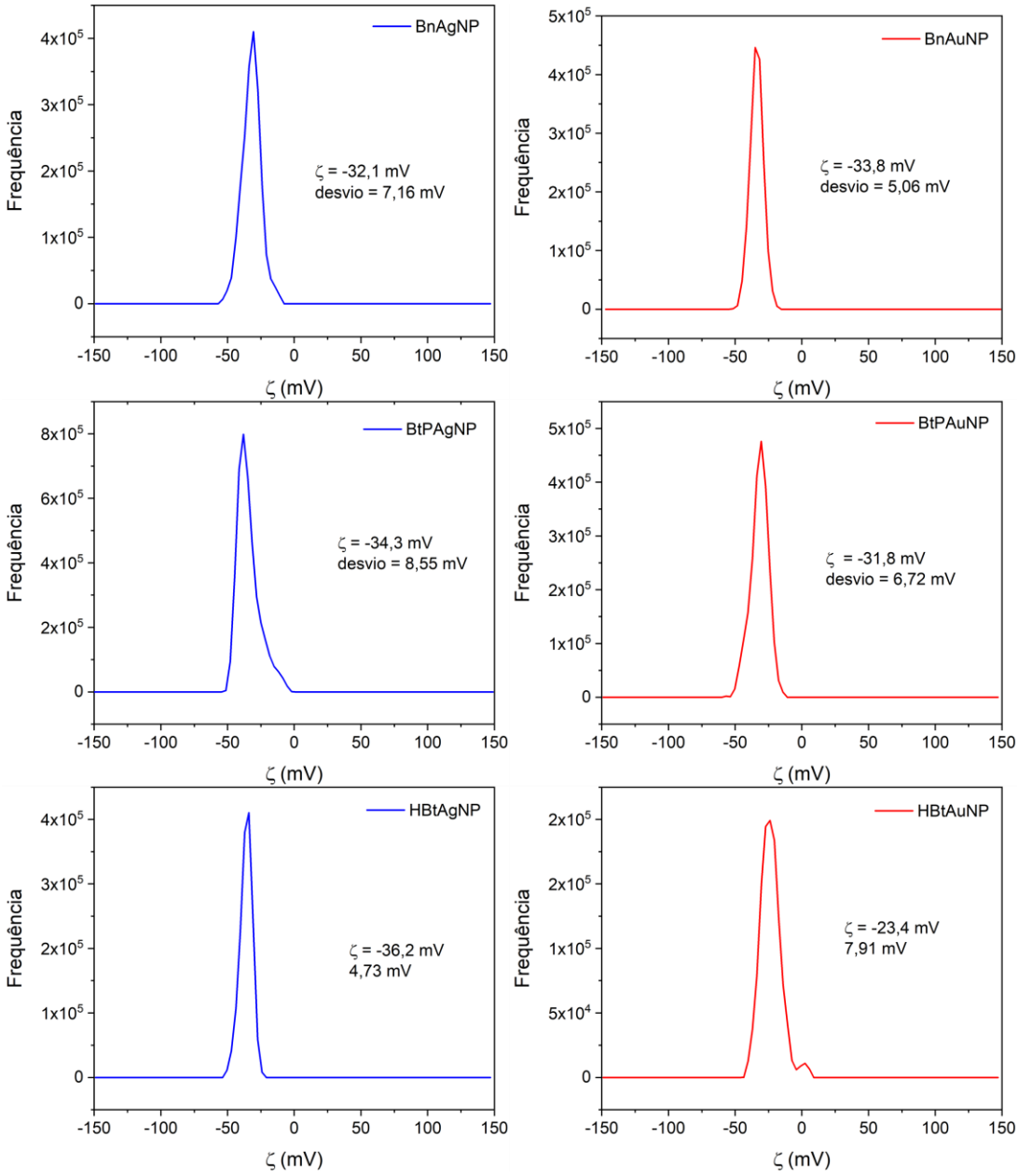


Figura 10. Perfis de potencial zeta das AgNPs e AuNPs preparadas com compostos betalaínicos. Os gráficos e valores representam uma das medidas, reportadas na tabela 2 em triplicata.

Os valores de potencial mais altos em módulo para as NPs de citrato indicam maior estabilidade, porém todas, com exceção das HBtAuNP, estão dentro da faixa considerada como estabilidade moderada (±30 a ±40 mV)[58]. Deve-se salientar que esses valores de potencial foram obtidos após centrifugação da amostra e lavagem e a distribuição de cargas pode ser ligeiramente discrepante daquelas das amostras frescas; ainda assim os resultados foram similares à das NPs controle. Apesar do

menor valor de potencial ζ, não foi observada precipitação das HBtAuNPs ao longo tempo. Esses resultados indicam que as cargas na superfície da NPs resultantes da adsorção de compostos betalâmicos e seus produtos de degradação promovem em certo grau a repulsão entre as NPs a ponto de superar as forças de atração de van der Waals. Nos pHs de síntese, os compostos betalaínicos não descarboxilados estão negativamente carregados, e sua adsorção na superfície pode ser responsável por conferir a carga observada.

Tentativas de caracterizar a matéria orgânica na superfície por espectroscopia RAMAN foram infrutíferas. Assim, foram analisados por HPLC-MS os sobrenadantes obtidos nas lavagens das NPs. Identificaram-se as presenças dos produtos de hidrólise, oxidação e descarboxilação das betalaínas na superfície das NPs e em solução. A decomposição da Bn na presença de ouro e prata revelou a presença dos produtos de descarboxilação com *m*/*z* = 507,1603 e descarboxilação oxidativa para AuNPs (*m*/*z* = 505,1454). Para prata também foram identificados sinais que correspondem a *m*/*z* do ácido betalâmico (*m*/*z* = 212,0554) e ciclo-DOPA descarboxilada e oxidada (*m*/*z* = 312,1079), que são produtos de hidrolise da betanina. Esses compostos apareceram também na decomposição em presença de ouro, mas com intensidade muito menor. Para BtPAuNPs e BtPAgNPs, só foi encontrado o sinal referente ao íon molecular $[M]^+$ da própria indicaxantina (*m*/*z* = 309,1087), enquanto para as HBtAuNPs e HBtAgNPs foi somente encontrado um sinal com *m*/*z* = 184,0605, que é compatível com a seco-DOPA descarboxilada e oxidada. Todas os espectros e estruturas propostas estão reunidas na Figura 11, Figura 12 e Figura 13.

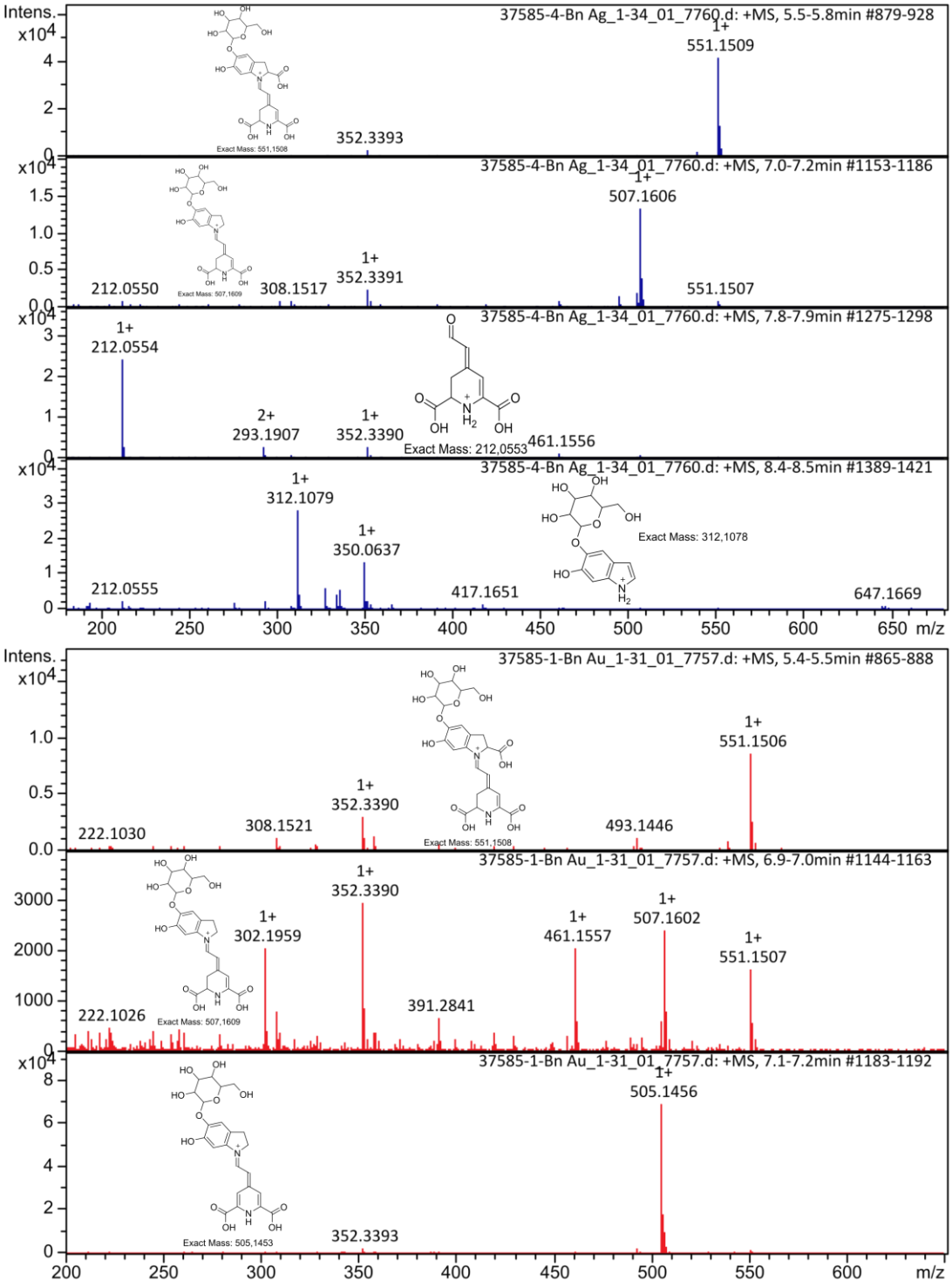


Figura 11. Espectros de massas e estrutura dos íons moleculares obtidas dos sobrenadante das sínteses de BnAgNPs (azul) e BnAuNPs (vermelho) análisados HPLC-MS de alta resolução. Os cromatogramas obtidos encontram-se no Anexo V e VI.

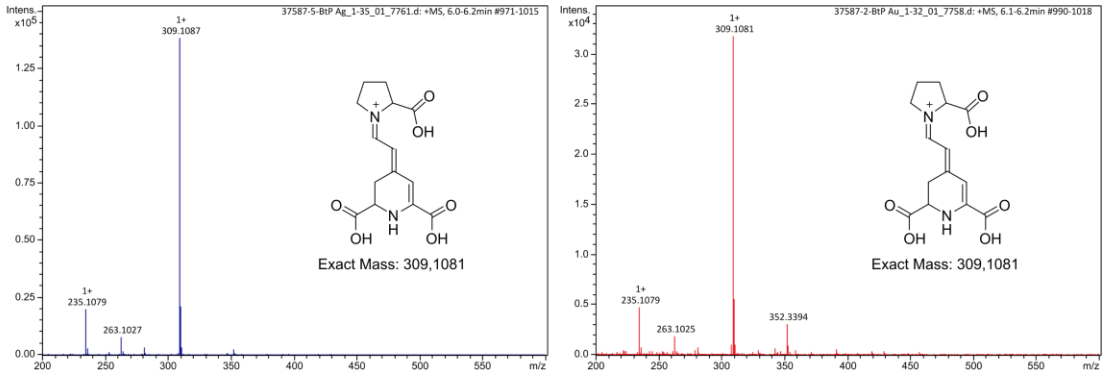


Figura 12. Espectros de massas e estrutura dos íons moleculares obtidas dos sobrenadante das sínteses de BtPAgNPs (azul) e BtPAuNPs (vermelho) análisados HPLC-MS de alta resolução. Os cromatogramas obtidos encontram-se no Anexo VII a VIII

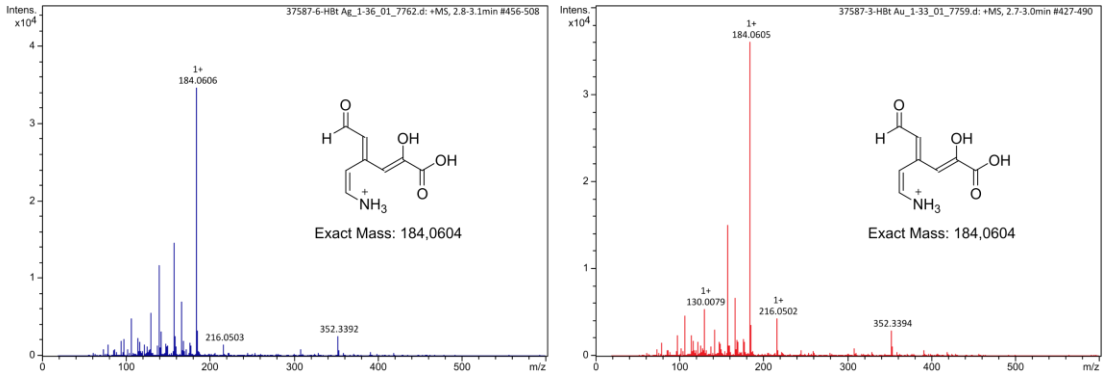


Figura 13 Espectros de massas e estrutura dos íons moleculares obtidas dos sobrenadante das sínteses de HBtAgNPs (azul) e HBtAuNPs (vermelho) análisados HPLC-MS de alta resolução. Os cromatogramas obtidos encontram-se no Anexo IX a X.

As betalaínas utilizadas agiram como doadores de elétrons para a redução dos íons metálicos e permaneceram, juntamente com seus produtos de degradação, na superfície das NPs obtidas. A interação proposta com a superfície foi embasada nos modelos de interação de carboxilatos, grupos catecólicos e betalaínas encontrados na literatura.[141–144] No pH utilizado para a síntese, as betalaínas e seus produtos de encontram-se negativamente carregadas devido a desprotonação dos grupos carboxílicos, o que conferiu um valor de potencial ζ negativo . Como as betalaínas possuem diversos grupos básicos, é possível inferir que as outras porções das moléculas, as quais não há interação com o metal, podem influenciar o valor de potencial zeta devido às cargas residuais. Isso é melhor ilustrado na Figura 14, que

reune as estruturas e cargas residuais das moléculas que recobrem as AuNP e as AgNPs, considerando o grupo que está ligado à superfície da NP. Por exemplo, se a interação foi feita por apenas um grupo carboxilato, os outros grupos conferem a molécula de indicaxantina a carga de -1, enquanto a interação com os dois grupos do anel piridinico resulta em carga residual 0 (esquema inferior esquerdo da Figura 14). Essa hipótese é corroborada analisando-se o caso das HBtAuNPs: ao se considerar que a interação com a NP seja feita através dos grupos carboxilato, a molécula encontrada na análise não possui cargas negativas residuais, deixando sua superfície menos negativa, o que refletiu no valor de potencial zeta. No caso das HBtAgNPs, o valor ainda se manteve negativo, sugerindo uma possível interação do metal com os grupos amino, sendo os carboxilatos responsáveis pela carga residual negativa e maior valor de potencial zeta.

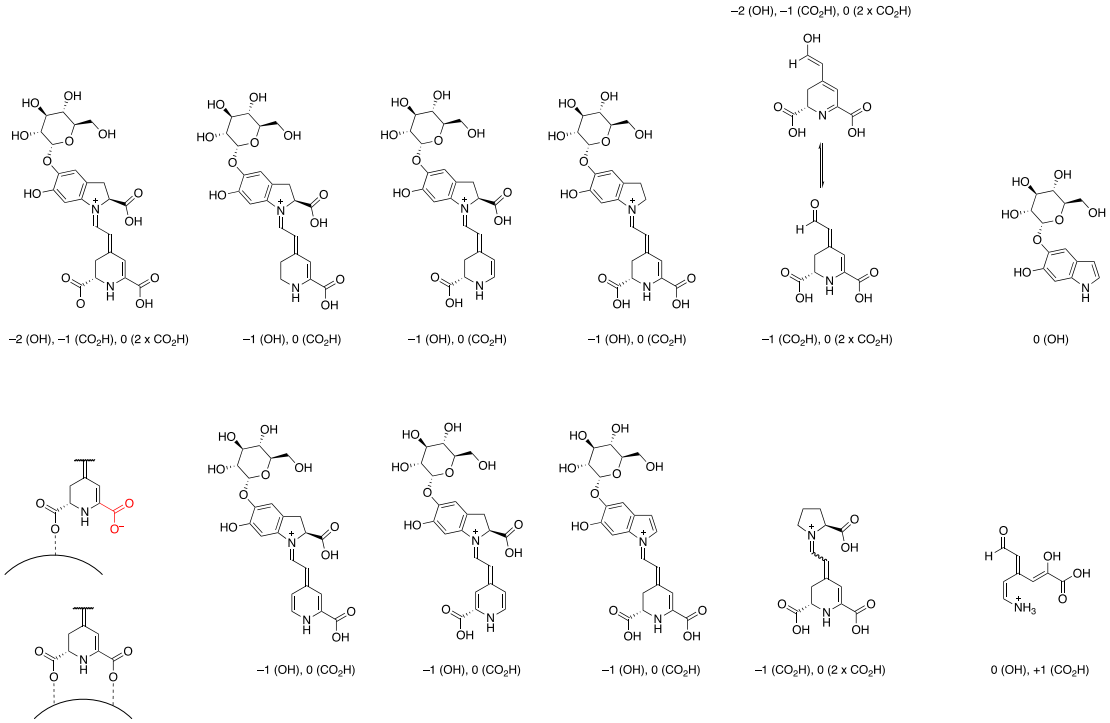


Figura 14. Estruturas e cargas residuais das moléculas que recobrem as AuNPd e as AgNPs, considerando-se o grupo que está ligado à superfície da NP, entre parênteses.

Dessa forma, apresenta-se o esquema que ilustra o resultado da síntese de AuNPs e AgNPs com compostos betalaínicos, sua morfologia e agentes estabilizantes de superfície, na Figura 15.

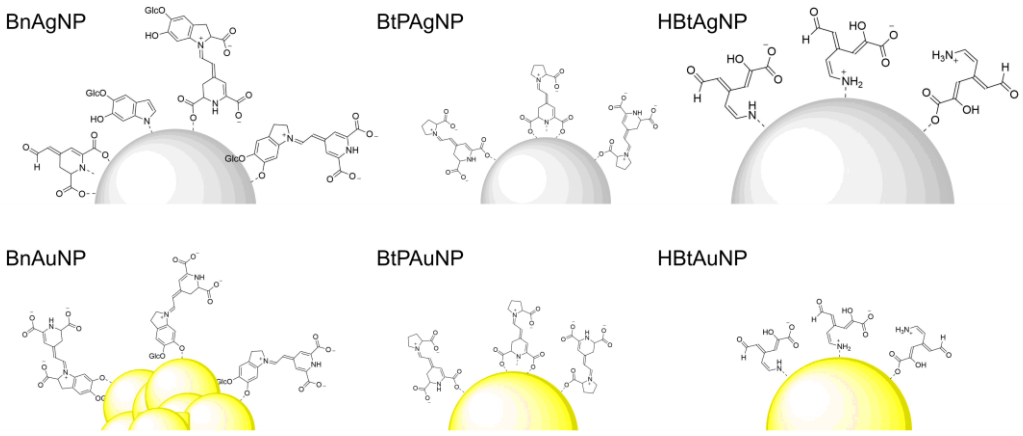


Figura 15. Esquema proposto da morfologia e recobrimento de superfície para das AuNPs e AgNPs sintetizadas com compostos betalaínicos.

Tanto o potencial de oxidação do precursor quanto a sua capacidade de interação com os íons metálicos pode ter influenciado na morfologia e tamanho das NPs. Experimentos de voltametria cíclica na literatura encontraram potenciais de pico anódico de 404, 616 e 998 mV para Bn[145] e 611 e 895 mV para BtP vs *vs.* Ag|AgCl [145]. Para HBt, foram realizados experimentos de voltamentria cíclica em eletrodo impresso de carbono vítreo e os potenciais anódicos de 565, 695 e 885 mV *vs.* Ag|AgCl(sat) estão relacionados a processos eletroquímicos irreversíveis (Figura 16). No caso de Bn e HBt, os potenciais em 404 e 565 são relacionados à porção catecólica[134] e à oxidação do grupo aldeído, respectivamente. Os demais potenciais estão relacionados a oxidações na porção betalâmica da molécula, possivelmente a descaboxilação e/ou de-hidrogenação. Esses resultados demonstram que a presença da porção catecol no Bn e do grupo aldeído no HBt os tornam redutores melhores que BtP.

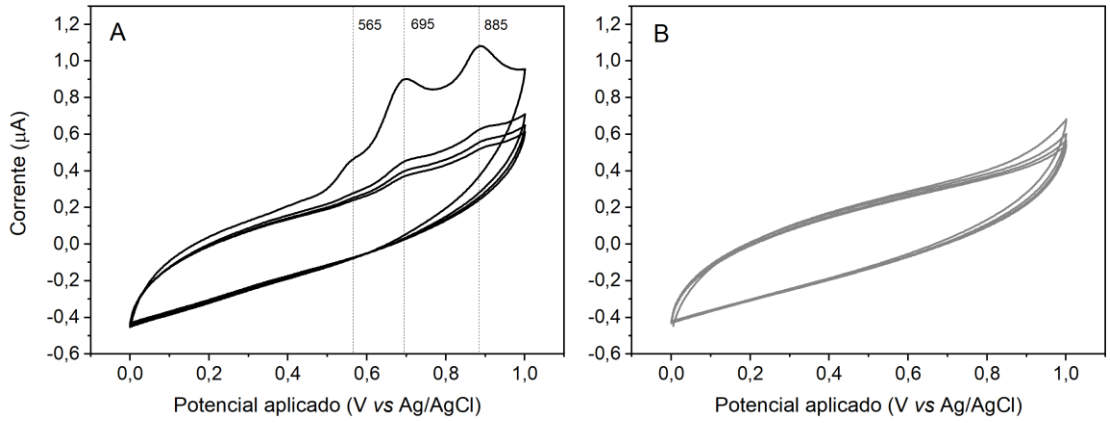


Figura 16. Voltametria cíclica em KCl 0,1 mol L^{-1} na presença de (A) HBt ($1x10^{-4}$ mol L^{-1}) e medida de referência (B). Eletrodo de trabalho: carbono vítreo; eletrodo de referencia: Ag|AgCl; contra-eletrodo: Pt, intervalo de varredura: 0,0 a 1,0 V vs AgCl; velocidade de varredura: 10 mV s^{-1}.

Como referência, os potenciais padrão de redução (E^o) de Ag^+ e Au^{3+} em $AuCl_4^-$ são, respectivamente, 800 mV vs. NHE e 990 mV vs. NHE[146], indicando que o ouro se reduz mais facilmente. Os potenciais anódicos baixos dos compostos

betalaínicos indicam que esses compostos são bons redutores, o que é confirmado pelo fato de, antes mesmo da irradiação com micro-ondas, a mistura entre $HAuCl_4$ e os compostos betalaínicos levou a uma reação química, conforme monitorado espectrofotometricamente (Figura 17). Esse resultado está de acordo com o obtido para as sínteses de AuNPs com suco de beterraba em temperatura ambiente.[129,130] Na Figura 17, observa-se que para HBt (C) é observada o surgimento da banda em 530 nm característica dos coloides de ouro que sobrepõe com a banda da Bn e está presente de forma sutil também no espectro do BtP. Para as misturas dos compostos betalaínicos com Ag^+, não foram observadas mudanças espectrais e a reação de formação de NPs em temperatura ambiente, comprovando que o ouro é mais suscetível à redução.

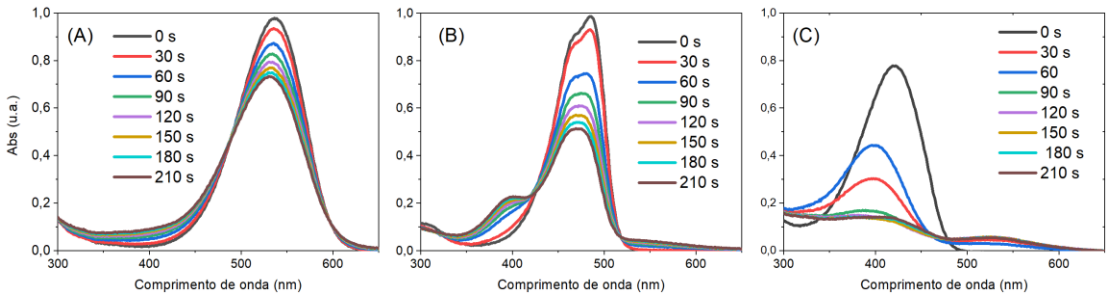


Figura 17. Espectros de absorção em função do tempo de soluções aquosas equimolares de $HAuCl_4$ e (A) Bn , (B) BtP e (C) HBt.

Com relação a morfologia das NPs, uma maior diferença de potencial eletroquímico (termodinâmico) pode influenciar a cinética de redução dos precursores. Gao e Torrente-Murciano[147] compararam a síntese de coloides de ouro utilizando citrato de sódio e dicarboxicetona, e constataram que esta última, por ser um redutor melhor (menor potencial de pico anódico) levou a uma cinética de redução mais rápida e maior concentração de sementes. Além disso, a dicarboxicetona estabilizou melhor as sementes e esses fatores em conjunto levaram a NPs menores. A Bn é um bom redutor, mas não foi eficiente no controle de tamanho das NPs,

sugerindo pouca capacidade de estabilização das sementes e NPs. O grupo catecol tem uma grande afinidade de ligação a vários substratos metálicos via complexaçao metal-catecolato e, na presença de íons $AuCl_4^-$, o catecol pode sofrer uma conversão oxidativa em catecolquinona através da transferência de dois elétrons para o precursor iônico.[148] Pesquisas bibliográficas apontaram que a síntese de AuNPs utilizando catecol pode ser desafiadora e resulta em partículas grandes e irregulares, com estruturas similares as BnAuNPs, de nanodentritos e morfologia irregular e ramificada encontradas em alguns trabalhos.[148–150] Esses estudos afirmam que essas morfologias são resultado da presença do grupo catecólico que após conversão em catecolquinona pode sofrer uma autopolimerização oxidativa na superfície da NP, levando as morfologias citadas. Dessa forma, é plausível afirmar que a morfologia observada é resultado da presença do anel catecólico, mesmo glicosilado, da betanina. HBt, que possui em teoria uma capacidade de redução similar à Bn, foi, portanto, mais eficiente na formação e estabilização das sementes, resultando em menor tamanho.

Para as AgNPs, a menor capacidade de redução por parte de BtP dificultou a síntese. Elas foram obtidas em menor quantidade, enquanto para o Bn e o HBt, formação das NPs é visível no balão de reação após o aquecimento, com a formação de uma suspensão marrom. Entretanto, BtP foi sem dúvida superior no controle de tamanho das NPs obtidas, com menor tamanho e menor polidispersão. Isso pode ser explicado devido as diferenças específicas no mecanismo de formação de NPs de prata em relação as de ouro. Estudos de Polte e colaboradores[151], através da adição de estabilizante que desacelerava a etapa de crescimento, sugeriu que se as reações químicas que fornecem os monômeros de metal, tiverem uma velocidade muito alta comparada a taxa de crescimento da NP, o mecanismo de crescimento por coalescência, ou seja, a fusão de de pequenos agregados de mesmo tamanho, pode

predominar em detrimento de um crescimento por adição de monômeros, resultando em maiores tamanhos[152]. BtP corrobora com essa hipótese visto que sua menor capacidade redutora implica em menor velocidade de formação de monômeros, o que explicaria o maior tamanho das BnAgNPs e HBtAgNPs, feitas com precursores com alta capacidade redutora e de formação de monômeros. Quanto à capacidade de interação com os íons metálicos, o grupo catecólico não conduziu a uma morfologia diferenciada na prata como no caso do ouro.

As AuNPs produzidas por Varma com suco de beterraba são polidispersas, porém a sua morfologia esférica difere da observada com betanina pura que é dendrítica. Castro e colaboradores relataram a produção de AuNPs com polpa de beterraba e observaram a formação de nanofios. Entretanto, esse efeito foi atribuído a presença de proteínas.[129,130] As AgNPs obtidas por Varma, por sua vez, apresentaram tamanhos entre 20 e 40 nm que diferem dos nossos resultados com NPs de 68 nm de tamanho médio. A maior polidispersão observada nos resultados apresentados nesta Tese sugerem que outros componentes do suco de beterraba podem atuar regulando o crescimento das NPs. A síntese de NPs mediada por plantas é bastante utilizada, e seus fitoconstituintes, como polifenóis, açucares, ácidos orgânicos e proteínas, podem atuar como redutores e estabilizantes na fabricação de NPs, sendo muito provável que todos esses constituintes participem do processo.[19]

3.1.2. Uso de nanopartículas híbridas betalaína-metal em processos redox fotoinduzidos

Betanina, indicaxantina e ácido betalâmico têm alta capacidade antioxidante. Isso significa que estes compostos betalaínicos são capazes de reduzir espécies químicas oxidantes, incluindo espécies reativas de oxigênio e nitrogênio. Nanopartículas recobertas de compostos fitoquímicos têm sido aplicadas como

antioxidantes e, muitas vezes, apresentam potencial antioxidante mais alto do que dos seus componentes isolados.[153] Por causa de suas propriedades redox e da sua absorção na região visível do espectro, betanina e indicaxantina foram usadas como fotossensibilizadores em dispositivos fotovoltaicos.[126,127] Assim, decidiu-se verificar se a composição das nanopartículas híbridas afetaria as suas propriedades redox e fotoredox, empregando-se misturas de ABTS e seu radical cátion (ABTS/ABTS$^{\bullet+}$) como sistema redox modelo (Figura 18).

O ABTS$^{\bullet+}$ foi preparado por meio da oxidação prévia do ABTS em um elétron com persulfato de potássio, reação que tem energia de ativação baixa de cerca de 32 kJ mol^{-1} e produz 2 equiv. de ABTS$^{+\bullet}$ por $S_2O_8^{2-}$ e apresenta o sulfato ânion radical como interrmediário. A concentração de ABTS$^{\bullet+}$ pode ser monitorada pela sua banda de absorção característica centrada em 734 nm (ε(734 nm) = 15.000 L mol^{-1} cm^{-1}), que não se sobrepõe às bandas de absorção dos compostos betalaínicos e seus derivados adsorvidos nas superfícies das NPs e uma banda em 415 nm (ε(415 nm) = 36.000 L mol^{-1} cm^{-1}).[154]

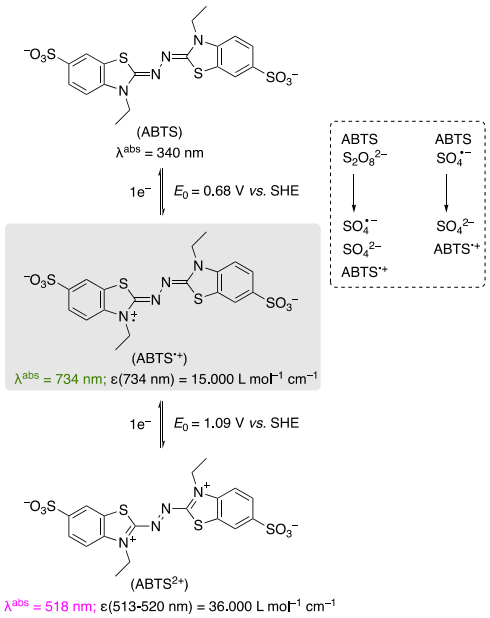


Figura 18. Oxidação de ABTS em ABTS$^{\bullet+}$, composto modelo para avaliação da atividade redox. É importante ressaltar que em meio aquoso os ácidos sulfônicos da molécula encontram-se desprotonados (pK_a = 2,1).[63]

Foram realizados experimentos cinéticos com $ABTS^{\bullet+}$ na presença das NPs através da aquisição de espectros de UV-Vis por 90 min, em meio neutro (pH = 5,0). BnAgNP e HBtAgNP foram capazes de consumir mais radicais, o que é evidenciado pela diminuição da absorção em 734 nm (Figura 19). Para esses dois, foi possível construir o gráfico de decaimento do máximo em função do tempo para a medida das constantes cinéticas, que é mostrado em menor tamanho na figura. BtPAgNP, por sua vez, apresentou pouca capacidade sequestradora de radical nas quantidades de NPs utilizadas, sendo similar ao controle com CitAgNPs que também não apresentou queda na banda de absorção do $ABTS^{\bullet+}$. No caso das AuNPs, após a lavagem e centrifugação, houve pouco ou nenhum consumo da espécie $ABTS^{\bullet+}$, sendo as BnAuNPs as únicas que mostraram um pequeno efeito redutor (Figura 20)

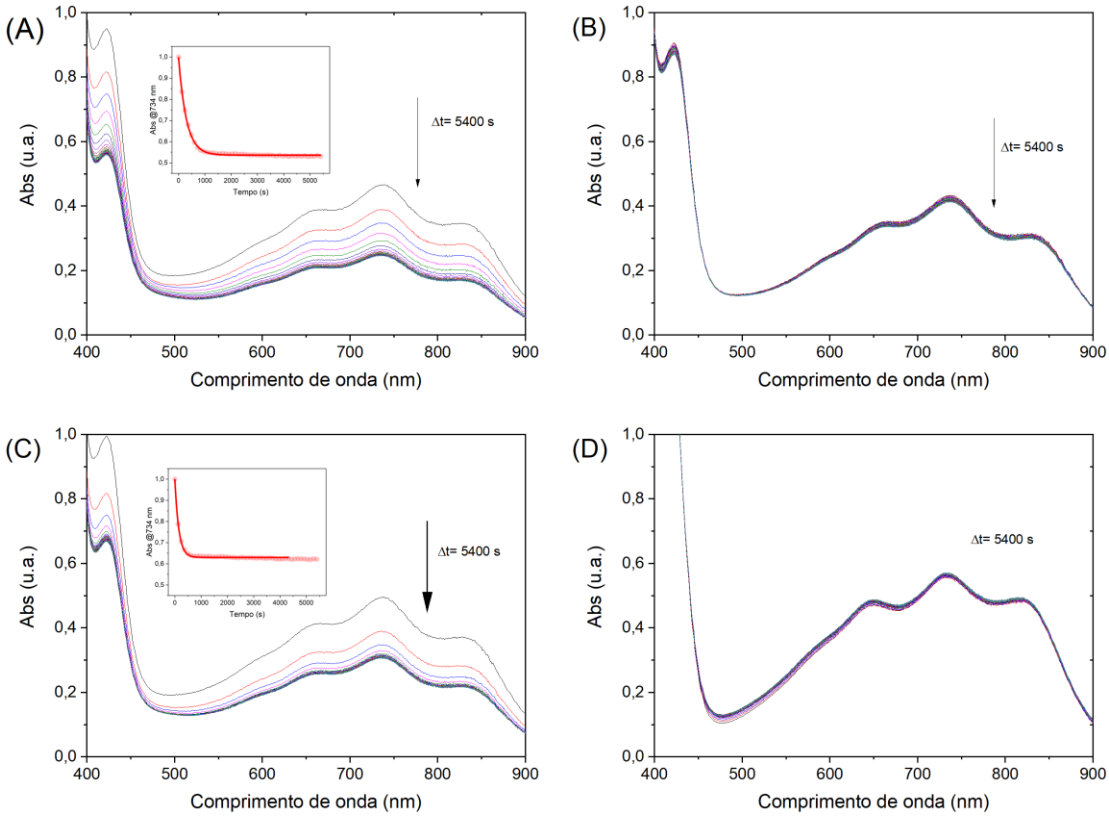


Figura 19. Espectros de absorção em função do tempo para determinar a capacidade redutora de (A) BnAgNP, (B) BtPAgNP, (C) HBtAgNP e (D) CitAgNP sobre radicais $ABTS^{\bullet+}$.

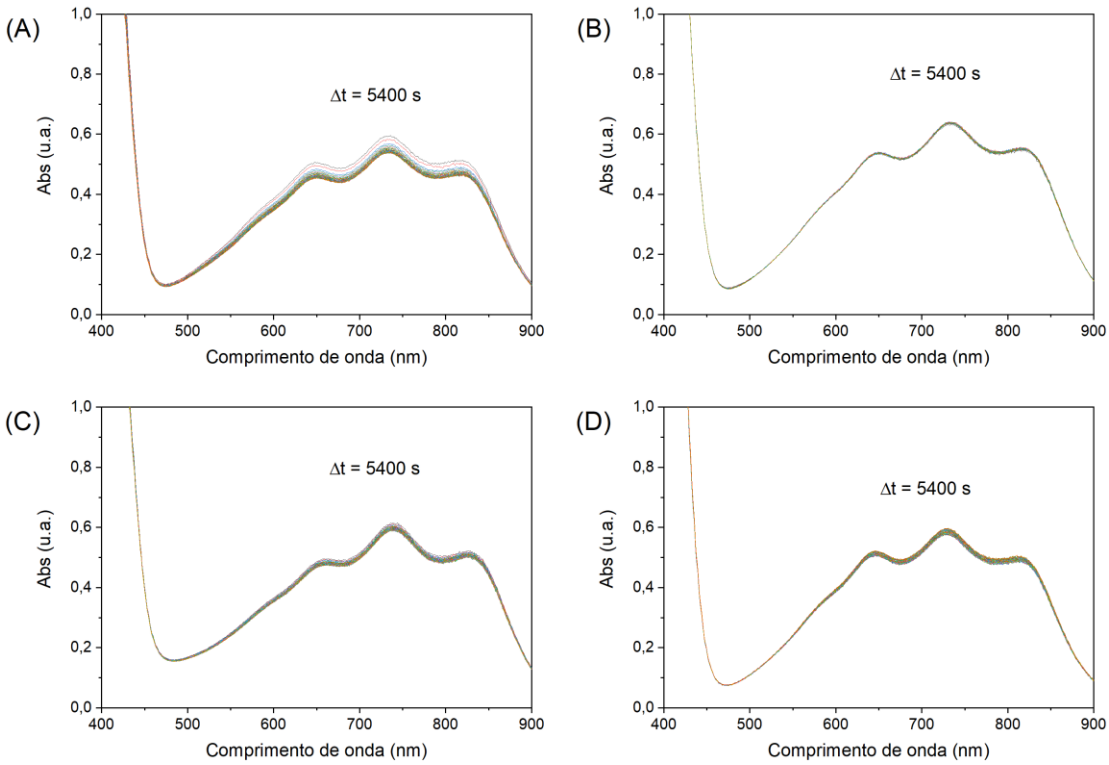


Figura 20. Espectros de absorção em função do tempo para determinar a capacidade redutora de (A) BnAuNP, (B) BtPAuNP, (C) HBtAuNP e (D) CitAuNP.

Os procedimentos de lavagem e centrifugação realizados no momento da síntese afetaram a atividade frente aos radicais no caso das AuNPs, mas não nas AgNPs. A Figura 21 mostra dados de ensaios $ABTS^{\bullet+}$ realizados antes e depois da etapa de centrifugação com dois exemplos, HBtAuNPs e BnAgNPs. Observa-se que para AgNPs, mesmo após os procedimentos de centrifugação, a NP continua sendo capaz de reduzir $ABTS^{\bullet+}$, assim como já observado no experimento da Figura 19.

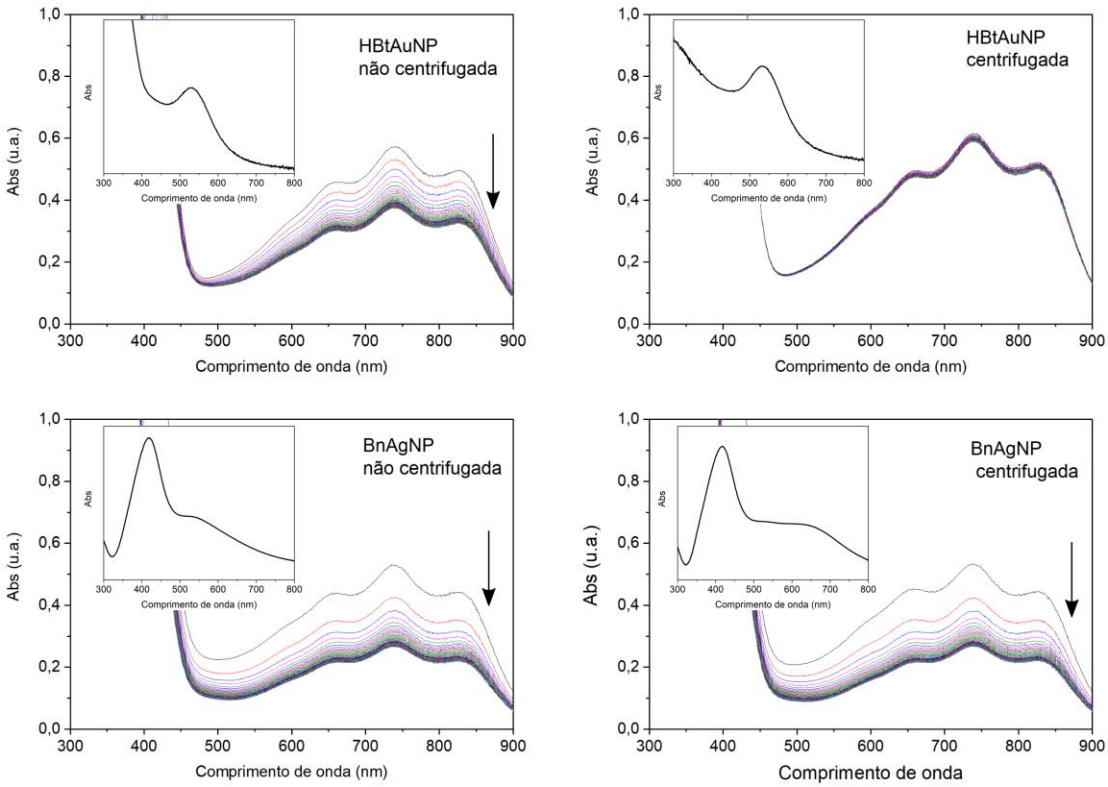


Figura 21. Perfis cinéticos de atividade redutora de radicais $ABTS^{\bullet+}$ para HBtAuNP e BnAgNP após lavagem e centrifugação do sobrenadante.

Apesar dos dados de potencial zeta e espectrometria de massas sugerirem um recobrimento similar por betalaínas e seus produtos de degradação para AuNPs e AgNPs, apenas BnAgNPs e HBtAgNPs apresentaram capacidade antirradicalar frente ao $ABTS^{\bullet+}$. Dessa forma, foi levantada a hipótese de que a redução do $ABTS^{\bullet+}$ pudesse estar ocorrendo por via fotoredox. Para avaliar tal efeito, foram feitos os mesmos experimentos de consumo de $ABTS^{\bullet+}$ na ausência e presença de irradiação com laser verde (532 nm, 10 Hz, potência média de 2,7 W) (Figura 22). A excitação em 532 nm se sobrepõe com a absorção do $ABTS^{2+}$, cuja redução leva a $ABTS^{\bullet+}$ e o conseguinte aumento da absorção em 734 nm. Esse comportamento é descrito na literatura[155] e é observado também com excitação de ABTS no UV. No caso de AuNPs, há sobreposição do comprimento de onda de excitação com a banda

plasmônica e para BnMNPs com a banda de absorção de betanina e produtos de decomposição de cor magenta.

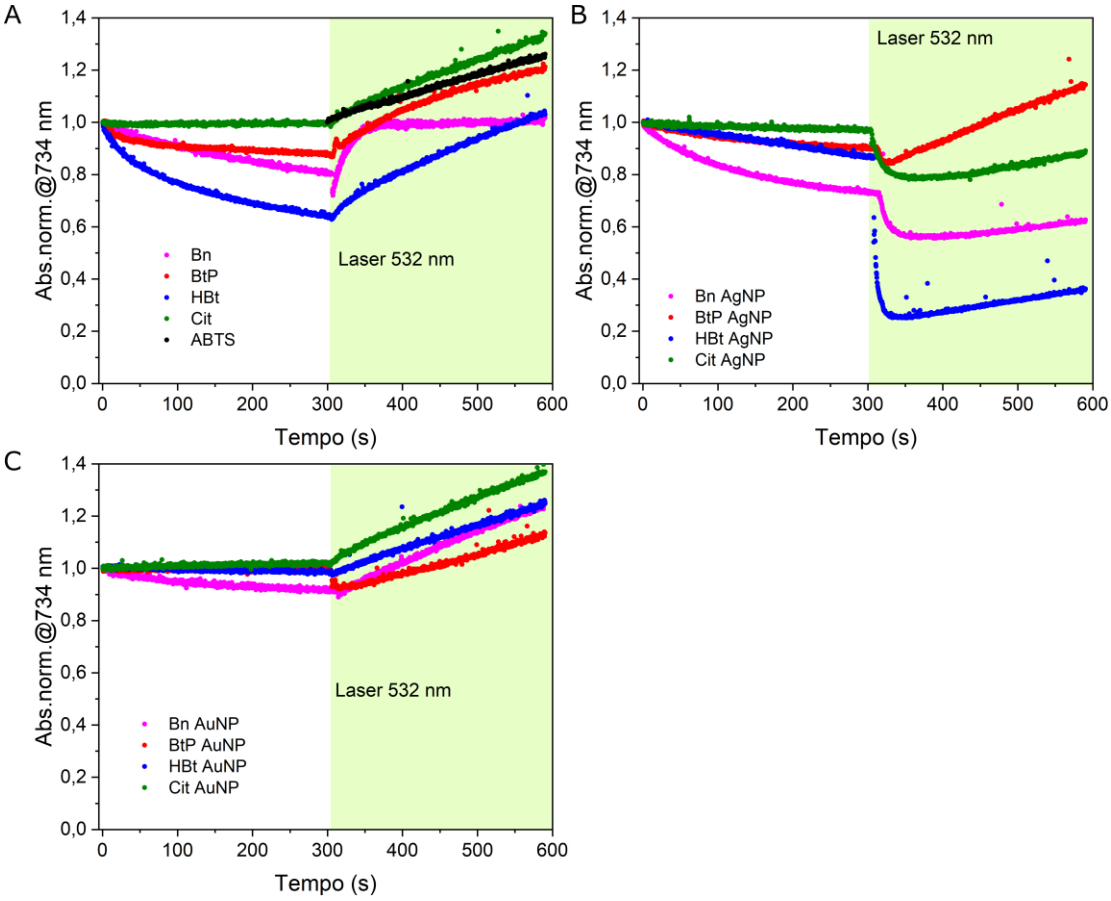


Figura 22. Cinéticas de de atividade redutora de radicais $ABTS^{\bullet+}$ por 5 minutos na ausência de luz e por 5 minutos na presença de laser de 532 nm. Valores de máximo de absorção em 734 nm, do $ABTS^{\bullet+}$, em função do tempo. (A) Betalaínas, (B) AgNPs, (C)AuNPs.

De fato, observa-se que a irradiação do laser provoca aumento quantidade de $ABTS^{\bullet+}$, evidenciada pelo aumento no valor da absorção em 734 nm com o tempo. Para experimentos controle sem NPs, observa-se que a presença de citrato tem comportamento muito similar durante a irradiação com o controle só com ABTS, indicando que o citrato não participa do processo. Comportamento similar é observado para BtP e HBt. Embora na parte sem laser a BtP e o HBt tenham consumido $ABTS^{\bullet+}$, a taxa de aumento de absorção em 734 nm com irradiação é similar àquela observada para citrato. Para Bn, contudo, há um aumento inicial rápido da concentração de $ABTS^{\bullet+}$ que é seguido de um perfil de saturação. Essa diferença

da Bn desaparece nos experimentos com AuNPs. O comportamento para essas NPs é similar, com uma taxa de formação de $ABTS^{\bullet+}$ equivalente à do controle com CitrAuNP. O resultado mais interessante foi obtido com as AgNPs (Figura 22B) que, no momento da irradiação com o laser, induzem a diminuição rápida da absorção em 734 nm, seguida por um aumento lento. Esse resultado pode ser explicado considerando-se que embora a excitação em 532 nm favoreça a formação de $ABTS^{\bullet+}$ via redução de ABTS, ocorre a redução rápida e fotoinduzida desse radical em um processo paralelo que pode, a princípio ser uma oxidação de $ABTS^{\bullet+}$ a $ABTS^{2+}$ ou uma redução de $ABTS^{\bullet+}$ a ABTS. Como a banda plasmônica da Ag é observada ao redor de 420 nm, não se espera excitação expressiva na NP, mas essa possibilidade não pode ser totalmente descartada devido à largura da banda de absorção das NPs obtidas. A Bn e o $ABTS^{2+}$ absorvem luz nesse comprimento de onda, tornando impossível monitorar a variação da absorção nessa região de forma precisa durante a irradiação. Para explicar os resultados, poder-se-ia supor que exista alguma absorção de luz pela NP, o que poderia estar ou não ligado aos compostos orgânicos na sua superfície. Desta forma, para que o $ABTS^{\bullet+}$ seja reduzido ou decomposto (o que explicaria a diminuição brusca na banda em 734 nm), uma espécie redutora ou oxidante forte deve ser formada no sistema. Essa espécie pode ser o ânion superóxido formado pela reação da NP submetida à excitação com oxigênio. O ânion radical sulfato poderia ser um oxidante que levaria à formação de $ABTS^{2+}$. Pode-se ainda, cogitar que a eventual injeção de elétrons da NP para o ABTS•+ é acompanhada pela transferência de elétrons do corante da superfície acoplada à transferência de próton (PCET), como ocorre na decomposição de azul de metileno em sistemas fotovoltaicos baseados em betalaínas.[101]

Conclusões parciais

Betalaínas, por serem moléculas com alta capacidade redutora, foram capazes de reduzir íons metálicos de Au e Ag. Além disso, são capazes de agir como estabilizantes na síntese de NPs. Betanina, por possuir um grupo catecólico, levou a uma morfologia diferenciada de nanodentritos em AuNPs, enquanto indicaxantina produziu AgNPs pequenas e monodispersas. As NPs são carregadas negativamente devido a presença de produtos de decomposição das betalaínas, com cargas negativas residuais provenientes de grupos protonáveis, na superfície. BnAgNP e HBtAgNP possuem atividade redutora frente a radicais $ABTS^{\bullet+}$ atribuídas as moléculas remanescentes na superfície das NPs. Todas as AgNPs produzidas também demonstraram uma capacidade fotoredox de degradação dos radicais, que pode apontar mecanismos de catálise plasmônica.

3.2. Funcionalização de microesferas poliméricas com betalaínas e seu uso para a fabricação de nanocatalisadores suportados

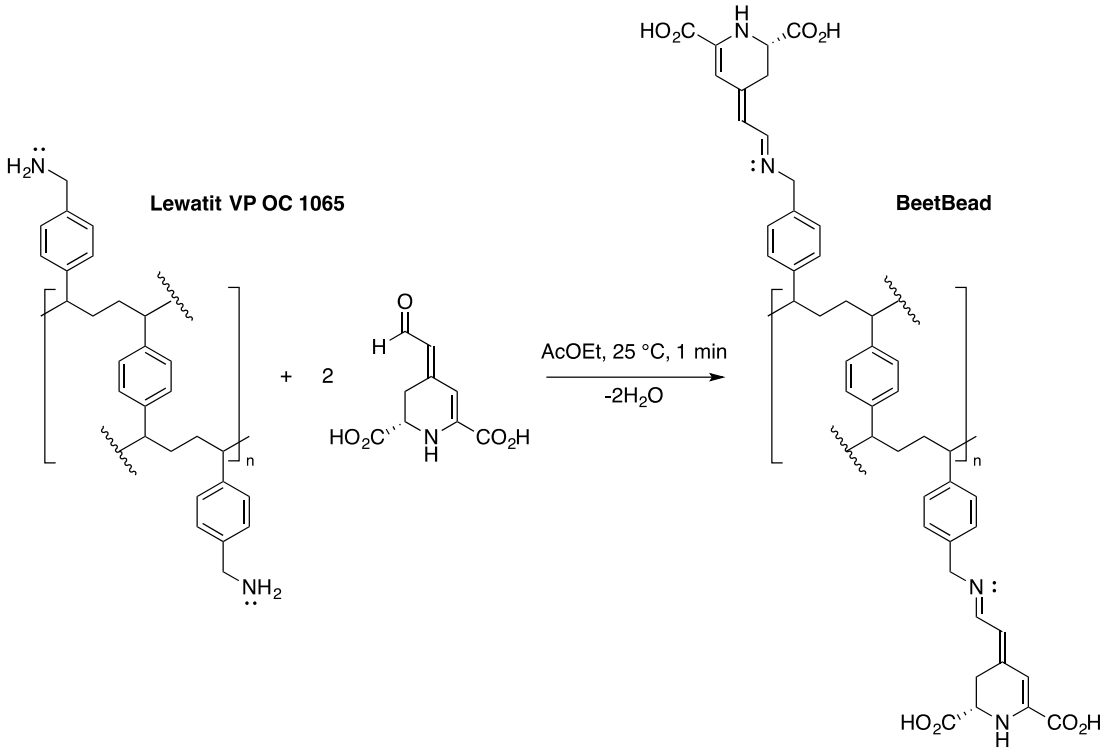
Fernandes, A. B. *et al., Recoverable and Reusable Polymer Microbead-Supported Metal Nanocatalysts for Redox Chemical Transformations*. ACS Applied Nano Materials 2020, 3, 2, 1722-1730. https://doi.org/10.1021/acsanm.9b02433

Demonstramos na seção anterior que betalaínas naturais podem modular a morfologia e atividade de nanopartículas metálicas. A possível toxicidade de NPs e impacto sobre o meio ambiente reforçam a necessidade de criar abordagens para seu uso seguro. Nesta seção apresentamos a síntese de nanocatalisadores recuperáveis e reutilizáveis suportados em microesferas poliméricas Lewatit VP OC 1065, usadas como resina de troca iônica. As AuNPs e AgNPs foram utilizadas em condições de fluxo e batelada para catalisar a reação de redução do *p*-nitrofenol (PNP), um poluente tóxico e persistente em esgoto agrícola e industrial.[156] Também foram produzidos nanocatalisadores magnéticos de Fe_3O_4 suportado em microesferas que tiveram suas propriedades catalíticas estudadas empregando-se como reação modelo a oxidação da di-hidrorrodamina 123 (DHR) por peróxido de hidrogênio. As NPs foram produzidas através da irradiação da resina funcionalizada e dos cátions metálicos com micro-ondas. A modificação da superfície da resina com ácido betalâmico, recobrindo a superfície com betalaínas covalentemente ligadas, permitiu controle da morfologia e atividade catalítica das NPs.

3.2.1. Síntese e caracterização dos nanocatalisadores

A Lewatit é uma resina de troca aniônica no formato de esferas porosas com cerca de 0,7 mm de diâmetro. Essa resina é formada por um polímero de divinilbenzeno com ligações cruzadas contendo uma unidade de benzilamina que se

repete (Esquema 2), e já foi usada para captura de CO_2[157,158] e aldeídos.[159] A modificação dos grupos benzilamina da superfície das microesferas em betaxantinas foi feita com ácido betalâmico obtido como descrito anteriormente. Esta resina modificada foi chamada de BeetBead (Esquema 2).



Esquema 2. Reação de acoplamento entre ácido betalâmico e benzilamina, constituinte da resina Lewati VP OC 1065.

A mudança na superfície após a reação com HBt foi evidenciada tanto pela mudança de coloração da resina de amarelo claro para laranja quanto pelo espectro de reflectância da resina antes e depois da reação com HBt (Figura 24 e Figura 23 em preto). Ocorre uma diminuição na reflectância em 485 nm, o que indica a formação de um composto que absorve luz nessa região, que é típica absorção das betaxantinas.[106] Esse método de funcionalização já foi reportado na literatura para isolamento de HBt a partir da adição da resina a suco de beterraba em pH básico, onde ocorreu a hidrolise das betalaínas e o surgimento do HBt.[160] Os autores do trabalho utilizam a resina para reações de transaminacão e produção de novas betalaínas. Nesta tese, a

reação foi feita adicionando-se a resina a uma solução de HBt extraída em acetato de etila. Este procedimento foi vantajoso tanto na velocidade de reação quanto para a durabilidade da resina funcionalizada, visto que a eliminação de água preveniu a ocorrência de reações de hidrólise e desprendimento do ácido betalâmico, mantendo a resina funcionalizada por mais tempo. O acúmulo de betaxantinas na resina é também evidenciado pela mudança de coloração na resina, como pode ser observado nas micrografias da Figura 24.

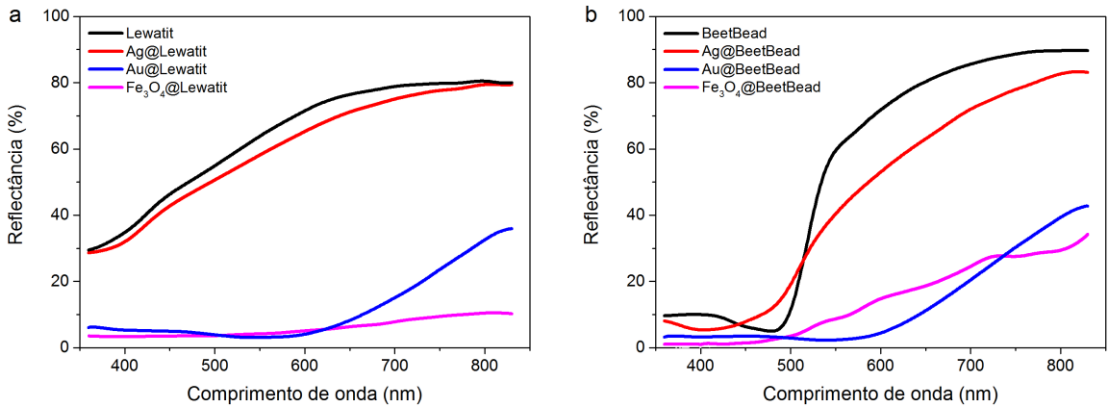


Figura 23. Espectros de reflectância dos nanocatalisadores suportados em microesferas e controles. (A) Lewatit e nanocatalisadores (B) BeetBead e nanocatalisadores.

As NPs foram sintetizadas na superfície das microesferas irradiando-se com micro-ondas em sistema aberto (100 W, 5 min, 18 kJ) misturas entre soluções aquosas de $HAuCl_4$, $AgNO_3$ ou $FeSO_4$ e a resina Lewatit VP OC 1065 não funcionalizada ou a BeetBead. Em todos os casos, a irradiação provocou a mudança na coloração da resina, como pode ser observado na Figura 24. A análise das imagens de MEV confirmou a presença de NPs na superfície das microesferas de divinilbezeno reticulado. Os nanocatalisadores suportados produzidos com a resina Lewatit foram chamados Ag@Lewatit, Au@Lewatit e Fe_3O_4@Lewatit. Os que foram produzidos com BeetBead foram chamados de Ag@BeetBead, Au@BeetBead e Fe_3O_4@BeetBead.

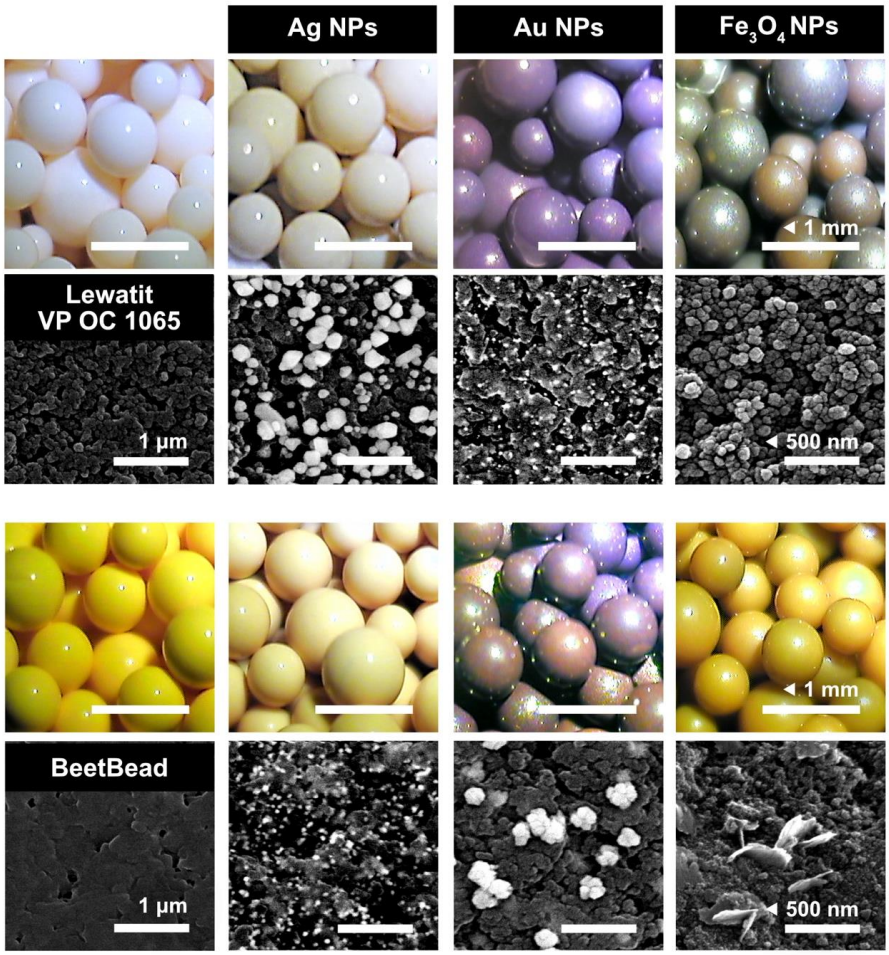


Figura 24. Síntese e morfologia dos nanocatalisadores suportados em Lewatit VP OC 65 e BeetBead.

A ausência de outros agentes de recobrimento para estabilizar as nanopartículas levou a formação de AgNPs poliédricas e polidispersas na superfície da Lewatit, com tamanhos entre 50 e 150 nm (Figura 24). As AuNPs apresentaram tamanhos entre 20 e 30 nm e no caso das Fe_3O_4 NPs, foram produzidos nanoclusters aglomerados com um tamanho médio de 50 nm. Quando se utilizou a BeetBead, foram produzidas NPs completamente diferentes comparadas à Lewatit. Ag NPs apresentaram o tamanho de 25 nm e morfologia esférica, Au NPs se tornaram aglomerados de tamanho próximo a 150 nm e Fe_3O_4NPs apresentaram formato de nanofolhas com tamanhos de 150 nm. A distribuição de tamanho das NPs obtidas é mostrada na Figura 25.

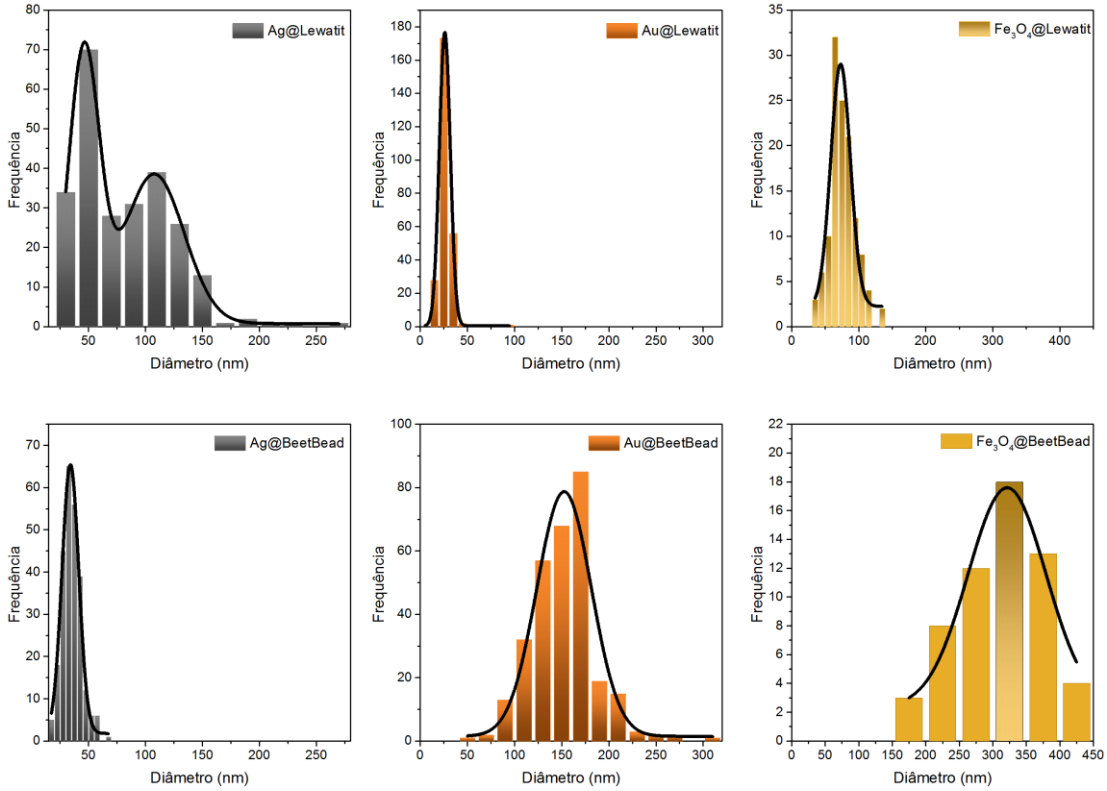


Figura 25. Distribuição de tamanhos das nanopartículas de Ag, Au e Fe_3O_4. A distribuição foi obtida através da contagem nas imagens de MEV.

Análises empregando-se espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (sigla em inglês XPS, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) foram realizadas na Universidade de Uppsala pelos pesquisadores Erik Lewin e Rebecka Lindblad e utilizadas para estimar os estados de oxidação dos metais das NPs suportadas. Os resultados encontram-se compilados na Tabela 3, com exemplos de curvas ajutadas na Figura 26. Os níveis de energia de ligação Ag-3d e Au-4f (368,21 eV e 83,96 eV, respectivamente) foram usados como valores de referência e ajustados considerando-se contribuições únicas, o que assume um caráter monovalente para esses metais. As energias cinéticas obtidas para as Ag NPs e para Au@Lewatit são as correspondentes dos respectivos estados metálicos do Ag e Au. Apesar da energia cinética dos níveis Au-4f em Au@BeetBead está deslocada 0,4 eV em relação ao esperado para Au^0 esse deslocamento ainda é bem menor que o 1,5 eV necessário para sugerir a presença de Au^+. Essa variação pode estar relacionada a incertezas de calibração. A análise das

NPs de ferro por XPS apresentou sinais em 710, 711 e 713 eV, que correspondem a Fe^{2+}, Fe^{3+} octaédrico e Fe^{3+} tetraédrico, respectivamente, que são característicos da magnetita (Fe_3O_4, $FeO \cdot Fe_2O_3$). Observou-se também sinais em 732 e 718 eV que foram atribuídos a Fe^{2+} satélite. A mudança nas abundancias relativas de cada componente nas NPs de magnetita suportadas na Lewatit ou BeetBead são esperadas visto que as NPs apresentam cores e morfologia diferentes. O fato das duas amostras serem ferromagnéticas reforça a conclusão de conterem Fe_3O_4.

Tabela 3. Energias cinéticas (BE), abundância relativa e espécies correspondentes.

Amostra	BE (eV)[a]	Abundância rel. (%)	Espécie[b]
Ag@Lewatit	368.4	100	Ag^0
Ag@BeetBead	368.4	100	Ag^0
Au@Lewatit	84.1	100	Au^0
Au@BeetBead	84.5	100	Au^0
Fe_3O_4@Lewatit	709.9	15	Fe^{2+}
	710.9	57	Fe^{3+} oct
	713.5	28	Fe^{3+} tetr
Fe_3O_4@BeetBead	709.6	6	Fe^{2+}
	710.6	40	Fe^{3+} oct
	712.3	54	Fe^{3+} tetr

[a] Corrigida usando o sinal C-1*s*. Valores relacionados a Ag-3$d_{5/2}$, Au-4$f_{7/2}$ e Fe-2$p_{3/2}$.

[b] oct = octaédrico6, tetr = tetraédrico.

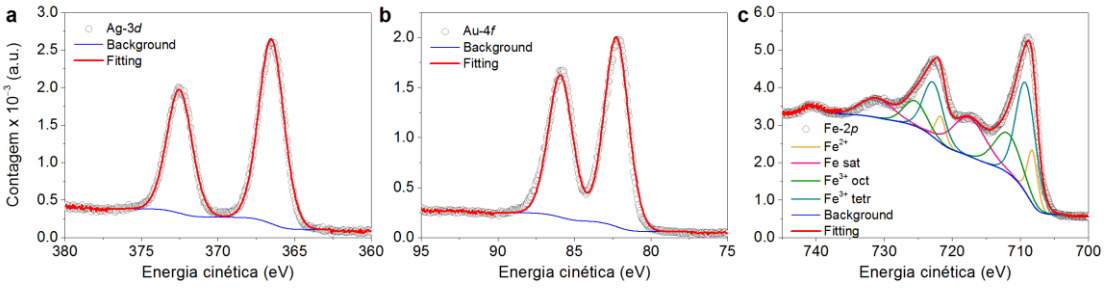


Figura 26. Exemplos das curvas ajustadas dos espectros de XPS.

A mudança das características das nanopartículas quando o suporte é mudado de Lewatit VP OC 1065 para BeetBead pode estar relacionada a diversos fatores. Mudanças na concentração local de íons na superfície das microesferas polimérica, as características intrínsecas destes íons e a da carga na superfície do polímero podem explicar esses resultados. De acordo com as titulações ácido-base feitas pelo fabricante, a quantidade de grupos amino na Lewatit VP OC 1065 equivale a 3,5 mol de NH_2/kg de resina. Contudo, relatos sobre a capacidade máxima de captura de CO_2 por Lewatit VP OC 1065 é de 2,5 mol/kg de resina. Nas condições experimentais utilizadas (200 mg de resina, pH 7), há 0,5 – 0,7 mol de NH_2 disponível, a maior parte na forma protonada $–NH_3^+$ ($pK_{aH}^{Bn\text{-}NHH} = 9,34$), conferindo carga positiva à superfície. A conjugação de benzilamina com HBt, no entanto, produz a betalaína correspondente, que, apesar de poder ter seu grupo imino protonado, tem dois grupos ácido carboxílico ($pK_a^{COOH} < 3,5$) que aumentam a carga negativa na superfície da partícula em pH 7,0. Apesar de haver um excesso de cerca de 3 ordens de grandeza do número de grupos amônio em relação ao HBt, é esperado que a superfície da BeetBead esteja menos positiva comparada à Lewatit VP OC 1065 devido à presença dos grupos carboxilato.

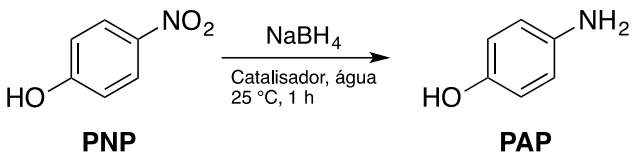
Em água, os precursores metálicos usados consistem principalmente de íons $AuCl_4^–$/$[AuCl_{4-x}(OH)_x]^–$ (com x = 1-3), Fe^{2+} e Ag^+ solvatados. Dessa forma, o número de sítios de nucleação heterogêneos (nucleação que ocorre com diferentes probabilidades em diferentes partes do sistema) para as espécies catiônicas (Ag^+ e Fe^{2+}) é bem menor que $AuCl_4^–$ e seus produtos de hidrólise. Considerando-se o mecanismo de crescimento a partir da formação de sementes, quando a concentração de precursores é a mesma, mais sítios de nucleação se traduzem em NPs menores, como observado em Lewatit para as AuNPs comparadas às AgNPs e Fe_3O_4NPs. Além

disso, ânions altamente caotrópicos, como $AuCl_4^-$ tendem a desestruturar a água e interferir no mecanismo de crescimento de NPs livre de ligantes, induzindo sua interrupção.[161,162] A polidispersão das AgNPs indica que o crescimento das NPs pode envolver maturação de Ostwald, na qual variações de tamanho favorecem termodinamicamente a formação de NPs maiores a partir de NPs menores.[163,164] As Fe_3O_4NPs na Lewatit são agregados de NPs menores, indicando que seu crescimento pode ocorrer tanto por adição de precursor como por deposição orientada não-classicamente, ou seja, agregação de partículas primarias, recentemente descrita como mecanismo para a formação de NPs com óxidos de ferro.[165] Além disso, as NPs de óxido de ferro foram preparadas na presença de SO_4^{2-}, um ânion ligeiramente cosmotrópico, que por sua alta hidratação[166] pode comprometer a estabilização eletrostática da NPs e promover aglomeração por forças de van der Waals.[161]

A superfície menos positiva da BeetBead aumenta o número de sítios de nucleação para os íons Ag^+, resultando em NPs menores (Figura 24). Ao contrário, o número de sítios de nucleação para $AuCl_4^-$ e seus produtos de hidrólise diminui, favorecendo a agregação das NPs cujo crescimento combina a adição de precursores e a deposição orientada. Com a funcionalização da superfície da resina, a morfologia e tamanho das Fe_3O_4NPs muda de partículas esféricas e agregados para estruturas laminares. A velocidade da redução do precursor e a formação de sementes podem ser influenciadas pelo potencial de redução da amina.[167] Sendo assim, a presença de dois agentes redutores na BeetBead, isto é, da benzilamina e betalaína, combinam para aumentar o número de sítios de nucleação e podem ser responsáveis para as diferenças estruturais observadas. Finalmente, fatores como interações cátion-π e estabilização estérica podem de alguma forma contribuir para a estabilização da NP e não podem ser descartados.[56,59]

3.2.2. Atividade catalítica

Após a caracterização morfológica das AgNPs e AuNPs suportadas em Lewatit e BeetBead, avaliamos suas atividades catalíticas usando a redução do *p*-nitrofenol por boro-hidreto de sódio como reação modelo (Esquema 3).[168] O controle utilizando apenas Lewatit por 1 h a 25 °C não produziu *p*-aminofenol (PAP), de acordo com os dados de espectrofotometria de absorção UV-Vis. Entretanto, Au@Lewatit, Au@BeetBead, Ag@Lewatit e Ag@BeetBead catalisaram a redução do PNP, visto que houve uma diminuição na banda de absorção em 400 e o surgimento de uma banda em 300 nm devido a formação do PAP (Figura 27). O decaimento dos máximos também é mostrado na Figura 28A. A constante cinética observada (k_{app}) para a redução do PNP e a constante normalizada pela área de superfície por unidade de volume (k_1) foram calculados a partir dos dados cinéticos mostradas na Tabela 4 e Tabela 5 e pela distribuição de tamanho das partículas[169]



Esquema 3. Reação de redução do *p*-nitrofenol (PNP) em *p*-aminofenol (PAP) pelos nanocatalisadores em água.

O valor de k_{app} das AuNPs é maior que o das AgNPs, e o valor de k_1 segue a mesma tendência. Finalmente, o valor de k_1, que de acordo com o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood é relacionado à transferência de hidreto (H^-) para a superfície das NPs formando ligações Metal–H,[168,170] estão de acordo com aquelas reportadas para a redução de PNP utilizando outros nanocatalisadores suportados de Ag e Au.[168]

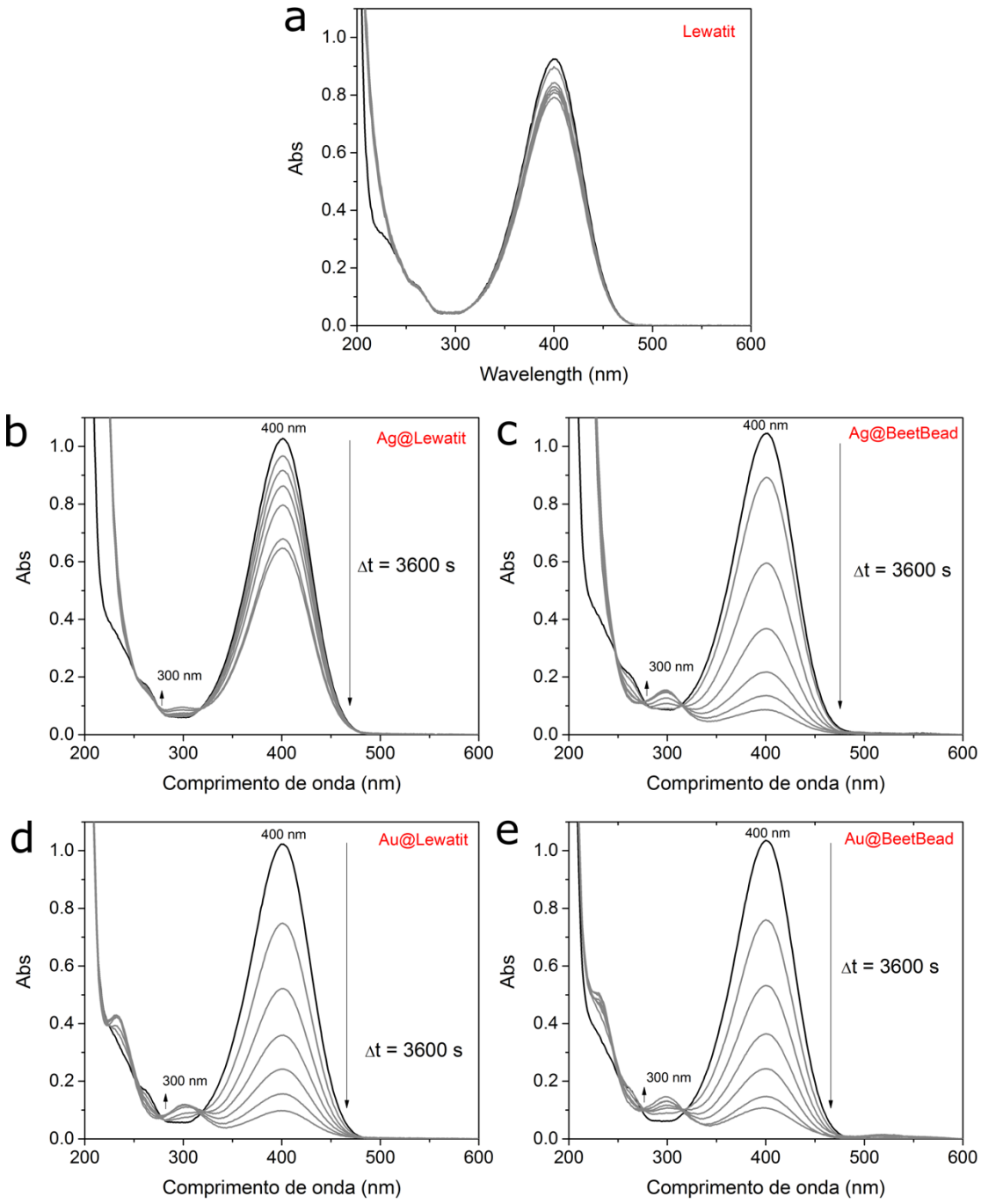


Figura 27. Espectros de UV/Vis adiquiridos durante a redução do PNP com $NaBH_4$ em modo batelada a 25 °C. (A) Controle negativo utilizando apenas Lewatit, e efeito de 10 mg de (B) Ag@Lewatit, (C) Ag@BeetBead, (D) Au@Lewatit ou (E) Au@BeeetBead.

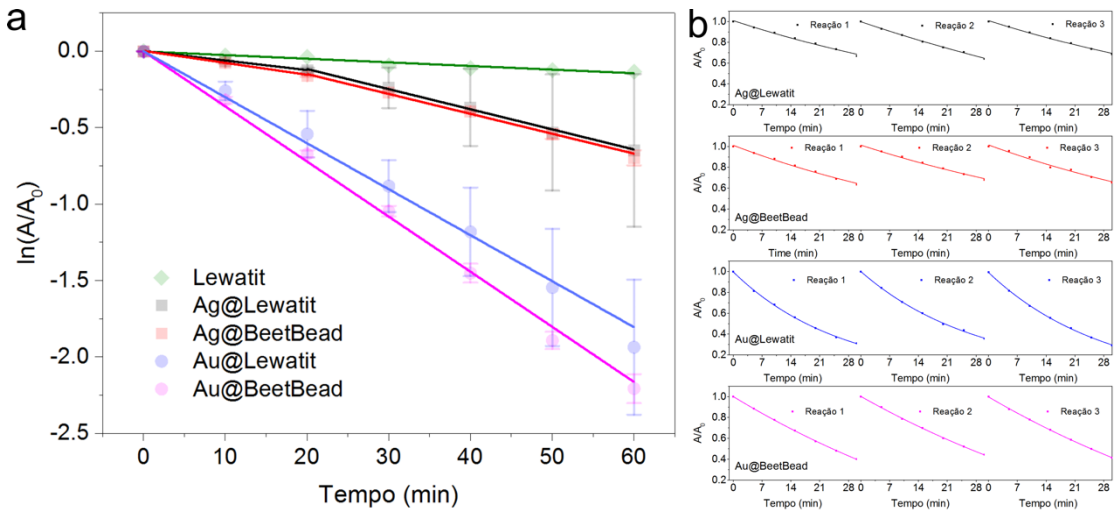


Figura 28. (a) Reação de redução do *p*-nitrofenol monitorada pelo decaimento do máximo de absorção em 400 nm. [PNP] = 6,5 x 10^{-5} mol L^{-1}, [$NaBH_4$] = 0,1 mol L^{-1} e 10 mg de catalisador a 25 °C. (b) Reações de reuso dos nanocatalisadores. Depois de cada reação, os catalisadores foram recuperados por filtração, lavados com água, secos e reutilizados.

Tabela 4. Constantes cinéticas observadas (k_{app}) para a reducao de PNP feito pelos nanocatalisadores metálicos.

Catalisador	k_{app} (s^{-1})[a]	S ($m^2\ L^{-1}$)[b]	k_1 ($s^{-1}\ m^{-2}\ L$)[c]
Au@Lewatit	$(4,3 \pm 0,6) \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-3}$	$(7,2 \pm 1,0) \times 10^{-2}$
Au@BeetBead	$(5,2 \pm 0,3) \times 10^{-4}$	$8,8 \times 10^{-3}$	$(5,9 \pm 0,4) \times 10^{-2}$
Ag@Lewatit	$(2,7 \pm 1,3) \times 10^{-4}$	$7,0 \times 10^{-2}$	$(3,8 \pm 1,8) \times 10^{-3}$
Ag@BeetBead	$(2,2 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$(2,2 \pm 0,2) \times 10^{-2}$

[a] Constante cinética observada. Média ± desvio padrão (N = 3). [b] Área de superfície das NPs (S) foi estimada pela microscopia e normalizada para a unidade de volume do sistema. O raio (r) e o número de NPs (N_{NP}) foram obtidos pela análise da imagem de SEM e a área de superfície média das NPs. (avA) foi calculado através da soma da área de todas as NPs individualmente, assumindo um formato esférico (avA = $4\pi r^2$). O número total de NPs em cada polímero foi calculado considerando que a área de superfície da microesfera polimérica foi calculada considerando que a área de superfície da microesfera era $1,5 \times 10^{-6}$ m^2 multiplicado pelo número de microesferas encontradas em 10 mg. O valor de S foi calculado como área de superfície normalizada pela unidade de volume do sistema ($5,0 \times 10^{-3}$ L). Os dados usados para o cálculo estão na Tabela 5. [c] Constante cinética normalizada pela área de superfície das partículas no sistema.

Tabela 5. Áreas de superfície estimadas para os nanocatalisadores, determinadas por análise das imagens de MEV.

Catalisador	Área das NPs MEV (m^2)	Área das NPs por esfera (m^2)	N. médio de esferas em 10 mg	Área 10 mg de esferas (m^2)
Au@Lewatit[a]	$6{,}3 \times 10^{-13}$	$2{,}5 \times 10^{-7}$	120	$3{,}0 \times 10^{-5}$
Au@BeetBead[b]	$2{,}3 \times 10^{-11}$	$3{,}7 \times 10^{-7}$	121	$4{,}4 \times 10^{-5}$
Ag@Lewatit[a]	$6{,}5 \times 10^{-12}$	$2{,}6 \times 10^{-6}$	135	$3{,}5 \times 10^{-4}$
Ag@BeetBead[a]	$1{,}0 \times 10^{-12}$	$4{,}1 \times 10^{-7}$	121	$5{,}0 \times 10^{-5}$

Área da imagem de SEM: [a] $3{,}7 \times 10^{-12}$ m^2, [b] $9{,}5 \times 10^{-11}$ m^2

O suporte não afetou o desempenho das Au NPs apesar da mudança no tamanho das NPs para aglomerados maiores. Isso pode ser explicado pela quantidade de metal em média ser maior na Au@BeetBead, que foi medida através de experimentos de digestão e análise por espectroscopia de absorção atômica (AAS) pela aluna Alexandrina C. Carvalho e Prof. Cassiana Nomura no IQ-USP. Estes mesmos experimentos também foram utilizados para detectar a presença de metal no meio reacional com PAP após o uso e recuperação por filtração das microesferas poliméricas, de modo avaliar se havia a presença de metal nas soluções, indicando se NPs estavam fortemente ligadas ao suporte e resistiram ao vazamento para o meio. Em todos os casos, menos de 0,4 ppm de metal (Ag ou Au) foi encontrado em solução, o que corresponde a aproximadamente 1% m/m da quantidade de metal nas esferas poliméricas com nanocatalisadores suportados (Tabela 6).

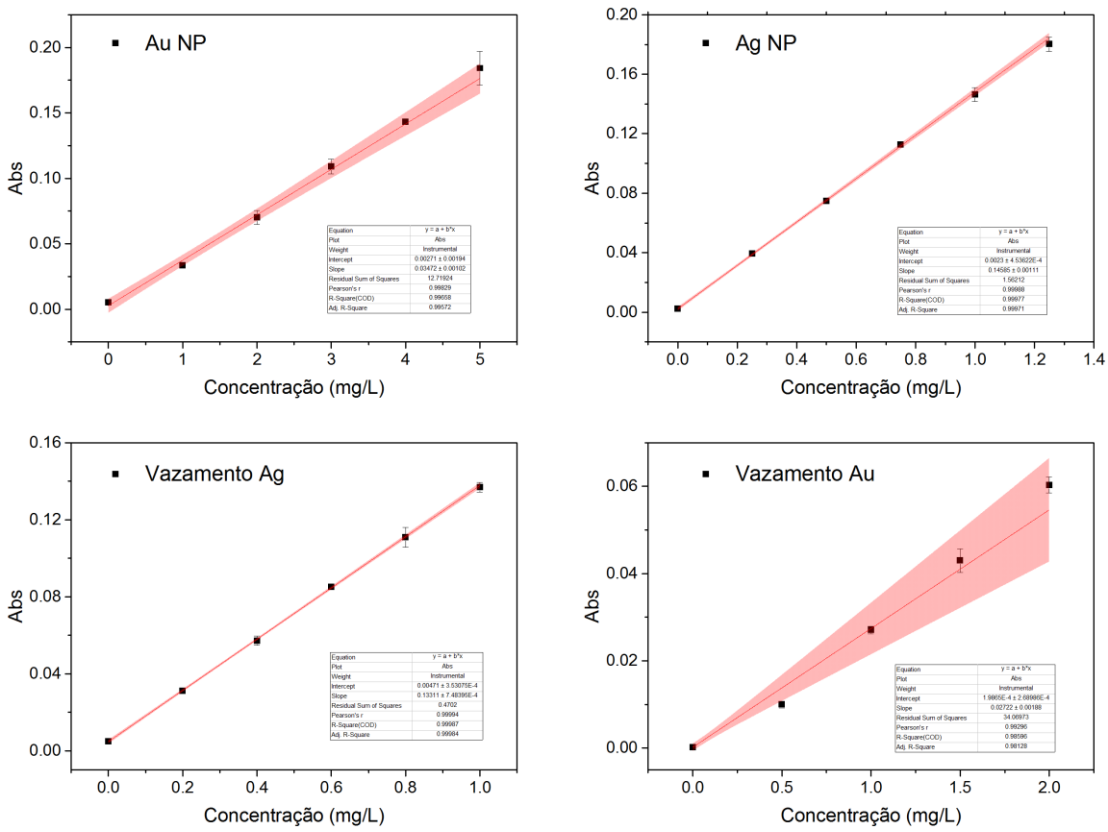


Figura 29. Curvas de calibração usadas para a quantificação de metal nos catalisadores e no conteúdo reacional.

Tabela 6. Concentração de Au e Ag em sua respectiva amostra e em relação ao total de metal encontrado nos catalisadores determinada por espectroscopia de absorção atômica.

Catalisador	Quantidade de metal no catalisador (µg)[a]	Metal vazado depois da reação (µg)[b]	Recuperação (%)
Au@Lewatit	16	< LOQ[c]	nd
Au@BeetBead	94	0,7	0,8
Ag@Lewatit	175	1,1	0,7
Ag@BeetBead	146	1,9	1,3

[a] Quantidade de metal em 10 mg do catalisador suportado. [b] A reação de redução do PNP por $NaBH_4$ foi feita na presença de 10 mg de cada catalisador e a quantidade de metal vazado do polímero foi determinada por AAS e corrigida para efeitos de diluição. [PNP] = $6,5 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}, [$NaBH_4$] = 0,1 mol L^{-1}, e catalisador (10 mg) a 25 °C. As curvas de calibração são apresentadas na Figura 29. Os

limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) são, respectivamente; 0,013 mg L^{-1}|0,043 mg L^{-1} para Au and 0,011 mg L^{-1}|0,036 mg L^{-1} para Ag.

O baixo vazamento e a fácil recuperação das microesferas permitiram que os catalisadores pudessem ser reutilizados. A Figura 28B mostra que em três reações consecutivas, os catalisadores mantêm a sua atividade. Em vista disso, esses catalisadores foram também utilizados para a redução de PNP em sistema em fluxo, desta vez utilizando H_2. Nesse sistema, o rendimento da conversão pode ser maximizado por fatores ajustáveis, a saber temperatura, pressão e fluxo. Ao se utilizar 50 bar de H_2 a 80 °C, a conversão de PNP em PAP usando tanto os nanocatalisadores de Au quanto Ag, alcança cerca de 100% de rendimento (Figura 30a). No entanto, para comparar o desempenho de cada catalisador, foram realizados experimentos em condições experimentais mais brandas nos quais o PNP não fosse totalmente consumido, para comparação (Figura 30b). A taxa de conversão se manteve constante durante toda a duração da reação (1 h a 0,2 mL/min), o que implica que a atividade catalítica é preservada. As AuNPs são capazes de funcionar em condições experimentais mais brandas, isto é, com menor pressão e temperatura, comparadas às AgNPs, para atingir uma atividade catalítica similar. Para a redução do PNP por gás hidrogênio, a clivagem da ligação H–H na superfície do nanocatalisador – ativação de H_2 – é a etapa limitante da reação, e Au tem uma maior tendência ativação de H_2 quando comparado à Ag, o que pode explicar a atividade observada.[171]

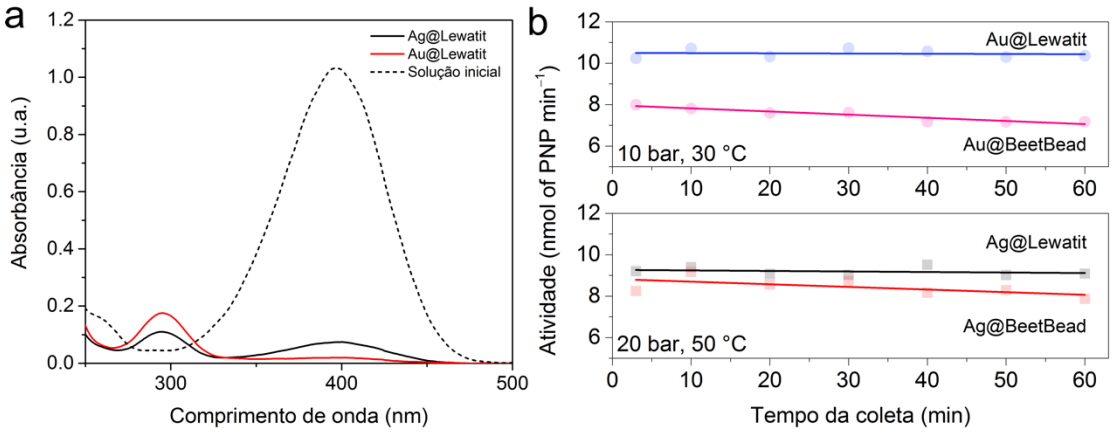
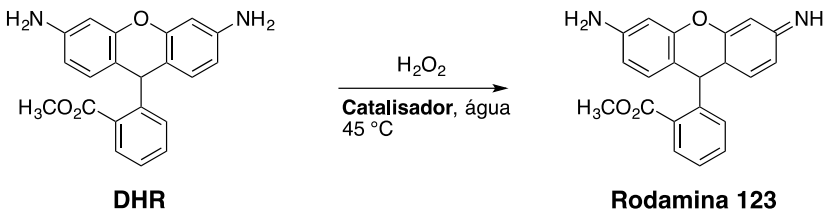


Figura 30. (a) Espectro de UV-Vis da solução de PNP após ser passada no cartucho contendo Ag@Lewatit e Au@Lewatit a 80 °C e 50 bar de H_2. Amostras coletadas após 10 min de reação. (b) Redução em fluxo do PNP por H_2 na presença dos nanocatalisadores. [PNP] = 6,5 x 10^{-5} mol L^{-1} e 10 mg de catalisador. Au: 30 °C, 10 bar H_2; Ag: 50 °C e 20 bar de H_2.

As NPs de magnetita foram testadas como catalisadores para a reação de oxidação da di-hidrorrodamina 123 (DHR) por peróxido de hidrogênio (Esquema 4.)[172] A adição do catalisador a uma solução de DHR e H_2O_2 leva a um aumento na fluorescência em 528 nm devido à formação de rodamina 123. Os dois catalisadores apresentaram um desempenho similar, com Fe_3O_4 @BeetBead tendo uma taxa de conversão ligeiramente maior (k_{app} = 2,4 × 10^{-4} s^{-1} e 1,4 × 10^{-4} s^{-1} para Fe_3O_4@BeetBead e Fe_3O_4@Lewatit, respectivamente). Curiosamente, experimentos controle utilizando a Lewatit também catalisam a oxidação da DHR, mas com uma constante de velocidade bem menor (k_{app} = 3,7 × 10^{-5} s^{-1}). Nos dois casos, os catalisadores foram facilmente recuperados por separação magnética, mostrada na Figura 33. Depois da recuperação e lavagem dos catalisadores com água, eles foram reutilizados em 3 ciclos sem perda da atividade. Fe_3O_4@BeetBead mostrou um ligeiro aumento (13%) na terceira reação.



Esquema 4. Reação de oxidação da dihidrorodamina (DHR) em rodamina 123 em água com os nanocatalisadores.

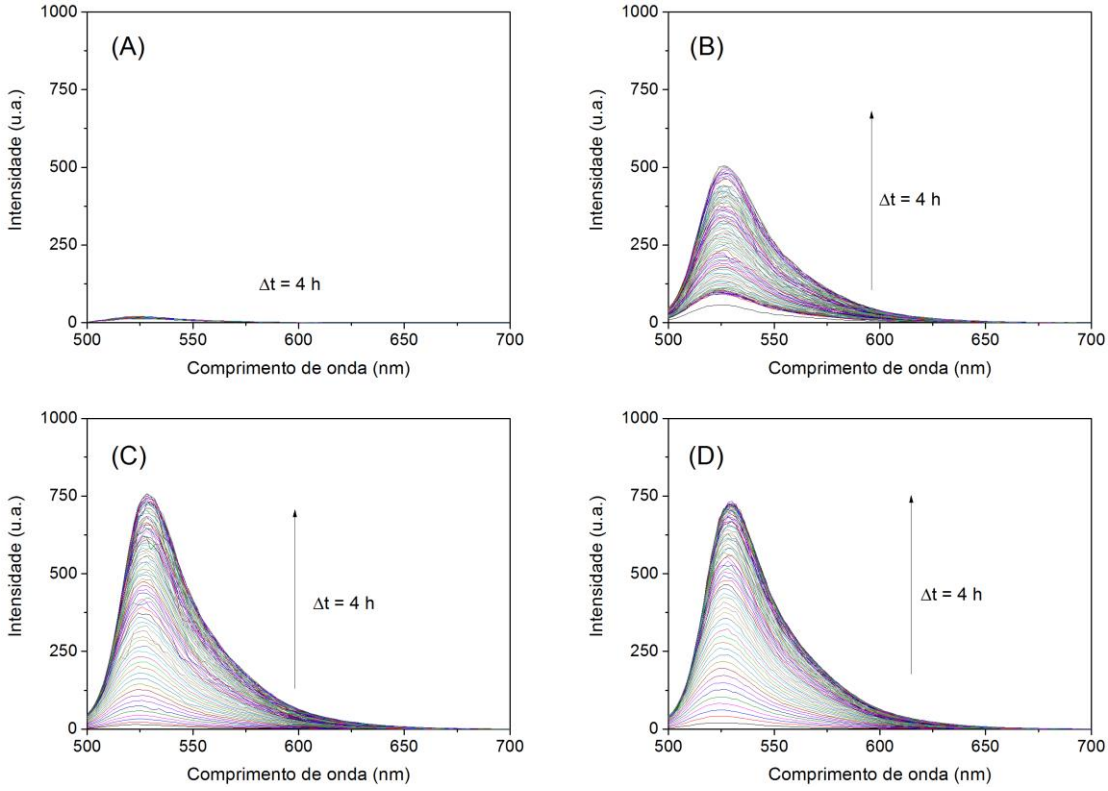


Figura 31. Oxidação da DHR por H_2O_2 monitorada por espectrofluorimetria. (A) Controle negativo sem a Lewatit VP OC 1065 e/ou os catalisadores suportados (B) na presença de Lewatit VP OC 1065, (C) Fe_3O_4@Lewatit e (C) Fe_3O_4@BeetBead. Condições experimentais: [DHR] = 5,7 x 10^{-3} mol L^{-1}, [H_2O_2] = 1,0 x 10^{-3} mol L^{-1}, 5 mg de catalisador a 45 °C; λ_{ex}= 480 nm, fendas EX/EM: 2,5/5,0 nm. voltagem da fotomultiplicadora; 600V. Espectros de fluorescência adquiridos a cada 3 min por 4 horas.

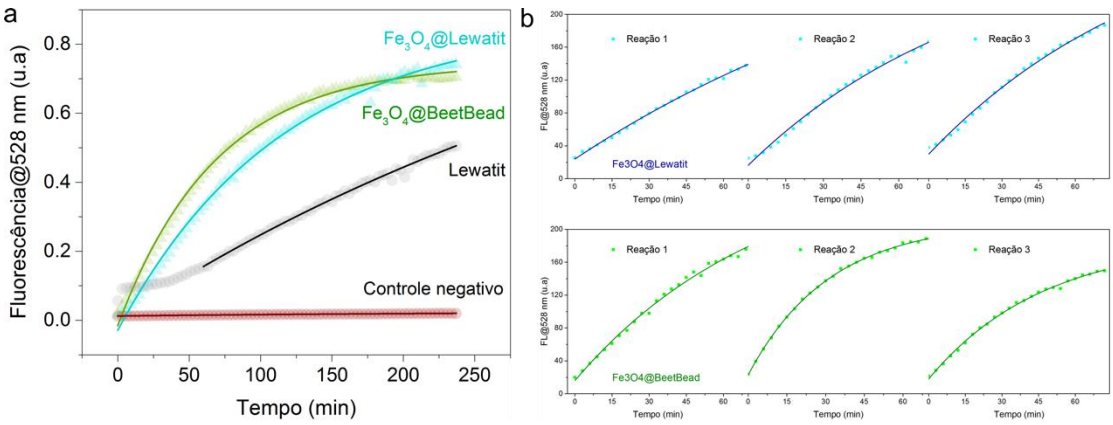


Figura 32. (a) cinética da oxidação da DHR por peróxido de hidrogênio na presença dos nanocatalisadores de magnetita monitorados através da medida de intensidade de fluorescência em 528 nm. (b) Reuso do nanocatalisador. Depois de cada reação, os catalisadores foram recuperados por separação magnética, lavados com água, secos e reutilizados.

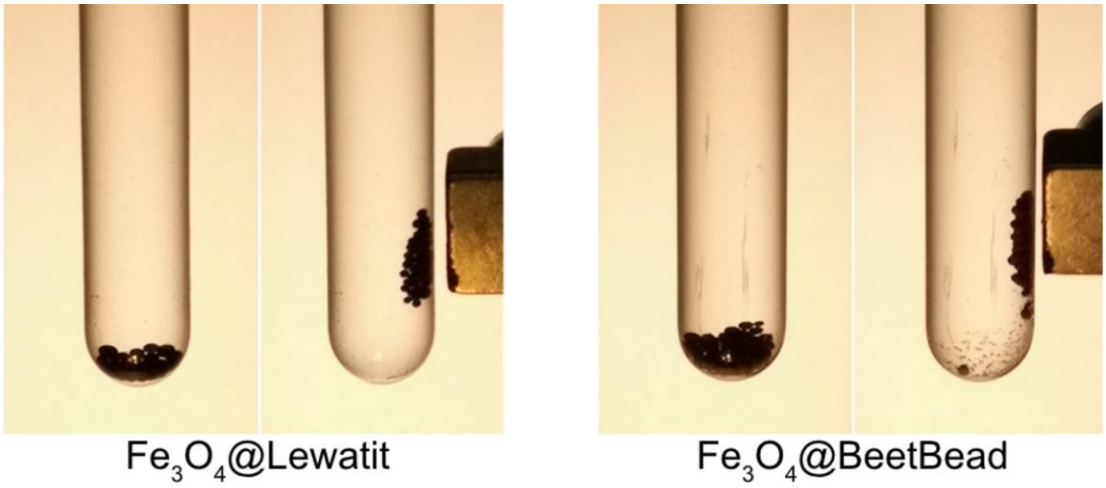


Figura 33. Recuperação magnética dos nanocatalisadores de magnetita.

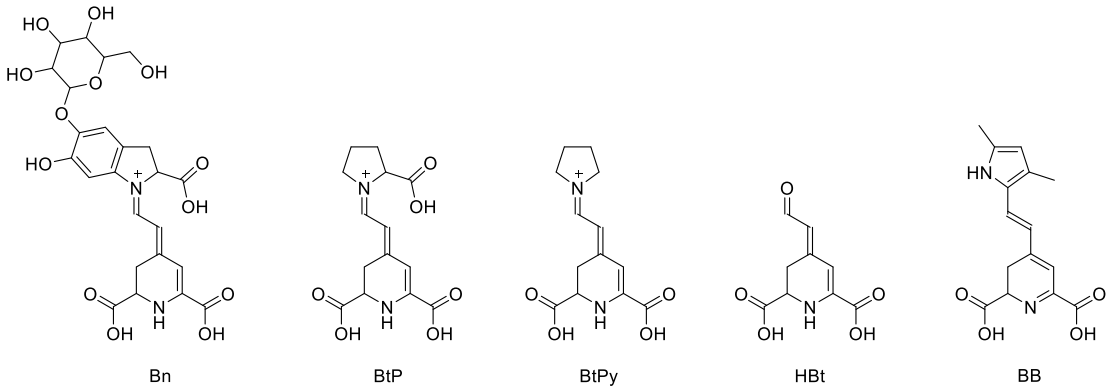
Conclusões parciais

Os nanocatalisadores de Au, Ag e Fe_3O_4 suportados em microesferas são compatíveis com reações em batelada e fluxo, são resistentes ao desprendimento de metal e podem ser recuperados e reutilizados. O trabalho mostrou que a resina de troca iônica Lewatit VP OC 1065 pode também ser usada como um suporte de tamanho uniforme para NPs de Au, Ag e Fe_3O_4 e que um produto natural, o ácido betalâmico, foi utilizado para funcionalizar a resina e alterar suas propriedades catalíticas e morfológicas. Os nanocatalisadores suportados produzidos são

compatíveis com diferentes reações químicas e são efetivos para fazer transformações redox. O método é simples com irradiação de micro-ondas por 5 min e produz os catalisadores prontos para o uso e que podem ser recuperados via filtração simples ou separação magnética. Não foi necessária a adição de agentes estabilizantes ou reguladores de crescimento adicionais, os quais podem influenciar negativamente a catálise. Além disso a síntese é feita em água. Todas essas vantagens, quando somadas, podem oferecer uma solução ambientalmente compatível para o desenvolvimento de nanocatalisadores suportados.

3.3. Prospecção de condições para a síntese de pontos quânticos de carbono feitos com compostos betalaínicos

Nesta seção, descreve-se como betalaínas foram utilizadas como material de partida únicos para a produção de CDs e a relação entre a suas as características dos precursores e do material obtido. Foram utilizadas três betalaínas, o ácido betalâmico e uma *quasi*-betalaína. Betanina (**1**) difere da indicaxantina (**2**) pela presença de um anel catecólico glicosilado. Betaxantina-pirrolidina (**3**) não possui o grupo carboxílico presente na indicaxantina. O ácido betalâmico (**4**) possui um nitrogênio a menos que todos os demais, sendo seu sistema conjugado (1-aza-7-oxo-heptametínio) diferente do das betalaínas (1,7-diaza-heptametínio). A BeetBlue (**5**), por sua vez, é uma quase-betalaína com extensão do sistema conjugado (1,11-diazaundecametínio) e substituição da ligação imínica por uma ligação carbono-carbono.



Esquema 5. Estrutura das moléculas utilizadas como precursores na síntese dos CDs. Betanina (Bn), indicaxantina (BtP), pirrolidina-betaxantina (BtPy), ácido betalâmico (HBt) e BeetBlue (BB).

Como a formação de CDs tem diversas etapas e os compostos betalaínicos utilizados como seus precursores têm diferentes graus de estabilidade térmica,[134,173,174] esperar-se-ia que a formação das nanopartículas em cada caso requeira diferentes tempos de reação. Assim, foram primeiramente realizados

experimentos para se obter o tempo ótimo de reação em cada caso monitorando-se as reações pelos seus perfis de excitação/emissão (EEM) ao longo da síntese hidrotérmica. As matrizes resultam em um gráfico de contorno bidimensional que mostra os comprimentos de onda de excitação e emissão vs. a intensidade de fluorescência (demonstrada pela cor) (Figura 34).

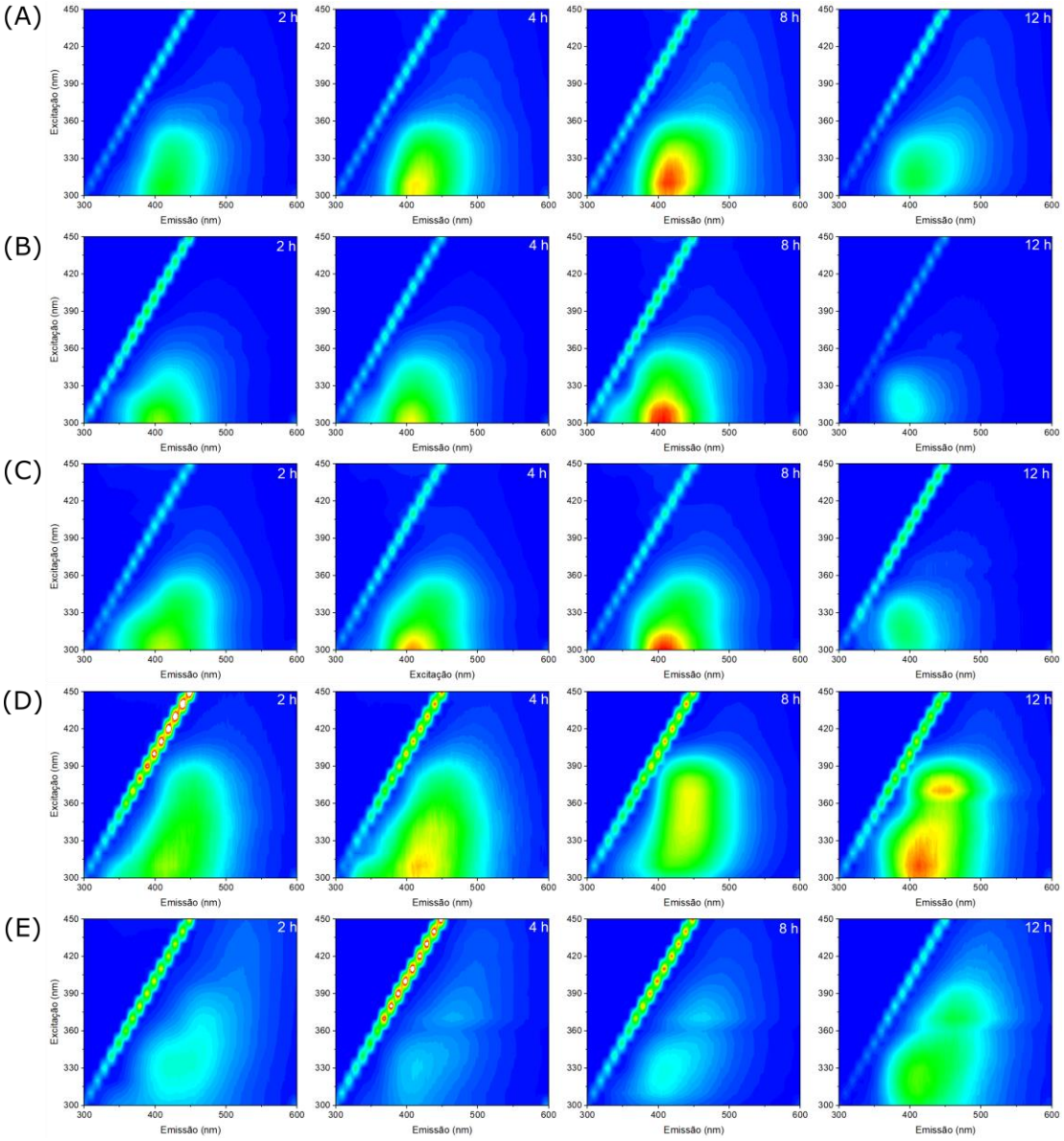


Figura 34.Matrizes de excitação/emissão dos compostos betalaínicos submetidos ao tratamento hidrotermal a 160 °C pelos tempos de 2, 4, 8 e 12 h. (A) Betanina, (B) Indicaxantina, (C) Betaxantina-pirrolidina, (D) Ácido Betalâmico e (E) BeetBlue. Todos os gráficos pertencentes a mesma linha encontram-se na mesma escala de intensidade.

Observa-se que durante o tratamento hidrotérmico das betalaínas, Bn, BtP e BtPy ocorreu o aparecimento de um máximo de emissão em torno de 400 nm que atinge um pico de intensidade de fluorescência após 8 h de reação e que diminui em intensidade se o aquecimento é mantido após esse período. Os perfis de emissão apresentam apenas diferenças sutis, com Bn apresentando uma emissão ligeiramente mais estendida para a região do visível, enquanto BtP e BtPy apresentam essa extensão no UV. No caso de HBt e BB, houve o aparecimento de duas bandas de emissão predominantes, em torno de 400 nm e 450 nm. Diferentemente dos anteriores, essas regiões não perderam intensidade depois de 12 h de tratamento, tempo máximo estudado. Também é possível observar, nos cinco casos, que conforme o comprimento de excitação desloca, o máximo também apresenta uma tendência a deslocar para esquerda, indicando a propriedade de emissão dependente do comprimento de onda de excitação característica dos CDs.

Com base nesses resultados, observamos que para todos os materiais, um tempo de síntese entre 2 e 8 h foi suficiente para a formação das espécies emissivas. Assim, como com 12 h de tratamento hidrotérmico os produtos com betalaínas apresentaram uma diminuição da intensidade, foi fixado um tempo de 8 h para a síntese comparativa dos cinco CDs. A concentração inicial de composto foi elevada em 10 vezes, para 1 mmol L^{-1}, de modo a obter material suficientes para outras caracterizações. Todos os compostos, em água, encontravam-se em pH entre 4,0 e 5,0 antes do tratamento térmico. Após purificação por filtração em gel a fim de remover resíduos moleculares, a fração fluorescente foi utilizada para todas as caracterizações. Os CDs foram nomeados conforme seu precursor: BnCdot, BtPCdot, BtPyCdot, HBtCdot e BBCdot.

Os resultados de todas as caracterizações e experimentos com os CDs serão primeiro apresentados e descritos, e após isso a discussão será feita com base nas correlações entre os dados obtidos e a estrutura do precursor.

3.3.1. Caracterização morfológica e fotofísica dos CDs

O material obtido do tratamento hidrotérmico dos 5 compostos foi submetido a imageamento por TEM e, em todos os casos, foi possível detectar a presença de nanopartículas. BnCdot e BtPCdot apresentaram tamanho médio de partícula maior (3,5 ± 0,67 e 3,8 ± 1,0 nm), enquanto BtPyCdot, HBtCdot e BBCdot apresentaram tamanhos menores, de 2,2 ± 0,37; 2,5 ± 0,52 e 2,1 ± 0,57 nm; respectivamente. (Figura 35e Figura 36). Quanto à morfologia, observa-se a presença de partículas esféricas, porém com alguma indicação de estrutura amorfa nos casos de BnCdot (presença de partículas maiores) e BtPCdot, BtPyCdot e BBCdot (distinção não clara das bordas das partículas) como é possível observar nas imagens em menor magnificação (Figura 35, esquerda). Para HBtCdot as estruturas são esféricas, com bordas mais definidas e monodispersas.

Foi possível também observar, através das imagens em alta resolução, a distância interplanar em regiões cristalinas nas partículas (Figura 35, lado direito). BnCdot e HBtCdot apresentaram aspecto mais cristalino vistos em alta resolução, com espaçamento entre as franjas cristalinas de 0,21 nm. Para as outras partículas, foi mais difícil identificar as franjas cristalinas nas regiões de concentração de partículas. Entretanto, após a busca em outros campos, identificaram-se nanopartículas cristalinas com espaçamento entre as franjas de 0,20; 0,24 e 0,25 para BtPCdot, BtPyCdot e BBCdot, respectivamente. Valores de espaçamento entre as franjas na faixa de 0.20 a 0.25 podem indicar o espaçamento da face (100) do grafite[175], sendo na literatura o valor de 0,21 nm o mais comumente reportado.[176] Entretanto, o

espaçamento observado em estruturas de nanodiamantes (sp^3) está muito próximo a esses valores, o que pode gerar uma atribuição ambígua dos valores a cristalinidade.[175] O espaçamento de 0.32 nm, atribuído a distância entre planos hexagonais de grafeno não foi encontrado.

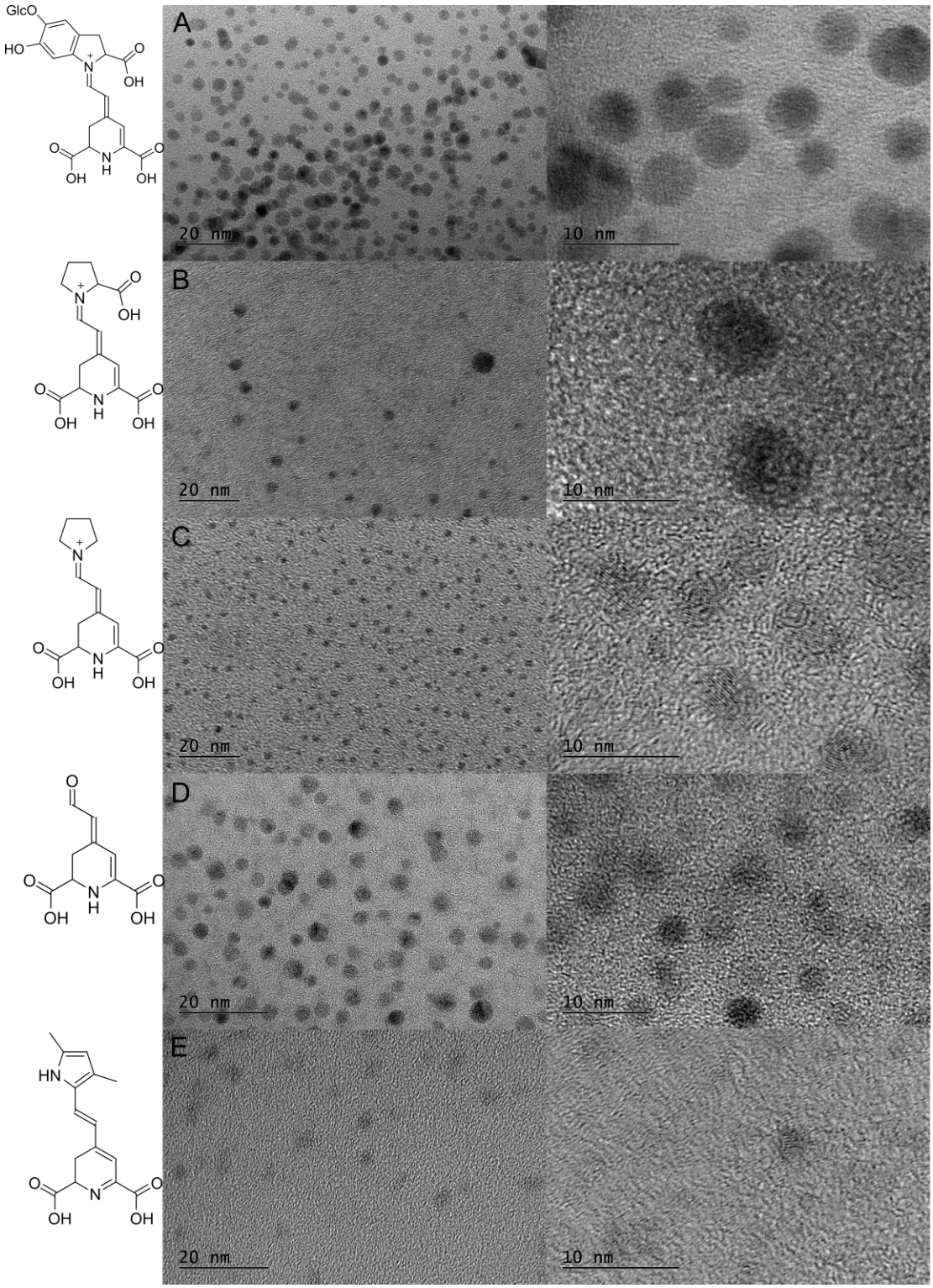


Figura 35. Microscopias eletrônicas de transmissão dos 5 CDs obtidos. (A) BnCdot (B) BtPCdot (C) BtPyCdot (D) HBtCdot (E) BBCdot.

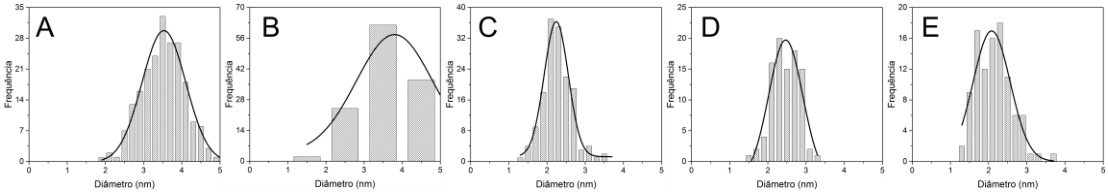


Figura 36. Histogramas de distribuição de tamanho dos 5 CDs obtidos. (A) BnCdot (B) BtPCdot (C) BtPyCdot (D) HBtCdot (E) BBCdot.

As propriedades fotofísicas dos CDs obtidos foram avaliadas através de espectroscopia UV-Vis, fluorescência em estado estacionário e resolvida no tempo. O espectro de absorção (Figura 37) revelou uma banda principal em torno de 270-285 nm para todos os compostos. Através de espectroscopia de segunda derivada, obteve-se valores de máximo em 273 nm para os três CDs de betalaínas (BnCdot, BtPCdot e BTPyCdot) e para HBtCdot e BBCdot, um deslocamento para 277 e 289 nm, respectivamente. Observa-se também uma contribuição de bandas em torno de 350 nm para BnCdot e HBtCdot. BtPCdot, BtPyCdot e BBCdot tem contribuintes em 325 e 375 nm.

CDs possuem tipicamente uma alta absorção na região ultravioleta devido à absorção de luz por uma alta quantidade de elétrons π com alta densidade nas ilhas com hibridização sp^2.[177] A primeira banda na região do UV (280 nm) é associada com transições do tipo π–π* em ligações C=C em anéis aromáticos. A segunda banda, em torno de 350 nm, é associada a transições do tipo n–π* em ligações C=O e C=N; e a cauda na região do visível é geralmente associada a presença de outros grupos de superfície, principalmente nitrogenados, como aminas, nitrogênios grafíticos e pirrólicos.[175,178]

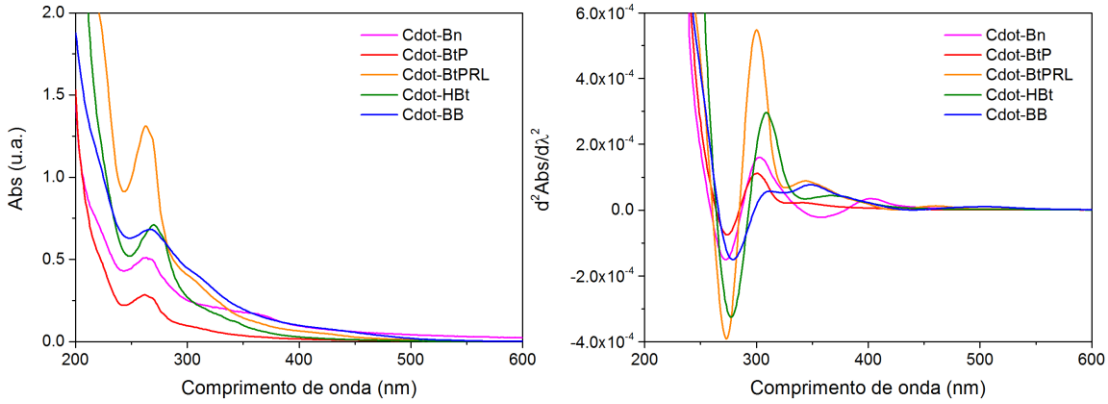


Figura 37.Espectros de UV-Vis e tratamento de segunda derivada obtidos para os CDs estudados.

Assim como no teste de tempo de reação, as amostras com concentração 1.0 mmol L^{-1} também foram submetidas à análise de EEM (Figura 38). Os espectros dos 5 CDs mostraram que BnCdot, BtPCdot e BtPyCdot, como já constatado nos experimentos de tempo, apresentam o máximo de emissão em 405-410 nm, com excitação em 310 nm. Para CdotHBt, nessa concentração inicial de precursor, o máximo de emissão em torno de 400 nm observado nos testes de tempo desapareceu, e houve apenas um máximo de emissão em 450 nm com excitação em 380 nm, ou seja, deslocamento para o vermelho com relação aos três primeiros CDs. BBCdot, por sua vez, apresentou as duas regiões de emissão observadas nos experimentos de síntese com variação de tempo (Figura 34), com excitação em 310 nm e emissão em 415 nm e excitação em 360 nm e 450 nm, sendo a primeira mais intensa e considerada como máximo para as caracterizações posteriores. Também se observa a excitação dependente de emissão para todos os compostos, que começa a acontecer principalmente para as excitações a partir do visível (acima de 400 nm). Os máximos de emissão na região azul são descritos para CDs que possuem emissão relacionada com domínios sp^2 ligados a grupos contendo oxigênio.[179]

Foi calculado o rendimento quântico de fluorescência das amostras, em água. O método empregado foi o de Williams[180], com sulfato de quinino em H_2SO_4 0,5 mol

L^{-1} como padrão secundário, comumente utilizado para fluoróforos em solução. Por se tratarem de partículas, o método mais adequado para medida do Φ_{fl} seria um método absoluto (como esfera de integração) mas que pode ser utilizado nesse caso, visto que essas partículas de tamanho menor que 5 nm são consideradas transparentes, os resultados são comparativos e as medidas com padrão são método mais extensivamente utilizado literatura.[181,182] Os resultados indicaram que todos os CDs apresentaram valores de rendimento quântico na ordem de 10^{-2}, com exceção de BnCdot, cujo valor encontrado está na ordem de 10^{-3} (Tabela 7). Os rendimentos quânticos observados para as partículas estão de acordo com os esperados para partículas com baixa passivação de superfície por grupos nitrogenados. Rendimentos quânticos acima de 0,1 são relatados para CDs com alto grau de passivação de superfície com átomos de nitrogênio, enxofre ou fósforo.[69]

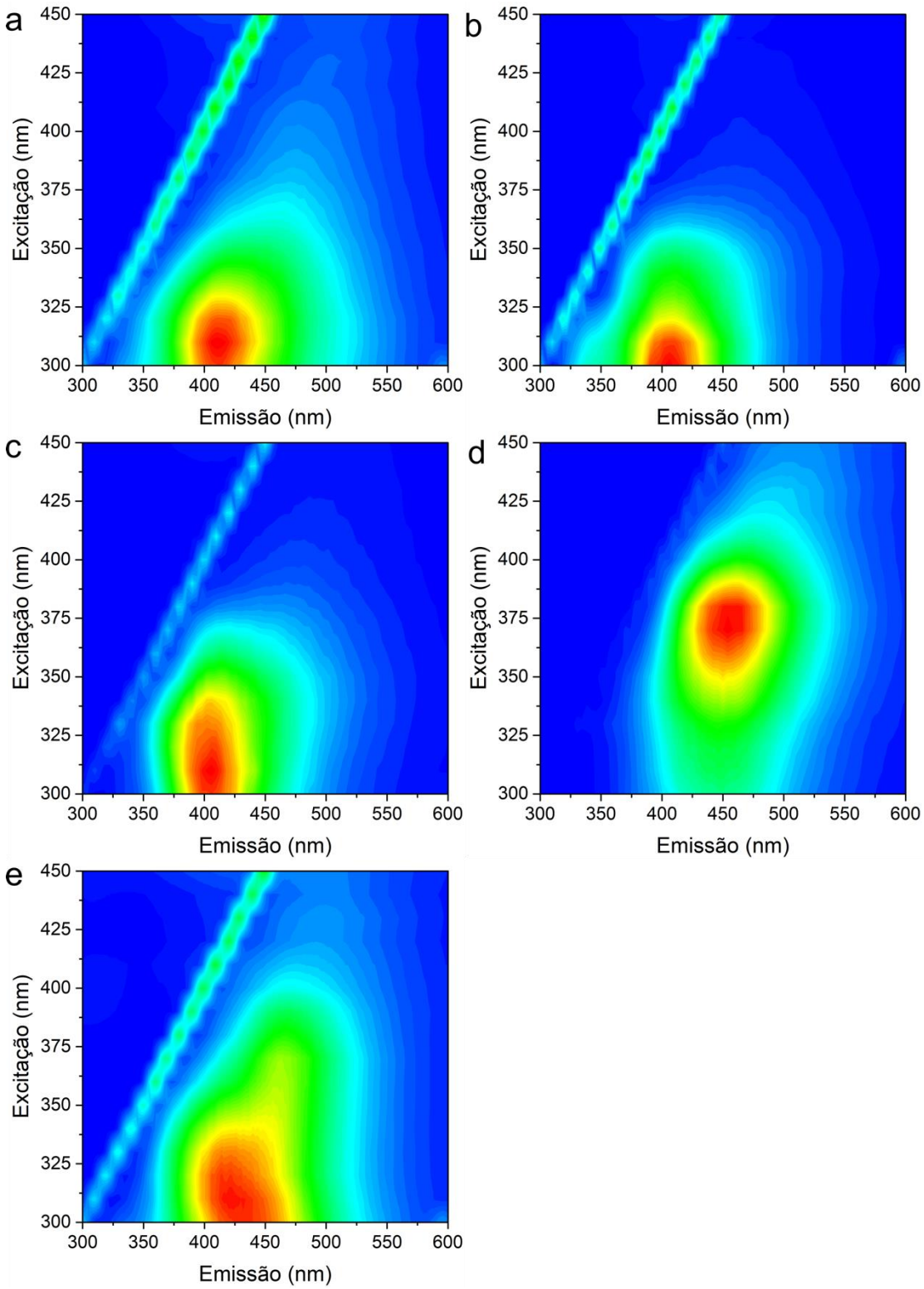


Figura 38. Matrizes excitacao vs. emissão vs. intensidade de fluorescência para (A) BnCdot, (B) BtPCdot, (C) BtPyCdot, (D) HBtCdot e (E) BBCdot. Ao lado deste útimo encontra-se o espectro obtido com a amostra diluída.

A caraterização fotofísica seguiu com a determinação dos tempos de vida de fluorescência (τ). Os valores de τ obtidos por meio da técnica *Time-Correlated Single*

Photon Couting (TCSP) com excitação em 335.6 nm foram melhor ajustados com funções bi- e triexponenciais, revelando a presença de mais de um centro emissivo ou vias de decaimento radiativo, com diferentes tempos de vida. Os decaimentos são apresentados na Figura 39 e os valores obtidos na Tabela 7. BnCdot, BtPCdot e BtPyCdot apresentaram ajuste biexponencial e tempos de vida similares nas faixas de 1,1-1,4 e 6,7-7,2 ns. Já com relação à HBtCdot e BBCdot, o perfil de decaimento foi melhor ajustado com uma função tri-exponencial, indicando a possível presença de três tempos de vida diferentes, ou seja, três centros emissivos para o comprimento de onda selecionado. O HBtCdot também possui o componente de 1,42 ns, comum para os CDs de betalaínas.

Devido à resolução temporal do aparelho, não foi possível fazer a investigação de componentes ultracurtos na escala de ps. Os tempos de vida adquiridos são considerados longos, e geralmente são associados a processos de luminescência intrínsecos ou mediados por defeitos (*traps*), enquanto que os curtos representam a população dos estados dos defeitos e/ou formação de éxcitons.[183] De posse dos dados de Φ_{fl} e tempo de vida do estado excitado (τ), foram calculadas as constantes cinéticas radiativa (k_r) e não radiativa (k_{nr}) para desativação do estado eletronicamente excitado dos CDs de compostos betalaínicos. É observado que para BnCdotas k_{nr} é cerca de três ordens de grandeza maior do que k_r, indicando que o estado excitado é desativado principalmente por processos não radiativos. Para BtPCdot, o valor é apenas uma ordem de grandeza maior, o que está de acordo com o maior valor de Φ_{fl} encontrado, enquanto para BtPyCdot, HBtCdot e BBCdot, os valores foram duas ordens de grandeza maiores. Ainda assim, os resultados demonstram que as principais vias de desativação do estado excitado dos CDs obtidos são vias não emissivas como desativação térmica, vibração ou oxidação, por exemplo, indicando uma estrutura

complexa e irregular. CDs produzidos a partir de ácido tânico por Liu e colaboradores[184] encontraram os valores na ordem de 10^7 para k_r e 10^8 para k_{nr}, comparáveis aos CDs de compostos betalaínicos. Os autores atribuíram o decaimento não radiativo a processos de rotação de grupos de superfície, que em meio viscoso foi impedido, acarretando em aumento no $\Phi_{fl.}$

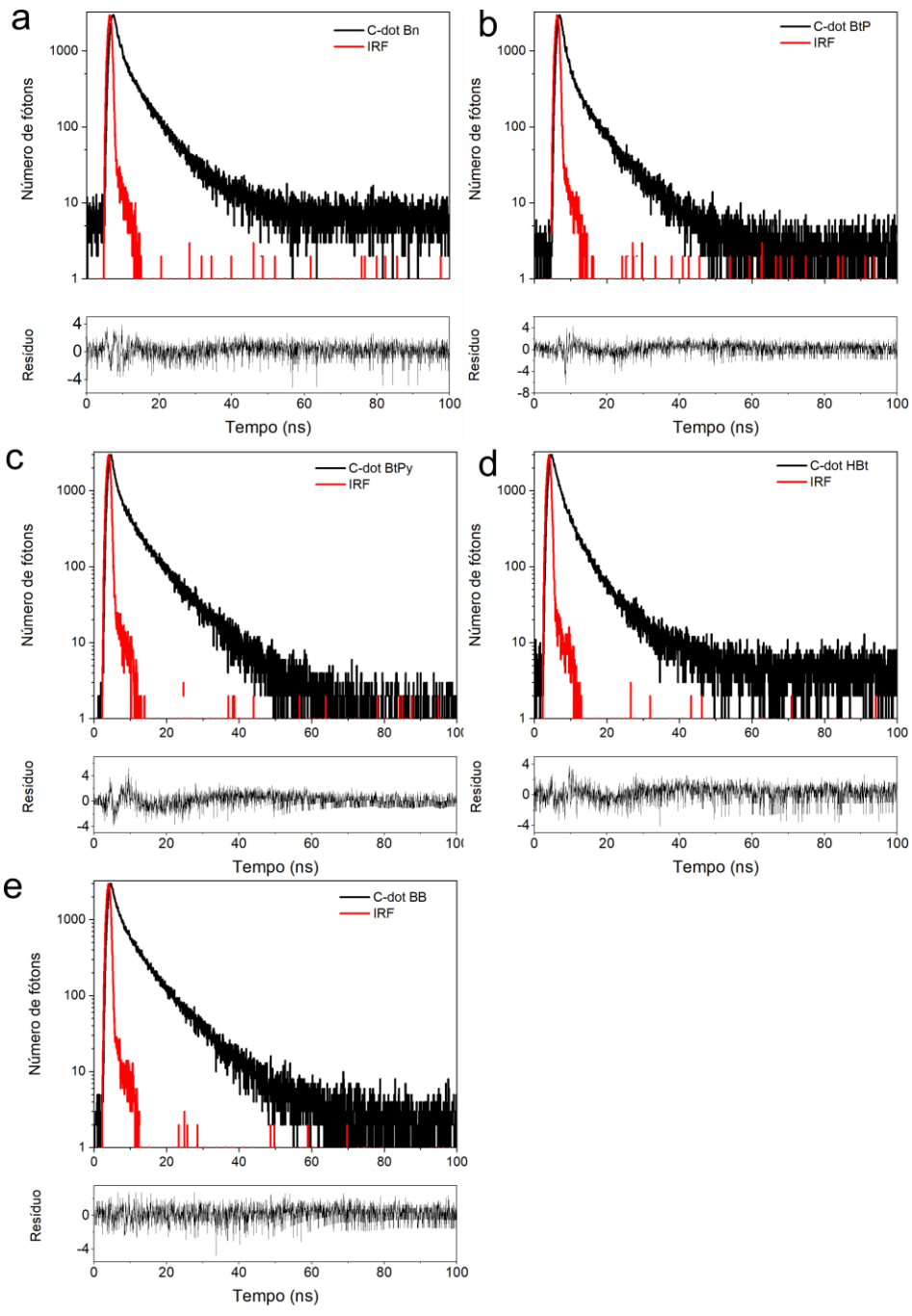


Figura 39. Decaimento dos tempos de vida de fluorescência dos CDs em água e temperatura ambiente. As condições do equipamento foram λ_{ex} = 335,6 nm, fex = 10 nm, fem = 10 nm, 3.000 contagens, 2048 canais, numa janela temporal de 100 ns.

Tabela 7. Resumo das propriedades fotofísicas dos CDs. Comprimento de onda de excitação (λ_{ex}), máximo de emissão (λ_{em}), rendimento quântico de fluorescência (Φ_{fl}), constante radiativa (k_r) e não radiativa (k_{nr}) tempos de vida de fluorescência (τ) e sua contribuição.

CD	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ_{fl}	τ_1(ns)	Contr. rel (%)	τ_2(ns)	Contr. rel (%)	τ_3(ns)	Contr. rel (%)	k_r (s^{-1})	k_{nr} (s^{-1})
BnCdot	310	410	$1,1 \times 10^{-3}$	1,5	50	6,7	50	-	-	$2,7 \times 10^{5}$	$2,4 \times 10^{8}$
BtPCdot	310	405	$4,2 \times 10^{-2}$	1,1	61	7,0	39	-	-	$1,2 \times 10^{7}$	$2,7 \times 10^{8}$
BtPyCdot	300	405	$2,1 \times 10^{-2}$	1,1	45	7,3	55	-	-	$4,6 \times 10^{6}$	$2,2 \times 10^{8}$
HBtCdot	350	440	$3,1 \times 10^{-2}$	1,4	43	3,8	40	9,3	17	$8,1 \times 10^{6}$	$2,5 \times 10^{8}$
BBCdot	315	415	$2,2 \times 10^{-2}$	1,0	24	3,7	35	8,9	41	$4,2 \times 10^{6}$	$1,9 \times 10^{8}$

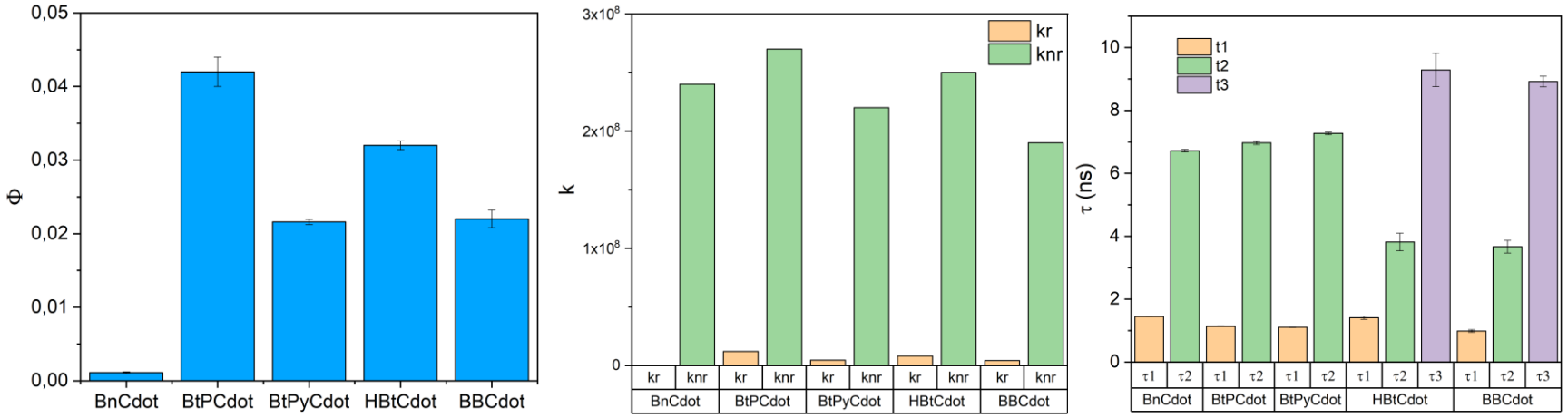


Figura 40. Histogramas das propriedades fotofísicas de rendimento quântico de fluorescência (Φ_{fl}), constante radiativa (k_r) e não radiativa (k_{nr}) e tempos de vida de fluorescência dos cinco CDs obtidos.

3.3.2. Efeitos de superfície

Grupos de superfície, como ácidos carboxílicos e fenóis, podem participar ativamente dos mecanismos de fluorescência dos CDs através da sua interação com as ilhas de carbonos sp^2, e essas partículas podem, portanto, ser utilizadas como sensores. Uma forma de estudá-los é verificar o efeito de equilíbrios de protonação e desprotonação desses grupos nas propriedades fotofísicas das partículas. Foram então realizados experimentos com variação de pH e medidas das propriedades de absorção e fluorescência. A Figura 41Figura 41 mostra a segunda derivada de espectros de absorção das partículas obtidos em diferentes pHs, ajustados com solução de sais de fosfato 10 mmol L^{-1}. Apesar de soluções de fosfato não estarem tamponadas em todas as regiões de pH, o valor foi medido antes dos experimentos e ajustados conforme necessidade.[185] Os resultados revelaram que as três partículas provenientes de betalaínas (BnCdot, BtPCdot e BtPyCdot) não apresentaram mudanças significativas eu seu perfil de absorção com a variação do pH do meio. Por outro lado, com HBtCdot e BBCdot, ocorreu o aparecimento de uma nova banda de absorção em 340 nm e 350 nm, respectivamente, em pHs acima de 7,0.

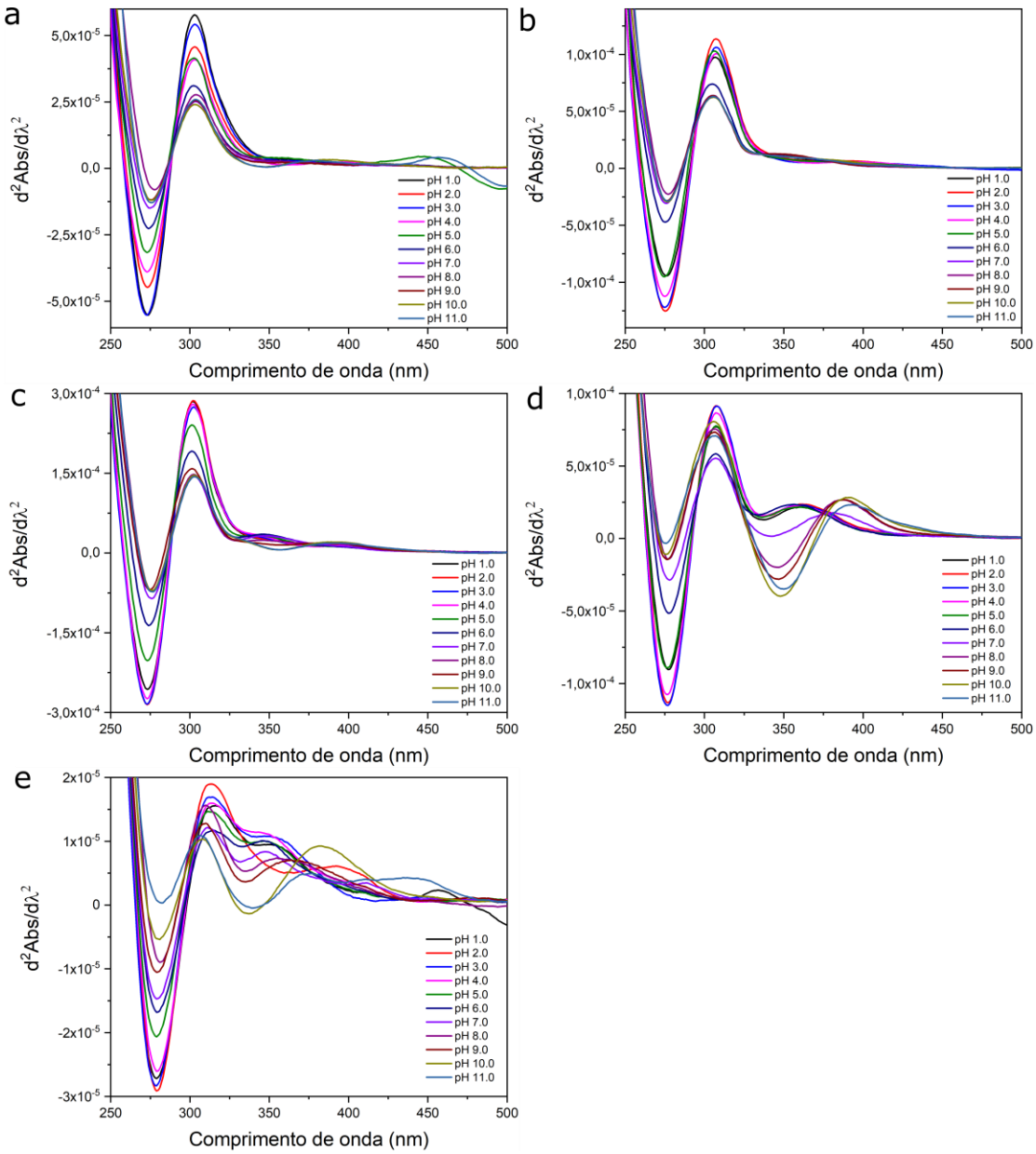


Figura 41. Segunda derivada dos espectros de absorção dos CDs de (A) Bn, (B) BtP, (C) BtPy, (D) HBt e (E) BB em diferentes pHs. Os experimentos foram realizados em tampão fosfato 10 mM.

Com relação aos espectros de fluorescência, assim como na absorção, não foram observadas mudanças significativas com a variação de pH para os espectros de fluorescência de BnCdot, BtPCdot e BtPyCdot (Figura 42), além de variações na intensidade.

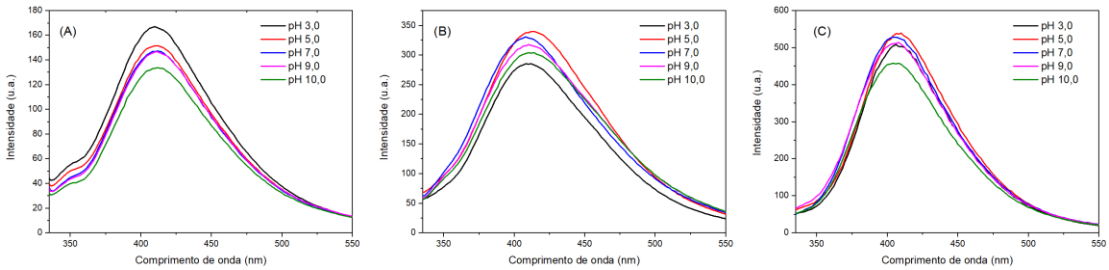


Figura 42. Espectros de fluorescência com excitação em 310 nm de BnCdot, BtPCdot e BtPyCdot em diferentes pHs.

HBtCdot e BBCdot, por sua vez, assim como na absorção apresentaram alterações nos espectros de fluorescência com a variação do pH. Para a excitação em 380 nm de HBtCdot, os espectros em pH abaixo de 7,0 apresentaram máximo de emissão em 450 nm, assim como observado nos experimentos de caracterização em água. Os espectros em pH acima de 7,0; por sua vez, apresentaram um deslocamento hipsocrômico do máximo de 15 nm, e aumento na intensidade (Figura 43). BBCdot, em sua excitação típica, 315 nm, não apresentou variações nos espectros de fluorescência. Entretanto, devido ao aparecimento da banda de absorção em 340 nm em pHs acima de 7,0; esse comprimento de onda de excitação também foi usado para adquirir espectros de fluorescência. Em meio ácido, o máximo de emissão se preservou em 410 nm, mas em meio básico, o máximo deslocou para 450, com um ombro menos pronunciado em 410 nm (Figura 44).

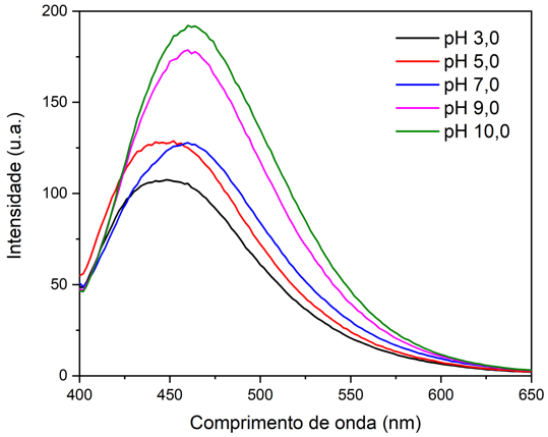


Figura 43.Espectros de fluorescência com excitação em 380 nm de HBtCdot em diferentes pHs, ajustados com tampão fosfato 10 mmol L^{-1}

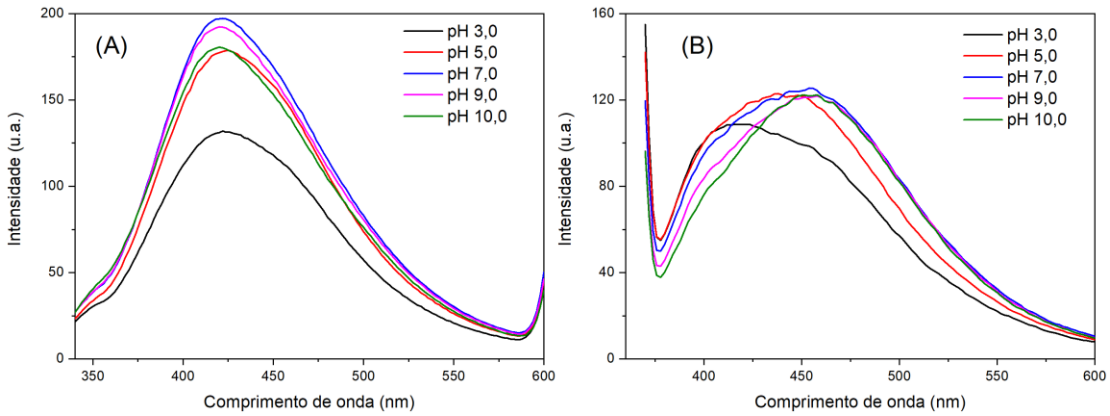


Figura 44. Espectros de fluorescência com excitação em (A) 310 e (B) 350 nm dos BBCdots em diferentes pHs, ajustados com tampão fosfato 10 mmol L^{-1}. Os espectros de (B) foram suavizados para melhor observação.

A partir dos dados de integração de área da curva dos espectros de fluorescência, em comparação com os espectros em água, foram calculados os rendimentos quânticos de fluorescência (Φ_{fl}) dos CDs em diferentes pHs, reportados na Tabela 8. Observa-se que para os CDs de betalaínas (BnCdot, BtPCdot e BtPyCdot) e HBtCdot, os valores de Φ_{fl} tiveram uma ligeira diminuição em pHs mais altos, enquanto para HBtCdot e BBCdot, apesar de sofrerem variações no comprimento de emissão com a variação do pH, não apresentaram mudanças no Φ_{fl}.

Tabela 8. Rendimentos quânticos de fluorescência dos CDs de compostos betalaínicos (Φ_{fl}) em função do pH.

Amostra	Φ_{fl} H_2O	Φ_{fl} pH 3,0	Φ_{fl} pH 5,0	Φ_{fl} pH 7,0	Φ_{fl} pH 9,0	Φ_{fl} pH 10,0
BnCdot	$1{,}1 \times 10^{-3}$	$1{,}1 \times 10^{-3}$	$1{,}1 \times 10^{-3}$	$9{,}9 \times 10^{-3}$	$8{,}5 \times 10^{-4}$	$8{,}3 \times 10^{-4}$
BtPCdot	$4{,}2 \times 10^{-2}$	$4{,}2 \times 10^{-2}$	$4{,}9 \times 10^{-2}$	$3{,}9 \times 10^{-2}$	$4{,}4 \times 10^{-2}$	$3{,}9 \times 10^{-2}$
BtPyCdot	$2{,}1 \times 10^{-2}$	$2{,}1 \times 10^{-2}$	$2{,}1 \times 10^{-2}$	$2{,}0 \times 10^{-2}$	$2{,}1 \times 10^{-2}$	$1{,}8 \times 10^{-2}$
HBtCdot	$3{,}1 \times 10^{-2}$	$3{,}1 \times 10^{-2}$	$3{,}2 \times 10^{-2}$	$2{,}4 \times 10^{-2}$	$2{,}4 \times 10^{-2}$	$2{,}3 \times 10^{-2}$
BBCdot	$2{,}2 \times 10^{-2}$	$2{,}2 \times 10^{-2}$	$2{,}0 \times 10^{-2}$	$2{,}1 \times 10^{-2}$	$1{,}9 \times 10^{-2}$	$1{,}9 \times 10^{-2}$

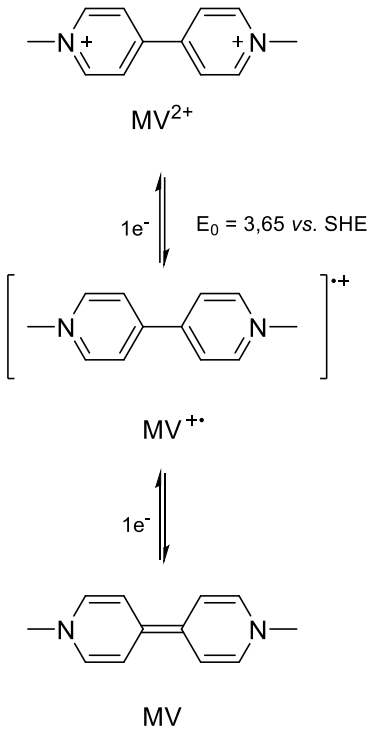
A desprotonação de grupos de superfície em pHs altos pode modificar a natureza dos níveis de energia e influenciar nas transições eletrônicas. Um estudo de Choudhury e colaboradores[186] avaliou CDs com efeitos de pH similares aos feitos com betalaínas, obtendo um valor de pK_a dos grupos ácidos entre 7,0 e 8,0. Apesar de não ter sido possível construir uma curva de titulação com os dados obtidos (os dados

de máximo vs. pH não resultaram em uma curva sigmóide), podemos observar que a mudança nos espectros acontece nessa faixa. Os autores do estudo atribuíram esse valor a desprotonação de grupos fenol/fenolato, já que ácidos carboxílicos possuem valores de pK_a mais baixos. Os resultados de absorção e fluorescência combinados indicam que HBtCdot e BBCdot possuem, dessa forma, grupos de superfície protonáveis que participam do mecanismo de fluorescência (provavelmente fenóis), enquanto os outros podem emitir luz por outro mecanismo ou ter grupos de superfície não sujeitos a protonação nessa faixa de pHs, indicando mais uma diferença entre as partículas.

3.3.3. Propriedades fotoredox

CDs são potenciais fotossensibilizadores biocompatíveis para utilização de luz solar e produção de hidrogênio em solução aquosa.[91] Dessa forma, avaliamos sua capacidade de transferência de carga, através de ensaios de supressão de fluorescência na presença de um aceptor de elétrons. A propriedade de transferência de elétrons em CDs está intimamente associada a sua estrutura interna e de superfície[91,187], o que pode sugerir diferenças estruturais entre os CDs.

O ensaio utilizado para esse fim consiste na fotoredução do cátion metil viologênio MV^{2+} (contra-íon cloreto), comumente conhecido como Paraquat, composto incolor, a $MV^{\bullet+}$, de cor azul. O $MV^{\bullet+}$ pode ser reduzido novamente a sua forma neutra, com cor amarela. Esse composto, além de inúmeras outras aplicações, tem sido utilizado para a investigação das propriedades fotossensibilizantes de CDs em fotocatálise e produção de H_2.[188]



Esquema 6. Estados de oxidação do metil viologênio em meio aquoso.

A equação de Stern-Volmer descreve a supressão de fluorescência por colisões e é apresentada a seguir[189]:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + k_q \tau_0 [Q] = 1 + K_{SV}[Q]$$

onde, F_0 e F são as intensidade de fluorescência na ausência e na presença do supressor, respectivamente. k_q é a constante bimolecular e τ_0 o tempo de meia vida do fluoróforo sem o supressor. [Q] é a concentração do supressor. A constante de Stern-Volmer é dada por $K_{SV} = k_q \tau_0$ (K_D quando o processo é dinâmico) e os dados são analisados graficamente pela relação F_0/F por [Q]. Na Figura 45 encontram-se os gráficos de Stern-Volmer para ensaios de supressão de fluorescência dos CDs na presença de concentrações crescentes do cátion metilviologênio (MV^{2+}), que age como aceptor de elétrons.

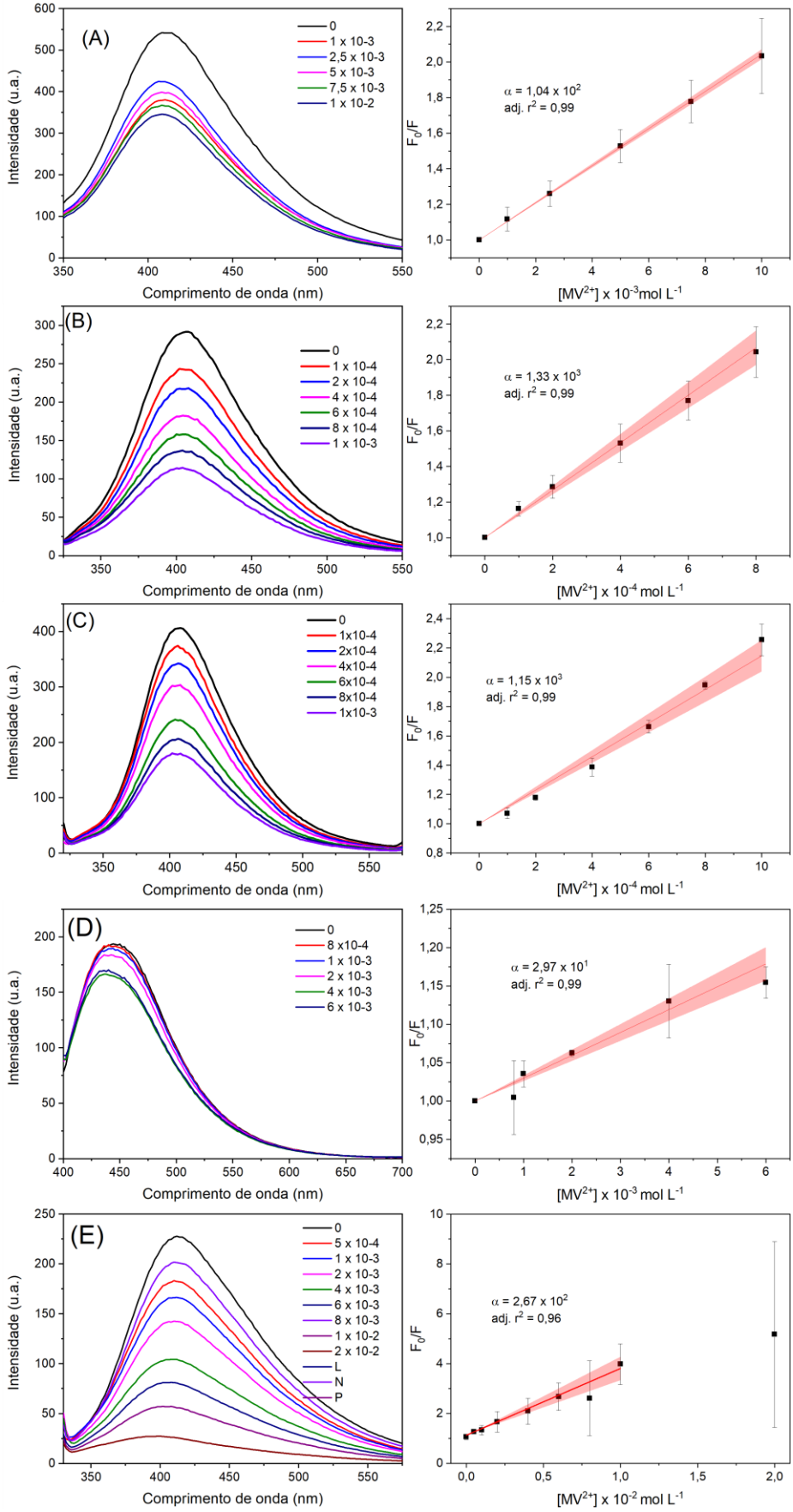
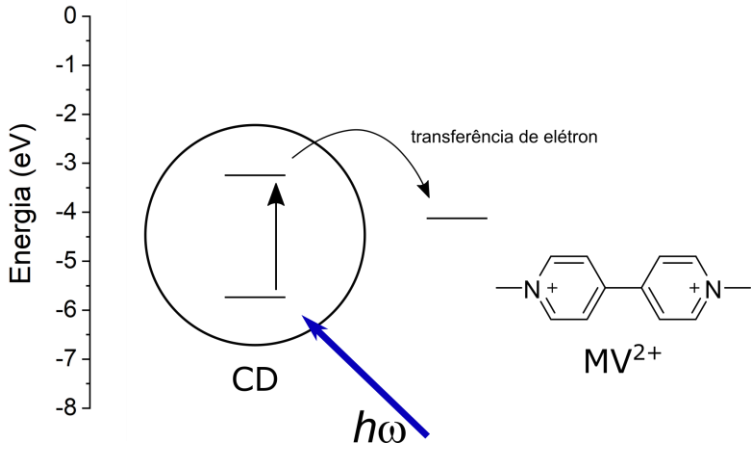


Figura 45. Espectros de fluorescência dos CDs **na presença de diferentes concentrações de MV^{2+} e gráficos de Stern-Volmer obtidos**

Os experimentos demonstram que todos os CDs utilizados tiveram sua fluorescência suprimida pelo metilviologênio, e uma relação linear entre F_0/F (intensidade inicial/intensidade na presença do cátion) e [MV^{2+}], com exceção de BBCdot, que em maiores concentrações apresentou um desvio de linearidade, e por isso o gráfico é mostrado com mais pontos. As maiores constantes da relação linear (K_{SV}) observadas foram na ordem de 10^3 L mol^{-1} para BtPCdot e BtPyCdot,

Os valores altos de K_{SV} são geralmente encontrados para fluoróforos livres em solução ou em superfície de biomoléculas.[189] Para BBCdot, o desvio de linearidade sugere uma outra população emissora não acessível ao supressor, ou seja, que no caso dos CDs poderia ser um grupo distante da superfície. Foram realizadas tentativas de ajuste dos dados utilizando a equação de Lehrer ou de Stern-Volmer modificada para o comportamente de desvio, porém sem sucesso. Ainda assim, esse resultado mostra que o uso de um precursor diferente modificou substancialmente as propriedades fotoredox dessa partícula.

Alguns autores sugerem que o provável mecanismo de supressão de estados excitados de CDs por MV^{2+} seja estático, devido a interação das cargas negativas do C-dot (devido a grupos carboxílicos na superfície) com a carga positiva do MV^{2+}, o que favoreceria a pré-organização de um complexo (Esquema 7).[183] A baixa constante observada para BnCdot pode ser um resultado da presença do anel catecólico glicosilado, que de alguma forma pode ter alterado a composição da superfície e dificultado a formação de complexos com o MV^{2+}.



Esquema 7. Representação do processo de transferência de carga que acontece com os complexos de CDs e MV^{2+}. Valores de energia arbitrários pra CD, e para MV^{2+} de referência da literatura.[188]

3.3.4. Caracterização estrutural

A caracterização estrutural dos CDs foi realizada através de experimentos de infravermelho de modo a identificar grupos funcionais presentes nas partículas e XPS, para constituição atômica e estados de oxidação. A análise dos espectros de FT-IR revelou a presença de sinais em comum, como em 1580-1600 cm^{-1}, entre 3000 e 3500 cm^{-1} e na região de 1400 cm^{-1}. O primeiro corresponde a ligações de carbono aromáticos C=C. O segundo é relativo a grupos –NH (3200 cm^{-1}) e –OH (3400 cm^{-1}). O terceiro pico em comum para as amostras poderia estar relacionado à grupos metileno, constituintes da cadeia carbônica. Os picos que diferenciam as amostras compreendem: HBtCdot, em 1700 cm^{-1} e em 1200 cm^{-1}. Sinais nessa região poderiam ser atribuídos a estiramentos C=O e C–O em ácidos carboxílicos. Também o BnCdot apresenta um sinal em 1020-1060 cm^{-1}, que pode estar relacionado a funções C-O-C, porém deve ser atribuído mais cautelosamente por estar na área de *fingerprint* do espectro.

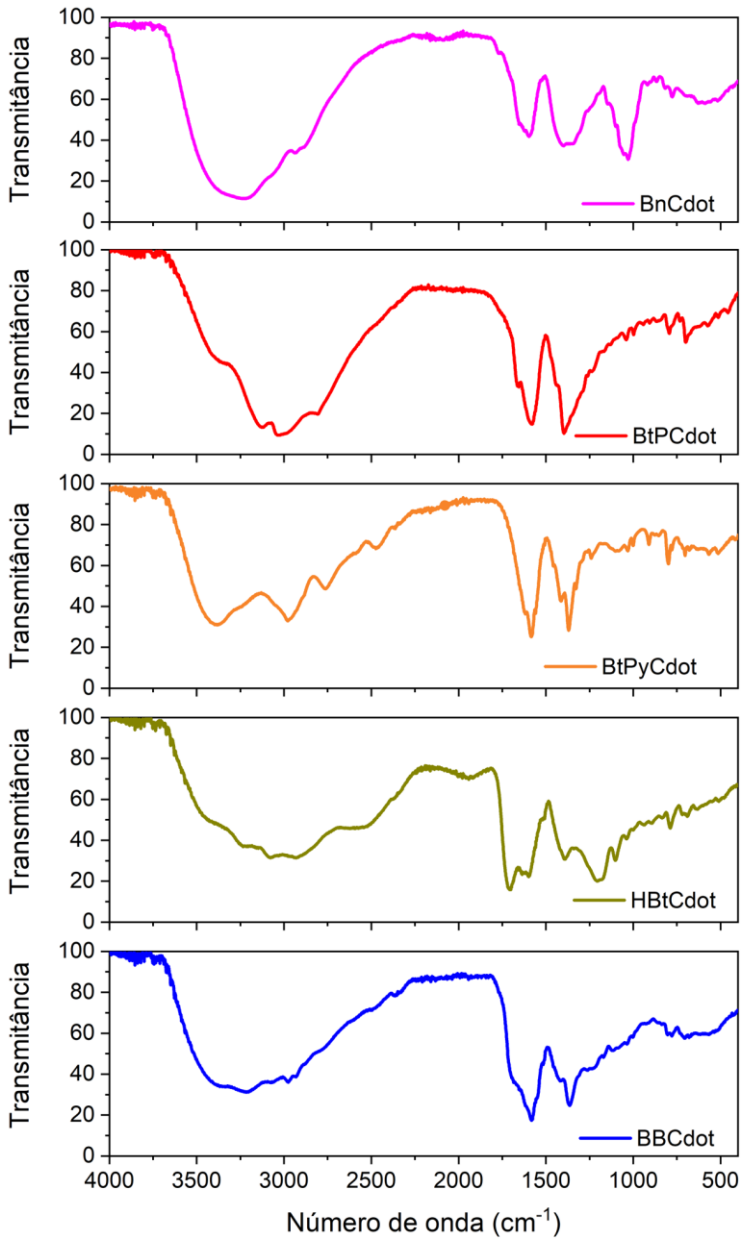


Figura 46.Espectros de infravermelho dos CDs produzidos, registrados no modo modo ATR, com resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans.

Os experimentos de XPS forma realizados para se obter mais informações sobre a estrutura dos CDs, como composição atômica e contribuição de cada estado de oxidação. Os espectros das amostras e as quantidades dos elementos encontrados se encontram na Figura 47 e na Tabela 9. Cabe ressaltar que estes experimentos foram feitos sem prévio bombardeamento por argônio, ou seja, os achados provavelmente revelam mais sobre a superfície das partículas do que sobre sua composição interior.

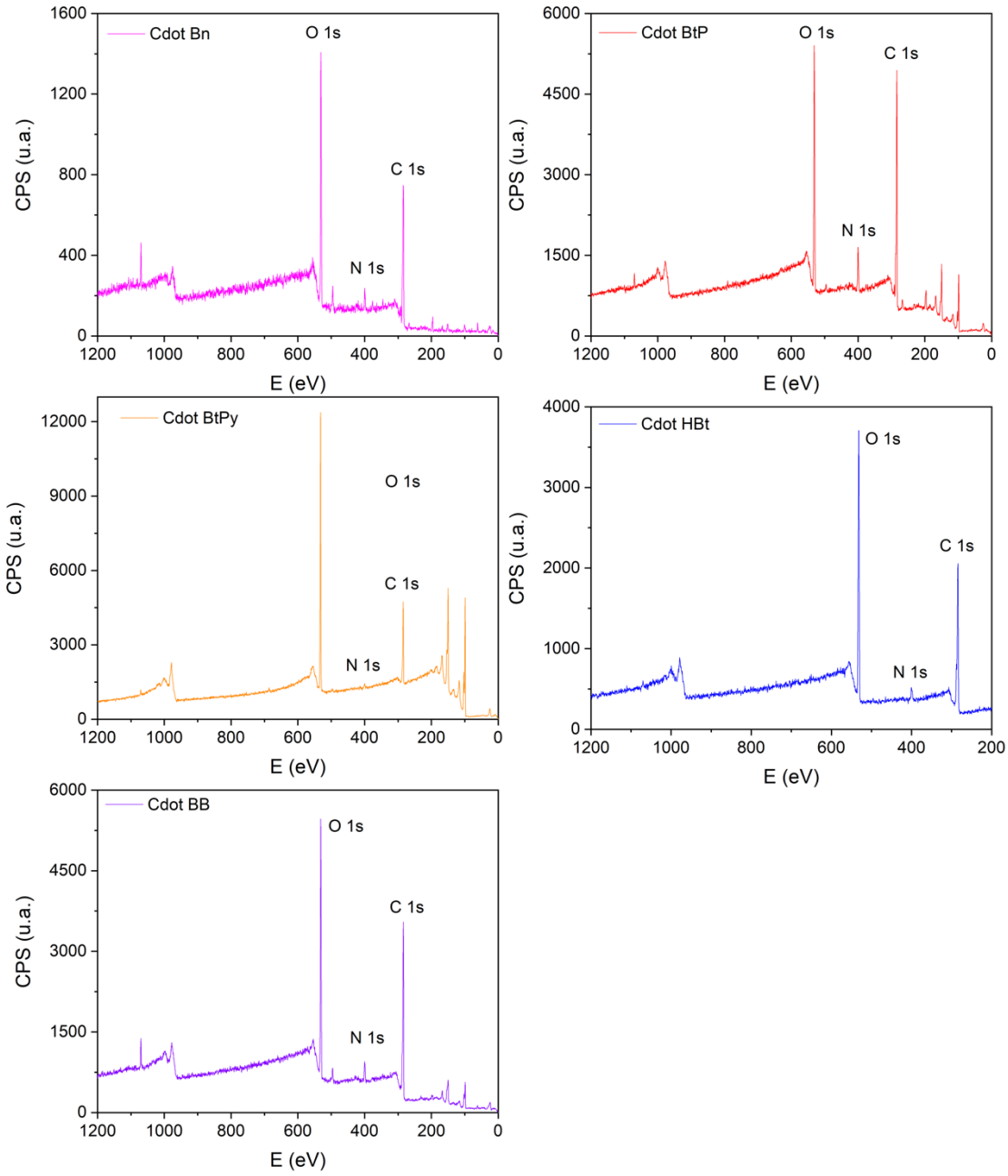


Figura 47. Espectros *survey* ou de varredura ampla de XPS para as amostras de CDs **sintetizados a partir de betalaínas. Os picos marcados correspondem a energia dos elétrons 1s dos elementos C, N e O. Outros picos presentes, não levados em conta para quantificação, pertencem a energia de elétrons de átomos como Si (substrato da amostra), Na e K (contaminantes esperados) e energias de elétrons de C e O de outras camadas.**

Tabela 9. Composição em porcentagens de carbono, oxigênio e nitrogênio das amostras de CDs**, obtida através da quantificação do espectro *survey* de XPS.**

Carbon Dot	Composição (%)		
	C	O	N
Bn	65,20	30,68	4,12
BtP	66,05	26,64	7,31
BtPy	48,54	49,92	1,55
HBt	64,12	32,11	2,76
BB	66,46	28,97	4,57

Os resultados indicaram uma composição similar de 60% carbono para todas as amostras, com exceção de BtPYCdot, com 50%. A composição de nitrogênio está abaixo de 10% em todas as amostras, sendo o BtPCdot o com maior teor. Os espectros em alta resolução e a as contribuições de cada estado de oxidação dos átomos encontram-se na Figura 48 e as contribuições relativas de cada estado de oxidação dos átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio estão compiladas na Tabela 10.

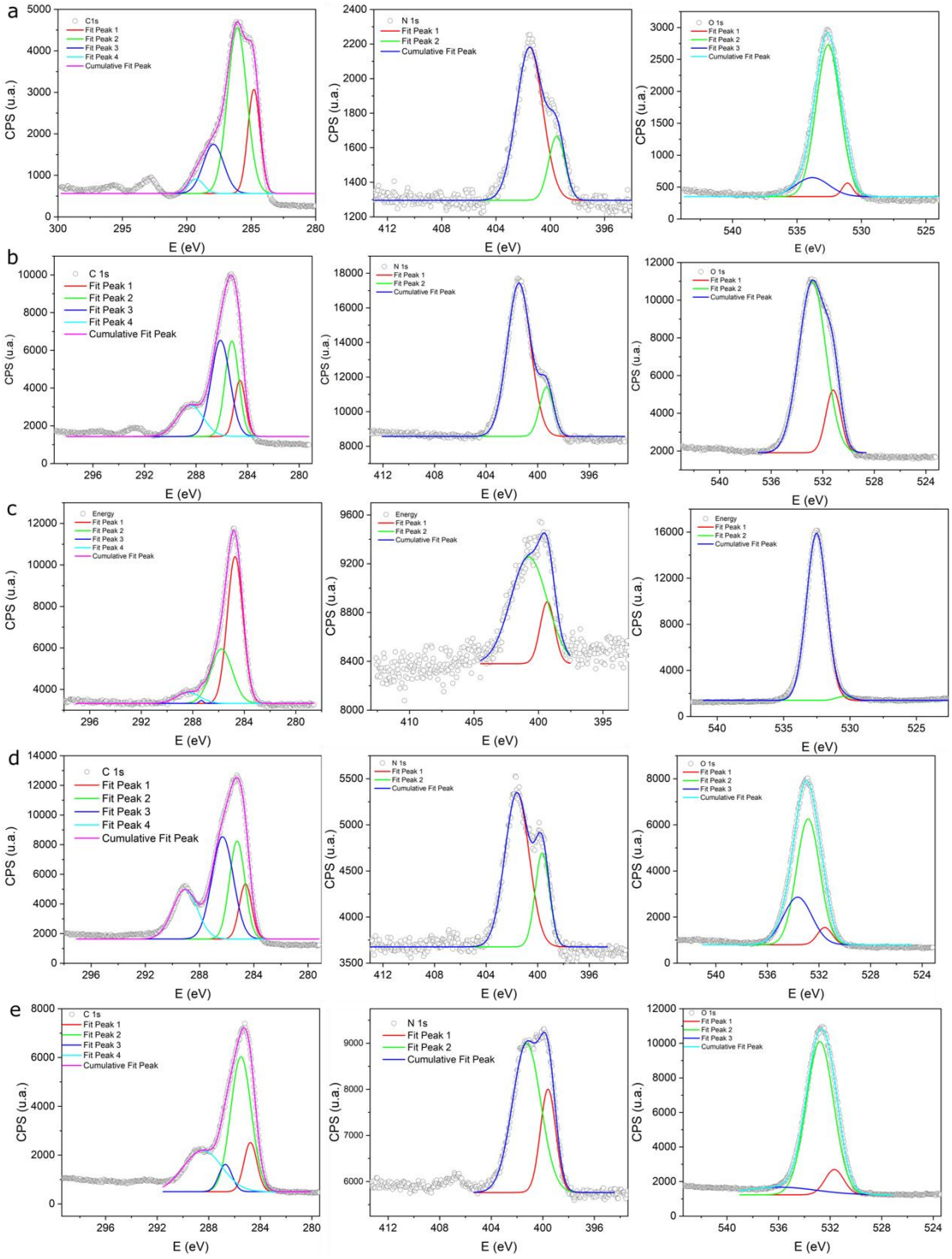


Figura 48. Espectros de XPS desconvoluídos para C 1*s*, N 1*s* e O 1*s* dos CDs **de (A) Bn, (B) BtP, (C) BtPy, (D) HBt e (E) BB.**

Tabela 10. Energias dos componentes obtidas através da separação da contribuição dos picos nos espectros de alta resolução de XPS de carbono, nitrogênio e oxigênio

Carbon dot	Tipo de C – Energia (eV) – Abundância (%)	Oxigênio Energias (eV) - %	Nitrogênio Energias (eV) - %
Bn	C-C/C=C – 284,8 – 25,17 C=O – 286,1 – 55,06 C=N/C=O – 287,8 – 11,74 O=C-OH – 289,2 – 8,03	C=O – 531,2 – 6,13 C-O/C-OH – 532,6 – 77,68 O-C=O – 533,8 – 16,19	C=C-N – 399,5 – 23,07 C=N-C – 401,4 – 76,93
BtP	C-C/C=C – 284,7 – 23,41 C-O/C-N – 285,5 – 34,99 C=O – 286,4 – 26,44 O=C-OH - 288,5 – 15,53	C=O – 531,2 – 21,34 C-O/C-OH – 532,8 – 78,66	C=C-N – 399,3 – 17,54 C=N-C – 401,4 – 82,46
BtPy	C-C/C=C – 284,6 – 60,53 C-O/C-N – 285,3 – 9,90 C=O – 286,0 – 21,79 O=C-OH - 288,1 – 7,79	530,8 – 1,64 C-O/C-OH – 532,6 – 98,36	C=C-N – 399,4 – 29,84 C=N-C – 401,0 – 70,16
HBt	C-C/C=C – 284,7 – 21,27 C-O/C-N – 285,4 – 16,07 C=O – 286,3 – 43,61 O=C-OH – 289,1 – 19,07	C=O – 531 – 10,69 C-O/C-OH – 532,6 – 69,72 O-C=O – 533,8 – 19,49	C=C-N – 399,7 – 27,37 C=N-C – 401,6 – 72,63
BB	C-C/C=C – 284,9 – 31,60 C-O/C-N – 285,8 – 41,10 C=O – 286,9 – 10,29 O=C-OH – 288,7 – 17,01	C=O – 531,7 – 11,48 C-O/C-OH – 532,9 – 76,89 O-C=O – 534,1 – 11,63	C=C-N – 399,6 – 35,06 C=N-C – 401,4 – 64,94

Com relação aos átomos de carbono, todas as amostras apresentaram sinal em torno de 284 eV, que corresponde a ligações C–C e C=C em CDs.[190] Os BtPyCdot apresentaram o maior teor desse tipo de carbono. BtPCdot, BtPyCdot, HBtCdot e BBCdot apresentaram sinais em torno de 285 eV, 286 eV e 288 eV, associados a carbonos com ligação C-O/C-N, C=O e O=C–OH.[190,191] HBtCdot apresentou sinal de maior energia em 289 eV que geralmente está associado a grupos O=C–OH[192,193] e o BBCdot, além do sinal em 289 eV, apresentou um pico 287 eV, associado a ligações do tipo C=N e C=O.[190] O BnC-dot foi o único que não apresentou um pico em torno de 285 eV, que em geral é associado a carbonos que fazem ligação simples C-O ou C-N.[190,191,194,195] A diferença nos picos para BnC-dot pode estar relacionada a presença do açúcar e abundância de grupos hidroxila que podem ter sofrido oxidação na molécula precursora.

A observação dos espectros de alta resolução de oxigênio revelou uma contribuição predominante do pico de valor 532 eV, valor típico desse elemento em compostos orgânicos, em ligações C–O/C–OH.[85,191,193,195]. No espectro de de nitrogênio, o principal encontrado é o grafítico[196] em 401 eV, seguido do pirrólico ou [91] em 399 eV.

Com os dados obtidos, é possível afirmar que todas as moléculas foram capazes de gerar as nanoestruturas de carbono. Entretanto, as características estruturais que diferenciam os precursores resultaram em diferentes propriedades físicas, fotofísicas e fotoredox nas partículas obtidas. As diferenças estruturais dos precursores foram então correlacionadas com as propriedades observadas nas partículas, e as seguintes hipóteses podem ser traçadas:

Com relação à correlações estruturais. Para BnCdot e HBtCdot observamos com mais facilidade as estruturas cristalinas. Além disso, essas duas partículas apresentam as maiores diferenças nos espectros de FT-IR indicando diferentes estruturas. A Bn pode ter atingido a cristalinidade devido à presença da glicose, que em vários relatos foi capaz de gerar CDs com estrutura cristalina.[74] O HBt possui um grupo aldeído facilmente oxidável que pode ter contribuído nas reações de polimerização e carbonização. A presença desses grupos pode ter sido, portanto, determinante nas propriedades de cristalinidade.

Na fotofísica, as maiores diferenças entre as partículas foram observadas na emissão. Observamos que quando se utiliza betalaínas como material de partida, a emissão máxima se apresenta em torno de 410 nm. A ausência do anel catecólico glicosilado ou mesmo da carboxila no anel na betaxantina-pirrolidina, portanto, não alteraram o máximo de emissão, sugerindo que a presença da ligação imínica das betalaínas, que as diferenciam dos outros compostos, está correlacionada com o perfil

de emissão obtido. As partículas feitas com betalaínas também apresentam perfis similares de tempo de vida de fluorescência e resposta à variação de pH, fatos que corroboram com a hipótese de um mecanismo de fluorescência predominante em comum. Os controles que não utilizaram betalaína, por sua vez, como o sistema 1-aza-7-oxo-heptametínio do HBt ou 1,11-diazaundecametínio da BB, resultaram nas diferenças de propriedades. Observou-se na absorção um deslocamento de máximo da região aromática, e na fluorescência um deslocamento para o visível. Também apresentam diferentes tempos de vida de emissão e a presença de grupos protonáveis que alteram as propriedades fotofísicas, sugerindo outros centros emissivos. Além disso, o comprimento de onda de emissão do HBtCdot está mais próximo aos valores comumente relatados para CDs com emissão no azul.

Para as relações fotoredox, foi observado que o HBt forma a partícula com menor eficiência de transferência de elétrons. Estudos de Bhat Bhatacharyya et al.[91] correlacionam a alta eficiência fotocatalítica a maior presença de átomos nitrogênio no limite das estruturas. Os dados de XPS mostram que a funcionalização de superfície foi predominantemente realizada por grupos funcionais oxigenados, entretanto a estrutura do HBt, que possui a menor quantidade relativa de nitrogênio, corrobora com as observações experimentais. BtPCdot e BtPyCdot apresentaram maior eficiência na transferência de elétrons, sugerindo que a presença de estruturas como o anel catecólico glicosilado e o grupo pirrólico nos precursores diminuem a eficiência fotocatalítica.

O tamanho do CD parece estar relacionado com o número de duplas ligações alifáticas nos precursores. Bn e BtP possuem o maior número destas e apresentaram os maiores tamanhos. Na distância interplanar, não foram encontradas relações óbvias já que este parâmetro é função da cristalinidade e é difícil traçar correlações entre

precursores e grau de cristalinidade, porém a hibridização dos precursores sem dúvida parece implicar na cristalinidade da partícula.

3.4. Conclusões parciais

Todos os compostos betalaínicos utilizados foram capazes de gerar nanoestruturas de carbono sob aquecimento hidrotermal. Compostos betalaínicos constituídos do sistema 1,7-diazaheptametínico resultaram em partículas com propriedades fotofísicas similares, enquanto os sistemas 7-oxo-heptametínio e 1,11-diazaundecametínio resultaram em diferentes propriedades de emissão de fluorescência. As estruturas também foram determinantes nas propriedades fotoredox das partículas obtidas, permitindo maior ou menor habilidade de transferência de elétrons fotoinduzidos para um sistema aceptor de elétrons. Esses resultados apontam para o potencial dos CDs derivados de betalaínas em aplicações de sistemas fotovoltaicos e para a importância da racionalização de escolha dos precursores na síntese desses materiais, pois variações em suas estruturas acarretam em modificações em suas propriedades de interesse.

4. CONCLUSÕES

As betalaínas, por serem facilmente oxidáveis, são capazes de reduzir íons metálicos e agir como agentes redutores estabilizantes na síntese de NPs metálicas. Devido a diferenças estruturais, betalaínas distintas produziram NPs com tamanhos e morfologias diferentes. HBt foi mais eficiente no controle de tamanho de NPs de ouro e BtP para a prata. O uso de betalaínas apresenta uma vantagem com relação às NPs de citrato de sódio pois a presença de betalaínas e seus produtos de degradação na superfície das NPs as torna reativas, sendo capazes de doar elétrons. Essa propriedade poderá ser explorada na fabricação de NPs antioxidantes, e corrobora com outros estudos que indicam transferência de elétrons das betalaínas para NPs em catálise plasmônica. Na segunda parte, a propriedade de modificação de tamanho e morfologia das betalaínas utilizadas como redutoras foi utilizada para a produção de NPs de Au, Ag e Fe_3O_4 na superfície de microesferas poliméricas. Reportamos um método simples para a produção de NPs diretamente sobre a superfície da resina polimérica sem necessidade de adição de redutores externos, utilizando a própria superfície de benzilamina para esse fim. Ao se funcionalizar a resina previamente com ácido betalâmico, ou seja, colocando betalaínas na superfície do polímero, foi possível modular a morfologia, tamanho e propriedades catalíticas das microesferas. O material apresentou atividade catalítica para reações redox modelo e pode ser utilizado em método em fluxo e em batelada, e podendo ser recuperado e reutilizado e então apresentando-se como alternativa ambientalmente compatível quando se utiliza catálise por nanopartículas. Por fim, betalaínas também foram capazes de formar nanoestruturas de carbono através do aquecimento sob pressão. As diferentes alterações estruturais nas betalaínas acarretaram diferentes propriedades estruturais e

fotofisicas nos CDs, sendo possível modular as propriedades e as aplicações dessa classe de nanomateriais a partir da racionalização de escolha dos seus precursores.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Materiais

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho e suas características estão listadas na Tabela 11.

Tabela 11. Reagentes e solventes utilizados no trabalho, sua origem e grau de pureza.

Reagente/Solvente	**Fórmula/ Abreviatura**	**Fornecedor**	**Grau de Pureza**
2-propanol	-	Merck	P.A.
2,4-dimetilpirrol	-	S.A.	97%
4-nitrofenol	-	S.A.	≥ 99%
Acetato de Etila	AcOEt	Merck	P.A.
Acetonitrila	ACN	Tedia	HPLC
Acetona	-	Merck	P.A.
Ácido Clorídrico	HCl	Merck	37%
Ácido Fórmico	H_2CO_2H	Merck	98-100%
Ácido fosfórico	H3PO4	S.A.	85%
Ácido Trifluoroacético	TFA	S.A.	99%
Ácido nítrico	HNO_3	Vetec	65%
Borohidreto de sódio	$NaBH_4$	S.A.	≥ 99%
Cloreto de potássio	KCl	S.A.	≥ 99%
Cloreto de ouro	$HAuCl_4.3H_2O$	S.A.	≥ 99,9%
Cloreto de sódio	NaCl	S.A.	≥ 99,5%

Dihidrogenofosfato de sódio	NaH_2PO_4	S.A.	≥ 99,5%
Dihidrorodamina 123	-	S.A.	≥ 95%
Etanol	EtOH	Synth	P.A.
Hidrogenofosfato dissodico	Na_2HPO_4	S.A.	≥ 99%
Hidróxido de amônio	NH4OH	Merck	20-30%
Hidróxido de sódio	NaOH	S.A.	≥ 98%
L-prolina	-	S.A.	≥ 99%
Lewatit VP OC 1065	-	Supelco	-
Metanol	MeOH	Synth	P.A.
Peróxido de hidrogênio	H_2O_2	Synth	35%
Pirrolidina	-	S.A.	99%
Nitrato de prata	$AgNO_3$	S.A.	≥ 99%
Sephadex LH20	-	G.E.	-
Sephadex G25	-	S.A.	-
Sílica Gel	SiO_2	S.A.	-
Sílica Gel C18 fase reversa	-	S.A.	-
Sulfato de ferro (II)	$FeSO_4$	S.A.	≥ 99%

5.2. Métodos

5.2.1. Soluções de trabalho

Todas as soluções foram preparadas com agua desmineralizada com resistividade em temperatura ambiente ≥ 18 MΩ cm-1 (milli-Q, Millipore).

5.2.1.1 Gerais

-Solução aquosa de NaOH 1 mol L^{-1}: 4 g de NaOH foram adicionados em balão volumétrico (100 mL) e o volume foi completado com água.

-Solução aquosa de HCl 1 mol L^{-1}: 8,28 mL de HCl 37% (d = 1,2 g mL^{-1}) foram adicionados em balão volumétrico (100 mL) e o volume foi completado com água.

5.2.1.2 Análise cromatográfica

As soluções foram preparadas imediatamente antes das análises cromatográficas:

-Solvente A (0,05% ácido fórmico/H_2O): 125 uL de ácido fórmico foram diluídos em 250 mL de água.

-Solvente B (0,05% ácido fórmico/ACN): 125 uL de ácido fórmico foram diluídos em 250 mL de acetonitrila.

5.2.1.3 Tampões e soluções de trabalho

As soluções tampão foram preparadas e armazenadas a 4 °C por até um mês. O pH da solução foi conferido e, caso necessário, aferido, em temperatura ambiente antes de cada ensaio.

-Solução tampão fosfato 10 mmol L^{-1}: foram preparadas soluções tampão 10 mmol L^{-1} de fosfato dibásico (0,3549 g de Na_2HPO_4 adicionados a balão volumétrico de 250 mL e o volume completado com água) e 200 mmol L^{-1} de cloreto de sódio (2,922 g de

NaCl adicionados a balão volumétrico de 250 mL e o volume completado com água), utilizando-se de HCl ou NaOH 1,0 mol L^{-1} para se atingir o pH desejado, no intervalo entre pH 2 – 10.

Solução de ABTS (ácido 2,2-azinobis(3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico) 7 mmol L^{-1}: 0.384 g do sal foi dissolvido em 100 mL de água em um balão volumétrico, e a solução foi armazenada em geladeira protegida de luz por até uma semana.

Solução de persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) 140 mmol L^{-1}: 0,380 g do sal foram pesados e dissolvidos em 10 mL de água. A solução foi armazenada em temperatura ambiente e protegida de luz.

Solução de $ABTS^{\bullet+}$: à 5 mL da solução de ABTS 7 mmol L^{-1}, foram adicionados 88 uL da solução estoque de $K_2S_2O_8$ 140 mmol L^{-1}, obtendo-se uma concentração final de 2,4 mmol L^{-1} (1/3 da concentração de ABTS)

5.2.2. Semissíntese e purificação de betalaínas

5.2.2.1 Extração do Ácido Betalâmico em acetato de etila

O HBt foi obtido por meio da hidrólise alcalina das betalaínas presentes no suco de beterraba. Beterrabas frescas foram lavadas e processadas em centrífuga tipo Juicer (Philips-Walita, modelo RI1855). O suco (ca. 500 mL) foi filtrado em filtro de pano e refrigerado à aproximadamente 10 °C e o pH do meio foi elevado a 11,4 com a adição de NH_4OH concentrado. A solução foi mantida sob agitação mecânica (ca. 400 rpm) até que passasse da coloração roxa para a amarelo-esverdeada (ca. 30 min). A solução foi então resfriada a 1 °C (banho de CO2(s)/etanol) e em seguida o pH foi levado a 1,5 - 2 com HCl concentrado. Em seguida, o eletrodo de pH foi retirado adicionou-se acetato de etila (10% do volume inicial do suco). A emulsão resultante foi centrifugada (7000 g, 1 minuto, 5 °C). A fase orgânica amarela foi separada, e repetiu-se o processo de extração. A fase orgânica foi novamente separada, reunida

com a fração anterior e resfriada a -80 °C com gelo seco, de forma que cristais contendo água e sais se formassem. o precipitado foi então filtrado rapidamente à vácuo e a solução armazenada a -20 °C para uso posterior. A concentração de HBt na solução em acetato de etila foi estimada considerando-se um ε^{380nm} = 30.000 L mol^{-1} cm^{-1}.[63]

5.2.2.2 Extração e purificação da Betanina

A betanina foi obtida por meio da extração do suco de beterraba. Beterrabas frescas foram lavadas e processadas em centrífuga tipo Juicer (Philips-Walita, modelo RI1855). O suco foi filtrado em filtro de pano e centrifugado a 7000 G por 10 min a -10 °C, sendo o precipitado descartado. Em seguida o suco foi novamente filtrado, à vácuo com filtro de sílica gel, e o pH ajustado a 2,0 com HCl concentrado. O suco acidificado foi fracionado em tubos falcon (10 ml em cada) e foram adicionados 5 mL de isopropanol, seguido de homogeneização. O conteúdo então foi congelado a -20° C e, após 5 dias, descongelados e centrifugados a 5500 G por 15 min a -10°C. O sobrenadante foi descartado e o precipitado ressuspendido em 5 mL de etanol para cada tubo. O conteúdo foi novamente centrifugado (5500 G, 10 min, -10 °C) e novamente o sobrenadante foi descartado. O novo precipitado foi ressuspendido em água e centrifugado (5500 G, 10 min, -10° C) e o sobrenadante, contendo a betanina, foi recuperado e liofilizado. Após essa etapa, o pó foi ressuspendido em água, o pH ajustado para 6,0 e a purificação foi feita em uma coluna de fase reversa (Sílica-gel C18) com água como eluente.

5.2.2.3 Semissíntese da Indicaxantina e Betapirrolidina

Indicaxantina ou Betapirrolidina foram semissintetizadas através do acoplamento aldimínico entre ácido betalâmico e L-prolina ou pirrolidina em água, uma vez que a amina não é solúvel em acetato de etila. Cerca de 50 mL de HBt em

acetato de etila foi reduzido a 1/3 de seu volume sob pressão reduzida (20 mmHg, 25 °C), resultando em aproximadamente 17 mL de ácido betalâmico. HBt foi extraído para água em funil de separação e a fase superior (acetato de etila) foi descartada. Ao ácido betalâmico em água foi adicionado NH_4OH 32% até que a solução atingisse pH 11. Então L-prolina ou pirrolidina (10 eq.) foi adicionada e a reação foi mantida sob agitação magnética a temperatura ambiente por cerca de 30 minutos e acompanhada espectrofotometricamente até consumo total do ácido betalâmico. Neste momento, a reação foi resfriada em banho de gelo e borbulhamento de N_2 e o pH foi ajustado para 5,0 pela adição lenta de HCl 37% para garantir a desidratação da betalaína formada. A reação foi mantida sob agitação magnética a temperatura ambiente por mais 30 minutos. A solução de indicaxantina ou Betapirrolidina obtida foi armazenada sob refrigeração (-20 °C) para posterior purificação, realizada em coluna de fase reversa (C18) com água como eluente.

5.2.2.4 Semissíntese da BeetBlue

Em um balão de fundo redondo contendo ácido betalâmico em acetato de etila, com concentração na ordem de grandeza de 10^{-4} ou 10^{-3}, foram adicionados o 2,4-dimetilpirrol (5 equivalentes) e o ácido trifluoroacético (10 equivalentes). Em seguida, o conteúdo reacional foi evaporado a pressão reduzida (70 mmHg, 25 °C), resultando em um precipitado de cor azul na parede do balão. Esse produto resultante da síntese foi ressuspendido em água, filtrado com filtros de seringa de 0.45 μm e purificado por cromatografia de filtração em gel com Sephadex LH-20 como fase estacionária e água como eluente, fluxo de 4 mL min^{-1}. A fração roxa, correspondente a BeetBlue em água, foi coletada, congelada, liofilizada e armazenada a -20 °C protegida de luz. A coluna de Sephadex LH-20 foi regenerada através da limpeza com

aproximadamente 5 volumes de coluna de metanol acidificado com TFA seguida de 10 volumes de coluna de água, podendo ser reutilizada na sequência.

5.2.2.5 Análise cromatográfica

As amostras purificadas foram analisadas por HPLC Shimadzu Prominence, equipado com uma coluna de fase reversa Ascentis C18 (25 cm x 4,6 mm, 5 μm, Supelco) em condições de fase reversa, gradiente 5 a 95% B em 40 min (Solvente A: 0,05% de HCO_2H em H_2O e solvente B: : 0,05% de HCO_2H em MeCN)

5.2.3. Síntese de AuNPs

Em um balão de 10 mL, foi adicionada uma solução estoque de betalaína, de concentração conhecida e outra de $HAuCl_4$ (solução estoque 10mM), de modo que a concentração das espécies em um volume final de 5 mL fossem de 3,0 x 10^{-5} mol L^{-1} (proporção Au : Betalaína 1 : 1). A solução foi então irradiada em reator de micro-ondas (modelo CEM Discovery Monomode) em sistema aberto e em refluxo por 10 minutos, sob uma potência fixa de 100 W. Após irradiação, o balão foi transferido para um banho de gelo de modo a cessar a reação. Em seguida, o conteúdo reacional foi centrifugado por 10 min, a 25 °C e 5000 G. O sobrenadante foi descartado e o precipitado foi ressuspendido em 1 mL de água. A suspensão coloidal foi então armazenada a 4 °C, protegida de luz.

5.2.4. Síntese de AgNPs

Em um balão de 10 mL, foi adicionada uma alíquota de solução estoque de betalaína, de concentração conhecida, e outra de $AgNO_3$ (solução estoque 10mM), de modo que a concentração das espécies em um volume final de 5 mL fossem de 5,0 x 10^{-4} mol L^{-1} (proporção Ag : Betalaína 1 : 1). A solução foi então irradiada em reator de micro-ondas (modelo CEM Discovery Monomode) em sistema aberto e em refluxo

por 10 minutos (30 minutos para BtPAgNPs), sob uma potência fixa de 100 W. Após irradiação, o balão foi transferido para um banho de gelo de modo a cessar a reação. Em seguida, o conteúdo reacional foi centrifugado por 10 min, a 25 °C e 10000 G. O sobrenadante foi descartado e o precipitado foi ressuspendido em 1 mL de água. A suspensão coloidal foi então armazenada a 4 °C, protegida de luz.

5.2.5. Ensaio ABTS

Em uma cubeta de plástico de volume 1.5 mL, foram adicionados 875 uL de uma solução tampão fosfato pH 5.0, 25uL de uma solução estoque de (radical do ácido 2,2-azinobis(3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico). Após estabilização da temperatura em 25°C, adicionou-se 100 uL da solução estoque de nanopartícula metálica, e espectros de absorção foram medidos de 2 em 2 minutos, por 90 min.

5.2.6. Síntese de CDs

Em uma autoclave de aço com capsula interna de teflon com capacidade de 70 mL, adquirida da empresa Fornos Inti, foram adicionados 10 mL de uma solução aquosa de betalaína ou ácido betalâmico com concentração de 1 x 10^{-3} mol L^{-1}. A autoclave foi então lacrada e colocada em um banho de óleo a 160 °C em vidro do tipo pirex, aquecido por uma chapa de aquecimento. Após a estabilização da temperatura, monitorada por um termômetro no banho, a reação foi deixada por 8 horas, ou o tempo de reação necessário. Após esse período a autoclave foi retirada do banho e deixada em descanso para resfriamento. Após resfriamento, o conteúdo foi aberto e centrifugado em tubos falcon para remoção do material carbonizado quando ocorrido, e então filtrado em filtro de 0,22 μm para remoção de micropartículas. Após liofilização para redução do volume, a amostra foi ressuspendida em 1 mL de água e eluída uma coluna de filtração em gel com Sephadex G25 com 15 cm de altura por 1 cm de diâmetro, utilizando água como eluente. As frações (cerca de 5 de 2 mL) foram

coletadas observando-se a coloração amarela e/ou emissão de fluorescência após a incidência de luz visível com uma caneta laser sobre a coluna, e analisadas por espectros EEM para se juntar as frações. O material resultante da purificação foi novamente liofilizado para remoção de água obtendo-se um pó que foi armazenado em freezer a -20 °C e ressuspendido em água quando necessário.

5.2.7. Funcionalização de Lewatit com Ácido Betalâmico

200 mg de Lewatit VP OC 1065 foram adicionadas a uma solução de HBt em acetato de etila (1 mL, 2,4 x 10^{-7} mol). Após um minuto de agitação magnética, as microesferas foram filtradas em papel de filtro simples e deixadas para secar em temperatura ambiente e no escuro. O material resultante, chamado de BeetBead, foi estocado a -20 °C para uso posterior.

5.2.8. Síntese de nanocatalisadores suportados

Em um balão de fundo redondo de 10 mL foram adicionados 200 mg de Lewatit VP OC 1065 ou BeetBead e uma solução aquosa de $AgNO_3$, $HAuCl_4$ ou $FeSO_4$ (5 mL, 4,5 x 10^{-4} mol L^{-1}). O balão foi colocado em um reator de micro ondas monomodal (CEM Discovery) juntamente com um condensador de refluxo e foi irradiado por 5 min, potencia 100 W, 18 kJ, sob agitação magnética. Após o resfriamento, as esferas foram lavadas com água, filtradas em papel comum, e secas no escuro, em temperatura ambiente.

5.2.9. Redução do p-nitrofenol

Reação em batelada: 10 mg do catalisador suportado foi adicionado a uma solução aquosa de p-nitrofenol (6,5 x 10^{-5} mol L^{-1}) e $NaBH_4$ (0,1 mol L^{-1}) . A mistura foi mantida em agitação magnética por 1 h a 25 °C. O progresso da reação foi acompanhado por espectroscopia de absorção no UV-Vis com espectros a cada 10

min. A constante normalizada pela área da NP e volume, k_1, foi calculada de acordo com a equação:

$$-\frac{dc_t}{dt} = k_{app}c_t = k_1 S c_t$$

Onde é a concentração do reagente no tempo *t* e *S* a área de superfície da NP por unidade de volume do sistema, em m^2L^{-1}. A constante aparente, k_{app}, foi determinada a partir da inclinação da correlação linear de $\ln(A/A_0)$ com o tempo. A área de superfície de 10 mg de resina foi estimada a partir da distribuição de tamanhos e imagens de MEV, assumindo morfologia esférica para as NPs.

Reação em fluxo: As reações foram executadas utilizando-se um mini reator H-Cube (ThalesNano). Uma solução aquosa de NaPNP (6,5 $x10^{-5}$mol L^{-1}) foi bombeada para o reator com um fluxo de 0,2 mL min-1, passando por um cartucho contendo 10 mg do nanocatalisador de Au ou Ag e com H_2 como gás carregador (10 ou 10 bar, com tempo de estabilização de 70 s). Depois que a temperatura atingiu o valor programado, o sistema foi deixado para estabilizar durante 5 min. Durante a corrida, amostras foram coletadas de 10 em 10 min e quantificadas por espectroscopia de Uv-Vis utilizando-se o coeficiente de atenuação molar de 15500 L cm^{-1} mol^{-1} em 400 nm.

5.2.10. Oxidação da Dihidrorodamina 123

5 mg do nanocatalisador de óxido de ferro foi adicionado a uma cubeta de quartzo com caminho ótico de 10 mm contendo 2 mL de uma solução aquosa de dihidrorodamina 123 (5,7 x 10^{-3} mol L^{-1}) e H_2O_2 (1,0 x 10^{-3} mol L^{-1}) a um pH de 2,0 ajustado com HCl 1M, tudo termostatizado a 45 °C.A reação foi mantida sob agitação magnética e monitorada por espectroscopia de fluorescência por 4 h. Comprimento de onda de excitação: 480 nm; faixa de leitura de emissão: 500 a 700 nm. Fendas de excitação e emissão: 2,5/5,0 nm; voltagem da fotomultiplicadora 600 V.

5.2.11. Métodos de caracterização

5.2.11.1 Espectroscopia de absorção, emissão e excitação.

Os espectros de absorção foram adquiridos em espectrofotômetro Varian Cary 50bio e os espectros de emissão e excitação em espectrofluorímetro Varian Cary Eclipse, ambos em meio aquoso mantido a 25 °C por meio de banho termostático acoplado aos equipamentos. As análises foram realizadas em cubeta de quartzo de volume final 4 mL e caminho óptico de 10 mm e com as seguintes configurações: absorção – faixa de 800 – 200 nm; matrizes EEM - (λ^{EX}): de 300 a 500 nm com intervalos de 10 nm, (λ^{EM}): de 300 a 800 nm, fendas de excitação e emissão (s^{EX}, s^{EM}): 10 nm and 10 nm, tensão da fotomultiplicadora (PT): 600 V.

5.2.11.2 Rendimento quântico de fluorescência

Os rendimentos quânticos de fluorescência (ϕ_F) foram determinados por método indireto através de comparações com padrões secundários. Foi utilizado sulfato de quinino (ϕ_{Fl} = 0,546 em H_2SO_4 0.5 mol L^{-1})[71] como padrão secundário para os CDs devido à compatibilidade das bandas de absorção e emissão do padrão com os CDs.

Foram adquiridos, nas mesmas condições experimentais (fendas e tensão da fotomultiplicadora), espectros de absorção e emissão em diferentes concentrações da amostra e do padrão, mantendo sempre a densidade ótica da amostra inferior a 0,1 para evitar efeitos de reabsorção.[72] O (ϕ_F) foi então calculado segundo a equação 1:[72]

$$\phi_{Fl} = \phi_{Fl}^{r} \frac{A^r}{A} \frac{S}{S^r} \left(\frac{n_D}{n_D^r} \right)^2 \quad \textbf{(Eq. 1)}$$

na qual r sobrescrito se refere ao padrão, A a absorbância no comprimento de onda selecionado, S a área sob a curva de emissão e η_D O espectro de emissão de cada composto foi obtido na mesma condição experimental: comprimento de onda de

excitação (λ^{EX}): 300 a 350 nm de acordo com a amostra, fenda de excitação e emissão (s^{EX}, s^{EM}): 10 nm and 20 nm, tensão da fotomultiplicadora (PT): 600 V.

5.2.11.3 Tempo de vida de fluorescência

O tempo de vida de fluorescência foi adquirido com equipamento Edimburg FL980, com sistema Time Correlated Single Photon Counting (TCSPC) acoplado a laser EPLED-340 (λ_{ex} = 335,6 nm, amplitude do pulso 649,8 ps, largura da banda 13,8 mm), de 40 kHZ. As condições do equipamento foram λ_{ex} = 335,6 nm, λ_{em} = 405 nm, fex = 10 nm, fem = 10 nm, 3.000 counts, 2048 canais, numa janela temporal de 100 ns. A função da resposta instrumental (IRF) foi coletada com ludox, com $\lambda_{ex} = \lambda_{em}$ = 335,6 nm. Os ajustes das curvas de decaimento de fluorescência foram realizados por meio da deconvolução do IRF, pelo software Fast (Edimburgh Fotonics).

5.2.11.4 Voltametria cíclica

O experimento de voltametria cíclica foi conduzido empregando-se um potenciostato/galvanostato AutoLab PGSTAT101 (Metrohm), utilizando o software NOVA. As medidas foram realizadas um eletrodo impresso obtido do prof. Cecílio Sadao Fugivara (Unesp-Araraquara), composta por um sistema de três eletrodos: eletrodo de trabalho de carbono vítreo, contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência Ag|AgCl. A velocidade de varredura foi fixada em 10 mV s_{-1} e o potencial foi varrido de –1,5 V a +1,5 V, em janela aberta, seguida de varredura em janela fechada, entre 0,0 e 1,0 V, com 4 ciclos de varredura. A solução aquosa da HBt foi preparada em KCl 0,1 mol L_{-1}, também utilizado como solução controle nos ensaios, numa concentração fixa de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}.

5.2.11.5 MEV

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas utilizando um microscópio com emissão de campo da marca JEOL, modelo JSM35 7401F disponível na Central Analítica do instituto de Química da USP e também no microscópio com emissão de campo da marca Philips, modelo XL-30 FEG, disponível no laboratório de caracterização estrutural DEMa/UFSCar. Para a preparação de amostra, foi gotejada uma solução das NPs de absorção entre 0,5 e 1,0 (2 uL com uma pipeta, repetidas vezes) em uma placa de silício e deixado secar em temperatura ambiente

5.2.11.6 MET

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas com um microscópio JEOL JEM 2100 disponível na Central Analítica do Instituto de Química da USP. As amostras foram preparadas através do gotejamento da solução de NP (1 gota de 2uL) em uma grade de cobre recoberta com carbono para microscopia e deixado secar em temperatura ambiente, protegido de luz

5.2.11.7 FTIR

Os espectro de FTIR foi obtido em um espectrofotômetro IRPrestige-21 da Shimadzu em modo ATR, com resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans.

5.2.11.8 XPS

A análise química da superfície dos materiais foi realizada através da um espectrômetro XPS ScientaOmicron ESCA+ com um analisador hemisférico de alta performance (EAC2000) e radiacão monocromática Al Kα (h ν = 1486.6 eV) como fonte de excitação. A pressão de operação na câmara de vácuo foi de 10^{-9} Pa. Os espectros de alta resolução foram obtidos com uma energia de 20eV com 0,05 eV por

passo. Um neutralizador de carga (CN10) foi usado para excluir efeitos de carga. A análise dos espectros foi realizada utilizando-se o software CasaXPS e a calibração foi feita com base no pico de carbono (284.8 eV). As amostras foram preparadas através do gotejamento de uma solução aquosa dos CDs em uma superficie de silício e posterior secagem à vácuo.

5.2.11.9 AAS

A quantidade de ouro e prata dos nanocatalisadores, bem como das suspensões de NP submetidas ao ensaio $ABTS^{\bullet+}$ foi quantificada por experimento de espectroscopia de absorção atômica. Para o nanocatalisador, 30 mg destes foram, 200uL da solução de NP foi digerida utilizando-se 1 mL de água régia (1,0 mL, 80°C, 20 min) e a solução foi diluída 10 x e submetida a analise de AAS, realizadas em um equipamento Vario 6 atomic absorption spectrometer (Analytik Jena AG, Jena, Germany) com linha base de deutério e lâmpada de catodo de 328,1 nm para prata e 242,8 para ouro. Parâmetros instrumentais: corrente aplicada: 5 mA, band-pass: 0,8 nm, fluxo de ar: 400 L h^{-1} e fluxo de acetileno: 80 L h^{-1}

6. REFERÊNCIAS

1. Parak, W. J., Manna, L., Simmel, F. C., Gerion, D. & Alivisatos, P. Quantum Dots. *Nanoparticles* 3–47 (2010) doi:doi:10.1002/9783527631544.ch2.
2. Silva Baptista, M. da & Bastos, E. L. Fluorescence in Pharmaceutics and Cosmetics. in *Fluorescence in Industry* (ed. Pedras, B.) 39–102 (Springer International Publishing, 2019). doi:10.1007/4243_2018_1.
3. Roduner, E. Size matters: Why nanomaterials are different. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 583–592 (2006).
4. Zhang, Y., Cui, X., Shi, F. & Deng, Y. Nano-gold catalysis in fine chemical synthesis. *Chem. Rev.* **112**, 2467–2505 (2012).
5. Vert, M. *et al.* Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012). *Pure Appl. Chem.* **84**, 377–410 (2012).
6. Zarbin, A. J. G. & Oliveira, M. M. NANOESTRUTURAS DE CARBONO (NANOTUBOS, GRAFENO): QUO VADIS? Aldo. *Quim. Nova* **36**, 1533–1539 (2013).
7. Bradley, J. S., Schmid, G., Talapin, D. V, Shevchenko, E. V & Weller, H. Syntheses and Characterizations: 3.2 Synthesis of Metal Nanoparticles. in *Nanoparticles* 185–238 (John Wiley & Sons, Ltd, 2005). doi:10.1002/3527602399.ch3b.
8. Khan, I., Saeed, K. & Khan, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arab. J. Chem.* **12**, 908–931 (2019).
9. L. Villaraza, A. J., Bumb, A. & Brechbiel, M. W. Macromolecules, Dendrimers, and Nanomaterials in Magnetic Resonance Imaging: The Interplay between Size, Function, and Pharmacokinetics. *Chem. Rev.* **110**, 2921–2959 (2010).
10. Oskam, G. Metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization and application. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **37**, 161–164 (2006).
11. Saleh, T. A. & Gupta, V. K. Chapter 4 - Synthesis, Classification, and Properties of Nanomaterials. in *Nanomaterial and Polymer Membranes* (eds. Saleh, T. A. & Gupta, V. K.) 83–133 (Elsevier, 2016). doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804703-3.00004-8.
12. Georgakilas, V., Perman, J. A., Tucek, J. & Zboril, R. Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. *Chem. Rev.* **115**, 4744–4822 (2015).
13. Abbasi, E. *et al.* Dendrimers: synthesis, applications, and properties. *Nanoscale Res. Lett.* **9**, 247 (2014).
14. Ferreira, H. S. & Rangel, M. D. C. Nanotecnologia: Aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. *Quim. Nova* **32**, 1860–1870 (2009).
15. Polte, J. Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective. 6809–6830 (2015) doi:10.1039/c5ce01014d.
16. Zeng, S., Baillargeat, D., Ho, H. P. & Yong, K. T. Nanomaterials enhanced surface plasmon resonance for biological and chemical sensing applications. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 3426–3452 (2014).
17. Toma, H. E., Zamarion, V. M., Toma, S. H. & Araki, K. The coordination chemistry at gold nanoparticles. *J. Braz. Chem. Soc.* **21**, 1158–1176 (2010).
18. Hou, W. & Cronin, S. B. A review of surface plasmon resonance-enhanced photocatalysis. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 1612–1619 (2013).
19. Dauthal, P. & Mukhopadhyay, M. Noble Metal Nanoparticles: Plant-Mediated

Synthesis, Mechanistic Aspects of Synthesis, and Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **55**, 9557–9577 (2016).
20. Kang, H. *et al.* Stabilization of Silver and Gold Nanoparticles: Preservation and Improvement of Plasmonic Functionalities. *Chem. Rev.* **119**, 664–699 (2019).
21. Vasa, P. Exciton-surface plasmon polariton interactions. *Adv. Phys. X* **5**, (2020).
22. Lin, W. & Sun, M. *Exciton-Plasmon Interactions in Noble Metal-Semiconductor Oxide Hybrid Nanostructures*. *Noble Metal-Metal Oxide Hybrid Nanoparticles: Fundamentals and Applications* (Elsevier Inc., 2018). doi:10.1016/B978-0-12-814134-2.00008-5.
23. Burda, C., Chen, X., Narayanan, R. & El-Sayed, M. A. *Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes*. *Chemical Reviews* vol. 105 (2005).
24. Chen, S. *et al.* Conductive polymer nanoantennas for dynamic organic plasmonics. *Nat. Nanotechnol.* **15**, 35–40 (2020).
25. Wang, L., Hasanzadeh Kafshgari, M. & Meunier, M. Optical Properties and Applications of Plasmonic-Metal Nanoparticles. *Adv. Funct. Mater.* **2005400**, 1–28 (2020).
26. Lee, J., Mubeen, S., Ji, X., Stucky, G. D. & Moskovits, M. Plasmonic Photoanodes for Solar Water Splitting with Visible Light. *Nano Lett.* **12**, 5014–5019 (2012).
27. Wang, P., Huang, B., Dai, Y. & Whangbo, M. H. Plasmonic photocatalysts: Harvesting visible light with noble metal nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 9813–9825 (2012).
28. Heuer-Jungemann, A. *et al.* The role of ligands in the chemical synthesis and applications of inorganic nanoparticles. *Chem. Rev.* **119**, 4819–4880 (2019).
29. Liu, Y. *et al.* Dependence of Carrier Mobility on Nanocrystal Size and Ligand Length in PbSe Nanocrystal Solids. *Nano Lett.* **10**, 1960–1969 (2010).
30. Talgorn, E. *et al.* Highly Photoconductive CdSe Quantum-Dot Films: Influence of Capping Molecules and Film Preparation Procedure. *J. Phys. Chem. C* **114**, 3441–3447 (2010).
31. Horikoshi, S. & Serpone, N. Introduction to Nanoparticles. *Microwaves Nanoparticle Synth. Fundam. Appl.* 1–24 (2013) doi:10.1002/9783527648122.ch1.
32. Turkevich, J., Stevenson, P. C. & Hillier, J. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. *Discuss. Faraday Soc.* **11**, 55–75 (1951).
33. Xia, Y., Xiong, Y., Lim, B. & Skrabalak, S. E. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: Simple chemistry meets complex physics? *Angew. Chemie - Int. Ed.* **48**, 60–103 (2009).
34. Georgiev, P. *et al.* Implementing atomic force microscopy (AFM) for studying kinetics of gold nanoparticle's growth. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **434**, 154–163 (2013).
35. Wuithschick, M. *et al.* Turkevich in New Robes: Key Questions Answered for the Most Common Gold Nanoparticle Synthesis. *ACS Nano* **9**, 7052–7071 (2015).
36. Lee, P. C. & Meisel, D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. *J. Phys. Chem.* **86**, 3391–3395 (1982).
37. Wan, Y. *et al.* Quasi-spherical silver nanoparticles: Aqueous synthesis and size control by the seed-mediated Lee-Meisel method. *J. Colloid Interface Sci.* **394**,

263–268 (2013).
38. Dong, X. *et al.* Shape Control of Silver Nanoparticles by Stepwise Citrate Reduction. *J. Phys. Chem. C* **113**, 6573–6576 (2009).
39. Rossi, L. M., Fiorio, J. L., Garcia, M. A. S. & Ferraz, C. P. The role and fate of capping ligands in colloidally prepared metal nanoparticle catalysts. *Dalt. Trans.* **47**, 5889–5915 (2018).
40. Geonmonond, R. S., Da Silva, A. G. M. & Camargo, P. H. C. Controlled synthesis of noble metal nanomaterials: Motivation, principles, and opportunities in nanocatalysis. *An. Acad. Bras. Cienc.* **90**, 719–744 (2018).
41. Lowry, G. V. *et al.* Guidance to improve the scientific value of zeta-potential measurements in nanoEHS. *Environ. Sci. Nano* **3**, 953–965 (2016).
42. Xu, R. Progress in nanoparticles characterization: Sizing and zeta potential measurement. *Particuology* **6**, 112–115 (2008).
43. Leroy, P., Devau, N., Revil, A. & Bizi, M. Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of amorphous silica nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **410**, 81–93 (2013).
44. Kumar, A. & Dixit, C. K. Methods for characterization of nanoparticles. *Adv. Nanomedicine Deliv. Ther. Nucleic Acids* 44–58 (2017) doi:10.1016/B978-0-08-100557-6.00003-1.
45. Zhao, P., Li, N. & Astruc, D. State of the art in gold nanoparticle synthesis. *Coord. Chem. Rev.* **257**, 638–665 (2013).
46. Rodrigues, T. S., Zhao, M., Yang, T. & Gilroy, K. D. Synthesis of Colloidal Metal Nanocrystals : A Comprehensive Review on the Reductants. 16944–16963 (2018) doi:10.1002/chem.201802194.
47. Hartley, P. A., Parfitt, G. D. & Pollack, L. B. The role of the van der Waals force in the agglomeration of powders containing submicron particles. *Powder Technol.* **42**, 35–46 (1985).
48. Mout, R., Moyano, D. F., Rana, S. & Rotello, V. M. Surface functionalization of nanoparticles for nanomedicine. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 2539–2544 (2012).
49. Singh, D. K., Jagannathan, R., Khandelwal, P., Abraham, P. M. & Poddar, P. In situ synthesis and surface functionalization of gold nanoparticles with curcumin and their antioxidant properties: An experimental and density functional theory investigation. *Nanoscale* **5**, 1882–1893 (2013).
50. Virkutyte, J. & Varma, R. S. Green synthesis of metal nanoparticles: Biodegradable polymers and enzymes in stabilization and surface functionalization. *Chem. Sci.* **2**, 837 (2011).
51. Schrand, A. M. *et al.* Metal-based nanoparticles and their toxicity assessment. *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomedicine Nanobiotechnology* **2**, 544–568 (2010).
52. Quina, F. H. Nanotecnologia e o meio ambiente: Perspectivas e riscos. *Quim. Nova* **27**, 1028–1029 (2004).
53. Oberdörster, G. Safety assessment for nanotechnology and nanomedicine: Concepts of nanotoxicology. *J. Intern. Med.* **267**, 89–105 (2010).
54. Maity, A., Belgamwar, R. & Polshettiwar, V. Facile synthesis to tune size, textural properties and fiber density of dendritic fibrous nanosilica for applications in catalysis and CO2 capture. *Nat. Protoc.* **14**, 2177–2204 (2019).
55. Campelo, J. M., Luna, D., Luque, R., Marinas, J. M. & Romero, A. A. Sustainable preparation of supported metal nanoparticles and their applications in catalysis. *ChemSusChem* **2**, 18–45 (2009).
56. Králik, M. & Biffis, A. Catalysis by metal nanoparticles supported on functional organic polymers. *J. Mol. Catal. A Chem.* **177**, 113–138 (2001).

57. Hutchings, G. J. & Kiely, C. J. Strategies for the synthesis of supported gold palladium nanoparticles with controlled morphology and composition. *Acc. Chem. Res.* **46**, 1759–1772 (2013).
58. Corma, A. Heterogeneous catalysis: Understanding for designing, and designing for applications. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **55**, 6112–6113 (2016).
59. Gregor, L. *et al.* Facile Synthesis of Magnetically Recoverable Pd and Ru Catalysts for 4-Nitrophenol Reduction: Identifying Key Factors. *ACS Omega* **3**, 14717–14725 (2018).
60. Liu, Y. *et al.* Highly efficient, low-cost, and magnetically recoverable FePt–ag nanocatalysts: Towards green reduction of organic dyes. *Nanomaterials* **8**, 1–16 (2018).
61. Polshettiwar, V. *et al.* Magnetically recoverable nanocatalysts. *Chem. Rev.* **111**, 3036–3075 (2011).
62. Liguori, F., Moreno-Marrodan, C. & Barbaro, P. Metal nanoparticles immobilized on ion-exchange resins: A versatile and effective catalyst platform for sustainable chemistry. *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* **36**, 1157–1169 (2015).
63. Lim, S. Y., Shen, W. & Gao, Z. Carbon quantum dots and their applications. *Chem. Soc. Rev.* (2014) doi:10.1039/c4cs00269e.
64. Zheng, X. T., Ananthanarayanan, A., Luo, K. Q. & Chen, P. Glowing Graphene Quantum Dots and Carbon Dots : Properties , Syntheses , and Biological Applications. 1620–1636 doi:10.1002/smll.201402648.
65. Li, Z., Wang, L., Li, Y., Feng, Y. & Feng, W. Frontiers in carbon dots: Design, properties and applications. *Mater. Chem. Front.* **3**, 2571–2601 (2019).
66. Xia, C., Zhu, S., Feng, T., Yang, M. & Yang, B. Evolution and Synthesis of Carbon Dots: From Carbon Dots to Carbonized Polymer Dots. *Adv. Sci.* **6**, (2019).
67. Cayuela, A., Soriano, M. L., Carrillo-Carrión, C. & Valcárcel, M. Semiconductor and carbon-based fluorescent nanodots: The need for consistency. *Chem. Commun.* **52**, 1311–1326 (2016).
68. Rigodanza, F. *et al.* Snapshots into carbon dots formation through a combined spectroscopic approach. *Nat. Commun.* **12**, (2021).
69. Liu, M. L., Chen, B. Bin, Li, C. M. & Huang, C. Z. Carbon dots: Synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications. *Green Chem.* **21**, 449–471 (2019).
70. Gayen, B., Palchoudhury, S. & Chowdhury, J. Carbon dots: A mystic star in the world of nanoscience. *J. Nanomater.* **2019**, (2019).
71. Zeng, Q., Feng, T., Tao, S., Zhu, S. & Yang, B. Precursor-dependent structural diversity in luminescent carbonized polymer dots (CPDs): the nomenclature. *Light Sci. Appl.* **10**, 142 (2021).
72. Hola, K. *et al.* Carbon dots —– Emerging light emitters for bioimaging , cancer therapy and optoelectronics. *Nano Today* **9**, 590–603 (2014).
73. Mewada, A. *et al.* Green synthesis of biocompatible carbon dots using aqueous extract of Trapa bispinosa peel. *Mater. Sci. Eng. C* **33**, 2914–2917 (2013).
74. Papaioannou, N. *et al.* Structure and solvents effects on the optical properties of sugar-derived carbon nanodots. *Sci. Rep.* **8**, 1–10 (2018).
75. Loi, E. *et al.* One-pot synthesis of carbon dots using two different acids and their respective unique photoluminescence property. *Luminescence* **32**, 114–118 (2017).
76. Pei, S. *et al.* A facile hydrothermal approach towards photoluminescent carbon

dots from amino acids. *J. Colloid Interface Sci.* **439**, 129–133 (2015).
77. Wang, L. & Zhou, H. S. Green synthesis of luminescent nitrogen-doped carbon dots from milk and its imaging application. *Anal. Chem.* **86**, 8902–8905 (2014).
78. Feng, J., Wang, W.-J., Hai, X., Yu, Y.-L. & Wang, J.-H. Green preparation of nitrogen-doped carbon dots derived from silkworm chrysalis for cell imaging. *J. Mater. Chem. B* **4**, 387–393 (2016).
79. do E. S. Barbosa, C. *et al.* Carbon Dots (C-dots) from Cow Manure with Impressive Subcellular Selectivity Tuned by Simple Chemical Modification. *Chem. – A Eur. J.* **21**, 5055–5060 (2015).
80. Ehrat, F. *et al.* Tracking the Source of Carbon Dot Photoluminescence: Aromatic Domains versus Molecular Fluorophores. *Nano Lett.* **17**, 7710–7716 (2017).
81. Li, H. *et al.* Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design **. 4430–4434 (2010) doi:10.1002/anie.200906154.
82. Yuan, F. *et al.* Bright Multicolor Bandgap Fluorescent Carbon Quantum Dots for Electroluminescent Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **29**, 1604436 (2017).
83. Carbonaro *et al.* On the Emission Properties of Carbon Dots: Reviewing Data and Discussing Models. *C — J. Carbon Res.* **5**, 60 (2019).
84. Ding, H. *et al.* Surface states of carbon dots and their influences on luminescence. *J. Appl. Phys.* **127**, (2020).
85. Ding, H., Yu, S. B., Wei, J. S. & Xiong, H. M. Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism. *ACS Nano* **10**, 484–491 (2016).
86. Qu, D. *et al.* Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantum dots. *Sci. Rep.* **4**, 1–11 (2014).
87. Schneider, J. *et al.* Molecular fluorescence in citric acid-based carbon dots. *J. Phys. Chem. C* **121**, 2014–2022 (2017).
88. Fu, M. *et al.* Carbon Dots: A Unique Fluorescent Cocktail of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. (2015) doi:10.1021/acs.nanolett.5b02215.
89. Wang, Y. & Hu, A. Carbon quantum dots: Synthesis, properties and applications. *J. Mater. Chem. C* **2**, 6921–6939 (2014).
90. Ren, J., Malfatti, L. & Innocenzi, P. Citric Acid Derived Carbon Dots, the Challenge of Understanding the Synthesis-Structure Relationship. *C* **7**, 2 (2020).
91. Bhattacharyya, S. *et al.* Effect of nitrogen atom positioning on the trade-off between emissive and photocatalytic properties of carbon dots. *Nat. Commun.* **8**, 1–9 (2017).
92. Guo, T., Zheng, A., Chen, X., Shu, Y. & Wang, J. The structure-activity relationship of hydrophilic carbon dots regulated by the nature of precursor ionic liquids. *J. Colloid Interface Sci.* **554**, 722–730 (2019).
93. Guo, T., Wang, X., Zhao, C., Shu, Y. & Wang, J. Precise regulation of the properties of hydrophobic carbon dots by manipulating the structural features of precursor ionic liquids. *Biomater. Sci.* **9**, 3127–3135 (2021).
94. Martindale, B. C. M. *et al.* Enhancing Light Absorption and Charge Transfer Efficiency in Carbon Dots through Graphitization and Core Nitrogen Doping. *Angew. Chemie Int. Ed.* **56**, 6459–6463 (2017).
95. Kou, J. & Varma, R. S. Beet juice utilization: Expeditious green synthesis of noble metal nanoparticles (Ag, Au, Pt, and Pd) using microwaves. *RSC Adv.* **2**,

10283 (2012).
96. Parameshwaran, R., Kalaiselvam, S. & Jayavel, R. Green synthesis of silver nanoparticles using Beta vulgaris: Role of process conditions on size distribution and surface structure. *Mater. Chem. Phys.* **140**, 135–147 (2013).
97. Liu, J., Qin, G., Raveendran, P. & Ikushima, Y. Facile 'green' synthesis, characterization, and catalytic function of β-D-glucose-stabilized Au nanocrystals. *Chem. - A Eur. J.* **12**, 2131–2138 (2006).
98. Maruyama, T., Fujimoto, Y. & Maekawa, T. Synthesis of gold nanoparticles using various amino acids. *J. Colloid Interface Sci.* **447**, 254–257 (2015).
99. Kosa, S. A. & Zaheer, Z. Betanin assisted synthesis of betanin@silver nanoparticles and their enhanced adsorption and biological activities. *Food Chem.* **298**, 125014 (2019).
100. Fernandes, D. L. A. *et al.* Green microfluidic synthesis of monodisperse silver nanoparticles: Via genetic algorithm optimization. *RSC Adv.* **6**, 95693–95697 (2016).
101. Pavliuk, M. V. *et al.* Nano-hybrid plasmonic photocatalyst for hydrogen production at 20% efficiency. *Sci. Rep.* **7**, (2017).
102. Nakashima, K. K. & Bastos, E. L. Rationale on the high radical scavenging capacity of betalains. *Antioxidants* **8**, (2019).
103. Gonçalves, L. C. P. *et al. Phenolic betalain as antioxidants: Meta means more*. *Pure and Applied Chemistry* vol. 92 (2020).
104. Grotewold, E. The Genetics and Biochemistry of Floral Pigments. *Annu. Rev. Plant Biol.* **57**, 761–780 (2006).
105. Allegra, M. *et al.* Indicaxanthin from opuntia ficus-indica crosses the blood-brain barrier and modulates neuronal bioelectric activity in rat hippocampus at dietary-consistent amounts. *J. Agric. Food Chem.* **63**, 7353–7360 (2015).
106. Gonçalves, L. C. P. *et al.* Betalaínas: Das cores das beterrabas à fluorescência das flores. *Rev. Virtual Quim.* **7**, 292–309 (2015).
107. Tanaka, Y., Sasaki, N. & Ohmiya, A. Biosynthesis of plant pigments: Anthocyanins, betalains and carotenoids. *Plant J.* **54**, 733–749 (2008).
108. Strack, D., Vogt, T. & Schliemann, W. Recent advances in betalain research. *Phytochemistry* **62**, 247–269 (2003).
109. Khan, M. I. & Giridhar, P. Plant betalains: Chemistry and biochemistry. *Phytochemistry* **117**, 267–295 (2015).
110. Gandía-Herrero, F. & García-Carmona, F. Biosynthesis of betalains: Yellow and violet plant pigments. *Trends Plant Sci.* **18**, 334–343 (2013).
111. Gonçalves, L. C. P., Da Silva, S. M., DeRose, P. C., Ando, R. A. & Bastos, E. L. Beetroot-Pigment-Derived Colorimetric Sensor for Detection of Calcium Dipicolinate in Bacterial Spores. *PLoS One* **8**, e73701 (2013).
112. Rodrigues, A. C. B. *et al.* Bioinspired water-soluble two-photon fluorophores. *Dye. Pigment.* **150**, 105–111 (2018).
113. Pioli, R. M., Mattioli, R. R., Esteves, L. C., Dochev, S. & Bastos, E. L. Comparison of the effect of N-methyl and N-aryl groups on the hydrolytic stability and electronic properties of betalain dyes. *Dye. Pigment.* **183**, 108609 (2020).
114. Herbach, K. M., Stintzing, F. C. & Carle, R. Betalain stability and degradation - Structural and chromatic aspects. *J. Food Sci.* **71**, 41–50 (2006).
115. Freitas-Dörr, B. C. *et al.* A metal-free blue chromophore derived from plant pigments. *Sci. Adv.* **6**, (2020).
116. Bastos, E. L. & Schliemann, W. Betalains as Antioxidants. in *Plant*

Antioxidants and Health (eds. Ekiert, H. M., Ramawat, K. G. & Arora, J.) 1–44 (Springer International Publishing, 2020). doi:10.1007/978-3-030-45299-5_9-1.
117. Clifford, T., Howatson, G., West, D. J. & Stevenson, E. J. The potential benefits of red beetroot supplementation in health and disease. *Nutrients* **7**, 2801–2822 (2015).
118. Martinez, R. M. *et al.* Analgesic activity and mechanism of action of a Beta vulgaris dye enriched in betalains in inflammatory models in mice. *Inflammopharmacology* (2020) doi:10.1007/s10787-020-00689-4.
119. Ninfali, P., Antonini, E., Frati, A. & Scarpa, E.-S. C-Glycosyl Flavonoids from Beta vulgaris Cicla and Betalains from Beta vulgaris rubra: Antioxidant, Anticancer and Antiinflammatory Activities—A Review. *Phyther. Res.* **31**, 871–884 (2017).
120. Kanner, J., Harel, S. & Granit, R. Betalains - A new class of dietary cationized antioxidants. *J. Agric. Food Chem.* **49**, 5178–5185 (2001).
121. Gandía-Herrero, F., Escribano, J. & García-Carmona, F. The role of phenolic hydroxy groups in the free radical scavenging activity of betalains. *J. Nat. Prod.* **72**, 1142–1146 (2009).
122. Nakashima, K. K. & Bastos, E. L. Rationale on the High Radical Scavenging Capacity of Betalains. *Antioxidants* **8**, 222 (2019).
123. Wybraniec, S. *et al.* Effects of metal cations on betanin stability in aqueous-organic solutions. *Food Sci. Biotechnol.* **22**, 353–363 (2013).
124. von Elbe, J. H. & Attoe, E. L. Oxygen involvement in betanine degradation-Measurement of active oxygen species and oxidation reduction potentials. *Food Chem.* **16**, 49–67 (1985).
125. Gonçalves, L. C. P., Da Silva, S. M., DeRose, P. C., Ando, R. A. & Bastos, E. L. Beetroot-Pigment-Derived Colorimetric Sensor for Detection of Calcium Dipicolinate in Bacterial Spores. *PLoS One* **8**, (2013).
126. Knorr, F. J., McHale, J. L., Clark, A. E., Marchioro, A. & Moser, J. E. Dynamics of Interfacial Electron Transfer from Betanin to Nanocrystalline TiO2: The Pursuit of Two-Electron Injection. *J. Phys. Chem. C* **119**, 19030–19041 (2015).
127. Zhang, D. *et al.* Betalain pigments for dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **195**, 72–80 (2008).
128. Hutton, G. A. M., Martindale, B. C. M. & Reisner, E. Carbon dots as photosensitisers for solar-driven catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 6111–6123 (2017).
129. Castro, L. *et al.* Biosynthesis of gold nanowires using sugar beet pulp. *Process Biochem.* **46**, 1076–1082 (2011).
130. Castro, L., Blázquez, M. L., González, F., Muñoz, J. A. & Ballester, A. Extracellular biosynthesis of gold nanoparticles using sugar beet pulp. *Chem. Eng. J.* **164**, 92–97 (2010).
131. Gonçalves, L. C. P. *et al.* A comparative study of the purification of betanin. *Food Chem.* **131**, 231–238 (2012).
132. Schliemann, W., Kobayashi, N. & Strack, D. The Decisive Step in Betaxanthin Biosynthesis Is a Spontaneous Reaction. *Plant Physiol.* **119**, 1217–1232 (1999).
133. Byrne, F. P. *et al.* Tools and techniques for solvent selection: green solvent selection guides. *Sustain. Chem. Process.* **4**, (2016).
134. Goncalves, L. C. P. & Bastos, E. L. *Betalaínas: semissíntese, capacidade*

antirradicalar e aplicação como sondas em sistemas biológicos. *Centro de Ciências Naturais e Humanas* vol. Doctorate (2012).
135. Pagano, A. P. E. Efeitos de interações intermoleculares sobre as propriedades fotofísicas de betalaínas naturais. 199 (2017).
136. Agnihotri, S., Mukherji, S. & Mukherji, S. Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy. *RSC Adv.* **4**, 3974–3983 (2014).
137. Paramelle, D. *et al.* A rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra. *Analyst* **139**, 4855–4861 (2014).
138. Khlebtsov, N. G. Determination of size and concentration of gold nanoparticles from extinction spectra. *Anal. Chem.* **80**, 6620–6625 (2008).
139. Seol, S. K., Kim, D., Jung, S. & Hwu, Y. Microwave synthesis of gold nanoparticles: Effect of applied microwave power and solution pH. *Mater. Chem. Phys.* **131**, 331–335 (2011).
140. Koczkur, K. M., Mourdikoudis, S., Polavarapu, L. & Skrabalak, S. E. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. *Dalt. Trans.* **44**, 17883–17905 (2015).
141. Xu, Z. Mechanics of metal-catecholate complexes : The roles of coordination. 7–9 (2013) doi:10.1038/srep02914.
142. Wulandari, P. *et al.* Coordination of Carboxylate on Metal Nanoparticles Characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **37**, 888–889 (2008).
143. Floate, S., Hosseini, M., Arshadi, M. R., Young, K. L. & Nichols, R. J. An in-situ infrared spectroscopic study of the adsorption of citrate on Au (111) electrodes. **542**, 67–74 (2003).
144. Al-Johani, H. *et al.* The structure and binding mode of citrate in the stabilization of gold nanoparticles. *Nat. Chem.* **9**, 890–895 (2017).
145. Butera, D. *et al.* Antioxidant activities of sicilian prickly pear (Opuntia ficus indica) fruit extracts and reducing properties of its betalains: Betanin and indicaxanthin. *J. Agric. Food Chem.* **50**, 6895–6901 (2002).
146. Bard, A. J. *Standard Potentials in Aqueous Solution*. (CRC Press, 2017).
147. Gao, Y. & Torrente-Murciano, L. Mechanistic insights of the reduction of gold salts in the Turkevich protocol. *Nanoscale* **12**, 2740–2751 (2020).
148. Son, H. Y., Kim, K. R., Hong, C. A. & Nam, Y. S. Morphological Evolution of Gold Nanoparticles into Nanodendrites Using Catechol-Grafted Polymer Templates. *ACS Omega* **3**, 6683–6691 (2018).
149. Lee, Y. & Park, T. G. Facile fabrication of branched gold nanoparticles by reductive hydroxyphenol derivatives. *Langmuir* **27**, 2965–2971 (2011).
150. Li, J. *et al.* Controllable synthesis of stable urchin-like gold nanoparticles using hydroquinone to tune the reactivity of gold chloride. *J. Phys. Chem. C* **115**, 3630–3637 (2011).
151. Polte, J. *et al.* Formation mechanism of colloidal silver nanoparticles: Analogies and differences to the growth of gold nanoparticles. *ACS Nano* **6**, 5791–5802 (2012).
152. Polte, J. *et al.* Formation Mechanism of Colloidal Silver Nanoparticles: Analogies and Differences to the Growth of Gold Nanoparticles. *ACS Nano* **6**, 5791–5802 (2012).
153. Khalil, I. *et al.* Nanoantioxidants: Recent trends in antioxidant delivery applications. *Antioxidants* **9**, (2020).

154. Ilyasov, I. R., Beloborodov, V. L., Selivanova, I. A. & Terekhov, R. P. ABTS/PP decolorization assay of antioxidant capacity reaction pathways. *Int. J. Mol. Sci.* **21**, (2020).
155. Lee, C. & Yoon, J. UV direct photolysis of 2,2′-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate) (ABTS) in aqueous solution: Kinetics and mechanism. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **197**, 232–238 (2008).
156. Oturan, M. A., Peiroten, J., Chartrin, P. & Acher, A. J. Complete destruction of p-Nitrophenol in aqueous medium by electro-fenton method. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 3474–3479 (2000).
157. Alesi, W. R. & Kitchin, J. R. Evaluation of a primary amine-functionalized ion-exchange resin for CO 2 capture. *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 6907–6915 (2012).
158. Yu, Q., Delgado, J. D. L. P., Veneman, R. & Brilman, D. W. F. Stability of a Benzyl Amine Based CO2 Capture Adsorbent in View of Regeneration Strategies. *Ind. Eng. Chem. Res.* **56**, 3259–3269 (2017).
159. Cabanes, J., Gandía-Herrero, F., Escribano, J., García-Carmona, F. & Jiménez-Atiénzar, M. One-step synthesis of betalains using a novel betalamic acid derivatized support. *J. Agric. Food Chem.* **62**, 3776–3782 (2014).
160. Cabanes, J., Gandía-Herrero, F., Escribano, J., García-Carmona, F. & Jiménez-Atiénzar, M. One-step synthesis of betalains using a novel betalamic acid derivatized support. *J. Agric. Food Chem.* **62**, 3776–3782 (2014).
161. Pfeiffer, C. *et al.* Interaction of colloidal nanoparticles with their local environment: The (ionic) nanoenvironment around nanoparticles is different from bulk and determines the physico-chemical properties of the nanoparticles. *J. R. Soc. Interface* **11**, (2014).
162. Marcus, Y. Effect of ions on the structure of water. *Pure Appl. Chem.* **82**, 1889–1899 (2010).
163. Thanh, N. T. K., Maclean, N. & Mahiddine, S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chem. Rev.* **114**, 7610–7630 (2014).
164. Mondloch, J. E., Bayram, E. & Finke, R. G. A review of the kinetics and mechanisms of formation of supported-nanoparticle heterogeneous catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.* **355**, 1–38 (2012).
165. Sun, S., Gebauer, D. & Cölfen, H. Alignment of Amorphous Iron Oxide Clusters: A Non-Classical Mechanism for Magnetite Formation. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **56**, 4042–4046 (2017).
166. Marcus, Y. Applications of Solutions of Ions. *Ions in Solution and their Solvation* 247–283 (2015) doi:10.1002/9781118892336.ch8.
167. Newman, J. D. S. & Blanchard, G. J. Formation of gold nanoparticles using amine reducing agents. *Langmuir* **22**, 5882–5887 (2006).
168. Hervés, P. *et al.* Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: model reactions. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 5577 (2012).
169. Mei, Y. *et al.* High catalytic activity of platinum nanoparticles immobilized on spherical polyelectrolyte brushes. *Langmuir* **21**, 12229–12234 (2005).
170. Aditya, T., Pal, A. & Pal, T. Nitroarene reduction: A trusted model reaction to test nanoparticle catalysts. *Chem. Commun.* **51**, 9410–9431 (2015).
171. Fujitani, T., Nakamura, I., Akita, T., Okumura, M. & Haruta, M. Hydrogen dissociation by gold clusters. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **48**, 9515–9518 (2009).
172. Kalyanaraman, B. *et al.* Measuring reactive oxygen and nitrogen species with fluorescent probes: Challenges and limitations. *Free Radic. Biol. Med.* **52**, 1–6 (2012).

173. Dörr, B. C. de F. BeetBlue : semissíntese e propriedades espectroscópicas de um corante polimetínico quiral bioinspirado. *Tese Doutorado, IQ- USP* (2018).
174. Esteves, L. C. *et al.* Revisiting the Mechanism of Hydrolysis of Betanin. *Photochem. Photobiol.* **94**, 853–864 (2018).
175. Baker, S. N. & Baker, G. A. Luminescent carbon nanodots: Emergent nanolights. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **49**, 6726–6744 (2010).
176. Verma Navneet C & Nandi, C. K. Paving the path to the future of carbogenic nanodots. *Nat. Commun Revis. Partial. Accept.* 8–11 (2019) doi:10.1038/s41467-019-10394-8.
177. Sciortino, A. *et al.* Ultrafast spectroscopic investigation on fluorescent carbon nanodots: The role of passivation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 16459–16467 (2019).
178. Sarkar, S. *et al.* Graphitic Nitrogen Doping in Carbon Dots Causes Red-Shifted Absorption. *J. Phys. Chem. C* **120**, 1303–1308 (2016).
179. Tetsuka, H. *et al.* Optically Tunable Amino-Functionalized Graphene Quantum Dots. *Adv. Mater.* **24**, 5333–5338 (2012).
180. Williams, A. T. R., Winfield, S. A. & Miller, J. N. Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer. *Analyst* **108**, 1067 (1983).
181. Würth, C., Grabolle, M., Pauli, J., Spieles, M. & Resch-Genger, U. Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples. *Nat. Protoc.* **8**, 1535–1550 (2013).
182. Đorđević, L., Arcudi, F. & Prato, M. Preparation, functionalization and characterization of engineered carbon nanodots. *Nat. Protoc.* **14**, 2931–2953 (2019).
183. Strauss, V. *et al.* Carbon nanodots: Toward a comprehensive understanding of their photoluminescence. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 17308–17316 (2014).
184. Liu, Z. X., Wu, Z. L., Gao, M. X., Liu, H. & Huang, C. Z. Carbon dots with aggregation induced emission enhancement for visual permittivity detection. *Chem. Commun.* **52**, 2063–2066 (2016).
185. Green, A. A. The Preparation of Acetate and Phosphate Buffer Solutions of Known PH and Ionic Strength. *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 2331–2336 (1933).
186. Choudhury, S. D., Chethodil, J. M., Gharat, P. M. & Pal, H. pH-Elicited Luminescence Functionalities of Carbon Dots: Mechanistic Insights. (2017) doi:10.1021/acs.jpclett.7b00153.
187. Zeng, Q. Precursor-dependent structural diversity in luminescent carbonized polymer dots (CPDs): the nomenclature. *Light Sci. Appl.* (2021) doi:10.1038/s41377-021-00579-6.
188. Mondal, S. *et al.* Efficient Photosensitizing Capabilities and Ultrafast Carrier Dynamics of Doped Carbon Dots. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 15413–15422 (2019).
189. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. *Springer US* (Springer US, 2006). doi:10.1007/978-0-387-46312-4.
190. Pan, L. *et al.* Truly Fluorescent Excitation-Dependent Carbon Dots and Their Applications in Multicolor Cellular Imaging and Multidimensional Sensing. *Adv. Mater.* **27**, 7782–7787 (2015).
191. Sun, S., Zhang, L., Jiang, K., Wu, A. & Lin, H. Toward High-Efficient Red Emissive Carbon Dots: Facile Preparation, Unique Properties, and Applications as Multifunctional Theranostic Agents. *Chem. Mater.* **28**, 8659–8668 (2016).
192. Lu, Y., Wang, J., Yuan, H. & Xiao, D. Separation of carbon quantum dots on a

C18 column by binary gradient elution via HPLC. *Anal. Methods* **6**, 8124–8128 (2014).
193. Yu, H. *et al.* Carbon quantum dots/TiO2 composites for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *J. Mater. Chem. A* **2**, 3344–3351 (2014).
194. Choi, Y. *et al.* Integrative Approach toward Uncovering the Origin of Photoluminescence in Dual Heteroatom-Doped Carbon Nanodots. *Chem. Mater.* **28**, 6840–6847 (2016).
195. Li, D. *et al.* Near-Infrared Excitation/Emission and Multiphoton-Induced Fluorescence of Carbon Dots. *Adv. Mater.* **30**, (2018).
196. Miao, X. *et al.* Synthesis of Carbon Dots with Multiple Color Emission by Controlled Graphitization and Surface Functionalization. *Adv. Mater.* **30**, 1–8 (2018).

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Arthur Bonfá Fernandes

Local e data de nascimento: São José dos Campos, 04 de maio de 1990.

EDUCAÇÃO

Universidade de São Paulo – Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Bacharel em Farmacia-Bioquímica

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Não possui

ATIVIDADES ACADÊMICAS

Estagios de monitoria acadêmica

Período: 2º semestre/2015

Disciplina: QFL 1322 – Reatividade de Compostos Orgânicos

Curso: Bacharelado em Química

Supervisor: Prof. Dr. Josef W. Baader

Período: 1º semestre/2016 (Bolsista PAE)

Disciplina: QFL 0350 – Química Orgânica

Curso: Bacharelado em Ciências Biomédicas

Supervisor: Prof. Dr. Erick L. Bastos

PUBLICAÇÕES

Artigos completos publicados em periódicos

Fernandes, Arthur; Pavliuk, Mariia V. ; Paun, Cristina ; Carvalho, Alexandrina ; Nomura, Cassiana Seimi ; Lewin, Erik ; Lindblad, Rebecka ; Camargo, Pedro H. C. ; Sa, Jacinto ; Bastos, Erick Leite . Recoverable and Reusable Polymer Microbead-

Supported Metal Nanocatalysts for Redox Chemical Transformations. ACS Applied Nano Materials, V. 3, P. 1722-1730, 2020.

Freitas-Dörr, B. C. ; Machado, C. O. ; Pinheiro, A. C. ; **Fernandes, A. B.** ; Dörr, F. A. ; Pinto, E. ; Lopes-Ferreira, M. ; Abdellah, M. ; Sá, J. ; Russo, L. C. ; Forti, F. L. ; Gonçalves, L. C. P. ; Bastos, E. L. . A Metal-Free Blue Chromophore Derived from Plant Pigments. Science Advances, V. 6, P. Eaaz0421, 2020

Reis, Joel S. ; **Fernandes, Arthur B.** ; Freitas-Dörr, Barbara C. ; Bastos, Erick L. ; Stefani, Hélio A. . Oxazoline as Acceptor Moiety for Excited-State Intramolecular Proton Transfer. Tetrahedron, V. 74, P. 6866-6872, 2018.

Pavliuk, Mariia V. ; **Fernandes, Arthur B.** ; Abdellah, Mohamed ; Fernandes, Daniel L. A. ; Machado, Caroline O. ; Rocha, Igor ; Hattori, Yocefu ; Paun, Cristina ; Bastos, Erick L. ; Sá, Jacinto . Nano-Hybrid Plasmonic Photocatalyst for Hydrogen Production At 20% Efficiency. Scientific Reports, V. 7, P. 8670, 2017.

Fernandes, Daniel L. A. ; Paun, Cristina ; Pavliuk, Mariia V. ; **Fernandes, Arthur B.** ; Bastos, Erick L. ; Sá, Jacinto . Green Microfluidic Synthesis of Monodisperse Silver Nanoparticles via Genetic Algorithm Optimization. RSC Advances. V. 6, P. 95693-95697, 2016.

Trabalhos publicados em anais de congresso

Fernandes, A. B.; Pavliuk, M. ; Paun, C. ; Carvalho, A. ; Nomura, C. ; Parreira, L. ; Sa, J. ; Bastos, E. L. . Recoverable microparticle-supported metal nanocatalysts. In: Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference ? ANNIC 2018, 2018, Berlin. BOOK OF ABSTRACTS, 2018.

Pioli, R. M. ; Dorr, B. C. F. ; Pinheiro, A. C. ; Rodrigues, A. C. B. ; **Fernandes, A. B.** ; Baader, W. J. ; Bastos, Erick L. . Substituent Effects on the Rate of hydrolysis

and photophysical properties of phenylbetalains. In: IUPAC 2017, 2017, São Paulo. Anais da 40ª RASBQ.

Fernandes, Daniel L. A. ; Paun, Cristina ; Pavliuk, Mariia V. ; **Fernandes, A. B.** ; Bastos, Erick L. ; Sá, Jacinto . Synthesis of Monodisperse Betalain-Coated Silver Nanoparticles via Genetic Algorithm Optimization. In: IUPAC 2017, 2017, São Paulo. Anais da 40ª RASBQ, 2017.

Fernandes, A. B.; Rangel-Yagui, C. O. . Síntese do ω-hidroxideciltetraidropirano éter. Intermediário chave para obtenção de análogo inédito do fármaco miltefosina. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia. Caderno de Resumos, 2012.

OUTRAS INFORMACOES RELEVANTES

Estágios de pesquisa

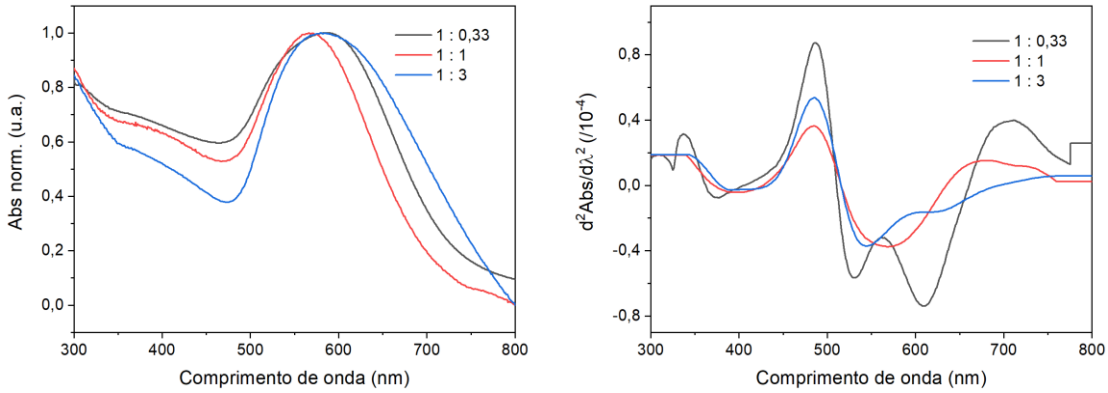
Novembro/2016 a dezembro/2016: *Ångström Laboratoriet*, Universidade de Uppsala (Suécia) sob orientação do Prof. Dr. Jacinto Sá.

Cursos

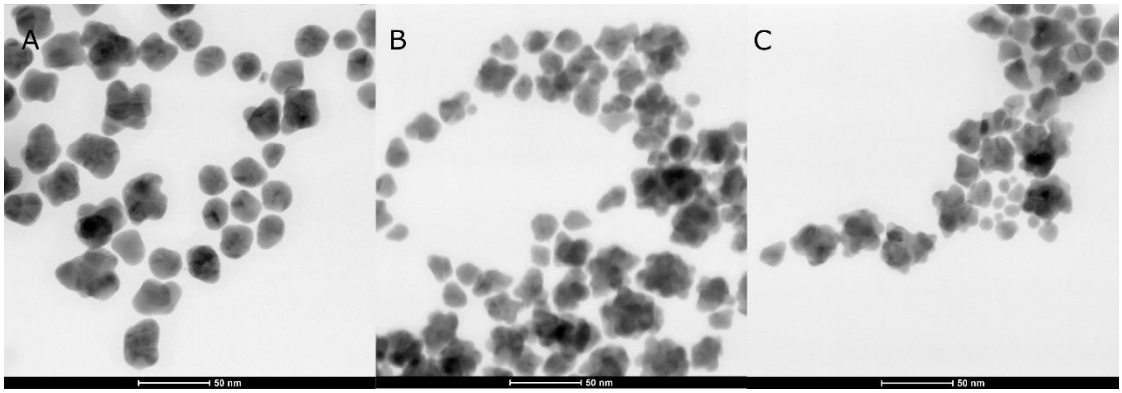
Janeiro/2016 – VI TEM Summer School. (Carga horária: 105h). Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, CNPEM, Brasil.

Outubro/2018 - Principles and Applications of Time-resolved Fluorescence Spectroscopy. (Carga horária: 36h). Picoquant, PICOQUANT, Alemanha.

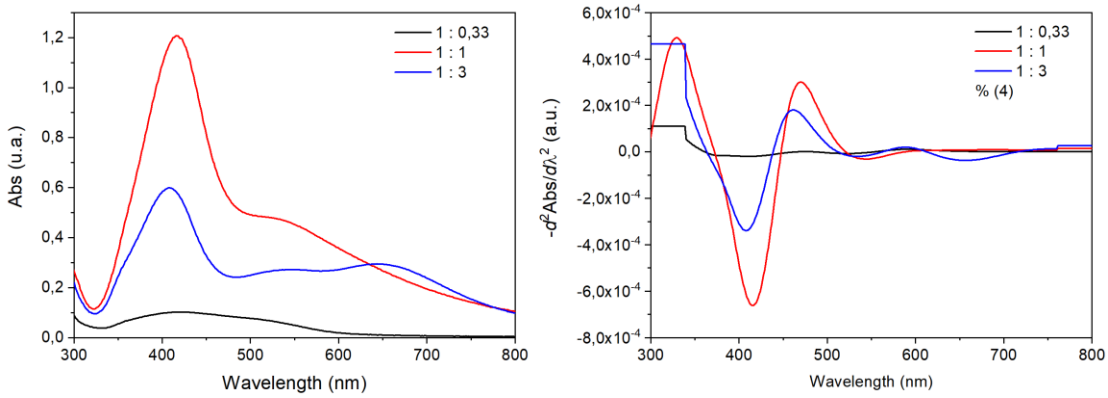
7. ANEXOS



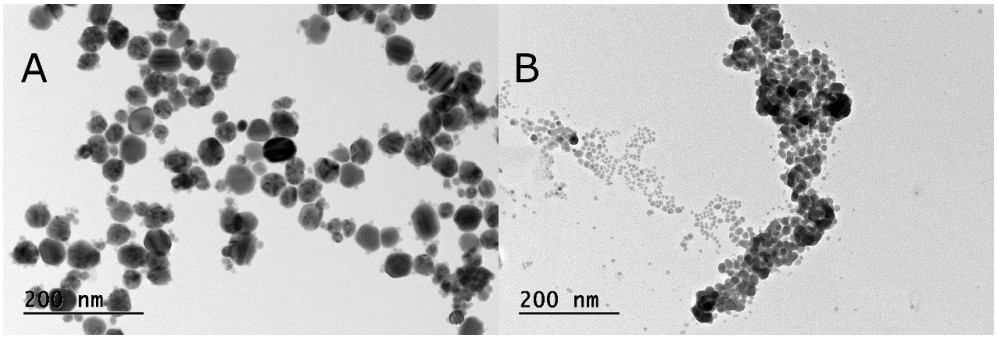
Anexo I. Espectros de absorção normalizados e espectroscopia de segunda derivada das Au NPs em água. As proporções Au^{3+}:Bn estão indicadas nas legendas. A sínteses foram realizadas com 30 µmol L^{-1} metal em 5 mL de água, seguida de etapa de centrifugação para obtenção do precipitado contendo as NPs.



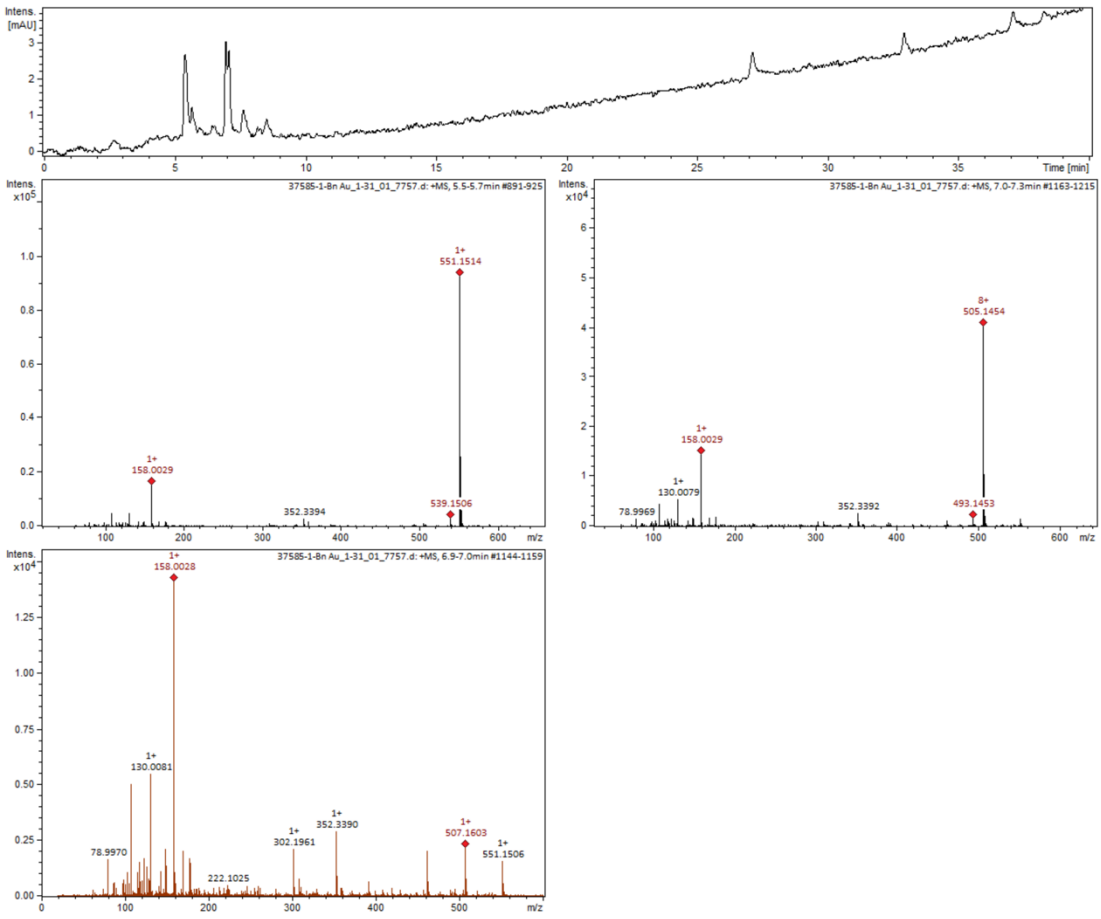
Anexo II. Imagens de MET das suspensões de Au NPs. Proporções Au^{3+}: Bn de (A) 3:1; (B) 1:1; e (C) 1:3. Amostras preparadas com gotejamento da suspensao em uma grade de cobre para microscopia eletrônica. Barra de escala: 50 nm.



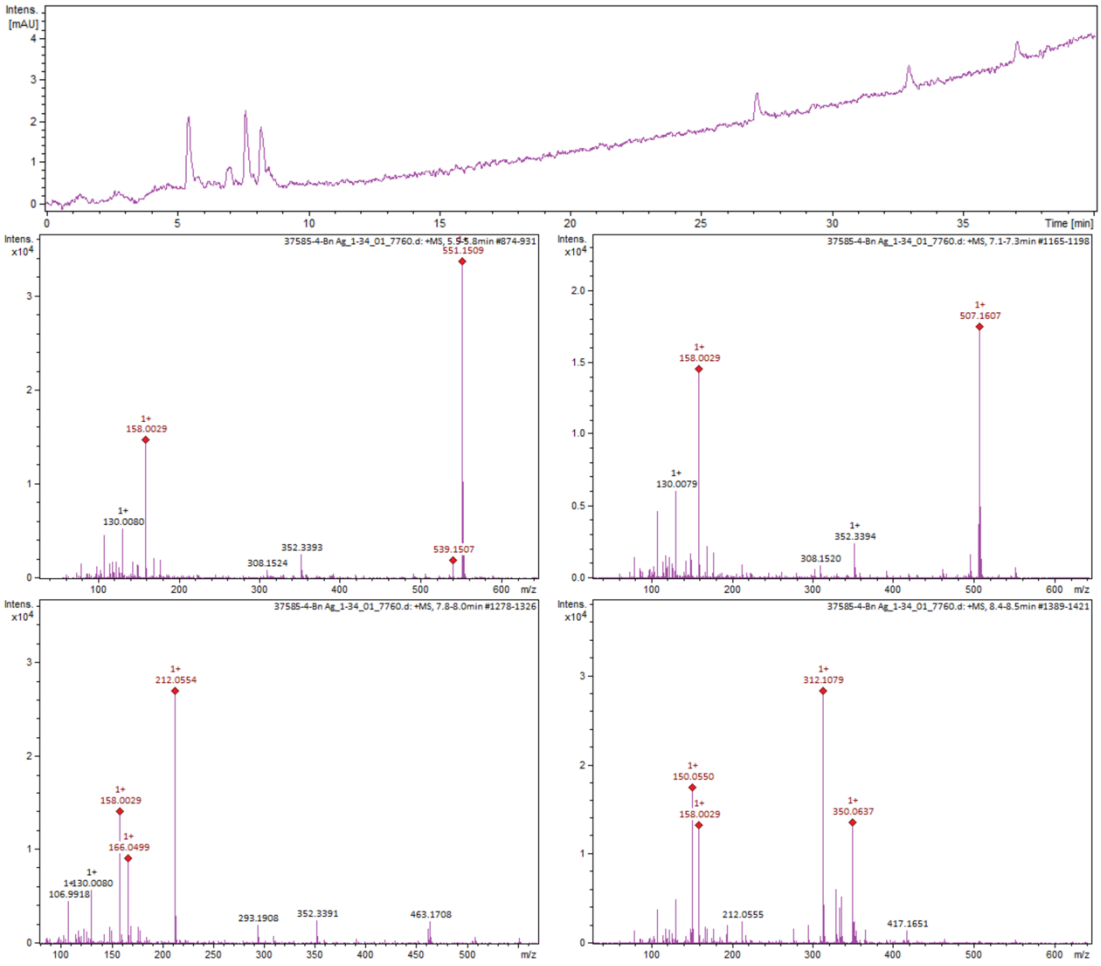
Anexo III. Espectros de absorção e segunda derivada das AgNPs em água. Cada linha representa uma proporção Ag:Bn, indicada na legenda. Ao lado se encontram os espectros obtidos após o tratamento matemático de segunda derivada.



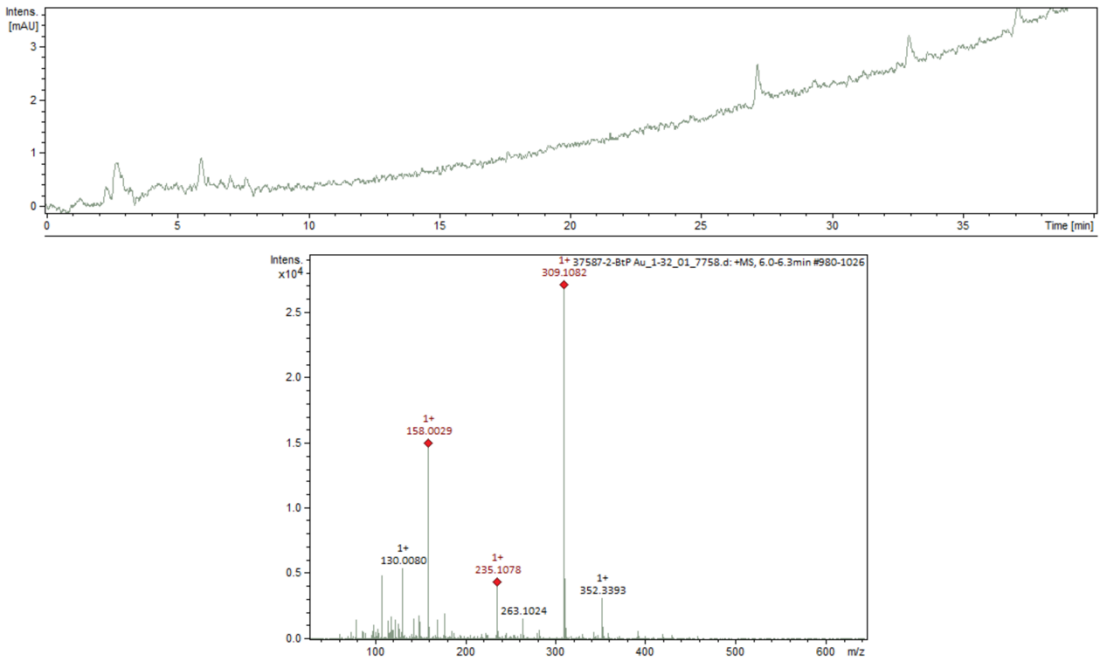
Anexo IV. Imagens de de MET das suspensões de Ag NPs. Proporções Au^{3+} : Bn de (B) 1 : 1 e (B) 1 : 3. Amostras preparadas com gotejamento da suspensao em uma grade de cobre para microscopia eletrônica.



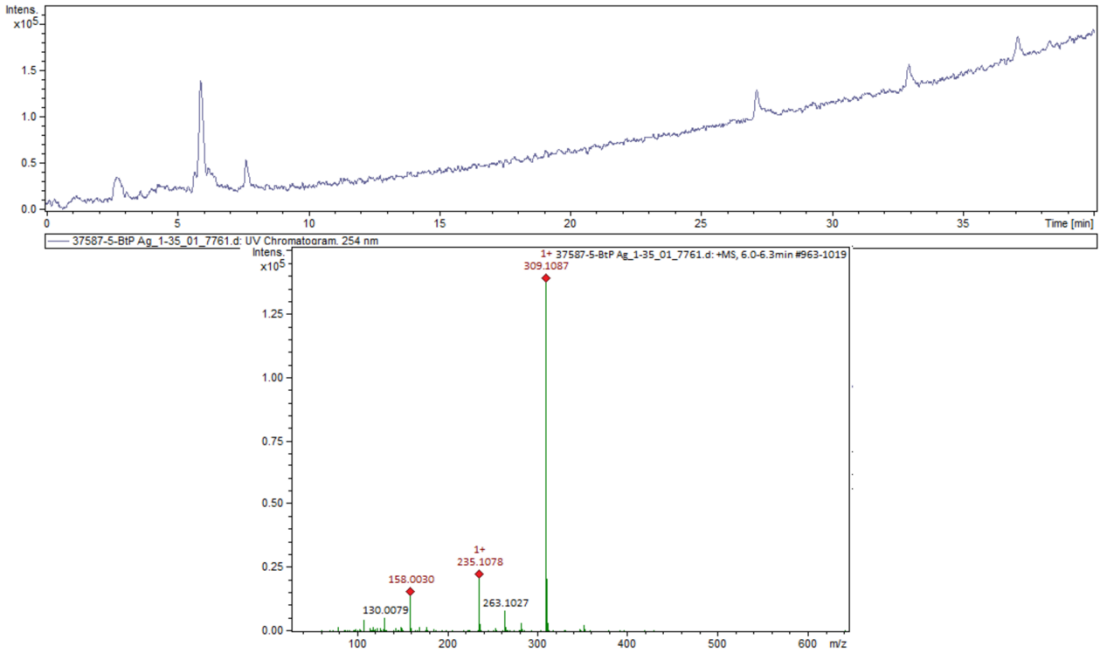
Anexo V. Cromatograma em 254 nm e espectros de massas de alta resolução dos picos com t_R = 5,5; 6,9 e 7,0 min para Bn + Au^{3+}



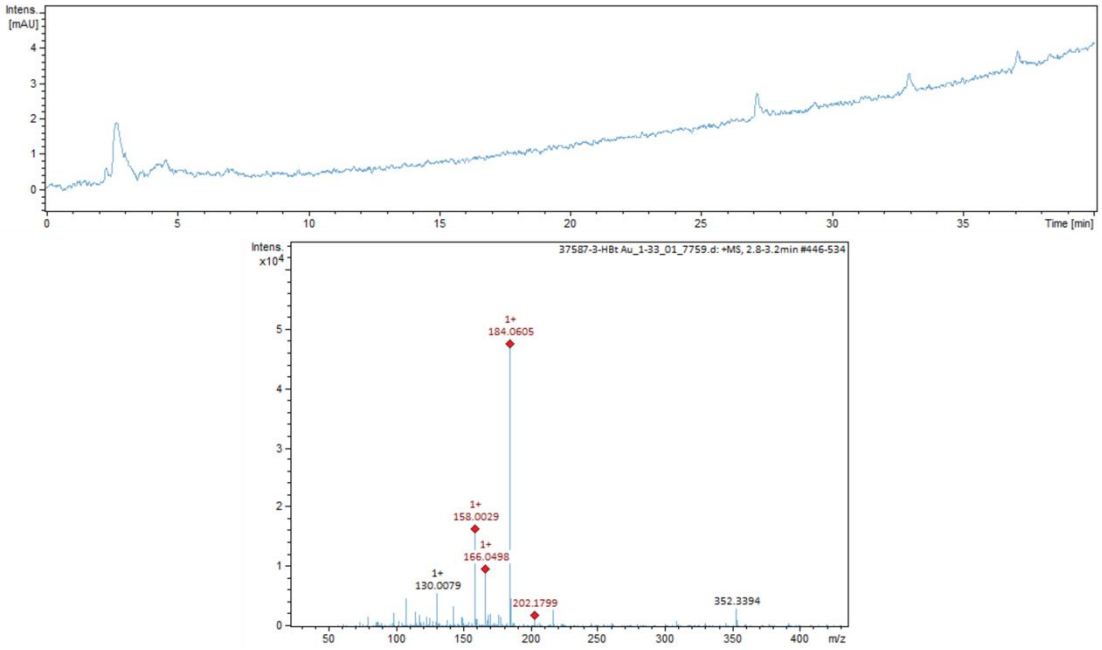
Anexo VI. Cromatograma em 254 nm e espectros de massas de alta resolução dos picos com t_R = 5,5; 7,1; 7,8 e 8,4 min para Bn + Ag^+



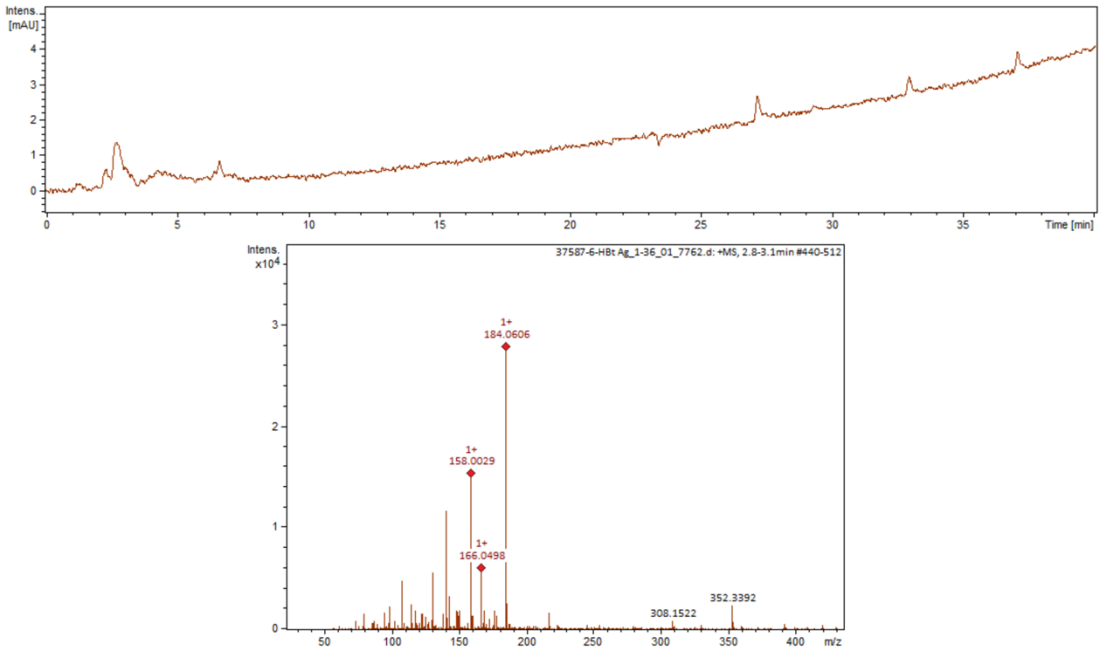
Anexo VII. Cromatograma em 254 nm e espectros de massas de alta resolução do pico com t_R = 6,0 min para BtP + Au^{3+}



Anexo VIII. Cromatograma em 254 nm e espectros de massas de alta resolução do pico com t_R = 6,0 min para BtP + Ag^{+}



Anexo IX. Cromatograma em 254 nm e espectros de massas de alta resolução dos picos com t_R = 5,5; 6,9 e 7,0 min para HBt + Au^+



Anexo X. Cromatograma em 254 nm e espectros de massas de alta resolução dos picos com t_R = 5,5; 6,9 e 7,0 min para HBt + Ag^+