

Universidade Federal de Minas Gerais  
Instituto de Ciências Exatas  
Departamento de Química

Alessandra Pires Passos Zattar

OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DE PONTOS DE  
CARBONO A PARTIR DE DIFERENTES PRECURSORES E SUAS APLICAÇÕES  
COMO SENSORES

BELO HORIZONTE

2022

UFMG/ICEX/DQ. 1.481  
T. 675

Alessandra Pires Passos Zattar

OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DE PONTOS DE  
CARBONO A PARTIR DE DIFERENTES PRECURSORES E SUAS APLICAÇÕES  
COMO SENSORES

Tese apresentada ao Departamento de  
Química do Instituto de Ciências Exatas da  
Universidade Federal de Minas Gerais,  
como requisito parcial para a obtenção do  
grau de Doutor em Ciências - Química.

Orientador: Prof. Fabiano Vargas Pereira

BELO HORIZONTE

2022

Ficha Catalográfica

Z38o Zattar, Alessandra Pires Passos  
2022 Obtenção, caracterização e funcionalização de  
T pontos de carbono a partir de diferentes precursores e  
suas aplicações como sensores [manuscrito] /  
Alessandra Pires Passos Zattar. 2022.  
[viii], 147 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Fabiano Vargas Pereira.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas  
Gerais - Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses. 2. Carbono - Teses. 3.  
Materiais nanoestruturados - Teses. 4. Biomassa -  
Teses. 5. Fluorescência - Teses. 6. Detectores -  
Teses. 7. Detectores óticos - Teses. 8.  
Fotoluminescência - Teses. 9. Quitosana - Teses. 10.  
Amônia - Teses. 11. Celulose - Teses. I. Pereira,  
Fabiano Vargas, Orientador. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**"Obtenção, Caracterização e Funcionalização de Pontos de Carbono A Partir de Diferentes Precursores e Suas Aplicações Como Sensores"**

**Alessandra Pires Passos Zattar**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Marco Antônio Schiavon  
UFSJ

Dra. Clascídia Aparecida Furtado  
CDTN/CNEN

Prof. Marcelo Machado Viana  
UFMG

Prof. Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Cançado  
UFMG

Prof. Fabiano Vargas Pereira - Orientador  
UFMG

Belo Horizonte, 21 de janeiro de 2022.

---

Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Machado Viana, Professor do Magistério Superior**, em 21/01/2022, às 18:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fabiano Vargas Pereira, Professor do Magistério Superior**, em 21/01/2022, às 18:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Clascidia Aparecida Furtado, Usuário Externo**, em 21/01/2022, às 18:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marco Antonio Schiavon, Usuário Externo**, em 24/01/2022, às 15:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Cancado, Professor do Magistério Superior**, em 25/01/2022, às 17:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1201359** e o código CRC **4DBCAB2A**.

À minha mãe, Eliana Pires (*in memoriam*),  
com muito amor e saudade.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus pelo dom da vida. Ao meu marido Pedro pelo seu amor, por sempre estar por perto e me incentivar a ser uma pessoa melhor, sempre acreditando no meu potencial. À minha mãe Eliana por todo amor e carinho que sempre me foi dado, a pessoa que faz muita falta na minha vida. Ao meu pai Sandro e à minha irmã Rafaella pelo apoio. Aos meus demais familiares e aos familiares do Pedro pela torcida. Aos meus amigos, por entenderem as minhas ausências e sempre torcerem por mim, em especial ao Éder Siqueira. Ao Professor Dr. Fabiano Vargas Pereira pela oportunidade, pela paciência, pelos aprendizados e contribuições científicas, pelo suporte e compreensão nos momentos difíceis. Obrigada ao pessoal do laboratório pelo convívio e pela troca de conhecimentos que contribuíram bastante para minha pesquisa. Agradeço à Selma, que como representante dos discentes foi sempre solícita e sanou as minhas inúmeras dúvidas. À professora Maria Irene Yoshida pelas medidas de TG, ao Marley Alisson Perdigão de Assis pelas medidas de CHN e ao professor João Paulo de Mesquita pelas medidas de Titulação Potenciométrica. Ao Centro de Microscopia da UFMG pelas imagens de TEM. Aos funcionários da secretaria do Programa de Pós-Graduação em Química da UFMG e aos demais funcionários do Departamento de Química da UFMG pelo apoio e gentileza. À CAPES, pela bolsa concedida de Doutorado. À Universidade de Warwick, em especial ao professor Jon Rourke pela oportunidade de agregar mais conhecimento à minha vida acadêmica. A todos que, de alguma forma, colaboraram e contribuíram na execução deste trabalho, auxiliando na minha formação acadêmica e profissional.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Biocompósitos e Materiais Avançados, do Departamento de Química da UFMG, sob a orientação do Professor Dr. Fabiano Vargas Pereira (UFMG).

## RESUMO

Os pontos de carbono (PCs) representam uma classe relativamente nova de nanomateriais de carbono e têm atraído grande interesse devido a propriedades, como alta solubilidade em água, possibilidade de funcionalização, resistência à fotodegradação, baixa toxicidade e excelentes propriedades ópticas com uma fluorescência relativamente alta. As propriedades dos PCs possibilitam sua aplicação em diversas áreas que vão desde a fotocatalise e optoeletrônica, até a bioimagem, além de atuar como sensores para diferentes substâncias, devido à sensibilidade da fotoluminescência na presença de determinados analitos. Neste trabalho, os PCs foram preparados por duas rotas, desidratação ácida e carbonização hidrotérmica, utilizando quitosana e celulose como precursores. A carbonização hidrotérmica mostrou-se uma rota mais adequada para a obtenção de maiores valores de rendimento quântico (RQ). Além disso, a funcionalização dos pontos de carbono foi realizada utilizando amônia, ácido bórico e PEG1500N. Os materiais foram caracterizados por diferentes técnicas de caracterização para investigar as propriedades ópticas e morfológicas dos PCs. A amostra de PC obtida da celulose quando modificada com amônia apresentou aumento no valor RQ de aproximadamente 1,0% (amostra PCCEL) para 6,1% (PCCEL-N). Além disso, a modificação química com o reagente PEG1500N aumentou significativamente o RQ da amostra PCCEL para 5,5%. Com a amostra PC obtida da quitosana, um valor RQ de 9,3% foi obtido para a amostra não modificada enquanto 15,3% de RQ foi obtido após uma modificação simples com amônia. Os PCs que apresentaram maiores valores de RQ foram estudados como sensores para uma série de íons metálicos. Ambos os PCs obtidos da quitosana e da celulose apresentaram seletividade para o íon  $\text{Fe}^{3+}$  e as amostras PCCEL-N e PCCEL-PEGN apresentaram os menores limites de detecção, 0,22 e 0,13 $\mu\text{M}$ , respectivamente.

Palavras-chave: Pontos de carbono; biomassa; fluorescência; sensor luminescente.

## **ABSTRACT**

Carbon dots (PCs) represent a relatively new class of carbon nanomaterials and have attracted great interest due to their interesting properties such as high water solubility, possibility of functionalization, resistance to photodegradation, low toxicity, and excellent optical properties with a relatively high fluorescence. The PCs properties enable their applications in several areas ranging from photocatalysis and optoelectronics, to bioimaging, in addition to acting as sensors for different substances, due to the sensitivity of photoluminescence in the presence of certain analytes. In this work, PCs were prepared by two routes, acid dehydration and hydrothermal carbonization, using chitosan and cellulose as precursors. Hydrothermal carbonization proved to be a more suitable route to obtain higher quantum yield (QY) values. In addition, the functionalization of the carbon dots was performed using ammonia, boric acid and PEG1500N. The materials were characterized by different characterization techniques to investigate the optical and morphological properties of the PCs. The PC sample obtained from cellulose when modified with ammonia, showed an increase in the QY value from ~1.0% (PCCEL sample) to 6.1% (PCCEL-N). Also, the chemical modification with the PEG1500N reagent significantly increased the QY of the PCCEL sample to 5.5%. With the PC sample obtained from chitosan, a QY value of 9.3% was obtained for the unmodified sample whereas 15.3% of QY was obtained after a simple modification with ammonia. The PCs which presented higher QY values were studied as sensors for a series of metallic ions. Both PCs obtained from chitosan and from cellulose showed selectivity for the  $\text{Fe}^{3+}$  ion and the samples PCCEL-N and PCCEL-PEGN presented the lowest detection limits, 0.22 and 0.13  $\mu\text{M}$ , respectively.

**Keywords:** Carbon dots; biomass; fluorescence; luminescent sensor.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação das nanoestruturas de carbono (Adaptado da Ref. [19]).	19
Figura 2: Diagrama de Jablonski [49].	23
Figura 3: Esquema da emissão de PCs dependente e independente do comprimento de onda de excitação [53].	24
Figura 4: Representação da distribuição dos grupos funcionais na superfície dos PCs [52].	26
Figura 5: Estruturas da quitina (a) e da quitosana (b) [96].	32
Figura 6: Representação da estrutura da celulose, adaptado da referência [105].	35
Figura 7: Modificação química de superfície dos PCs com PEG1500N por ligações de amina e de amida [35].	54
Figura 8: Amostras de quitosana (a), pontos de carbono obtidos por desidratação ácida (b) e pontos de carbono obtidos por carbonização hidrotérmica (c).	59
Figura 9: Curvas termogravimétricas obtidas para o precursor quitosana e as amostras PCQUI-DA e PCQUI-CH.	60
Figura 10: Espectros FTIR das amostras QUI, PCQUI-DA e PCQUI-CH.	62
Figura 11: Curvas de titulação potenciométrica para as amostras PCQUI-DA e PCQUI-CH. A concentração de NaOH é de 0,012mol/L.	64
Figura 12: Imagens de MET das amostras PCQUI-DA (a,b) e PCQUI-CH (c,d).	67
Figura 13: Histograma de distribuição de tamanho obtido para as amostras (a) PCQUI-DA e (b) PCQUI-CH.	69
Figura 14: Espectro de fluorescência obtido em diferentes comprimentos de onda de excitação e espectro de absorção UV-Vis para amostra PCQUI-DA em água. A inserção das imagens fotográficas mostra uma dispersão de PCs em água sob luz natural e uma Lâmpada UV.	70
Figura 15: Espectro de fluorescência obtido em diferentes comprimentos de onda de excitação e espectro de absorção UV-Vis para amostra PCCHI-CH em água. A inserção das imagens fotográficas mostra uma dispersão de PCs em água sob luz natural e uma lâmpada UV.	71
Figura 16: Gráfico da Integral de Fluorescência em função da Absorção para a amostra PCQUI-DA e PCQUI-CH e o padrão de sulfato de quinino.	73
Figura 17: Espectro FTIR das amostras PCQUI-CH e PCQUI-CH-N.	74
Figura 18: Comparativo das curvas de titulação potenciométrica para as amostras PCQUI-CH e PCQUI-CH-N, cuja concentração de NaOH é de 0,012 mol/L.	75
Figura 19: Imagem de MET obtida para a amostra PCQUI-CH-N.	76
Figura 20: Histograma de distribuição de tamanho para a amostra PCQUI-CH-N.	77
Figura 21: Espectro de fluorescência obtido em diferentes comprimentos de onda de excitação e espectro de absorção UV-Vis para amostra PCQUI-CH-N em água.	78
Figura 22: Gráfico da Integral de Fluorescência em função da Absorção para a amostra PCQUI-CH-N e o padrão de sulfato de quinino.	79
Figura 23: Espectros FTIR das amostras PCQUI-CH e PCQUI-PEGN.	80
Figura 24: Espectro de fluorescência obtido em diferentes comprimentos de onda de excitação e espectro de absorção UV-Vis para amostra PCQUI-PEGN em água.	81
Figura 25: Gráfico da Integral de Fluorescência em função da Absorção para a amostra PCQUI-PEGN e o padrão de sulfato de quinino.	82
Figura 26: Intensidade de fotoluminescência das amostras PCQUI-CH-N (a) e PCQUI-PEGN (b) em comparação com as intensidades após a adição de diferentes íons metálicos.	84
Figura 27: Gráfico de concentração de íons metálicos (Fe <sup>3+</sup> ) versus Intensidade de fotoluminescência para as amostras PCQUI-CH-N (a) e PCQUI-PEGN (b).	86
Figura 28: Razão de intensidade de fluorescência (F <sub>0</sub> /F) dos PCs das amostras PCQUI-CH-N (a) e PCQUI-PEGN (b) versus soluções de íons Fe <sup>3+</sup> de várias concentrações.	88
Figura 29: Amostras de fibra celulose utilizada como precursor (a) e pontos de carbono obtidos via CH (b).	90
Figura 30: Curvas de análise térmica do precursor CEL e da amostra PCCEL, medidas em atmosfera de nitrogênio.	91

Figura 31: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras do precursor (CEL) e dos pontos de carbono preparados (PCCCEL).....	92
Figura 32: Titulação Potenciométrica dos PCs em que o NaOH tem concentração de 0,012 mol/L.....	94
Figura 33: Imagem de MET referente à amostra PCCCEL. ....	95
Figura 34: Histograma de distribuição de tamanho obtido para as amostras PCCCEL. ....	96
Figura 35: Espectro de fluorescência obtido em diferentes comprimentos de onda de excitação e espectro de absorção UV-Vis para amostra PCCCEL em água. A inserção das imagens fotográficas mostra uma dispersão de PCs em água sob luz natural e uma Lâmpada UV.....	97
Figura 36: Gráfico da Integral de Fluorescência em função da Absorção para a amostra PCCCEL e o padrão de sulfato de quinino.....	98
Figura 37: Curvas Termogravimétricas da amostra PCCCEL e das amostras funcionalizadas com amônia (PCCCEL-N) e com ácido bórico (PCCCEL-B), com as medidas efetuadas em atmosfera de nitrogênio.....	99
Figura 38: Espectros de FTIR para a amostra PCCCEL e para as amostras funcionalizadas com amônia (PCCCEL-N) e com ácido bórico (PCCCEL-B). ....	100
Figura 39: Esquema da reação dos PCs com ácido borônico (Adaptado) [191].....	101
Figura 40: Comparativo das curvas de titulação potenciométrica para as amostras PCCCEL-N e PCCCEL-B, cuja concentração de NaOH é de 0,012 mol/L. ....	102
Figura 41: Imagens MET das amostras de PCs, em que (a) PCCCEL-N e (b) PCCCEL-B.....	104
Figura 42: Histogramas de distribuição de tamanho da amostra PCCCEL-N (a) e PCCCEL-B (b).....	105
Figura 43: Espectro de fluorescência obtido em diferentes comprimentos de onda de excitação e espectro de absorção UV-Vis para amostra PCCCEL-N em água. A inserção das imagens fotográficas mostra uma dispersão de PCs em água sob luz natural e uma Lâmpada UV.....	106
Figura 44: Espectro de fluorescência obtido em diferentes comprimentos de onda de excitação e espectro de absorção UV-Vis para amostra PCCCEL-B em água. A inserção das imagens fotográficas mostra uma dispersão de PCs em água sob luz natural e uma Lâmpada UV.....	107
Figura 45: Gráfico da Integral de Fluorescência em função da Absorção para amostras PCCCEL-N e PCCCEL-B e o padrão de sulfato de quinino.....	108
Figura 46: Espectros de FTIR das amostras PCCCEL-PEGN e PCCCEL. ....	110
Figura 47: Imagens MET (a) e (b) e METAR (c) da amostra de PCCCEL-PEGN.....	111
Figura 48: Histogramas de distribuição de tamanho da amostra PCCCEL-PEGN. ....	112
Figura 49: Espectro de fluorescência obtido em diferentes comprimentos de onda de excitação e espectro de absorção UV-Vis para amostra PCCCEL-PEGN em água. A inserção das imagens fotográficas mostra uma dispersão de PCs em água sob luz natural e uma Lâmpada UV.....	113
Figura 50: Gráfico da Integral de Fluorescência em função da Absorção para a amostra PCCCEL-PEGN e o padrão de sulfato de quinino.....	114
Figura 51: Intensidade de fotoluminescência das amostras PCCCEL-N (a) e PCCCEL-PEGN (b) em comparação com as intensidades após a adição de diferentes íons metálicos. ....	116
Figura 52: Gráfico de concentração de íons metálicos (Fe <sup>3+</sup> ) versus Intensidade de fotoluminescência para as amostras PCCCEL-N (a) e PCCCEL-PEGN (b). ....	118
Figura 53: Razão de intensidade de fluorescência (F <sub>0</sub> /F) dos PCs das amostras PCCCEL-N (a) e PCCCEL-PEGN (b) versus soluções de íons Fe <sup>3+</sup> de várias concentrações.....	119

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados da análise elementar para o precursor quitosana e os pontos de carbono obtidos por desidratação ácida e carbonização hidrotérmica.....	63
Tabela 2: Resultados obtidos do ajuste das curvas experimentais de titulação potenciométrica das amostras PCQUI-DA e PCQUI-CH. ....	65
Tabela 3: Resultados obtidos do ajuste da curva potenciométrica para as amostras PCQUI-CH e PCQUI-CH-N. ....	75
Tabela 4: Valores de rendimento quântico dos PCs preparados a partir da quitosana.....	82
Tabela 5: Valores de LOD e linearidade para as amostras PCQUI-CH-N e PCQUI-PEGN testados como sensores de íons $Fe^{3+}$ . ....	89
Tabela 6: Resultados de análise elementar da celulose e dos pontos de carbono. ....	93
Tabela 7: Grupos funcionais e intervalo de pKa determinados para os pontos de carbono obtidos a partir da celulose por carbonização hidrotérmica.....	94
Tabela 8: Resultados de análise elementar da celulose e dos pontos de carbono. ....	101
Tabela 9: Resultados obtidos do ajuste das curvas experimentais de titulação potenciométrica das amostras.....	103
Tabela 10: Valores de RQ dos PCs obtidos a partir da celulose.....	114
Tabela 11: Valores de LOD e linearidade para as amostras PCCEL-N e PCCEL-PEGN. ....	120

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

FTIR – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

DA: Desidratação

CH: Carbonização hidrotérmica

FTIR: Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier

TEM: Microscopia Eletrônica de Transmissão

HRTEM: Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

PCs: Pontos de carbono

PEG1500N: Polietileno glicol com terminação amino 1500 g/mol

HNO<sub>3</sub>: Ácido nítrico

QY: Rendimento quântico

SQ: Sulfato de quinino

°C: Temperatura em graus Celsius

μ: micro

π: Orbital π ligante

π\*: Orbital π anti-ligante

λ: Comprimento de onda

η: Índice de refração

nm: Nanômetros

%: Porcentagem

g: Gramas (unidade de medida de peso)

mL: Mililitros (unidade de medida de volume)

cm: centímetros (unidade de comprimento)

HOMO: Orbital molecular mais alto ocupado

LUMO: Orbital molecular mais baixo desocupado

# SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	14
1. INTRODUÇÃO .....	15
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	19
2.1 PONTOS DE CARBONO.....	19
2.1.1. Luminescência em Pontos de Carbono.....	22
2.2.2. Outras Propriedades dos Pontos de Carbono.....	25
2.2 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE PONTOS DE CARBONO A PARTIR DA BIOMASSA.....	28
2.2.1 Desidratação ácida (DA).....	29
2.2.2 Carbonização Hidrotérmica (CH).....	30
2.3 QUITOSANA .....	32
2.4 CELULOSE.....	34
2.5 APLICAÇÕES DOS PONTOS DE CARBONO.....	36
2.5.1 Aplicações de Pontos de Carbono como Sensores .....	40
CAPÍTULO 3: OBJETIVOS .....	48
3. OBJETIVOS.....	49
3.1 OBJETIVOS GERAIS .....	49
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	49
CAPÍTULO 4: METODOLOGIA.....	50
4. METODOLOGIA.....	51
4.1 MATERIAIS .....	51
4.2 PREPARAÇÃO DOS DIFERENTES PCs E MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DAS AMOSTRAS .....	51
4.2.1 Preparação de pontos de carbono a partir da quitosana por desidratação ácida.....	51
4.2.2. Preparação de pontos de carbono por carbonização hidrotérmica.....	52
4.2.2.1. Quitosana .....	52
4.2.2.2. Celulose .....	52
4.2.2.3. Modificação da superfície dos PCs obtidos por carbonização hidrotérmica com amônia	52
4.2.2.4. Modificação química da superfície dos PCs com oligômeros de PEG1500N .....	53
4.2.3. Aplicação dos PCs preparados como sensores de metais.....	54
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	55
4.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	55
4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	55
4.3.3 Termogravimetria (TGA) .....	55

4.3.4	Análise Elementar (CHN).....	55
4.3.5	Titulação Potenciométrica .....	55
4.3.6	Absorção na região do UV-VIS.....	56
4.3.7	Espectrofotometria de fluorescência (EF) .....	56
CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES .....		58
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	59
5.1	PONTOS DE CARBONO LUMINESCENTES OBTIDOS A PARTIR DA QUITOSANA .....	59
5.1.1.	Caracterização dos pontos de carbono não modificados .....	59
5.1.2.	Caracterização dos pontos de carbono modificados.....	73
5.1.2.1.	Pontos de carbono de quitosana modificados com amônia.....	73
5.1.2.2.	Pontos de carbono modificados com oligômeros de PEG1500N.....	79
5.1.3.	Pontos de carbono de quitosana como sensores para diferentes íons metálicos .....	83
5.2	PONTOS DE CARBONO LUMINESCENTES OBTIDOS A PARTIR DA CELULOSE.....	89
5.2.1	Caracterização dos pontos de carbono não modificados .....	89
5.2.2	Caracterização dos pontos de carbono modificados .....	98
5.2.2.1	Pontos de carbono modificados com amônia e ácido bórico .....	98
5.2.2.2	Pontos de carbono modificados com PEG1500N .....	109
5.2.3	Pontos de carbono de celulose como sensores para diferentes íons metálicos .....	114
CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES .....		121
6.	CONCLUSÕES .....	122
CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		124
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	125
CAPÍTULO 8: APÊNDICE .....		146
8.	APÊNDICE .....	147
8.1	ARTIGOS PUBLICADOS.....	147
8.2	MANUSCRITO EM PREPARAÇÃO .....	147
8.3	TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS (RESUMO).....	147
8.3.1	Apresentação Oral .....	147
8.3.2	Pôster .....	147

## **CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO**

## 1. Introdução

Os nanomateriais obtidos a partir do carbono tem atraído muita atenção devido às suas únicas propriedades que levam às diversas aplicações e por este motivo são bastante exploradas e estudadas desde sua descoberta [1]. Os materiais de carbono que são amplamente difundidos são os grafenos, fulerenos e nanotubos de carbono, os quais deram passo importante no estudo dos nanomateriais na linha da nanociência [1].

Os pontos de carbono (PCs) representam uma classe relativamente nova de nanomateriais de carbono fotoluminescentes, os quais foram descobertos acidentalmente em 2004 durante a purificação de nanotubos de carbono de parede única por eletroforese [2]. Observou-se, naquela ocasião, que estas estruturas apresentavam um tamanho de até 10nm e propriedades fotoluminescentes quando expostas a um comprimento de onda de excitação entre 350 a 600nm, nas cores verde-azul e amarelo-laranja, além da presença, em suas estruturas de domínios  $\pi$  conjugados e a presença de vários grupos oxigenados como grupos ácidos carboxílicos, hidroxilas e quinonas [3].

Os PCs atualmente têm atraído grande interesse para aplicações tecnológicas diversas por se tratar de um material com propriedades importantes como elevada solubilidade em água, inércia química, possibilidade de funcionalização, resistência à fotodegradação, baixa toxicidade, alta biocompatibilidade e fluorescência relativamente elevada. Por apresentarem estas propriedades, os PCs podem ser aplicados em diferentes áreas como na fotocatalise [4], em bioimagem [5], optoeletrônica [6], na área de energia como em supercapacitores [7] e células solares [8], além de atuar como sensores para diferentes substâncias [3, 9]. Dentre as propriedades mais relevantes, a fluorescência é a que mais se destaca para as aplicações tecnológicas ligadas ao estudo de novos materiais e se mostrou uma propriedade essencial dos PCs.

Há uma grande variedade de precursores que podem ser empregados para o preparo dos PCs e uma fonte interessante para a obtenção dessas nanoestruturas estão uma quantidade expressiva de macromoléculas e também, a biomassa [10,11].

A biomassa é considerada um material sustentável e apresenta grande possibilidade de substituir as fontes não renováveis de carbono no intuito de diminuir a geração de resíduos e impacto ambiental [12]. A biomassa pode ser constituída de vários polímeros dentre eles a celulose e a quitosana, além de estar presente em resíduos como os da agroindústria, agregando valor por meio da preparação de novos materiais com aplicações específicas [12].

Atualmente são utilizadas diferentes técnicas para o preparo de PCs, porém a

carbonização hidrotérmica tem tido proeminência por se tratar de um método interessante por ser simples, de baixo custo e apresentar características de método ambientalmente amigável por utilizar água como solvente [13].

É importante destacar que os rendimentos quânticos de PCs obtidos de diferentes fontes de biomassa são geralmente baixos e muitas vezes não correspondem aos valores mínimos necessários para encontrar aplicações para essas nanoestruturas, uma vez que a maioria das aplicações potenciais está relacionada às suas propriedades ópticas [14]. Uma possível alternativa para aumentar o valor do rendimento quântico obtido a partir desses materiais é a utilização de biomassa contendo nitrogênio em sua estrutura, pois essa característica tem se mostrado importante para a obtenção de valores de rendimento quântico razoáveis [14]. A quitosana, por exemplo, contém uma grande quantidade de grupos funcionais hidroxila e amino, correspondendo a uma fonte de biomassa relevante para o preparo de PCs, já que o nitrogênio presente na sua estrutura é interessante para a obtenção de valores expressivos de rendimento. Além disso, a utilização de diferentes métodos de preparação pode ter grandes impactos nas propriedades ópticas e eletrônicas dos nanomateriais, uma vez que suas condições de ação afetarão tanto a estrutura dos grupos funcionais quanto suas concentrações, principalmente dos grupos funcionais nitrogenados [15].

A modificação da superfície dos PCs tem o intuito de melhorar suas propriedades ópticas e ocorre através de processos como passivação, dopagem e funcionalização, utilizando moléculas orgânicas que leva o material a evidenciar a fluorescência no visível [16]. A funcionalização ocorre a partir da substituição de átomos de carbono situados na superfície dos PCs por átomos com orbitais p, ocupados ou não, disponíveis para se envolver em transições eletrônicas, como o nitrogênio ou boro [17].

Nesse trabalho, focado na obtenção e modificação de pontos de carbono, investigou-se a quitosana como precursor para a preparação dos PCs utilizando dois diferentes métodos, a desidratação ácida e a carbonização hidrotérmica, com o objetivo de determinar as diferentes características dos PCs obtidos.

Além da disso, a celulose foi estudada como potencial precursor de PCs pelo método de carbonização hidrotérmica. Um método simples para funcionalizar os PCs preparados pelas duas fontes com nitrogênio ou boro foi empregado, além da modificação química das nanoestruturas obtidas com PEG1500N.

Os materiais foram caracterizados por diferentes técnicas e foi possível empregar uma rota de preparo verde e de baixo custo para a obtenção e funcionalização de PCs de

quitosana e celulose para atingir valores relativamente elevados de rendimento quântico.

Além disso, os PCs foram aplicados como sensores de metais, em que vários íons metálicos foram testados e o limite de detecção do íon que melhor se comportou na presença dos PCs foi estudado.

## **CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1 Pontos de Carbono

Os materiais obtidos a partir do carbono estão ganhando cada vez mais espaço no ramo de novos materiais. O carbono pode ser encontrado em diversas estruturas, dentre elas os alótropos como o grafite e o diamante, além do estado amorfo. Além disso, estas estruturas são bastante exploradas e estudadas desde sua descoberta [18].

Diferentes estruturas de carbono estão atualmente amplamente difundidas, dentre elas os grafenos, fulerenos e nanotubos de carbono, os quais deram passo importante no estudo dos nanomateriais na linha da nanociência [18]. Dentre as novas estruturas de carbono mais recentes estão os chamados *CDs* ou *PCs*, os quais apresentam propriedades fotoluminescentes, muito interessantes para potenciais aplicações. Em geral, os nanomateriais de carbono apresentam diversas aplicações como dispositivos para conversão de energia, biossensores, bioimagens, liberação controlada de fármacos entre outros. A Figura 1 mostra as representações das principais nanoestruturas de carbono estudadas atualmente.

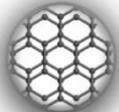
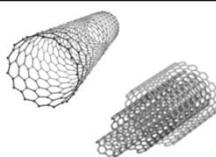
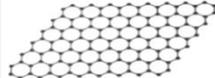
Nanoestruturas de Carbono				
0-D			1-D	2-D
				
Nanodiamantes	Fulereño	Pontos de Carbono	Nanotubos de Carbono	Grafeno

Figura 1: Representação das nanoestruturas de carbono (Adaptado da Ref. [19]).

Os pontos de carbono (PCs) foram descobertos acidentalmente em 2004 por Xu e colaboradores durante a purificação de nanotubos de carbono de parede múltipla por eletroforese [2]. Foi observado que o material resultante tinha a presença de nanotubos de carbono de parede única e de uma mistura de nanopartículas esféricas [2]. Ao se caracterizar estas estruturas, observou-se que elas apresentavam um tamanho de até 10nm e propriedades fotoluminescentes quando expostas a um comprimento de onda de excitação entre 350nm a 600nm, nas cores verde-azul, amarelo-laranja [3]. Além das propriedades fotoluminescentes, os pontos de carbono apresentam propriedades interessantes que são responsáveis pelo grande potencial de aplicação desse material. Dentre estas propriedades estão a facilidade de preparação, baixo custo, a possibilidade

de preparo ambientalmente amigável por utilizar um solvente seguro de baixo impacto ambiental, além de não usar metais em sua preparação.

Os pontos de carbono apresentam três classes principais, dependendo da sua estrutura, sendo os pontos de grafeno (PGs), que consistem em poucas camadas de grafeno e grupos químicos nas bordas; os nanopontos de carbono (NPCs), que possuem grafite ou estrutura semelhante a amorfa e os pontos de polímero (PPs) que consistem em polímeros lineares reticulados/agregados ou cadeias de polímeros ao redor ou dentro de um núcleo de carbono esférico [20,21].

Os PCs têm atraído grande interesse para aplicações tecnológicas por se tratar de um material com propriedades importantes como elevada solubilidade em água, inércia química, possibilidade de funcionalização, resistência à fotodegradação, baixa toxicidade, alta biocompatibilidade e forte fluorescência, a qual depende do comprimento de onda [22]. A possibilidade de ajuste da capacidade de absorção e emissão da radiação da região do infravermelho até a região do ultravioleta do espectro eletromagnético torna os pontos de carbono ainda mais atrativos para diversas aplicações, além de atuarem como doadores ou aceptores de elétrons [23].

É importante destacar que os pontos de carbono apresentam vantagens sobre os pontos quânticos (*quantum dots*) semicondutores convencionais, tais como CdS, CdSe, CdTe e ZnSe pois esses últimos apresentam grande toxicidade e riscos ambientais [24]. Os pontos quânticos (PQs) são nanopartículas cristalinas de material semicondutor de dimensão variando de 2 a 10nm e apresentam propriedades interessantes que vão desde a elevada absorção até à fotoestabilidade [24]. Os PQs de CdS, CdSe e CdTe foram os primeiros aplicados em dispositivos, porém apresentaram toxicidade bem expressiva, apesar de serem ainda amplamente utilizados [24].

Para a preparação dos PCs, podem ser utilizadas várias fontes precursoras de carbono, que combinadas a meios reacionais e métodos de preparação, levam a formação desse material. Dentre os diferentes precursores dos pontos de carbono estão moléculas orgânicas como a glicose [25], proteínas, aminoácidos, glicerol e compostos orgânicos aromáticos [25], fontes de carbono de alta pureza como o grafite [26], fulereno [27], nanotubos de carbono [26], fibras de carbono [28] e sais de citrato [29]. Fontes não convencionais também podem ser utilizadas para a obtenção de PCs, que não necessitam de etapas prévias de purificação como resíduos agrícolas, cascas de melancia [30], sucos de laranja [31] ou banana [32], mel [33] e seda [34]. É importante mencionar que fontes de biomassa utilizadas como precursores dos PCs podem resultar

em diferentes resíduos de carbono amorfo, além das nanopartículas de carbono fluorescentes. Esse tipo de característica no material obtido pode requisitar etapas de purificação dos materiais obtidos, como centrifugação e filtração [35]. Mesmo assim, em alguns casos, essa separação pode se tornar difícil, em função da obtenção de diferentes partículas nanométricas de carbono [35]. Além de resíduos agrícolas, resíduos da indústria pesqueira também podem representar excelentes fontes não convencionais com grande possibilidade de emprego na obtenção de pontos de carbono como é o caso da quitosana [36].

Há muitas técnicas utilizadas para o preparo de pontos de carbono, dentre elas a descarga em arco voltaico, ablação por laser, carbonização hidrotérmica e métodos eletroquímicos, sendo a carbonização o método de grande interesse por se tratar de um método simples e de baixo custo. Além disso, também é possível a obtenção dos PCs por meio da utilização de agentes desidratantes como soluções concentradas de ácidos como o fosfórico e o sulfúrico, hidróxidos e ácidos orgânicos [35].

Os métodos de obtenção dos PCs podem ser classificados em físicos, como a descarga em arco voltaico e ablação a laser, e químicos como carbonização hidrotérmica, combustão, preparações eletroquímicas, oxidação ácida, procedimentos que envolvem micro-ondas ou ultrassom, além da abertura de fulerenos, dentre outros [27].

É possível preparar os PCs a partir de duas estratégias gerais de obtenção de nanomateriais: os métodos chamados de *bottom-up* e o *top-down*. Os métodos *bottom-up* ocorrem quando átomos são unidos para originar o nanomaterial. Já o *top-down*, o ponto de partida é uma estrutura que é diminuída em suas dimensões até atingir a escala nanométrica. Como exemplos de processos *bottom-up* estão a carbonização hidrotérmica, pirólise, micro-ondas e redução química e *top-down* estão arco elétrico, oxidação eletroquímica, ablação a laser, entre outros [38].

Os pontos de carbono têm excelentes propriedades ópticas as quais levam à aplicações em inúmeras áreas como nanossensores, optoeletrônica, bioimagem, fotocatalise, entre outras. Devido a sua biocompatibilidade, comprovada em estudos *in vivo* em ratos, este material também pode ser aplicado como carreadores de fármacos e associados com unidades bioativas e biológicas como os anticorpos e espécies que apresentam receptores específicos [39]. As propriedades de fluorescência despertam grande interesse nos PCs devido à possibilidade de ajuste nas emissões que vão do infravermelho até o visível [39]. Esta viabilidade de manipulação da emissão e da

absorção pode ser explorada pela modificação química da superfície dos pontos de carbono, controlando seu tamanho. Esse ajuste proporciona a aplicação dos pontos de carbono em procedimentos terapêuticos e diagnóstico molecular [40] para sua utilização como marcadores biológicos tanto no diagnóstico como no tratamento e prevenção de doenças [41].

Uma outra aplicação bastante interessante dessas nanopartículas de carbono é a possibilidade de sua utilização como sensores para diferentes substâncias. Uma ampla gama de analitos que podem ser detectados pelo uso de PCs incluem cátions, ânions, macromoléculas, bactérias, entre outros [42].

Os PCs possuem estrutura organizada por átomos de carbono hibridizados  $sp^2$ , evidenciando a sua estrutura grafitica, apresentando também átomos de carbono desordenados ( $sp^2$ ,  $sp^3$ ). Além disso, exibem espaçamento interplanar semelhante ao do grafite, em torno de 0,34nm, e em sua superfície observa-se grupos funcionais oxigenados como grupos carboxílicos, hidroxilas e quinonas, o que confere solubilidade em água e possibilidade de modificações destas nanoestruturas [43].

Wang e colaboradores prepararam pontos de carbono que mostraram espaçamento interplanar de 0,205nm, concordando com o espaçamento no plano (102) do grafite [44]. Já o grupo de Liu preparou pontos de carbono com distância interplanar de 0,295nm correspondente ao plano (002) do carbono grafitico [45]. Segundo os autores, a variação observada nas distâncias interplanares é justificada pela presença de defeitos da superfície. Estas distâncias interplanares grafiticas podem ser observadas em pontos de carbono preparados por métodos *bottom-up* e *top-down*.

Apesar dos PCs apresentarem métodos simples e fáceis de preparação, há um desafio no que tange ao tamanho e a homogeneidade destas partículas, que consiste em problemas observados como a agregação dos pontos de carbono durante o processo de carbonização. Isto dificulta o controle e uniformidade do tamanho, que é de grande importância no estudo dos mecanismos de fluorescência, além das propriedades de superfície, que podem dificultar algumas aplicações [46]. Assim, tornam-se necessários métodos de separação como o emprego de técnicas de centrifugação, diálise, eletroforese e microfiltração [47].

### 2.1.1. Luminescência em Pontos de Carbono

A luminescência é a emissão de luz por uma molécula que foi exposta a um estímulo como a radiação eletromagnética ou uma reação química, que a leva a estados eletrônicos excitados. Quando a luminescência é estimulada pela absorção de radiação, ela passa a ser chamada de fotoluminescência. Existem diversos fenômenos ópticos que envolvem a luminescência, em que a fluorescência e a fosforescência são os mais conhecidos [48].

A fluorescência e a fosforescência acontecem quando uma molécula é excitada e transferida para um estado eletrônico de maior energia, e ao retornar ao estado fundamental, ocorre a emissão de radiação eletromagnética. Em ambos os fenômenos, a absorção do fóton envolve transições eletrônicas diferentes conforme pode ser observado na Figura 2.

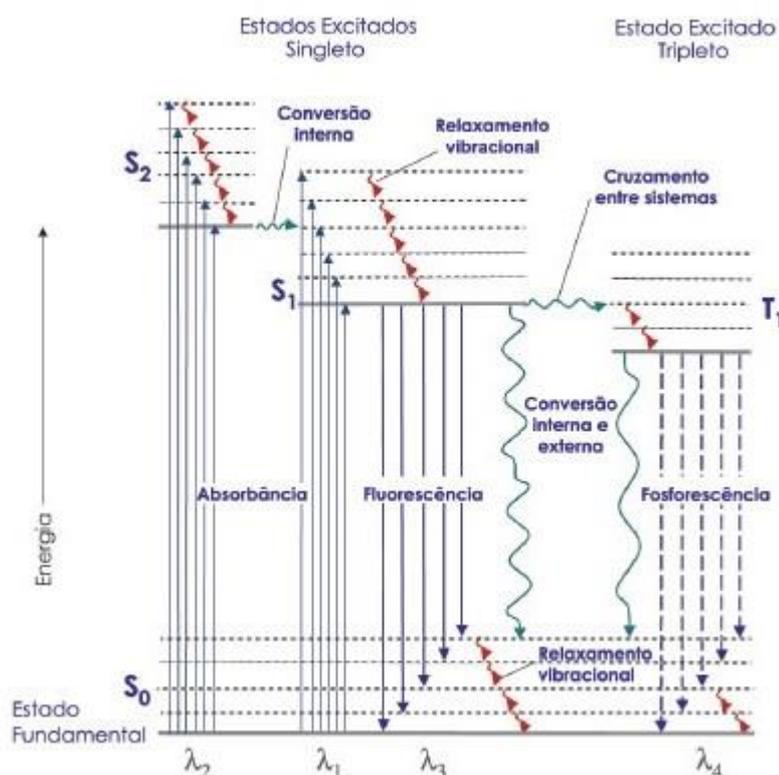


Figura 2: Diagrama de Jablonski [49].

Na fluorescência a energia que leva à transição eletrônica ocorre de  $S_0 \rightarrow S_1$ , e emite radiação do nível excitado  $S_1$  até aos níveis vibracionais do estado eletrônico  $S_0$ . Com isso, o tempo de meia vida da fluorescência é muito curto e estão entre  $10^{-9}$  a  $10^{-6}$ s. Assim, observa-se a emissão de fluorescência em comprimentos de onda maiores que os comprimentos de onda de excitação, os quais podem se deslocar entre 50 e 150nm, comparados ao comprimento de onda da luz que excitou a molécula [48, 50, 51].

Na fosforescência ocorrem transições proibidas de elétrons de um estado excitado tripleto (com *spin* diferente ao original) para um estado fundamental singlete ( $T_1 \rightarrow S_0$ ). Com isso, o tempo de meia vida da fosforescência é maior que da fluorescência, podendo ser detectável após o término da irradiação, entre  $10^{-4}$  e 10s [49]. A transição que acontece no fenômeno fosforescente é menos provável que a transição que ocorre na fluorescência, pois se observam processos paralelos como a conversão interna e externa, além do relaxamento vibracional, que competem com a transição fosforescente (Figura 2)[49].

Os PCs apresentam a fluorescência como propriedade dependente dos defeitos de superfície e comprimento de onda de excitação, tornando-os vulneráveis a eventos físico-químicos incluindo grupos funcionais aderidos em sua superfície [44].

A fluorescência presente nos PCs pode ser explicada por dois mecanismos. O primeiro mecanismo de emissão de fluorescência é devido às transições de *bandgap*, transições entre banda de valência e banda de condução, causadas por domínios  $\pi$  conjugados. O segundo mecanismo é associado a defeitos nas superfícies dos PCs [52].

A superfície dos pontos de carbono pode apresentar uma diversidade de grupos funcionais, o que pode levar ao surgimento de diversos níveis de energia entre os orbitais HOMO e LUMO [53]. A grande quantidade de grupos na superfície dos PCs leva ao comportamento da emissão dependente do comprimento de onda de excitação, o que pode ser observado na Figura 3.

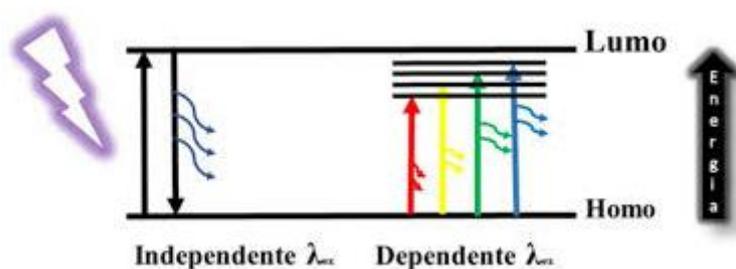


Figura 3: Esquema da emissão de PCs dependente e independente do comprimento de onda de excitação [53].

Os pontos de carbono podem mostrar uma maior quantidade de grupos funcionais equivalentes ao longo de sua superfície e por este motivo, pode ser observada a emissão independente do comprimento de onda de excitação, uma vez que os níveis de energia se mostram mais homogêneos. Este fato também pode ser observado quando a superfície dos PCs já se encontra funcionalizada com grupos orgânicos similares [54]. Porém, esse comportamento é menos comum de se encontrar em PCs.

A principal característica dos pontos de carbono é a sua forte intensidade de luminescência, dependentes do comprimento de onda [54]. Riggs e colaboradores associaram a fluorescência à presença de defeitos na superfície, em que a fotoluminescência pode ser enfatizada a partir da introdução de mais defeitos devido à funcionalização e a oxidação química dos PCs [55].

O mecanismo da fotoluminescência está relacionado ao confinamento quântico, o qual é característica de nanoestruturas. Com isso, os possíveis mecanismos de fluorescência dos PCs estão associados às transições *bandgap* relacionadas aos domínios  $\pi$  conjugados e a defeitos superficiais nos pontos de carbono [56].

As transições *bandgap* surgem de domínios  $\pi$  conjugados, os quais são isolados devido ao surgimento de sistemas  $sp^2$  ricos em elétrons  $\pi$ , de forma que não há conexões  $\pi$  entre os híbridos  $sp^2$ , de modo que não haja a perda das emissões de fluorescência desejadas [57,58]. Deste modo, ocorre a conjugação de *bandgap* de elétrons de energia específica para absorção óptica e emissões de fluorescência [60], em que as transições eletrônicas exibem forte absorção na região ultravioleta (UV), provavelmente relacionada à absorção de luz por uma grande quantidade de elétrons  $\pi$  de alta densidade nos sistemas  $sp^2$ , que formam estados excitônicos. Também nota-se, em alguns casos de PCs, fraca ou nenhuma emissão de fluorescência, sendo possivelmente um resultado de relaxamentos sem radiação no estado fundamental durante a migração do éxciton para armadilhas de energia [52]. Além disso, armadilhas emissivas na superfície dos pontos de carbono e recombinação radiativa de éxcitons podem estar relacionadas com a fotoluminescência, que pode levar ao aumento da intensidade após a passivação [59, 39, 44].

A maioria dos autores atribui a modificação da superfície através da funcionalização com diferentes grupos funcionais ou a dopagem com diferentes elementos químicos como nitrogênio e boro ao aumento do valor do rendimento quântico de fotoluminescência [60, 61].

### 2.2.2. Outras Propriedades dos Pontos de Carbono

A representação da estrutura química dos pontos de carbono, representando os domínios  $\pi$  conjugados e a presença de vários grupos oxigenados como grupos ácidos carboxílicos, hidroxilas e quinonas está mostrada na Figura 4.

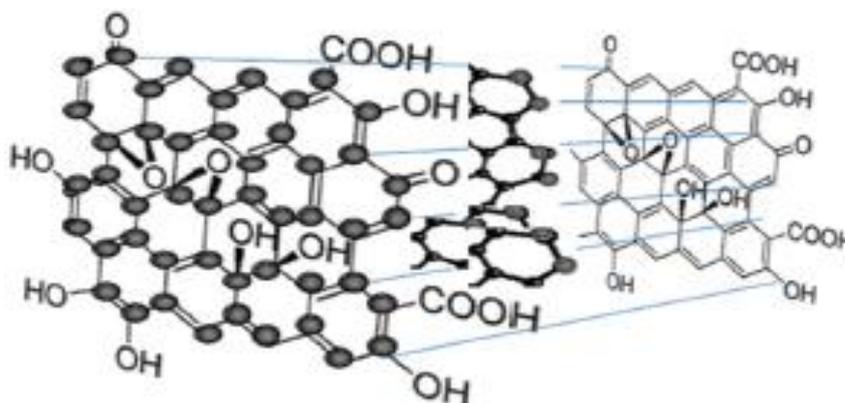


Figura 4: Representação da distribuição dos grupos funcionais na superfície dos PCs [52].

O rendimento quântico é uma propriedade que relaciona a intensidade de radiação emitida e a energia absorvida no processo de fluorescência. Ele pode ser obtido a partir da relação entre o número de fótons emitidos pelas partículas e a absorção da energia pela amostra.

Para medir o rendimento quântico dos PCs, utiliza-se um padrão de emissão (normalmente sulfato de quinino) que apresenta um valor específico de rendimento quântico, além de possuírem valores máximos de absorção e emissão em regiões próximas às regiões espectrais dos pontos de carbono. O valor do rendimento quântico encontrado para os PCs poderá alterar de acordo com o método de obtenção empregado e a fonte de carbono utilizada.

Williams e Winfield [63] desenvolveram um método confiável para determinar o rendimento quântico que envolve o uso de padrões de fluorescência específicos, tais como sulfato de quinino e rodamina b [64]. A amostra e as soluções padrão com absorvâncias similares em um idêntico comprimento de onda de excitação absorvem quantidades iguais de fótons. Isto permite relacionar a integração da intensidade de fluorescência das soluções e da amostra que leva à medida do rendimento quântico [63]. Deve-se preocupar em evitar erros nas medidas, como considerar os índices de refração das soluções e das amostras, não utilizar soluções muito concentradas, além de utilizar o mesmo solvente para a amostra e a solução padrão. Deve-se optar por amostras padrão que possam absorver no comprimento de onda de excitação escolhido para a amostra em estudo, priorizando padrões que emitam em regiões similares à amostra em questão [65].

O rendimento quântico de PCs obtidos por pirólise de ácido cítrico a 160°C por 50 minutos foi de 29% [66]. Nanopartículas de carbono foram preparadas por carbonização hidrotérmica de gelatina, a 200°C por 180 minutos obtendo-se um rendimento quântico de 38,6% [65]. Sahu e colaboradores obtiveram pontos de carbono de tamanho entre 1,5 e 4,5nm de diâmetro a partir do suco de laranja por carbonização hidrotérmica a 120°C por 2,5 horas, com rendimento quântico de 26% [31].

A modificação da superfície dos pontos de carbono com o intuito de melhorar suas propriedades ópticas pode ser feita através de processos como passivação, dopagem e funcionalização, com a utilização de moléculas orgânicas levando este material a evidenciar a fluorescência no visível [39]. A funcionalização ocorre a partir da substituição de átomos de carbono situados na superfície dos pontos de carbono por átomos com orbitais p, que podem estar ocupados ou não, que estejam disponíveis para se envolver em transições eletrônicas, como o nitrogênio ou boro [67]. Este processo pode acontecer durante a preparação dos pontos de carbono (*in situ*) ou em etapa posterior, após sua obtenção.

Segundo Wu e colaboradores, os pontos de carbono funcionalizados com nitrogênio apresentam aumento na eficiência de emissão o que acarreta o aumento do rendimento quântico, além de ser um preparo fácil de alta eficiência em aplicações. Isto melhora a solubilidade dos pontos de carbono em meio aquoso e as suas propriedades fotoluminescentes que os tornam estáveis e possibilitam suas aplicações em bioimagem e biosensores [34]. Além disso, a funcionalização com nitrogênio torna viável em aplicações biológicas por não apresentar toxicidade, como ocorre em processos de passivação com metais. Esses autores estudaram também a relação entre o pH e o potencial zeta e observaram que a carga varia sendo positiva em pH menor que 2,47 e negativa em pH maior que 2,47, apresentando um comportamento zwitteriônico (anfótero), propriedade muito similar dos aminoácidos, evidenciando a presença de grupos funcionais ácidos e básicos [34]. Os PCs tem capacidade em resistir à presença de bases, ácidos e ambientes com alta força iônica mantendo a baixa citotoxicidade e a fotoestabilidade em solventes orgânicos comuns. Isso garante sua aplicação biológica, como em bioimagem ou carreadores de fármacos [34]. Estudos de Wang e colaboradores mostraram que PCs obtidos a partir de ácido cítrico funcionalizados com etilenodiamina por carbonização hidrotérmica por 5 horas e 150°C apresentaram alta qualidade e grande rendimento quântico, cujo valor foi de 74,8% [44].

Devido às propriedades únicas dos PCs, eles podem ser utilizados como sensores de íons, moléculas, macromoléculas, além de células e bactérias [42]. Zhu e colaboradores prepararam PCs por carbonização hidrotérmica do ácido cítrico com etilenodiamina, com rendimento quântico de 60%. Estes se mostraram sensíveis e seletivos aos íons  $\text{Fe}^{3+}$  que extinguem a fluorescência dos pontos de carbono com um limite de detecção de  $18\mu\text{M}$  [68]. A coordenação dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  com os grupos fenólicos presentes na superfície dos PCs induzem a extinção da fluorescência por transferência não-radiativa de elétrons que envolve a transferência parcial de elétrons do estado excitado para o orbital d do  $\text{Fe}^{3+}$  [68]. O mesmo foi observado por Zhang e colaboradores que prepararam PCs dopados por nitrogênio por fase sólida com rendimento quântico de 31% em que a transferência não-radiativa de elétrons que levou à detecção quantitativa dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  com limite de detecção de  $2,5\text{nM}$  [69].

## 2.2 Processos de obtenção de pontos de carbono a partir da biomassa

A biomassa pode representar um interessante precursor para a obtenção de nanoestruturas de carbono, principalmente em função de sua alta disponibilidade e, portanto, baixo custo para a preparação dos materiais finais e devido à possibilidade de se desenvolver métodos ambientalmente amigáveis, principalmente em casos onde não são utilizados solventes para a obtenção das nanoestruturas.

Alguns trabalhos mostram a preparação de pontos de carbono a partir da biomassa com valores de rendimento quântico relativamente expressivos.

Atchudan e colaboradores em 2018 prepararam PCs a partir de suco de maçã por rota hidrotérmica com rendimento quântico de 4.27% [70]. Já Vandarkuzhali em 2017 estudaram PCs a partir do suco da groselha negra por método hidrotérmico obtendo rendimento quântico de 14 % [71]. Em 2015, Mehta e colaboradores obtiveram PCs a partir de caule da bananeira por carbonização hidrotérmica com rendimento quântico considerável de 48% [72].

Pontos de carbono obtidos a partir de fontes de biomassa com alto teor de nitrogênio também apresentaram valores elevados de rendimento quântico. Atchudan e colaboradores em 2017 prepararam pontos de carbono a partir do fruto da árvore franja chinesa, por carbonização hidrotérmica, com rendimento quântico de 9% [73]. Em 2016, Edison e colaboradores obtiveram PCs a partir da cerejeira brava por carbonização hidrotérmica obtendo rendimento quântico de 13% [74]. Atchudan e

colaboradores em 2016 estudaram pontos de carbono a partir do umezeiro por método hidrotérmico que apresentaram rendimento quântico de 16% e no mesmo ano prepararam PCs a partir do pêssego verde por rota hidrotérmica com rendimento quântico de 15% por rota hidrotérmica [75]. Deka e colaboradores em 2019 estudaram pontos de carbono obtidos a partir do aguapé por pirólise que obtiveram rendimento quântico de 17.02% [76].

### 2.2.1 Desidratação ácida (DA)

A técnica de carbonização por desidratação ácida é um método utilizado para a preparação de nanomateriais de carbono a partir da oxidação da superfície pela adição de ácidos nítrico ou sulfúrico.

A oxidação de alótropos do carbono através da utilização de ácido fortes e oxidantes é muito empregada para a funcionalização desses materiais. A funcionalidade dos nanomateriais carbonosos é necessária, pois ocorre com o intuito de melhorar a dispersão desses materiais em solventes como a água, além de favorecer a sua aplicabilidade devido à possível ocorrência de reações químicas na sua superfície [77,78].

Para que essas reações ocorram, é necessário ajustar vários parâmetros como o fornecimento de calor e o tempo de preparo. Além disso, o processo de desidratação ácida de precursores de carbono por oxidação com ácidos fortes pode ser utilizado para a preparação de pontos de carbono.

Num processo de desidratação ácida descrita por Peng e colaboradores para obtenção de PCs [25], de uma maneira geral o processo ocorre em duas etapas. Durante a primeira etapa, ocorre a reação entre o precursor utilizado com ácido sulfúrico, juntamente com reações químicas complexas que envolvem uma combinação simultânea de desidratação, polimerização (condensação e adição) e aromatização, levando à formação do material de carbono, com quantidades significativas de grupos sulfônicos [79]. Na presença de um oxidante forte, ou seja,  $\text{HNO}_3$ , a formação de nanoestruturas de carbono ocorre como consequência do ataque oxidativo na superfície das partículas de carbono, que promove a corrosão e a introdução de grupos funcionais oxigenados como ácido carboxílico e hidroxila. No trabalho de Peng e colaboradores [25] foram utilizados carboidratos e amido como precursores para o preparo de PCs por esse processo. Com isso, ácido sulfúrico concentrado foi adicionado aos precursores à

quente levando à formação de um material carbonizado. Em seguida, adicionou-se ácido nítrico ao material formado levando à funcionalização a partir da adição de grupos carboxila e hidroxilas na sua superfície favorecendo o surgimento de pontos de carbono com diâmetro em torno de 5,0nm [25]. Outra característica dos PCs formados é a emissão de fluorescência na região do azul do espectro visível após a passivação da superfície com diferentes moléculas.

### 2.2.2 Carbonização Hidrotérmica (CH)

A técnica de carbonização hidrotérmica foi introduzida em 1913, pelo pesquisador Friedrich Bergius, que estudava a influência dos parâmetros como altas temperaturas e pressões nos processos químicos para a formação de um material semelhante ao carvão. Este processo se mostrava promissor na formação de carvão de alta qualidade a partir da biomassa seca [80]. A partir da sua pesquisa, foi laureado pelo Prêmio Nobel em 1931.

A carbonização voltou a atrair o interesse dos pesquisadores como um processo alternativo para transformar a biomassa, por um processo termoquímico, para aplicar o material formado em diversas áreas como estocagem de CO<sub>2</sub>, combustíveis sólidos, além da catálise e purificação de água [81].

A escolha desta técnica está associada à simplicidade do método e à viabilidade ambiental por utilizar precursores de carbono úmidos, em solventes ou dispersos em água [82]. Além disso, o processo poder ser conduzido em parâmetros como temperaturas moderadas (150–350°C) e pressão autogerada. A carbonização hidrotérmica tem muitas vantagens em relação às outras técnicas de preparo, pois utiliza temperaturas inferiores a 350°C, o que diminui o custo e o gasto energético do processo [83].

A CH ocorre em várias etapas que envolvem muitas reações químicas simultâneas como a hidrólise, desidratação, descarboxilação e condensação [84] que levam à quebra dos biopolímeros em monômeros, formando biocarvão. Este processo reproduz em laboratório as condições de formação do carvão mineral, já que ocorre em alta pressão, sistema fechado e temperaturas relativamente brandas até 250°C [85]. Os produtos formados pela carbonização hidrotérmica tem características que dependem dos componentes químicos dos precursores utilizados em que a quantidade destes compostos leva à formação de compostos diferentes durante a CH [86].

A carbonização hidrotérmica deve ocorrer em temperaturas acima de 180°C, nas condições subcríticas da água, para que a hidrólise seja efetiva. Além disso, deve-se manter a biomassa precursora totalmente submersa durante a CH. Outro parâmetro que deve ser controlado é o tempo de reação que deve ser mantido entre 1 e 72h [85].

Durante a técnica de CH, ocorre a fragmentação da biomassa em materiais carbonosos e não se pode controlar eventuais interações entre os seus fragmentos, o que pode levar à modificações nas propriedades do material resultante. A carbonização hidrotérmica se inicia com a hidrólise dos carboidratos, em torno de 180°C para a hidrólise da hemicelulose e acima de 200°C para a hidrólise da lignina, porém a conversão por hidrólise não é um processo integral [87]. O material resultante preparado em altas temperaturas apresenta um maior teor de carbono, porém mostram um menor rendimento em massa [85].

A carbonização hidrotérmica gera um material carbonoso constituído por produtos gasosos, líquidos e sólidos. Quando este processo ocorre em temperaturas brandas, em torno de 200°C, grande quantidade do carbono pode ser recuperado como produto carbonizado sólido, uma quantidade intermediária pode ser recuperada como material solubilizado e apenas um pequeno resíduo pode ser recuperado como gases CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> [88].

As reações que ocorrem durante a carbonização hidrotérmica são muito vulneráveis em temperatura em torno de 200°C e este fenômeno ocorre devido ao decréscimo considerável das ligações de hidrogênio intermoleculares presentes na fibra de celulose nesta temperatura [89]. Além disso, em temperaturas acima de 150°C ocorre a degradação dos grupos carboxila e carbonila levando à formação de gases CO<sub>2</sub> e CO [90], em que a maior quantidade de CO<sub>2</sub> é liberada devido à eliminação de grupos carboxila, o que mostra a presença de reações paralelas [85].

A carbonização da biomassa pode ser catalisada na presença de ácido, em que as ligações glicosídicas são quebradas devido à presença de íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Ao se adicionar soluções de ácidos orgânicos no precursor, como o ácido acético, por exemplo, o produto final irá mostrar um acréscimo de carbono em sua composição [86].

O processo de CH pode ser utilizado para a preparação de pontos de carbono luminescentes a partir da biomassa. A presença da fluorescência pode estar associada aos grupos funcionais presentes na sua superfície devido ao processo de funcionalização. Além disso, o precursor, bem como os parâmetros temperatura e tempo, podem determinar a propriedade de luminescência levando à mudança da

natureza dos PCs observada pela transformação da luminescência do azul para o verde [44, 91, 92, 93].

### 2.3 Quitosana

A quitosana é um biopolímero polissacarídico com grupo amino que apresenta uma estrutura molecular similar à celulose com diferença apenas nos grupos funcionais. A quitosana é derivada da desacetilação da quitina, que é encontrada no exoesqueleto de crustáceos e insetos, além de nematóides, parede celular de fungos e em leveduras, sendo (a quitina) o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza, depois da celulose. Dentre os resíduos da indústria pesqueira, as carapaças de crustáceos são abundantes e em muitos casos são consideradas poluentes. Por este motivo, a sua utilização reduz o impacto ambiental causado por seu acúmulo nos locais onde é gerado ou estocado [94]. É um produto natural que tem variações de quantidade de acordo com as espécies dos organismos, além da variação do tamanho da cadeia polimérica e a localização dos grupos funcionais [95].

Estruturalmente, as cadeias de quitosana são constituídas por unidades de 2-acetamido-2-deoxi-D-glicopirranose e 2-amino-2-deoxi-D-glicopirranose unidas por ligações glicosídicas  $\beta(1\rightarrow4)$  [96]. A Figura 5 mostra as estruturas químicas da quitina e da quitosana.

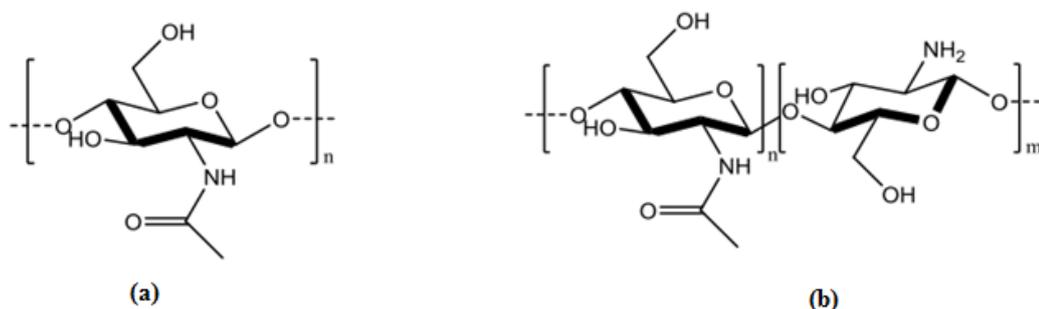


Figura 5: Estruturas da quitina (a) e da quitosana (b) [96].

Obtém-se a quitosana a partir da reação de desacetilação da quitina, em que há hidrólise alcalina dos grupos acetamida presentes na estrutura da quitina. São diversos métodos para se produzir a quitosana como a hidrólise enzimática, fusão alcalina, explosão a vapor, ultrassom, tratamento com micro-ondas, além da desacetilação [97].

Atualmente, a quitosana é produzida em larga escala em vários países, e devido à facilidade de obtenção do polímero em diferentes formas físicas, muitas aplicações industriais têm surgido incluindo hidrogéis, filmes, membranas, nanopartículas e nanofibras [98].

O grau de desacetilação, a massa molar e a quantidade de impurezas dependem das suas fontes naturais e dos métodos de preparação da quitosana. As características da quitosana e o grau de desacetilação podem ser afetados por diversos fatores como temperatura, tempo de reação, concentração da solução de álcali, razão quitina/álcali, tamanho das partículas da quitina e presença de agentes que evitem a despolimerização [99].

A quitosana é um biopolímero produzido a partir de fontes naturais renováveis e apresentam atoxicidade, biodegradabilidade e biocompatibilidade, baixo custo e suas propriedades são exploradas em diversas aplicações industriais e tecnológicas. Além disso, apresentam grande relevância ambiental e econômica.

Devido à presença de grande número de grupos amino reativos encontrados na matriz polimérica, a quitosana tem a vantagem de possibilidade de modificação física e pode ser preparada em diversas formas como pós, flocos, microesferas, nanopartículas, membranas, esponjas, colméias, fibras e fibras ocas [95]. Para aumentar sua estabilidade química, física e a resistência mecânica, tem-se utilizado a técnica de reticulação com diferentes agentes de ativação como o glutaraldeído, por exemplo, que aumenta o poder do biopolímero adsorver cátions metálicos [100].

A quitosana apresenta solubilidade em meio ácido diluído, em que o ácido acético é o solvente mais utilizado, levando a protonação do grupo amino ( $\text{NH}_3^+$ ), dando origem a um polímero catiônico e isto proporciona propriedades especiais em relação às fibras vegetais [100]. O polímero pode ser empregado em diversas áreas, dentre elas no tratamento de águas residuárias e efluentes industriais, na medicina e farmácia, biotecnologia, além da agricultura, conservação e processamento de alimentos [100]. Na agricultura e indústria de alimentos, a quitosana é empregada no recobrimento de sementes, preservação dos alimentos pela ação dos micro-organismos, formação de filmes biodegradáveis e a clarificação e desacidificação de sucos de frutas. Também pode ser utilizada como suplemento alimentício para a redução de colesterol e triglicérides [100].

A quitosana tem sido utilizada em diversas aplicações e o interesse deste biopolímero em novas aplicações na área da nanotecnologia está ainda mais relevante.

Os materiais com dimensões nanométricas apresentam novas propriedades, o que dá origem a novas aplicações. A quitosana está sendo aplicada na forma de nanopartículas em diferentes áreas como na nanobiotecnologia, em que funciona como carreador de fármacos de liberação controlada [94] e em biomarcadores, importantes no diagnóstico e tratamento de tumores [101]. O biopolímero é muito utilizado como material precursor de nanopartículas devido à sua atoxicidade e baixo custo [102].

Nesse trabalho propõe-se preparar pontos de carbono utilizando quitosana como material precursor. Além de se utilizar um material da biomassa, o que confere a possibilidade de se utilizar resíduos para a obtenção de um material com alto valor agregado, é proposto o uso de quitosana por se tratar de material com nitrogênio na sua estrutura, o que deve conferir maior rendimento quântico na fotoluminescência do material final obtido.

## **2.4 Celulose**

A celulose, o composto orgânico mais abundante da natureza, constitui-se em um polissacarídeo biodegradável e que compõe 40 a 50% de quase todas as plantas, sendo o principal componente estrutural da biomassa vegetal. A celulose faz parte da parede celular de vegetais e a fotossíntese, feita por algas e vegetais, é o principal meio de síntese desse biopolímero. Este polissacarídeo também pode ser sintetizado por biossíntese por amebas, algas, cianobactérias, fungos e invertebrados marinhos [103].

Os vegetais apresentam a parede celular como um tecido semipermeável, constituído por camadas de celulose na forma de fibras onde polímeros amorfos como glicoproteínas, substâncias cerosas e polissacarídeos neutros e ácidos ficam situados. A parede celular desempenha um papel importante na proteção dos vegetais frente ao ataque de microrganismos, que a torna essencial à vida do vegetal, juntamente com o papel estrutural, o qual é comparado aos bastões de suporte no interior de concreto reforçado, fibra de vidro ou fios de nylon [104]. Na Figura 6 pode-se observar a estrutura da celulose.

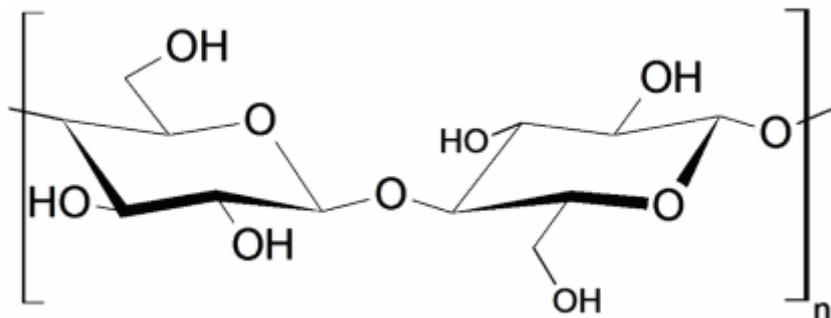


Figura 6: Representação da estrutura da celulose, adaptado da referência [105].

No Brasil, estima-se que cerca de 50 bilhões de toneladas de celulose são produzidas por ano nas indústrias de papel e celulose. Este polissacarídeo foi descoberto em 1838 pelo químico Payen que estudou a composição química da celulose e observou que os vegetais apresentam 44,4% de carbono, 6,2% de hidrogênio e 49,3% de oxigênio em seu tecido [106].

A celulose apresenta uma cadeia linear e não ocorre de forma isolada, apresentando a tendência em estabelecer ligações hidrogênio intramolecular e intermolecular. A estrutura deste biopolímero tem regiões muito ordenadas, rígidas e inflexíveis, onde são notadas ligações de hidrogênio responsáveis pela organização da estrutura chamada de cristalina e regiões desordenadas, flexíveis, denominadas regiões não cristalinas [105]. A diferença entre as regiões cristalinas e não cristalinas é observada devido a variações no comportamento físico da molécula de celulose. Isto pode ser observado no processo de absorção de água pela molécula de celulose, em que as regiões amorfas absorvem água levando ao inchamento da molécula e nas regiões cristalinas isto não ocorre devido à presença das ligações de hidrogênio que impedem este processo.

A celulose se polimeriza a partir das ligações glicosídicas  $\beta(1\rightarrow4)$  entre unidades D-glicopirranose, em que o dímero celobiose é a unidade de repetição [103]. A estrutura da celulose apresenta grupos hidroxilas responsáveis pelas interações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio intramoleculares, o que explica a rigidez das cadeias e as interações intermoleculares, as quais são responsáveis pela formação da fibra vegetal [103].

As paredes celulares dos vegetais apresentam cadeias de celulose com graus de polimerização distintos, entre 5.000 e 7.500, sendo observados 10.000 na madeira e 15.000 no algodão [107]. A conformação cadeira é a mais encontrada na temperatura ambiente, sendo a mais estável dos anéis de glicose, não havendo transições para outras conformações. Os grupos hidroxila interagem por ligações de hidrogênio com as

hidroximetilas dos anéis de piranose na posição equatorial, na direção da periferia do anel, além dos hidrogênios em posição axial, direcionando para cima e para baixo, em relação ao plano médio dos anéis [107,108].

Materiais carbonosos podem ser obtidos a partir da celulose por vários métodos, como a pirólise assistida por micro-ondas [109] e por carbonização hidrotérmica.

Segundo Sevilla e colaboradores [88], materiais carbonáceos altamente funcionalizados com hidroxila, carbonila, carboxila e éster foram produzidos por meio da carbonização hidrotérmica da celulose em uma faixa de temperatura entre 220 e 250°C. Dentre as etapas da carbonização, ocorre um processo de desidratação semelhante ao observado para a transformação hidrotérmica de sacarídeos como a glicose, a sacarose ou o amido. Os materiais formados são compostos de aglomerados de microesferas carbonosas de 2-5µm de tamanho [88].

Nesse trabalho a celulose é proposta como material precursor para a preparação de pontos de carbono por se tratar do principal constituinte da biomassa. A presença de grupos oxigenados na estrutura da celulose propicia um rendimento quântico de valor razoável levando à presença da fotoluminescência, principal propriedade dos pontos de carbono. Os PCs também foram modificados quimicamente para melhoria das propriedades óticas e sua aplicação como sensores para íons metálicos.

## **2.5 Aplicações dos Pontos de Carbono**

Os pontos de carbono tem atraído grande interesse para serem aplicados em diversas áreas tecnológicas, pois apresentam propriedades muito relevantes como elevada solubilidade em água, inércia química, possibilidade de funcionalização, resistência à fotodegradação, baixa toxicidade, alta biocompatibilidade e forte fluorescência, a qual depende do comprimento de onda. Devido a presença dessas propriedades, os PCs atraíram a atenção dos pesquisadores, pois levam a diversas áreas de aplicações tecnológicas que vão desde de dispositivos optoeletrônicos e fotocatalise, até bioimagem e liberação controlada de fármacos, além de sensores e detectores de íons [110]. Os pontos de carbono apresentam grande potencial para aplicação como dispositivos optoeletrônicos em uma grande variedade de LEDs, podendo ser aplicados em LEDs de fósforo e camadas emissoras de luz que são importantes na construção de dispositivos eletroluminescentes.

Wang e colaboradores em 2017 desenvolveram várias séries de LEDs de fósforo de alto desempenho e cor branca quente (WLEDs), cuja base foram PCs de luminescências azuis, verdes e vermelhas altamente fluorescentes que podem ser altamente ajustáveis [111].

Já o grupo de Wang em 2011 usou PCs derivados de ácido cítrico como uma camada emissiva para fabricar o primeiro dispositivo eletroluminescente (EL) baseado em pontos de carbono, abrindo caminho para dispositivos EL baseados em PCs [112].

Outra aplicação dos PCs como dispositivos optoeletrônicos estão os LEDs eletroluminescentes como camada de injeção/transporte ou modificador interfacial [113] [114] em LEDs para melhorar a injeção e o transporte de carga. Wang e colaboradores em 2019 usaram PCs como uma camada de injeção de orifício em LEDs de perovskita [113], levando ao aumento da luminescência máxima. Zhang e colaboradores descobriram recentemente que os pontos de carbono poderiam ser combinados com uma camada de transporte de elétrons de ZnO (ETL) para auxiliar o transporte de elétrons, aumentando assim a luminescência e a eficiência do dispositivo [114].

Os PCs podem ser também aplicados como dispositivos fotovoltaicos em células solares. Isso se torna possível devido às suas excelentes propriedades elétricas, forte absorção de luz, fotoluminescência brilhante, alta estabilidade química e grande condutividade elétrica. Os abundantes grupos funcionais presentes na superfície dos PCs proporciona a este material excelentes habilidades de transferência de elétrons, o que permite o emprego dos PCs como aceptores [115, 116, 117] ou doadores [118] de elétrons em células solares.

Li e colaboradores utilizaram os PCs como um aceptor de elétrons para dispositivos fotovoltaicos em 2011, com eficiência de conversão de potência de 1.28% [115].

Os pontos de carbono podem também ser usados como camada de transporte de carga. Por apresentar tamanho pequeno e grupos de superfície abundantes, os PCs exibem funções de trabalho ajustáveis e com isso, podem ser empregados como transporte de carga [119]. Ding e colaboradores desenvolveram PCs como uma camada individual de transporte de buraco para células solares de polímero eficientes, superando os dispositivos fabricados com óxido de grafeno, exibindo altas funções de trabalho [119].

A aplicação dos PCs em fotocatalise, principalmente na energia solar está em crescimento devido à facilidade de síntese, baixo custo, excelente desempenho e não toxicidade [120, 121, 122]. Em 2010, Li e colaboradores foram os pioneiros na

aplicação dos fotocatalisadores baseados em PCs, abrindo as portas para o estudo deste material para este fim [123]. Esta aplicação foi possível devido às propriedades ópticas dos PCs, as quais são extremamente importantes no desempenho fotocatalítico deste material.

Os PCs que apresentam fotoluminescência em comprimentos de onda curtos (azul ou verde), cuja emissão é causada por grupos  $sp^2$  isolados por grupos  $sp^3$ , são os mais empregados em fotocatalise [124, 125]. Porém, os PCs com fotoluminescência em comprimento de onda mais longo (amarelo ou vermelho) obtida por funcionalização também podem ser empregados nesta aplicação. O grupo de Mahasin em 2014 [126] demonstrou que as propriedades ópticas de pontos quânticos de grafeno (GQDs) podem ser ajustadas, percorrendo o UV profundo até o infravermelho próximo, através do ajuste do tamanho da partícula, da forma, dos defeitos de superfície, dos grupos funcionais de superfície e da dopagem com heteroátomo, melhorando a aplicação dos PCs em fotocatalise.

Além disso, os PCs também podem exibir a chamada *photon upconversion* (conversão ascendente de fótons) [127] o que é altamente vantajoso para o design racional de fotocatalisadores que respondem à luz visível e vantajoso também para bioimagem [47].

O interesse dos pontos de carbono no emprego na bioimagem está ligado às suas características como alta biocompatibilidade e baixo custo, propiciando as bioaplicações como bioimagem e liberação controlada de fármacos. Além dessas características, por se tratar de um material baseado em carbono, apresenta menor toxicidade e citotoxicidade que os pontos quânticos semicondutores, o que foi evidenciado em estudos *in vitro* e *in vivo*, não mostrando efeitos tóxicos aparentes [47, 112, 128, 129, 130, 131]

A descoberta de proteínas fluorescentes permitiu aos cientistas estudarem os sistemas biológicos devido ao avanço das ferramentas de bioimagem. Porém a baixa fotoestabilidade dos fluoróforos orgânicos atrapalhava a imagem em longo prazo [132]. Como alternativa, os pontos quânticos foram considerados promissores para aplicação em bioimagem devido à sua excelente propriedade de fotoluminescência, porém sua pouca solubilidade em água e alta toxicidade fez sua aplicação pouco provável em células vivas e sistemas biológicos [133].

Com isso, os PCs se tornaram promissores na aplicação em bioimagem devido sua excelente propriedade de fotoluminescência e alta biocompatibilidade, levando ao desenvolvimento recente dos PCs em bioaplicações.

O primeiro grupo a trazer os PCs no uso da bioimagem foi Sun e colaboradores [39, 127]. No seu trabalho, imagens de células de câncer de mama humano incubadas em PCs foram feitas e a imagem verde fluorescente das células internalizadas com PCs foram claramente observadas.

Wu e colaboradores estudaram células de câncer de pulmão humano, as quais foram colocadas em PCs e observou-se que tanto as células quanto seu núcleo foram marcadas pelos pontos de carbono e imagens de fluorescência multicoloridas foram observadas a partir da variação do comprimento de onda de excitação [34].

Em outro estudo, PCs zwitteriônicos foram empregados para atingir o núcleo marcando o interior de células cancerígenas, onde a presença dos PCs no núcleo celular foi confirmada por TEM [134].

Yang e colaboradores demonstraram a aplicação dos PCs em imagem *in vivo* usando camundongos, onde os PCs foram introduzidos nos camundongos por injeção intradérmica e intravenosa [132], o que encorajou o desenvolvimento dos PCs para bioimagem [135, 136, 137, 138]. Tao e colaboradores reportaram imagem de fluorescência *in vivo* no NIR, onde os PCs foram introduzidos por injeção subcutânea no camundongo, seguido de excitação pela luz em vários comprimentos de onda, em que altos comprimentos de onda mostraram resultados promissores, com menor ruído [26]. Zheng e colaboradores reportaram em 2015 o uso de PCs derivados de ácido L-aspartico para o diagnóstico de células de tumor cerebral [137].

Além do uso em bioimagem, os PCs apareceram como uma escolha promissora de material para o uso como carreadores de fármacos, devido às suas propriedades como alta biocompatibilidade e baixa toxicidade.

Muitos materiais como polímeros [138], nanomateriais de carbono [139], micela polimérica [140], lipossoma [141] e pontos quânticos [142] foram estudados como potenciais materiais para carreadores de fármacos.

Liu e colaboradores demonstraram que PCs passivados por polietilenoimina (PEI) foram utilizados para enviar DNA para dentro de células cancerígenas hepáticas [130].

Hettiarachchi e colaboradores estudaram os PCs conjugados com transferina, que é um ligante direcionado, e duas drogas anticâncer, epirrubina e temozolomida, como carreadores de fármacos, conseguindo adentrar tumores cerebrais malignos por

apresentar um direcionamento que favorece a sua entrada. Esse sistema foi mais citotóxico para linhagens de células tumorais cerebrais, além de apresentar um efeito sinérgico devido a combinação dos dois fármacos, comparado ao uso dos PCs combinado apenas com uma droga anticâncer. Dentre todos os esforços do uso de PCs como carreadores de fármacos, o esforço significativo está no uso de carreadores de fármacos para entregar fármacos anticâncer [143].

A fotoluminescência dos pontos de carbono é uma propriedade que possibilita diversas aplicações, dentre elas a possibilidade de detecção de íons metálicos devido à possibilidade de ajuste dessa propriedade. [130, 144, 145, 146] A baixa toxicidade e alta solubilidade em água dos PCs propiciam a sua aplicação em análises ambientais, apresentando um forte sinal em meio aquoso, além de diminuir os efeitos prejudiciais em diferentes ecossistemas. O sinal de fluorescência estável é possível devido à resistência dos PCs ao fotobranqueamento, permitindo medições de detecção de alta precisão. Vários trabalhos têm sido dedicados à implementação de PCs para detecção de metais pesados em diferentes matrizes, explorando suas versáteis propriedades ópticas [147, 148, 149].

Atualmente, a maioria dos trabalhos sobre detecção de metal com pontos de carbono foi realizada usando sondas que exibem uma única banda de fluorescência e que são sensíveis a apenas um cátion metálico [150, 151]. Como exemplos desse tipo de aplicação de PCs, Yan e colaboradores desenvolveram uma sonda baseada em PCs para detectar seletivamente íons  $\text{Hg}^{2+}$  com um limite de detecção de 226nM usando uma única banda de fluorescência [152]. Outra sonda de fluorescência baseada em PCs foi criado por Qu e colaboradores a fim de detectar íons  $\text{Fe}^{3+}$  em solução com um limite de detecção de 320nM [153].

### 2.5.1 Aplicações de Pontos de Carbono como Sensores

A necessidade de preservação do meio ambiente leva ao estudo de novas técnicas de caracterização e detecção de poluentes. Dentre os principais poluentes, os íons metálicos podem gerar contaminações irreversíveis à natureza, sendo indispensável a utilização de técnicas para sua detecção. A detecção de metais é de grande importância na manutenção do equilíbrio do meio ambiente e existem várias técnicas de detecção de metais em diversas matrizes, dentre elas estão Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES), Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), Espalhamento Raman intensificado pela Superfície

(SERS), Cromatografia Líquida (LC), Cromatografia Gasosa (GC), além de métodos colorimétricos e eletroquímicos. Porém, se tratam de técnicas complexas de alto custo, que necessitam de técnicos treinados e manutenção, o que leva à necessidade de buscar técnicas mais simples e de menor custo para a detecção de metais [154, 155, 156].

Em 2021, Kalogiouri e colaboradores utilizaram a técnica de plasma atômico indutivamente acoplado e espectrometria de emissão para a detecção de magnésio e cobre em amêndoas, nozes, avelãs e pistaches e conseguiram limites de detecção (LODs) de 0,01µg/g de Mg e 2,52µg/g de Cu e limites de quantificação (LOQs) de 0,02µg/g de Mg e 8,40µg/g de Cu [157].

Qin e colaboradores em 2021 estudaram microesferas de polímero oco funcionalizadas com carboxila (CHPMs) para detectar simultaneamente íons  $V^{5+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  em amostras de alimentos por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado. Os limites de detecção (LODs) do método alcançaram valores entre 0,8-3,2ng/L para os elementos alvo, usando uma solução de amostra de 1µg/L. Em amostras de alimentos, os limites de detecção encontrados foram entre 0,20-0,80µg/kg [158].

Em anos recentes, as sondas fluorescentes foram objeto de estudo de diversos pesquisadores que estudaram e observaram que os sensores fluorescentes se mostraram bastante efetivos para detectar íons metálicos, levando ao crescimento no interesse neste material para este fim por apresentar vantagens como grande sensibilidade, seletividade, apresenta resposta rápida, além de se tratar de uma técnica simples.

Em 2021, o grupo de Jin estudou sondas fluorescentes para a detecção de cobre ( $Cu^{2+}$ ) na área biológica e detecção ambiental. Neste trabalho uma sonda fluorescente racionométrica com xantenos anexados a esqueleto de benzoxazol foi construído e empregado para monitorar  $Cu^{2+}$  em células Hela e amostras reais de água. Uma alteração colorimétrica facilmente distinguível (incolor para vermelho) e fluorescente (verde para vermelho) foi observada a olho nu sob a lâmpada ultravioleta (365nm). Um filme sensor de fluorescência composto de sonda (PMMA) foi fabricado para realizar o monitoramento visual de  $Cu^{2+}$ , indicando que o filme de detecção fluorescente tem grande potencial para detecção no local e a olho nu de  $Cu^{2+}$  na prática [159].

Lu e colaboradores em 2013 estudaram uma nova sonda de fluorescência racionométrica baseada em nanoclusters de proteína-prata (NCs) para íon mercúrico ( $Hg^{2+}$ ). A síntese de Ag-NCs fluorescente, usando albumina de soro bovino (BSA), foi obtida por um método simples e fácil. O BSA montado em Ag-NC (BSA-Ag-NCs)

exibiu fluorescência ratiométrica com emissão azul em 480nm e emissão vermelha em 634nm. Após a adição de  $\text{Hg}^{2+}$ , a emissão de BSA-Ag-NCs em 480nm aumentou gradualmente e em 634nm diminuiu continuamente. A presença de  $\text{Hg}^{2+}$  induziu uma mudança de cor de amarelo claro para incolor e uma fluorescência vermelha brilhante para fluorescência azul e assim foi possível a determinação de  $\text{Hg}^{2+}$  por este método. A faixa dinâmica linear era de  $5,0 \times 10^{-8}$  mol/L a  $2,5 \times 10^{-5}$  mol/L com um limite de detecção (LOD) de  $4,87 \times 10^{-8}$  mol/L. Os NCs da BSA-Ag foram de forma conveniente e fácil de sintetizar, pode servir como uma sonda fluorescente “a olho nu” para  $\text{Hg}^{2+}$ . O sonda pode ser um bom candidato para a aplicação de detecção de  $\text{Hg}^{2+}$  em análise ambiental e imagem de fluorescência [160].

Apesar das sondas fluorescentes terem grandes vantagens, uma melhor detecção leva a resultados melhores e mais confiáveis. Por este motivo a produção de sondas com melhores características ficou mais evidente, sendo inevitável o desenvolvimento de novos sensores fluorescentes.

Dentre os novos materiais para a produção de novos sensores fluorescentes, os pontos de carbono se tornaram uma excelente escolha devido às suas excelentes propriedades físicas e químicas e suas potenciais aplicações.

Os pontos de carbono emitem fluorescência sob irradiação UV, em grande parte apresenta cor azul brilhante, geralmente originada de transições *bandgap* ou defeitos de superfície [57]. Devido às suas vantagens como a fotoluminescência dependente da excitação, baixa toxicidade, boa estabilidade, fácil obtenção, além de terem inúmeros estudos sobre suas propriedades fotoluminescentes, os pontos de carbono se tornaram excelentes candidatos para aplicação em sensores fluorescentes [161].

Alguns estudos mostram que a intensidade da fotoluminescência pode sofrer mudanças sob estímulos físicos e químicos externos, o que caracteriza a utilização dos PCs na detecção de diferentes íons [162, 163].

Wang e colaboradores em 2014 estudaram PCs não modificados aplicados como sondas fluorescentes ambientalmente amigáveis para detectar  $\text{Pb}^{2+}$  e pirofosfato (PPi) em uma solução aquosa. Na presença de íons  $\text{Pb}^{2+}$ , a fluorescência dos PCs preparados foi extinta e o sistema PCs- $\text{Pb}^{2+}$  resultante foi sensível ao PPi que se coordena com o  $\text{Pb}^{2+}$ , a intensidade da fluorescência dos PCs foi restaurada reversivelmente pela adição de PPi. Observou-se uma boa linearidade para detectar  $\text{Pb}^{2+}$ , na concentração entre  $5,0 \times 10^{-7}$  e  $1,1 \times 10^{-5}$  mol/L. O limite de detecção (LOD) dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  foi de  $2,0 \times 10^{-9}$  mol/L. As concentrações de PPi entre  $1,0 \times 10^{-5}$  e  $1,7 \times 10^{-3}$  mol/L exibiram uma

relação linear com a intensidade de fluorescência relativa e coeficiente de correlação de  $R^2 = 0,9948$ . O limite de detecção para PPI foi  $5,0 \times 10^{-7}$  mol/L [164].

Em 2013, Liu e colaboradores utilizaram pontos de carbono obtidos em uma etapa pelo método assistido de refluxo de poli(etilenoglicol) (PEG) e hidróxido de sódio. Os PCs foram aplicados como sonda fluorescente para detecção de íons  $Hg^{2+}$  com sensibilidade e seletividade. O sistema de detecção atingiu um limite de detecção de 1 fM, o que é muito menor do que todos os sistemas de detecção relatados anteriormente para detecção de íons  $Hg^{2+}$  e foi aplicado com sucesso para a análise de íons  $Hg^{2+}$  em amostras de água de rio, lago e torneira água, mostrando boa viabilidade prática [165].

Shen e colaboradores em 2017 prepararam PCs a partir da batata-doce por meio de tratamento hidrotérmico. O material sintetizado foi aplicado como sensores de íons  $Fe^{3+}$ , utilizando concentrações de  $Fe^{3+}$  variando entre 1 e 100000  $\mu$ M, com limite de detecção de 0,32  $\mu$ M, sendo empregados posteriormente para sondagem de íons  $Fe^{3+}$  em células vivas [166].

O grupo de Kailase em 2019 prepararam pontos de carbono a partir de tomate por carbonização hidrotérmica. Os PCs preparados foram aplicados como detectores de  $Fe^{3+}$  em fluidos biológicos e comprimidos de ferro. Após a adição de íon  $Fe^{3+}$ , a intensidade da fluorescência foi extinta linearmente em concentrações na faixa de 0,1 a 2 mM e limite de detecção (LOD) de 0,016  $\mu$ M. Este método abre uma nova estratégia analítica para quantificar o íon  $Fe^{3+}$  em comprimidos de ferro e biofluidos com alta sensibilidade [167].

Os PCs são materiais que possibilitam a funcionalização devido à presença de diversos grupos funcionais em sua superfície, o que eleva o valor do rendimento quântico. Dentre os elementos mais utilizados para a funcionalização estão o nitrogênio e o boro, além da utilização de alguns polímeros para este fim, levando a uma maior eficiência dos PCs para aplicação em sensores devido ao aumento do número de grupos funcionais carboxila e hidroxila na sua superfície. O aumento dos grupos funcionais melhora a solubilidade dos pontos de carbono em água além de possibilitar o ajuste da intensidade da fotoluminescência [164, 168].

Anusuya e colaboradores em 2021 prepararam pontos quânticos de grafeno (GQDs) decorados com grupos funcionais oxigenados pelo método de desidratação ácida e aplicaram na detecção de íons de metais pesados. O sensor se mostrou rápido, econômico e sensível para detectar a contaminação da água por íons de metais pesados que são tóxicos. A intensidade da fluorescência reduz com o aumento da concentração

de íons metálicos. Observou-se a extinção da fluorescência para íons de metais pesados como  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  com o limite de detecção de  $1,171\mu\text{M}$ ,  $2,455\mu\text{M}$  e  $2,011\mu\text{M}$ , respectivamente. Este estudo mostra a viabilidade de GQDs como material promissor para detecção de íons de metais pesados em solução aquosa [169].

Meng e colaboradores em 2018 prepararam GQDs a partir de ácido fólico, glicerol e ácido cloroáurico como precursores. Os GQDs preparados apresentam nanopartículas de ouro em sua estrutura e foram aplicados como sonda fluorescente para a detecção de  $\text{Hg}^{2+}$ , pois na presença desses íons apresentam supressão de fluorescência. O limite de detecção (LOD) foi de  $0,118\text{M}$  e a relação linear variou de 0 a  $41,86\text{M}$ . Além disso, a sonda fluorescente baseada GQDs foi aplicada com sucesso à detecção de  $\text{Hg}^{2+}$  em amostra real, se tornando uma plataforma de detecção promissora para monitoramento de  $\text{Hg}^{2+}$  na aplicação ambiental [154].

Em 2019, Yahur e colaboradores estudaram PCs preparados a partir de glutatona e formamida por micro-ondas para aplicação em sensores. O sistema de sensor foi formado com dupla absorção/fluorescência em que um ensaio ratiométrico foi desenvolvido para detectar íons de metais pesados, como  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Os ensaios de extinção mostraram uma resposta linear na faixa entre  $1,0$  e  $961\text{nM}$ , com limites de detecção de  $96,8\text{nM}$  para o  $\text{Co}^{2+}$ ,  $61,7\text{nM}$  para o  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $39,5\text{nM}$  para o  $\text{Hg}^{2+}$  e  $37,1\text{nM}$  para o  $\text{Pb}^{2+}$  [170].

Devido às propriedades únicas dos pontos de carbono, eles podem servir como sensores para uma ampla gama de analitos, como íons, pequenas moléculas, macromoléculas, células e bactérias.

A presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$  em sistemas biológicos e no meio ambiente deve ser monitorada de forma eficiente [171]. Muitos estudos relataram o uso dos pontos de carbono como detectores de íons  $\text{Fe}^{3+}$  nos últimos anos, devido ao fenômeno de extinção da fluorescência dos PCs após a adição dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ , sendo proporcional à concentração dos íons. Zhu e colaboradores em 2013 produziram pontos de carbono a partir da carbonização hidrotérmica utilizando ácido cítrico e etilenodiamina como precursores. O limite de detecção (LOD) encontrado para os íons ferro foi de  $18\text{mM}$ . Os íons  $\text{Fe}^{3+}$  se coordenam fortemente com os grupos hidroxila fenólicos dos PCs devido à baixa constante produto de solubilidade de hidróxidos de metais. A supressão da fluorescência contribui para a transferência de elétrons não radiativos, com a transferência parcial de um elétron no estado excitado para o orbital d de  $\text{Fe}^{3+}$  [68].

Os pontos de carbono podem ser usados como sensores de diversas substâncias, dentre elas cátions, principalmente íons metálicos e de metais pesados, ânions como íons  $S^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ , e  $CN^-$ , moléculas pequenas como tióis e glicose, até vitaminas, fármacos e contaminantes, macromoléculas como DNA e proteínas, além de células e bactérias [171]. Dentre os cátions mais estudados na aplicação de sensores estão o  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cr^{6+}$ , entre outros.

A importância na detecção de metais pesados está na toxicidade desses íons tanto para o meio ambiente quanto para os seres humanos, pois podem entrar no organismo vivo através da pele, sistema respiratório e tecidos gastrointestinais, levando a danos no DNA além de danos permanentes ao sistema nervoso central, além de contaminar a água e o solo. O excesso de outros íons no meio ambiente também traz desequilíbrios na natureza e por este motivo devem ser monitorados e moderados.

Zhou e colaboradores em 2021 prepararam pontos de carbono a partir da poli(acrilamida) por carbonização hidrotérmica decorados com nanopartículas de prata e este material foi aplicado como uma sonda fluorescente para monitorar íons de mercúrio em amostras aquosas que são atribuídas ao princípio do efeito do filtro interno. O sinal de resposta fluorescente dos pontos de carbono é diminuído pelas nanopartículas de prata, atribuído ao efeito do filtro interno, e é restaurado com a adição de  $Hg^{2+}$ . A sonda fluorescente foi específica na faixa de 0,01 a 2,5  $\mu M$  e teve alta sensibilidade de 3,6 nM. Os dados indicaram que a sonda fluorescente desenvolvida se mostrou sensível, seletiva, estável e confiável, sendo uma ferramenta sensível com amplas perspectivas para a detecção de mercúrio em amostras aquosas [172].

Os mecanismos de detecção que são usualmente observados durante o processo de detecção dos pontos de carbono podem ser de vários tipos. Dentre eles estão a transferência de elétrons fotoinduzida (PET), a transferência de energia de ressonância (RET), a transferência de carga induzida por fóton (PCT) e o efeito de filtro interno (IFE).

O PET é um processo de desativação que envolve uma reação de oxirredução interna entre o estado excitado do fluoróforo, que são os pontos de carbono, e outra espécie capaz de doar ou aceitar um elétron, o analito que apresenta a espécie de interesse. Neste processo, ocorre a formação de um complexo entre o doador e o aceitador de elétrons. O complexo formado é capaz de retornar ao estado fundamental sem emitir fóton, porém em alguns casos pode-se observar a emissão do complexo

excitado. A espécie aceitadora de elétrons contém um elétron extra, o qual retorna para a espécie doadora de elétrons [42].

O RET é um fenômeno valioso para os sensores de fluorescência. Na transferência de energia de ressonância por fluorescência (FRET), uma molécula doadora é excitada e retorna ao estado fundamental. A energia é transferida simultaneamente e fornece um elétron ao aceitador que passa para o estado excitado. A FRET ocorre devido a ampla faixa de interações dipolares que ocorrem através do doador e aceitador excitados. Na teoria FRET, a taxa de transferência de energia depende da orientação relativa dos dipolos doadores e aceitadores, da extensão da sobreposição do espectro de emissão de fluorescência do doador (o fluoróforo) e espectro de absorção do aceitador (o analito), e da distância entre o doador e o aceitador. Acredita-se que na transferência de energia a dinâmica de extinção domina o processo de supressão, em que o tempo de vida da fluorescência diminui com o aumento da concentração do supressor [42].

Na transferência de carga induzida por fóton (PCT), há o envolvimento de transferência de um elétron entre os grupos funcionais do doador e do aceitador de elétrons para promover fluorescência. Sensores PCT ocorrem devido a transferência parcial de carga de um sistema  $p$  totalmente conjugado. Neste mecanismo, a complexação do doador e do aceptor leva a uma alteração dos níveis de energia do elétron e causa a mudança dos sinais de fluorescência. Sensores PCT mostram uma integração entre receptor e fluoróforo, enquanto os sensores PET têm a fração doadora de elétrons separada por um espaçador do fluoróforo [42].

No efeito de filtro interno (IFE), a intensidade de fluorescência observada é proporcional à intensidade da luz excitante e o rendimento quântico é um pouco menor do que o observado para uma solução infinitamente diluída. Isso é chamado como efeito de filtro interno, o que pode levar à diminuição da intensidade da excitação no ponto de observação ou a intensidade de fluorescência observada através da absorção. Geralmente, se os efeitos de filtro interno estão presentes, as intensidades de fluorescência observadas devem ser corrigidas. No entanto, às vezes, o efeito do filtro interno foi explorado para aplicações de detecção por meio de pontos fluorescentes de carbono. Diferente da transferência de energia, para o efeito de filtro interno baseado extinção, o tempo de vida da fluorescência é relativamente independente em intensidade total [42].

Os grupos funcionais presentes na superfície dos pontos de carbono estão relacionados ao rendimento quântico e conseqüentemente à intensidade da fluorescência

dos PCs, pois neles ocorrem os mecanismos de fotoluminescência. Em um ensaio de detecção de metais aplicando os PCs, os metais se coordenam aos grupos funcionais, geralmente carboxilas, hidroxilas e aminas. Os elétrons que estariam disponíveis para a fluorescência passam a ocupar os orbitais d dos metais levando à extinção da fotoluminescência. A quantidade de grupos funcionais na superfície dos pontos de carbono está diretamente relacionada ao limite de detecção e à seletividade dos PCs quando aplicados como sensores, principalmente na detecção de metais. Isto é possível, pois haverá um número maior de locais para que ocorra a coordenação com os metais, e conseqüentemente a extinção da fluorescência, sendo necessária uma menor concentração de íons metálicos para que a supressão da fotoluminescência aconteça levando a uma maior sensibilidade da técnica e melhor limite de detecção. Assim, a funcionalização se torna uma importante etapa para que haja um aumento no número de grupos funcionais na superfície dos pontos de carbono melhorando a sensibilidade da detecção. A modificação da superfície dos pontos de carbono com ligantes seletivos é uma abordagem interessante para desenvolver materiais sensoriais para uma variedade de alvos correspondentes [42].

Os desafios e direções futuras no desenvolvimento de PCs como materiais de detecção podem se resumir a duas questões principais: melhora nos limites de detecção e seletividade. O limite de detecção é intrinsecamente relacionado ao rendimento quântico das nanoestruturas de carbono, além de grupos funcionais na superfície dos PCs que permitam a coordenação com íons metálicos. A seletividade por sua vez está também relacionada aos grupos funcionais, que podem ser específicos e seletivos para determinados íons.

### **CAPÍTULO 3: OBJETIVOS**

### **3. Objetivos**

#### **3.1 Objetivos Gerais**

- Preparar e caracterizar pontos de carbono (PCs) por meio de diferentes métodos, CH e DA, a partir de precursores distintos e estudar modificações químicas das estruturas relacionando-as com a propriedade de fotoluminescência dos PCs obtidos. Aplicar os diferentes PCs preparados como sensores para diversos íons metálicos ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ), estudando-se a seletividade e a sensibilidade para os diferentes analitos explorados.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- Preparar e caracterizar PCs de quitosana via carbonização hidrotérmica e desidratação ácida com o propósito de estabelecer o método mais propício à obtenção de nanopartículas de carbono obtidas a partir de biomassa com maior rendimento quântico.
- Avaliar diferentes modificações químicas nos PCs obtidos a partir da quitosana para estudo de suas propriedades como fotoluminescência.
- Preparar e caracterizar PCs obtidos a partir da celulose via carbonização hidrotérmica.
- Estudar diferentes modificações químicas em PCs obtidos a partir da celulose para estudo de suas propriedades como fotoluminescência.
- Aplicar os PCs preparados a partir dos diferentes precursores como sensores de diversos íons metálicos ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ) estudando-se os diferentes níveis de seletividade e limite de detecção para os vários analitos explorados.

## **CAPÍTULO 4: METODOLOGIA**

## **4. Metodologia**

### **4.1 Materiais**

Dentre os materiais utilizados estão o óleo de silicone 350 cps e o sulfato de zinco hepta-hidratado P.A. obtidos pela Synth. Também utilizou-se a acetona 99,5% P.A., o nitrato férrico nona-hidratado P.A. e o hidróxido de sódio P.A. que foram obtidos pela Fmaia, além do hidróxido de amônio 30% P.A., do nitrato de potássio P.A., do carbonato de potássio anidro P.A., nitrato púmblico P.A., nitrato cúprico P.A. e do citrato de sódio P.A. que foram obtidos pela Neon. O ácido nítrico concentrado 98% P.A., o nitrato de prata P.A., o sulfato ferroso hepta-hidratado P.A., o ácido bórico P.A. e o ácido clorídrico concentrado 37% P.A. que foram utilizados foram obtidos pela Anidrol e o ácido sulfúrico concentrado 98% P.A., o ácido acético glacial P.A. e o cloreto de cobalto hexa-hidratado P.A. foram obtidos da Vetec. A quitosana de massa molar média (190000-310000 Da) e grau de desacetilação entre 75-85%, o ácido cítrico P.A., o sulfato de quinino, a etilenodiamina 98% PA. e o poli(etilenoglicol)bis(3-aminopropil) - PEG1500N foram obtidos da Sigma-Aldrich. A polpa de celulose foi utilizada como recebida. O cloreto de mercúrio P.A. foi obtido pela Merck. Também foi utilizada membrana de diálise de 12kDa e membrana para filtragem em seringa de 0,22µm. Todos os materiais utilizados neste estudo foram usados como recebidos.

### **4.2 Preparação dos diferentes PCs e modificações químicas das amostras**

#### **4.2.1 Preparação de pontos de carbono a partir da quitosana por desidratação ácida**

A preparação dos pontos de carbono de quitosana com desidratação ácida seguiu um método descrito na literatura para preparar PCs a partir de carboidratos, com algumas modificações [25]. Primeiramente, em 10g de quitosana foi adicionado 40mL de ácido sulfúrico 64% (m/V) para a carbonização, sob agitação magnética a 700rpm e aquecimento em banho de óleo a 80°C por 40 minutos. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, adicionou-se 200mL de água destilada para parar a reação e a mistura foi colocada em diálise por 2 dias com o intuito de reduzir a acidez do material. Em seguida, o produto da carbonização foi filtrado a vácuo, lavado com água e etanol e levado para secar na estufa. O carvão obtido foi macerado, pesado e então colocado em refluxo com 250mL de ácido nítrico concentrado por 12 horas. Após esse período de tempo, a mistura foi neutralizada com 34,5g de carbonato de potássio e colocada em diálise (corte de peso molecular ~ 12.000) até pH neutro por 48 horas. Em seguida, a

mistura foi centrifugada a 8000rpm por 10 minutos, o sobrenadante foi retirado e o corpo de fundo descartado. Os pontos de carbono obtidos por este método foram nomeados PCQUI-DA.

#### 4.2.2. Preparação de pontos de carbono por carbonização hidrotérmica

##### 4.2.2.1. *Quitosana*

Inicialmente, preparou-se uma solução de quitosana por meio da adição de 2,0 g do polímero em 100mL de solução aquosa de ácido acético 2,0% m/V. Em seguida, a solução do polímero foi colocada em agitação a 400rpm por 24 horas para a dispersão total da quitosana. Posteriormente, 40mL da quitosana dispersada foi colocada em uma autoclave com revestimento de Teflon, a qual foi aquecida a uma temperatura de 180°C, em banho de óleo de silicone por 12 horas. Após o aquecimento, a autoclave foi resfriada até a temperatura ambiente e o produto resultante foi centrifugado a 8200rpm por 10 minutos. Em seguida, a amostra foi filtrada por uma membrana de 0,22µm e seca em liofilizador por 48 horas. Os pontos de carbono obtidos por este método foram nomeados PCQUI-CH.

##### 4.2.2.2. *Celulose*

Inicialmente 0,8g de fibra branqueada de celulose foi colocada em 40mL de água deionizada, dentro de uma autoclave com revestimento de Teflon, a qual foi aquecida a uma temperatura de 180°C, em banho de óleo de silicone por 12 horas. Após o aquecimento, a autoclave foi resfriada até a temperatura ambiente e o produto resultante foi centrifugado a 8200rpm por 10 minutos. Em seguida, a amostra foi filtrada por uma membrana de 0,22µm e seca em liofilizador por 48 horas. Os pontos de carbono obtidos por este método foram nomeados PCCEL.

##### 4.2.2.3. *Modificação da superfície dos PCs obtidos por carbonização hidrotérmica com amônia*

Foi utilizada a mesma metodologia para a preparação dos PCs, porém foi adicionado na autoclave, juntamente com o precursor (celulose ou quitosana), 500µL de hidróxido de amônio P.A. 30% m/V. Os PCs funcionalizados com amônia foram nomeados PCQUI-CH-N (precursor quitosana) e PCCEL-N (precursor celulose).

#### 4.2.2.4. *Modificação química da superfície dos PCs com oligômeros de PEG1500N*

A funcionalização dos PCs com nitrogênio se apresenta como uma estratégia importante para aumentar o valor do rendimento quântico. Neste caso as amostras PCCEL e PCQUI foram modificadas usando oligômeros PEG1500N, os quais substituem os grupos -COOH e -OH com amidas e aminas sem mudar significativamente a estrutura p. Além disso, esta metodologia foi escolhida devido à grande quantidade de grupos ácido carboxílico na superfície dos pontos de carbono, os quais se apresentaram como um caminho para a introdução de novas funcionalidades químicas por ligações amina e amida. A modificação química da superfície com PEG1500N por amina e principalmente ligações amida foi obtido primeiramente, após a reação com cloreto de tionila, seguida da adição do PEG1500N em uma etapa seguinte [35].

A modificação dos grupos funcionais com o PEG1500N foi efetuada em duas etapas [174]. A primeira etapa consistiu na adição de 5mL de cloreto de tionila destilado numa etapa anterior em um balão de fundo redondo de 50mL de capacidade. Em seguida adicionou-se 25mg de PCQUI ou PCCEL liofilizados anteriormente. Os reagentes foram aquecidos a 80°C sob refluxo por seis horas. Após a reação, removeu-se o cloreto de tionila por da redução da pressão por meio de um rotaevaporador. O cloreto de tionila tem o objetivo de formar cloreto de acila, através da eliminação da hidroxila no grupo carboxílico, e a inserção de cloro. A segunda etapa consistiu na adição de 250mg de PEG1500N que anteriormente foi seco em estufa a vácuo a 35°C por 2h. O meio reacional foi levado a uma temperatura de 110°C com refluxo por 72h, em atmosfera inerte de nitrogênio e sistema fechado. O produto formado foi centrifugado por 20 minutos e 3000rpm para remoção do excesso de PEG1500N. As amostras foram nomeadas PCCEL-PEGN (precursor celulose) e PCQUI-PEGN (precursor quitosana). A Figura 7 mostra a modificação química que ocorre na superfície dos PCs após a funcionalização com PEG1500N evidenciando as ligações de amina e de amida formadas nos PCs [35].

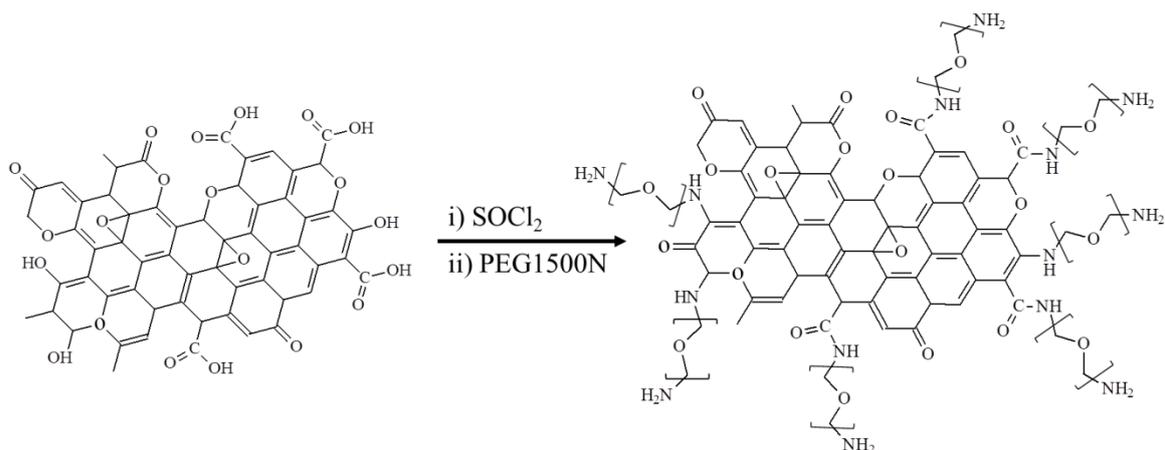


Figura 7: Modificação química de superfície dos PCs com PEG1500N por ligações de amina e de amida [35].

#### 4.2.3. Aplicação dos PCs preparados como sensores de metais

O teste da aplicação dos PCs como sensores de íons metálicos foi baseado na adaptação da metodologia utilizada por Zhu e colaboradores [68] e foi realizado para as amostras de pontos de carbono que apresentaram maiores valores de rendimento quântico.

Primeiramente, com o objetivo de avaliar a seletividade, um volume de 25  $\mu\text{L}$  de solução de um dos íons metálicos ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) de concentração 0,01 mol/L foi adicionado a 2,5 mL de uma suspensão de PCs (20 mg/L). Após 2 minutos da adição do íon metálico à suspensão de PCs sob agitação magnética, o valor da intensidade de fluorescência foi registrado.

Com o objetivo de se avaliar a sensibilidade e calcular o limite de detecção, diferentes quantidades (15, 30, 45, 60, 110, 150, 210, 250, 310 e 350  $\mu\text{L}$ ) de uma solução de concentração 50  $\mu\text{M}$  de íons metálicos foram adicionados a 2,5 mL de uma suspensão de PCs de concentração 20 mg/L e após 2 minutos de agitação efetuou-se a medida da intensidade de fotoluminescência para cada volume adicionado. Com os resultados obtidos, efetuou-se o cálculo do limite de detecção a partir do desvio padrão ( $\sigma$ ) da resposta da intensidade da fluorescência dos PCs dividido pelo valor da inclinação ( $s$ ) da curva de calibração obtida a partir do gráfico concentração *versus* intensidade da fluorescência [175].

### 4.3 Caracterização dos Materiais

#### 4.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de MET foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG utilizando um microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2-20 –SuperTwin FEI - 200kV. As amostras foram preparadas através da deposição das nanopartículas previamente dispersas em água, em grades de transmissão contendo filme contínuo de carbono.

#### 4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O equipamento utilizado para se obter os espectros de absorção na região do infravermelho foi o Espectrômetro Perkin Elmer Spectrum RX I, da infraestrutura do Departamento de Química. Foram utilizadas pastilhas de KBr, previamente seco, que foram analisadas com no mínimo 16 varreduras, na faixa de 400 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.3.3 Termogravimetria (TGA)

O equipamento utilizado para a obtenção das curvas termogravimétricas foi o modelo TGA-50 Shimadzu, da infraestrutura do Departamento de Química. O fluxo de nitrogênio foi de 100 $\text{mL}/\text{min}$  e a variação de aquecimento entre 25 e 1000 $^{\circ}\text{C}$ , com razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

#### 4.3.4 Análise Elementar (CHN)

As porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos materiais produzidos na presente qualificação foram determinadas pelo equipamento analisador CHN Perkin-Elmer 2400 da infraestrutura do Departamento de Química da UFMG.

#### 4.3.5 Titulação Potenciométrica

A titulação potenciométrica foi realizada utilizando um titulador automático (Titroline 7000, SI Analytics) a uma temperatura de 25 $^{\circ}\text{C}$ , conforme protocolo descrito na literatura [106, 176]. Para a titulação, cerca de 10 $\text{mg}$  da amostra foram dispersos em uma solução de HCl em uma célula eletroquímica e titulados com uma solução de NaOH 0,034 $\text{mol}/\text{L}$  sem  $\text{CO}_2$  e essa solução foi preparada através da diluição de uma solução estoque de NaOH 15 $\text{mol}/\text{L}$  em água previamente fervida por 30 minutos. A

força iônica do NaOH e HCl foi ajustada para 0,10mol/L através da dissolução de cloreto de sódio para manter a atividade dos íons  $H^+$  durante o experimento. Os dados de titulação potenciométrica ácido-base foram ajustados a partir de um método não linear e, assim, foram determinadas as quantidades de grupos ácidos na superfície dos PCs [176, 177, 178].

#### 4.3.6 Absorção na região do UV-VIS

A determinação da absorção no UV-VIS foi realizada em um equipamento Varian Cary 100, situado na infraestrutura do Departamento de Química. As amostras dos materiais carbonizados foram diluídas em água a fim de se obter valores de absorção em 340nm entre 0,01 e 0,1u.a. e volumes adequados dessas soluções foram inseridas em cubetas de quartzo, com 1cm de caminho óptico para a obtenção dos espectros.

#### 4.3.7 Espectrofotometria de fluorescência (EF)

O equipamento Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer, situado na infraestrutura do Departamento de Química foi utilizado para se obter os espectros de fluorescência. Os materiais carbonizados foram diluídos em água e estas amostras foram analisadas. Volumes adequados das soluções foram inseridas em cubetas de quartzo, com 1cm de caminho óptico para se obter os espectros de fluorescência. Houve a excitação das amostras em comprimentos de onda selecionados, e os espectros de emissão correspondentes foram coletados.

Utilizaram-se as medidas de absorção no UV-VIS, bem como os resultados de fluorescência para o cálculo do rendimento quântico. Preparou-se quatro concentrações do padrão e de cada amostra, todas com absorção de no máximo 0,1u.a. no comprimento de onda de 340nm. Coletou-se o espectro de fluorescência das amostras no mesmo comprimento de onda de excitação de 340nm. As curvas de absorbância versus intensidade integrada foram feitas a partir da intensidade integrada excitada em 340nm do padrão e das amostras e os valores de absorbância em 340nm. Calcularam-se os dados de coeficiente angular das curvas para determinação dos rendimentos quânticos (Equação 1) [31].

Equação 1:

$$RQ = RQ_{\text{padrão}} \times \frac{m_x}{m_{SQ}} \times \frac{(\eta_x)^2}{(\eta_{SQ})^2}$$

RQ: Rendimento quântico amostra,  $m_x$ : coeficiente angular da amostra,  $m_{SQ}$ : coeficiente angular do padrão,  $\eta$ : índice de refração [31].

O sulfato de quinino monohidratado (SQ) foi utilizado como o padrão de fluorescência quando aplicadas as condições de comprimentos de onda de excitação e emissão 347nm e 448nm respectivamente. Preparou-se a solução padrão em solução aquosa de ácido sulfúrico 0,5mol/L ( $\eta = 1,33$ ), e as amostras de pontos quânticos de carbono foram preparadas em água deionizada ( $\eta = 1,33$ ). Uma cubeta de 1cm de caminho óptico foi utilizada para se obter os dados contribuindo para eliminação de efeitos de reabsorção. Os valores de absorção devem estar compreendidos entre 0,1 e 0,01u.a. [64].

## **CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES**

## 5. Resultados e Discussões

### 5.1 Pontos de Carbono Luminescentes obtidos a partir da Quitosana

A quitosana pode representar um material interessante a ser usado como precursor na obtenção de pontos de carbono devido à presença de nitrogênio em sua estrutura, o que pode aumentar significativamente a intensidade da fluorescência [2]. Neste capítulo serão apresentados os resultados e caracterização dos pontos de carbono obtidos a partir da quitosana por dois métodos distintos, a carbonização hidrotérmica (CH) e a desidratação ácida (DA), com o objetivo de determinar as diferenças nas estruturas químicas e o rendimento quântico das nanoestruturas obtidas.

#### 5.1.1. Caracterização dos pontos de carbono não modificados

Essa primeira sessão dos PCs obtidos a partir da quitosana abordará a caracterização das nanopartículas de carbono não modificadas preparadas pelos métodos de DA e CH.

A Figura 8 mostra o aspecto das amostras obtidas, antes e após os processos de carbonizações.

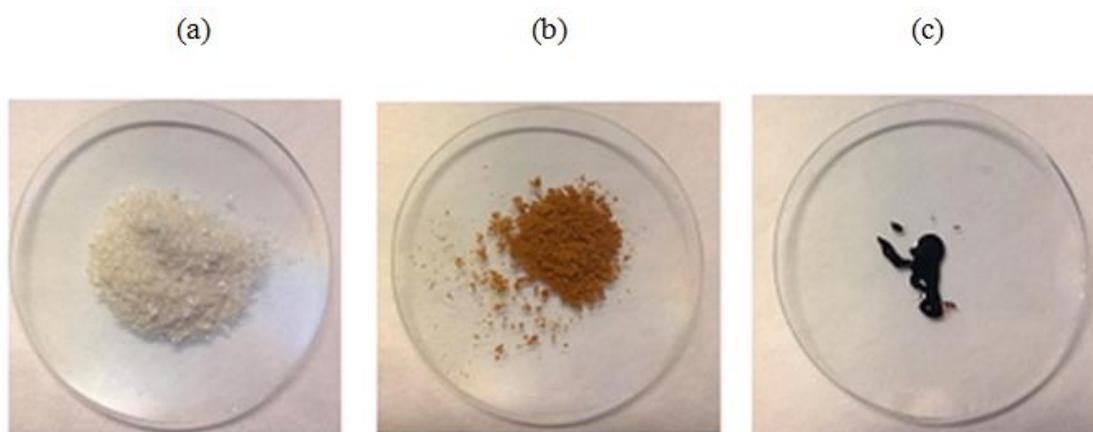


Figura 8: Amostras de quitosana (a), pontos de carbono obtidos por desidratação ácida (b) e pontos de carbono obtidos por carbonização hidrotérmica (c).

A Figura 9 mostra as curvas termogravimétricas obtidas para o precursor quitosana (QUI) e para os pontos de carbono obtidos pelos métodos de desidratação ácida (PCQUI-DA) e carbonização hidrotérmica (PCQUI-CH).

O termograma da amostra de quitosana mostra uma perda de massa em aproximadamente 100°C devido à eliminação de água adsorvida e uma perda acentuada em 280°C devido à decomposição de carboidratos com a eliminação de H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>COOH [179].

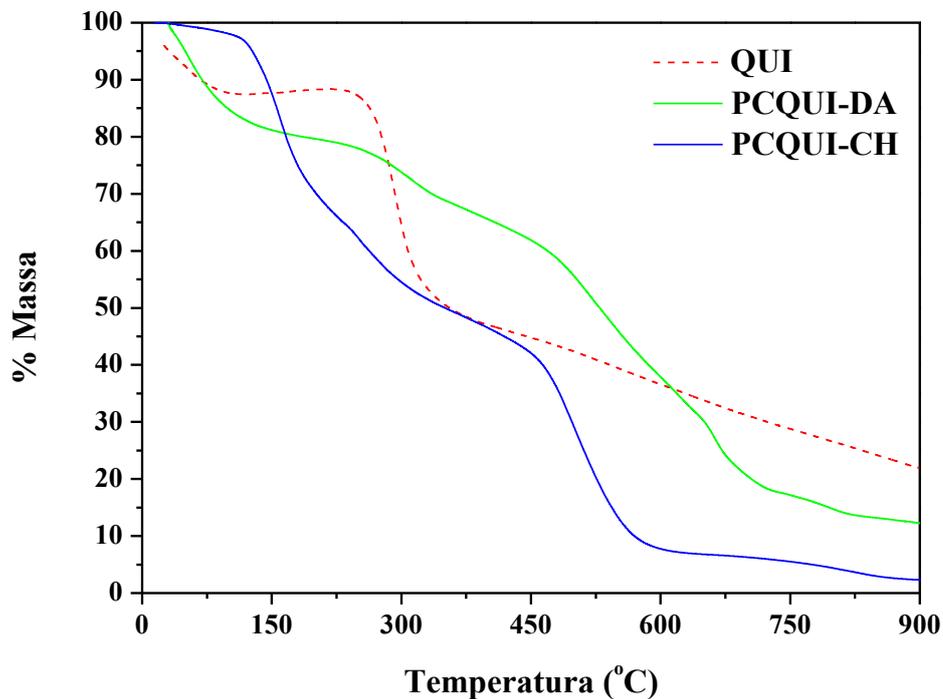


Figura 9: Curvas termogravimétricas obtidas para o precursor quitosana e as amostras PCQUI-DA e PCQUI-CH.

Por outro lado, vários outros compostos, incluindo anéis aromáticos contendo nitrogênio como piridina, pirrol, pirazina e derivados, também são formados durante a pirólise [25]. Esses compostos heterocíclicos nitrogenados têm se mostrado essenciais para a obtenção de nanoestruturas de carbono com fotoluminescência de rendimento quântico relativamente alto [16, 82, 180].

A amostra PCQUI-DA, obtida após reações de desidratação e oxidação do precursor de quitosana, mostra perdas de massa até 700°C: 325, 522 e 672°C, além da eliminação da água adsorvida. Em contrapartida, a amostra obtida por carbonização hidrotérmica, PCQUI-CH, apresenta perdas centradas em 187, 278 e 518°C, sugerindo um material com menor estabilidade térmica e quantidade significativa de água. A preparação dos PCs por desidratação ácida ocorre com aquecimento e refluxo em ácido sulfúrico, sendo que ocorre uma reação complexa. Entre essas reações estão principalmente a desidratação e também a desamonização. Isso leva à formação de material carbonáceo com quantidades significativas de grupos sulfônicos. Ao submeter o material carbonáceo à presença de um oxidante forte como o ácido nítrico, a formação de nanoestruturas de carbono ocorre devido ao ataque oxidativo na superfície dessas

nanoestruturas de carbono. O ataque promove o processo de corrosão e a introdução de grupos funcionais oxigenados, como  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{OH}$  e  $-\text{NO}_2$  que estão ancorados na superfície do núcleo de carbono.

Por outro lado, o método de carbonização hidrotérmica é ambientalmente menos agressivo, pois não utiliza solventes e o processo é realizado em condições de operação moderadas em meio aquoso subcrítico. Sob essas condições de temperatura e pressão e também na presença de água, grupos funcionais oxigenados e nitrogenados, geralmente menos estáveis termicamente, podem permanecer na estrutura durante a conversão termoquímica. Além disso, as moléculas geradas com a decomposição da estrutura do biopolímero, por exemplo,  $\text{NH}_3$  e  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , permanecem no meio de reação, permitindo reações paralelas que levam à introdução de mais heteroátomos na estrutura dos pontos de carbono. Assim, acredita-se que a menor estabilidade térmica da amostra PCQUI-CH esteja relacionada a uma maior concentração de grupos funcionais oxigenados e nitrogenados em sua superfície, o que pode melhorar a solubilidade e fotoluminescência das nanoestruturas. De fato, desconsiderando a água adsorvida, a perda de massa até  $400^\circ\text{C}$  para a amostra PCQUI-CH é de 50% enquanto que para a amostra PCQUI-DA é de 18%.

A Figura 10 mostra os espectros de FTIR do precursor quitosana (QUI), o material obtido após a desidratação ácida (PCQUI-DA), e após os métodos de carbonização hidrotérmica (PCQUI-CH).

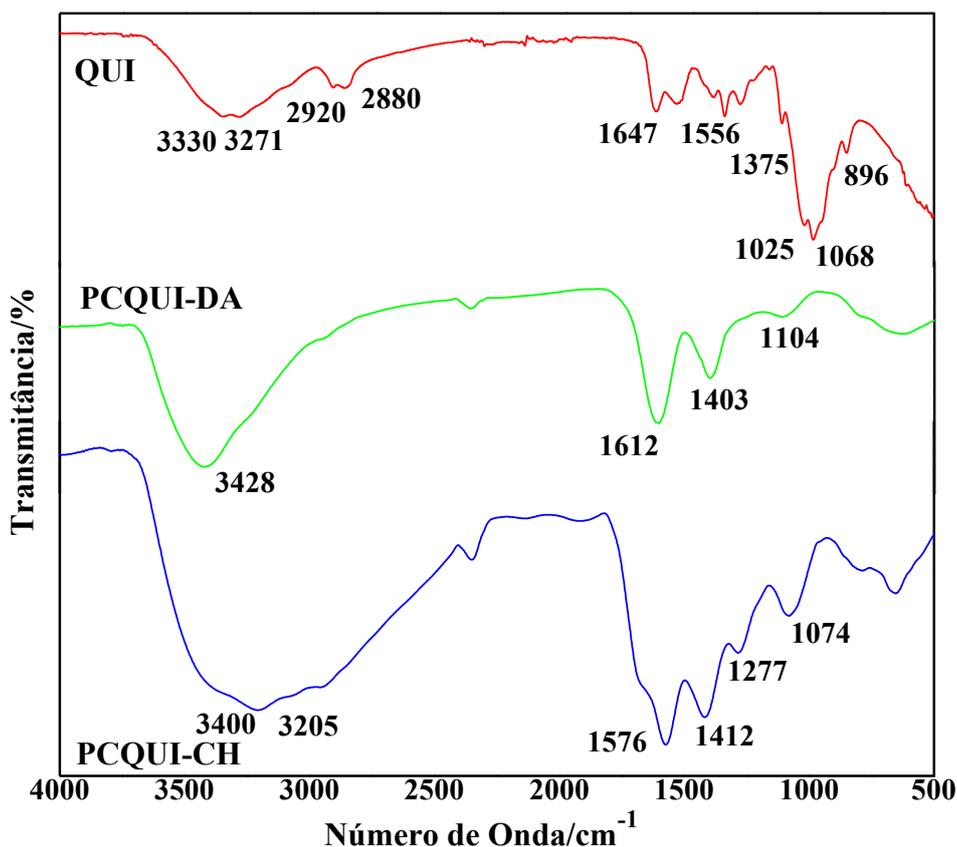


Figura 10: Espectros FTIR das amostras QUI, PCQUI-DA e PCQUI-CH.

O espectro da quitosana mostrou absorções típicas [179] com as bandas principais aparecendo em 3330 e 3271 $\text{cm}^{-1}$ , que são atribuídos aos alongamentos OH e NH, enquanto as bandas em 1647 e 1556 $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas ao alongamento C=O de grupos acetil e NH de grupos amida, além de vibrações de flexão de NH de grupos amina. As bandas em torno de 2920–2880 $\text{cm}^{-1}$  são características da vibração de alongamento C-H. A banda em 1375 $\text{cm}^{-1}$  é atribuída aos grupos -CH<sub>3</sub> do resíduo N-acetilglucosamina. A absorção correspondente ao estiramento CN aparece em torno de 1308 $\text{cm}^{-1}$  (amida terciária). As bandas que aparecem em 1068 e 1025 $\text{cm}^{-1}$  são devidas às vibrações da estrutura sacarídica, principalmente o alongamento do CO. A banda característica do anel de piranose também foi observada em 896 $\text{cm}^{-1}$  [25,27].

Após o método de desidratação ácida, podem-se observar mudanças significativas nos espectros de FTIR atribuídos às reações complexas de desidratação, aromatização e oxidação. A banda de alongamento C-H encontrada em 2880 $\text{cm}^{-1}$  e a banda de anel piranose em 896 $\text{cm}^{-1}$  para a quitosana precursora enfraqueceu ou desapareceu para ambos os espectros FTIR das amostras de PCs.

O espectro PCQUI-DA mostra quatro bandas de absorção principais centradas em 3428, 1612, 1403 e 1104 $\text{cm}^{-1}$ . A absorção em 3428 $\text{cm}^{-1}$  é típica de estiramento O-H. Um ombro em torno de 3200 $\text{cm}^{-1}$  pode ser observado e é atribuído ao estiramento N-H dos grupos amino. A forte absorção em 1612 $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída a diferentes grupos funcionais, especialmente C=C de aromáticos e C=O de diferentes grupos funcionais, incluindo quinonas e carboxilatos [35]. As absorções em 1403 e 1104 $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas principalmente aos estiramentos C-H e C-O, respectivamente [35].

Diferentemente da amostra PCQUI-DA, o espectro FTIR da amostra PCQUI-CH mostra uma banda muito larga na região em torno de 3400 $\text{cm}^{-1}$  (sugerindo a presença de ligações de hidrogênio como consequência da elevada quantidade de grupos funcionais oxigenados e nitrogenados) com uma inversão de intensidades de absorção em 3400 e 3205 $\text{cm}^{-1}$  atribuídas às vibrações de estiramento dos grupos -OH e -NH, respectivamente.

A absorção em 1277 $\text{cm}^{-1}$  deve-se principalmente ao estiramento C-N. As outras absorções são semelhantes àquelas observadas na amostra PCQUI-DA. De maneira geral, esses resultados sugerem uma maior presença de grupos funcionais do nitrogênio na estrutura dos pontos de carbono obtidos pela rota hidrotérmica. Além disso, vibrações em 1412 $\text{cm}^{-1}$  atribuídas a grupos carboxilato também foram observadas, revelando a presença desses grupos nos PCs [15].

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos a partir da análise elementar, que evidenciam uma maior concentração de nitrogênio na amostra PCQUI-CH, comparada com o material PCQUI-DA. Além disso, comparando com a quitosana, a quantidade de carbono nos PCs diminui enquanto a quantidade de oxigênio aumenta significativamente, indicando a grande quantidade de grupos oxigenados, principalmente na amostra PCQUI-DA, devido ao processo de oxidação pelo uso de oxidantes fortes como ácido nítrico e ácido sulfúrico.

Tabela 1: Dados da análise elementar para o precursor quitosana e os pontos de carbono obtidos por desidratação ácida e carbonização hidrotérmica.

<b>Amostra</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>	<b>%O</b>
QUI	40.69	6.45	7.02	45,84
PCQUI-DA	31.58	1.86	4.46	62,1
PCQUI-CH	37.24	7.07	8.05	47,64
PCQUI-CH-N	32.47	7.55	8.66	51,31

Os nanomateriais de carbono podem exibir uma grande diversidade de grupos funcionais ácidos em sua superfície com diferentes constantes de acidez. Com a presença de dois heteroátomos em sua estrutura (O e N), as propriedades ácido-base desses materiais são consideravelmente mais complexas, uma vez que uma ampla gama de grupos funcionais tem pKas entre 2 e 10. A Figura 11 mostra as curvas de titulação potenciométrica para as amostras PCQUI-DA e PCQUI-CH.

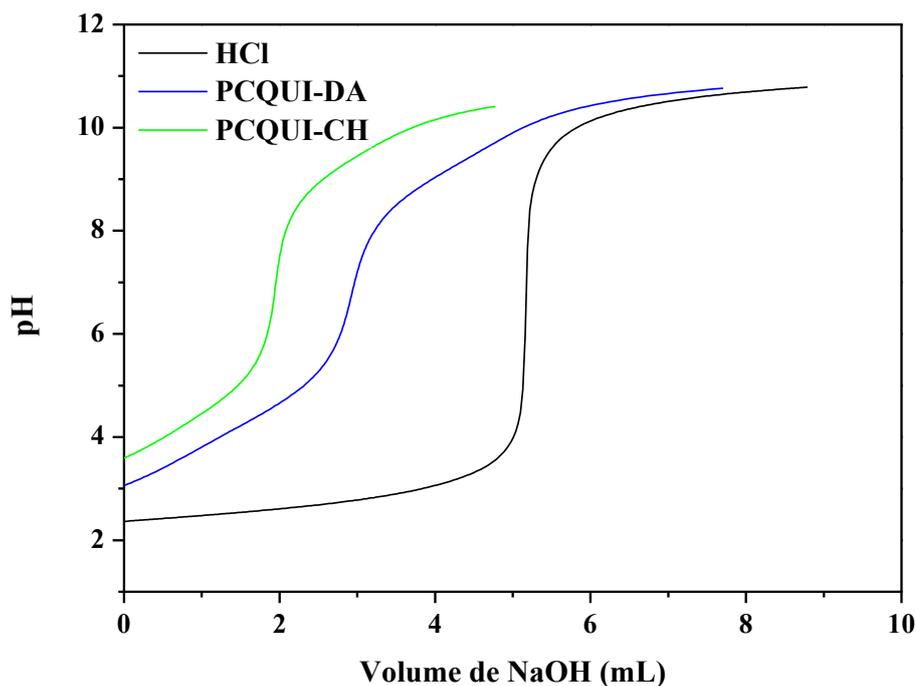


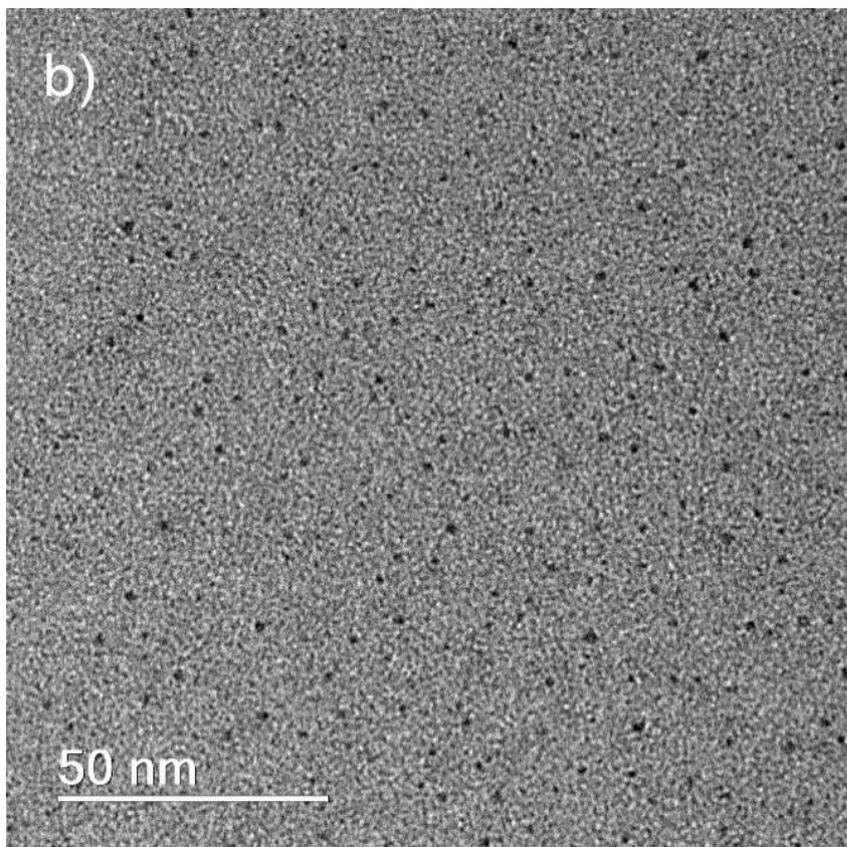
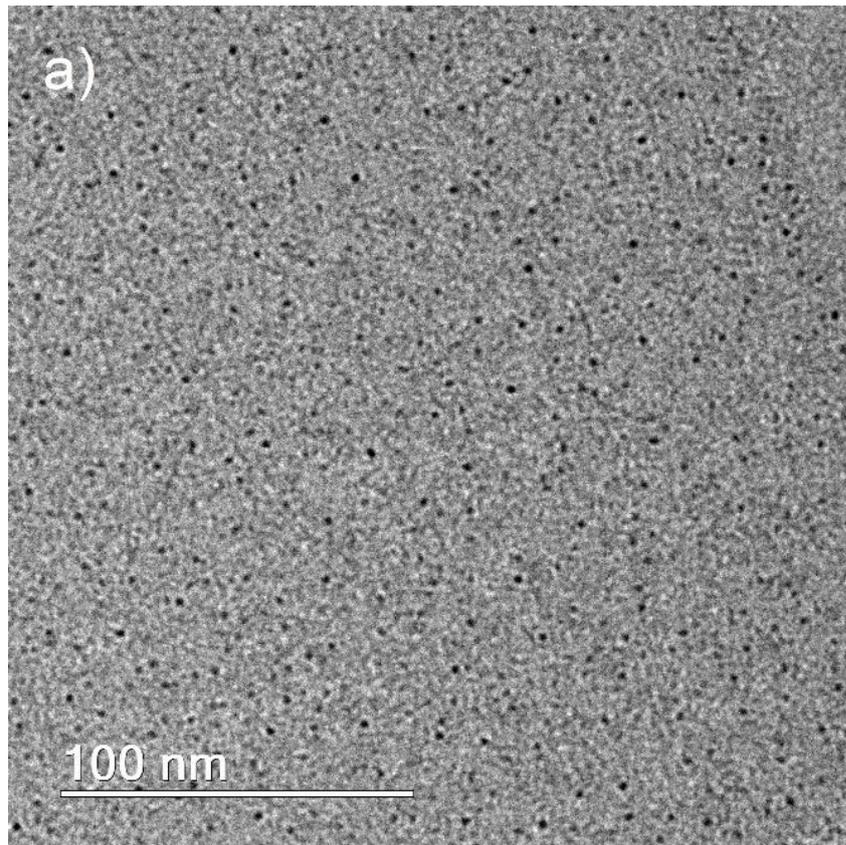
Figura 11: Curvas de titulação potenciométrica para as amostras PCQUI-DA e PCQUI-CH. A concentração de NaOH é de 0,012mol/L.

A Tabela 2 mostra a correspondência entre os valores de pKa e a concentração de grupos funcionais encontrados para as amostras PCQUI-DA e PCQUI-CH e indica a grande presença de grupos com pKa < 5,5 atribuídos principalmente a grupos ácido carboxílico (pKa = 4,25 e 5,2) para ambas as amostras [35]. Além disso, é importante destacar a maior concentração de grupos funcionais com pKa > 9 na amostra PCQUI-CH, devido à maior concentração de grupos funcionais nitrogenados nesta amostra (pKa = 9,27). No entanto, os grupos fenólicos têm constantes de acidez semelhantes (pKa = 8,73). Os valores intermediários de pKa podem ser originados de diferentes grupos funcionais oxigenados, como lactonas (pKa entre 6 e 8) e nitrogenados, como piridina e aminas (pKa > 9)[35].

Tabela 2: Resultados obtidos do ajuste das curvas experimentais de titulação potenciométrica das amostras PCQUI-DA e PCQUI-CH.

PCQUI-DA			PCQUI-CH		
pKa	Grupos ácidos na superfície/mm <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Percentual / %	pKa	Grupos ácidos na superfície/mm <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Percentual / %
3.54	1.09	11.72	4.25	4.99	41.58
4.46	3.48	37.28	5.2	1.48	12.34
6.01	0.49	5.24	7.34	0.37	3.08
7.96	0.69	7.36	8.73	0.23	1.90
9.22	3.58	38.40	9.27	4.93	41.10
Total	9.33	100	Total	12.00	100

A Figura 12 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) obtidas a partir de suspensões diluídas (0,1% m/V) das amostras de PCQUI-DA e PCQUI-CH. Para ambas as amostras as imagens mostraram nanoestruturas monodispersas com morfologia quase esférica e também alguns agregados. As medidas de distribuição de tamanho mostraram que o tamanho médio da amostra PCQUI-DA (Figura 11) se encontra na faixa de 1,0-2,0 nm com um tamanho médio em torno de 1,5nm enquanto que para a amostra PCQUI-CH (Figura 11) o valor obtido foi de 1,2–3,6nm com um valor médio de 2,5nm.



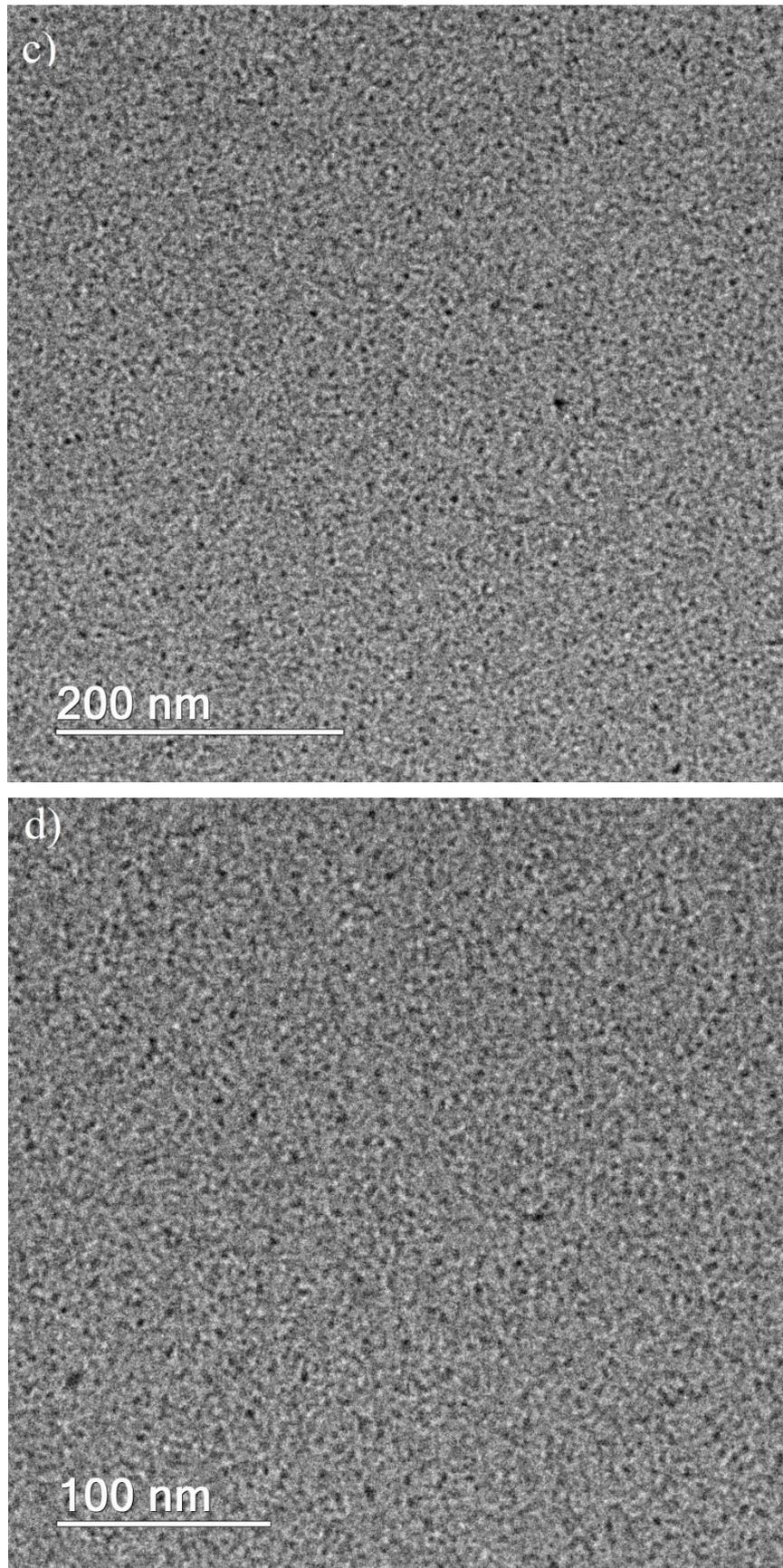
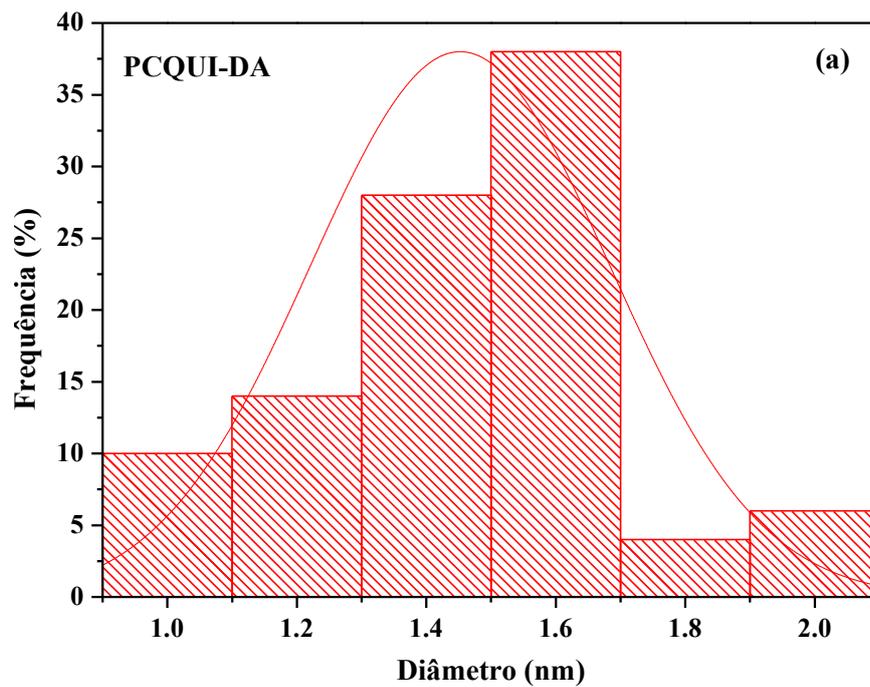


Figura 12: Imagens de MET das amostras PCQUI-DA (a,b) e PCQUI-CH (c,d).

Os histogramas com as distribuições de tamanho com uma curva de ajuste Gaussiana para ambos os PCs são mostrados na Figura 13. A pequena diferença de tamanho de estrutura obtida entre as amostras pode ser explicada em termos do ataque de ácido forte que ocorre no método de desidratação ácida que pode resultar em partículas menores.



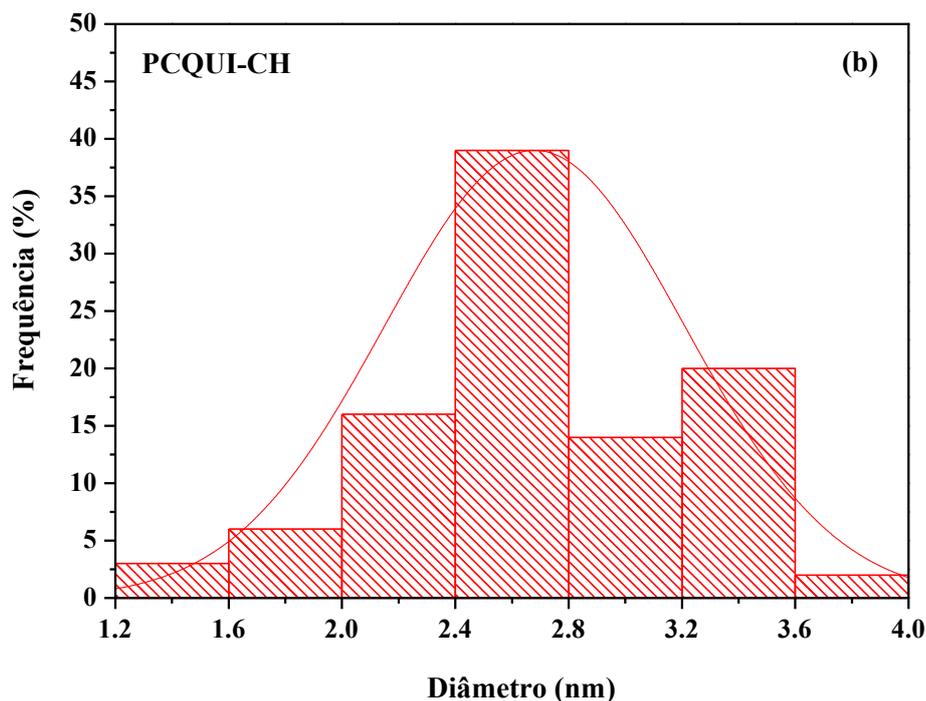


Figura 13: Histograma de distribuição de tamanho obtido para as amostras (a) PCQUI-DA e (b) PCQUI-CH.

Para avaliar a influência dos métodos de preparação nas propriedades ópticas dos pontos de carbono, também foram realizados estudos de absorção de UV-Vis e fotoluminescência (PL). As Figuras 14 e 15 mostram espectros típicos de absorção de UV-Vis e fotoluminescência em diferentes comprimentos de onda de excitação para as amostras obtidas por desidratação ácida e carbonização hidrotérmica, respectivamente.

A inserção da imagem fotográfica nas Figuras 14 e 15 mostram dispersões de pontos de carbono em água sob luz natural e irradiadas com fonte de luz UV ( $\lambda = 365\text{nm}$ ). Ambas as amostras apresentaram aspecto transparente amarelado sob luz natural e luminescência azul sob fonte de luz ultravioleta.

A amostra PCQUI-DA tem uma absorção próxima de 320nm ( $n \rightarrow \pi^*$ ) com um aumento na absorção em comprimentos de onda menores, abaixo de 250nm ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ). Por outro lado, a amostra PCQUI-CH apresenta uma absorção mais intensa com um máximo em torno de 285nm e uma absorção em comprimento de onda inferior a partir de 240nm com um ombro em torno de 220nm. Em geral, as absorções nos espectros de pontos de carbono dispersos em água são devidas à transição  $n \rightarrow \pi^*$  de C=O e / ou C≡N (transições proibidas e, portanto com baixa absorção) e transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  das ligações C=C. O primeiro aparece em torno de 320nm e o segundo em torno de 280nm.

A presença do sistema conjugado e auxocromo, com pares de elétrons desemparelhados geralmente promovem o deslocamento e aparecimento de bandas em comprimentos de onda mais longos, como evidenciado na amostra de PCQUI-CH que possui banda de absorção definida a 280nm ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ). Isso sugere a presença de mais conjugação ou uma maior presença de auxocromos, como N-H<sub>x</sub>, que alteram a capacidade do cromóforo absorver a radiação. Esses resultados estão de acordo com as caracterizações obtidas com análises elementares, FTIR e titulação potenciométrica, que mostram a presença de maior concentração de grupos funcionais oxigenados e nitrogenados na amostra PCQUI-CH.

Os espectros PL em diferentes comprimentos de onda de excitação (indicados nas Figuras 14 e 15) para ambas as amostras mostraram fortes emissões na região azul/verde do espectro. Também foi observado um comportamento fotoluminescente dependente da excitação dos pontos de carbono. O grupo de Zhao e colaboradores [181] explicou este comportamento em termos de uma distribuição mais ampla dos defeitos de superfície devido à presença de grupos funcionais superficiais com diferentes níveis de energia, resultando em espectros de emissão dependentes da excitação.

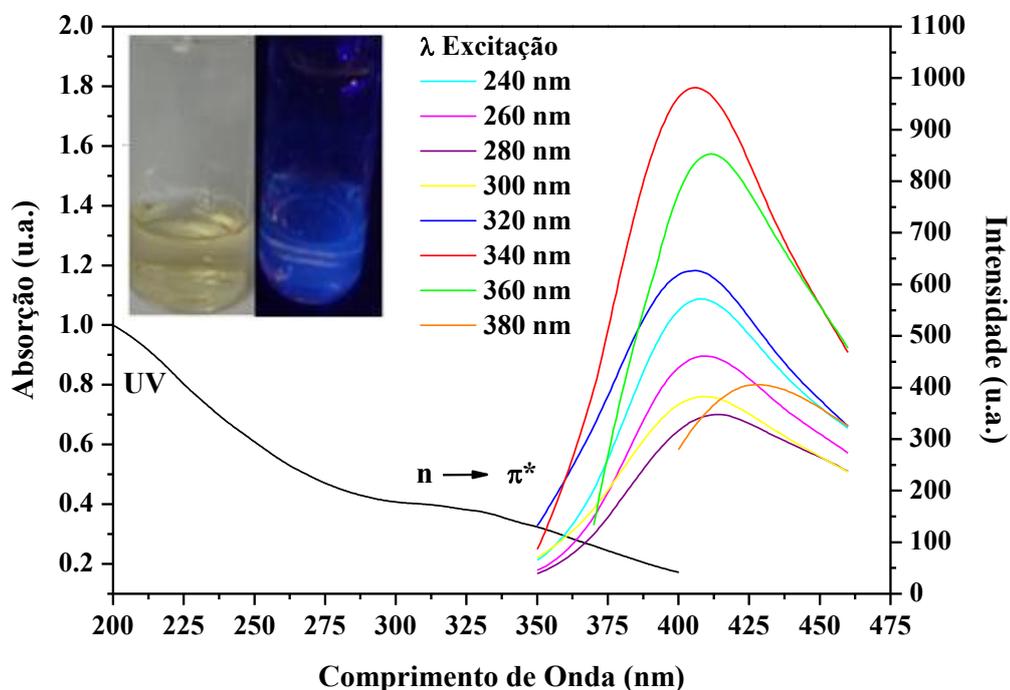


Figura 14: Espectro de fluorescência obtido em diferentes comprimentos de onda de excitação e espectro de absorção UV-Vis para amostra PCQUI-DA em água. A inserção das imagens fotográficas mostra uma dispersão de PCs em água sob luz natural e uma Lâmpada UV.

Assim, a mudança da banda de emissão para comprimentos de onda maior com o comprimento de onda de excitação pode ser explicada principalmente devido à distribuição de diferentes sítios emissivos na superfície de cada ponto de carbono e também devido aos grupos de superfície [52].

Os valores de rendimento quântico de fluorescência foram obtidos para cada amostra de pontos de carbono e foram calculados como sendo 3,3% para PCQUI-DA e 9,3% para PCQUI-CH.

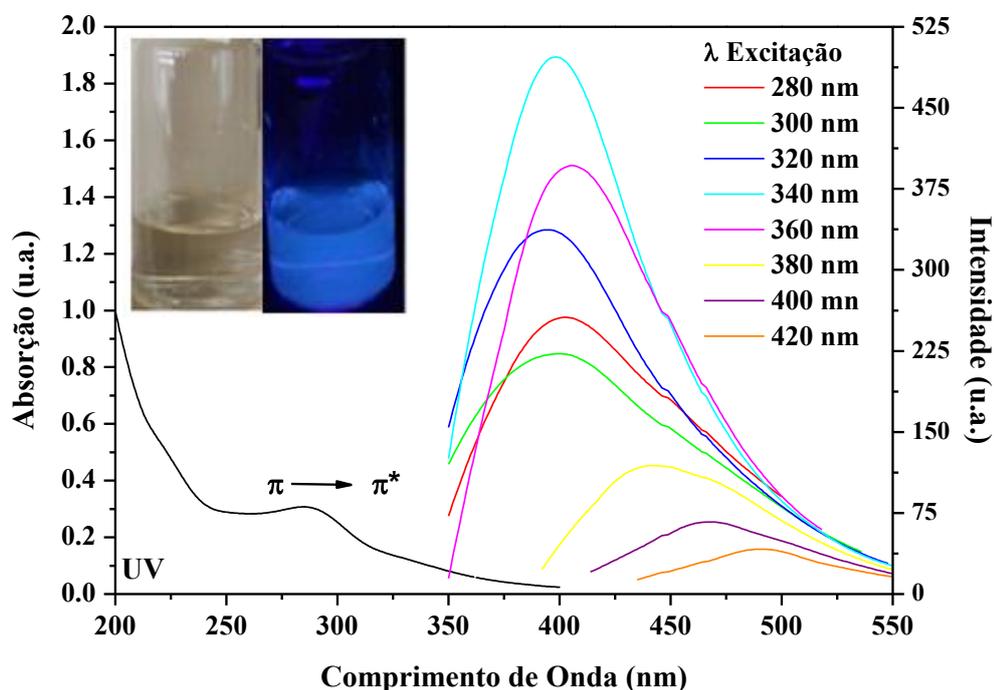


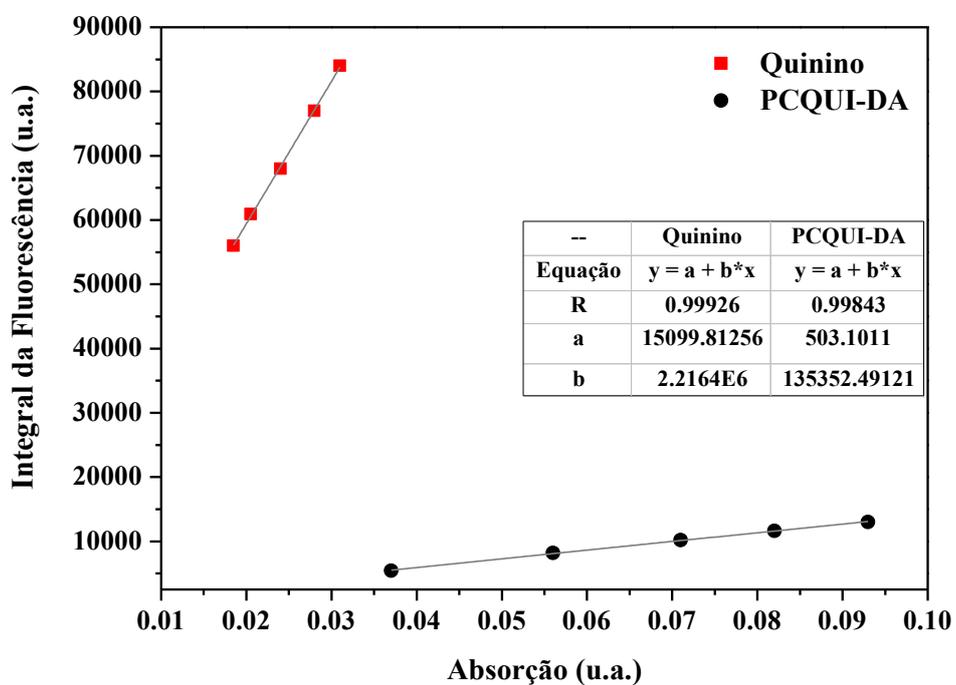
Figura 15: Espectro de fluorescência obtido em diferentes comprimentos de onda de excitação e espectro de absorção UV-Vis para amostra PCCHI-CH em água. A inserção das imagens fotográficas mostra uma dispersão de PCs em água sob luz natural e uma lâmpada UV.

A Figura 16 mostra o gráfico da integral de fluorescência em função da absorção para a amostra PCQUI-DA e PCQUI-CH e o padrão de sulfato de quinino.

Essa diferença significativa obtida para as amostras utilizando o mesmo precursor indica que o método utilizado para a obtenção dos PCs desempenha um papel muito importante nas propriedades ópticas das nanoestruturas. O método de desidratação ácida promove primeiramente a aromatização e carbonização do polímero de quitosana. Em seguida, o material é oxidado com  $\text{HNO}_3$ , um oxidante forte que introduz grupos funcionais de oxigênio na superfície do material de carbono [25]. Por outro lado, o

método carbonização hidrotérmica envolve hidrólise e a desidratação para formar principalmente 5-hidroximetilfurfural (HMF). Então, reações de Maillard ocorrem entre o HMF e os compostos contendo nitrogênio que são formados durante o método de carbonização hidrotérmica [182]. A presença de nitrogênio é conhecida por aumentar o rendimento quântico dos pontos de carbono.

(a)



(b)

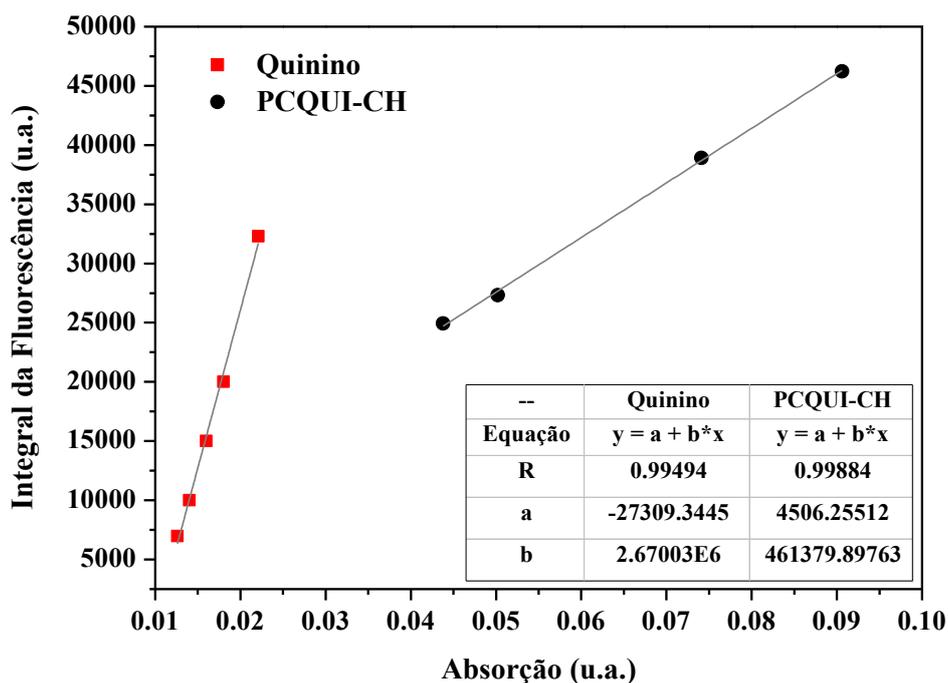


Figura 16: Gráfico da Integral de Fluorescência em função da Absorção para a amostra PCQUI-DA e PCQUI-CH e o padrão de sulfato de quinino.

De fato, a amostra PCQUI-CH possui 1,8 vezes mais nitrogênio em sua estrutura (Tabela 1). Assim, os PCs formados pelos diferentes métodos (desidratação ácida e carbonização hidrotérmica) são consideravelmente diferentes, conforme mostrado pelo FTIR, análise elementar e titulação potenciométrica, o que leva a diferenças significativas no rendimento quântico.

#### 5.1.2. Caracterização dos pontos de carbono modificados

Como o valor do rendimento quântico dos PCs obtidos pelo método de carbonização hidrotérmica foi significativamente superior aos obtidos pelo método de desidratação ácida, utilizamos a carbonização hidrotérmica como método de modificação dos PCs. Para isto, foram efetuadas funcionalizações com amônia, cuja amostra foi denominada PCQUI-CH-N, e com PEG1500N, cuja amostra foi denominada PCQUI-PEGN.

##### 5.1.2.1. Pontos de carbono de quitosana modificados com amônia

O espectro de FTIR (Figura 17) obtido da amostra PCQUI-CH-N mostrou um deslocamento do sinal associado aos grupos OH e NH para  $3153\text{cm}^{-1}$ , indicando uma maior presença de grupos -NH em comparação com a amostra PCQUI-CH. A banda em

$1665\text{cm}^{-1}$  pode ser associada ao estiramento C=O da amida, enquanto o pico em  $1566\text{cm}^{-1}$  é atribuído às bandas de vibração e deformação de NH, e a absorção em  $1277\text{cm}^{-1}$  é principalmente devida ao estiramento C-N.

No geral, o espectro de FTIR de PCQUI-CH-N mostra uma maior presença de grupos de nitrogênio em comparação com o espectro da amostra de PCQUI-CH.

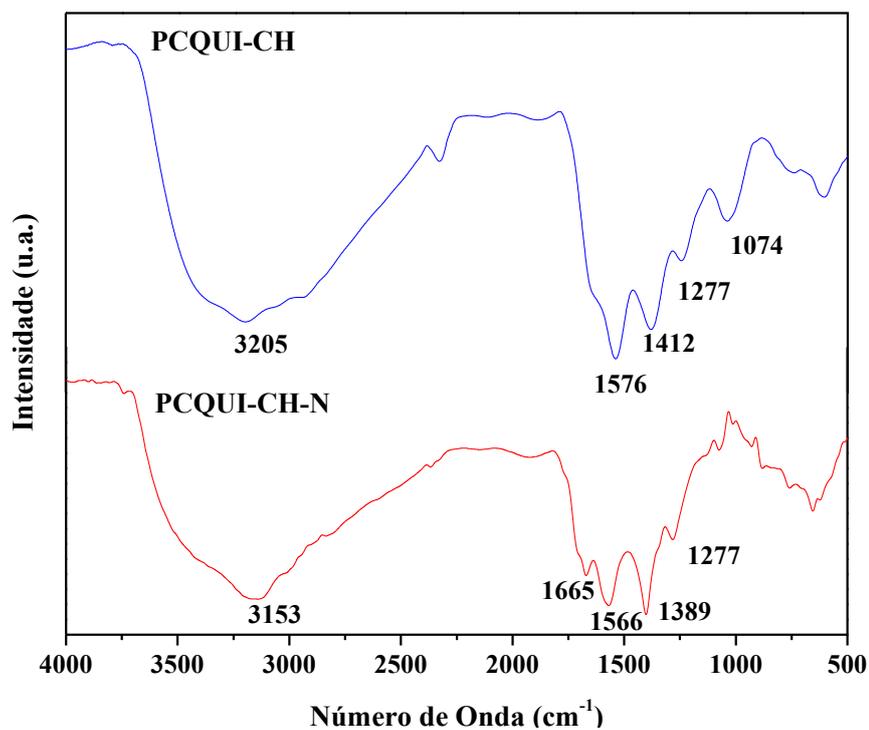


Figura 17: Espectro FTIR das amostras PCQUI-CH e PCQUI-CH-N.

A Figura 18 mostra as curvas de titulação potenciométrica das amostras PCQUI-CH e PCQUI-CH-N.

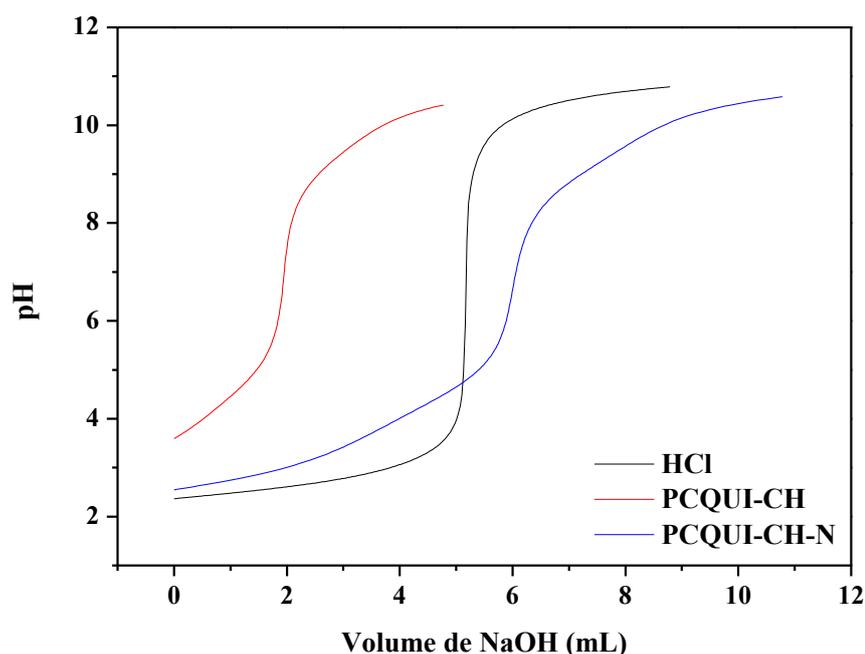


Figura 18: Comparativo das curvas de titulação potenciométrica para as amostras PCQUI-CH e PCQUI-CH-N, cuja concentração de NaOH é de 0,012 mol/L.

A Tabela 3, obtida a partir da curva potenciométrica, mostra grande presença de grupos carboxílicos ( $pK_a < 5,5$ ), em comparação aos outros grupos funcionais e essa quantidade é menor para PCQUI-CH-N em comparação com a amostra PCQUI-CH, além da presença significativa de grupos fenólicos nas duas amostras ( $pK_a > 8$ ), além de lactonas ( $pK_a$  entre 6 e 8).

Tabela 3: Resultados obtidos do ajuste da curva potenciométrica para as amostras PCQUI-CH e PCQUI-CH-N.

PCQUI-CH			PCQUI-CH-N		
pKa	Grupos ácidos na superfície /mmolg <sup>-1</sup>	Percentual / %	pKa	Grupos ácidos na superfície /mmolg <sup>-1</sup>	Percentual / %
4.25	4,99	41,58	4,16	4,64	21,05
5.2	1,48	12,34	5,08	1,01	23
7.34	0,37	3,08	7,35	0,51	23,97
8.73	0,23	1,9	9,08	4,18	31,98
9.27	4,93	41,1	-	-	-
Total	12,0	100		10,3	100

A Figura 19 mostra uma imagem de microscopia MET obtida da amostra PCQUI-CH-N. A imagem também mostra nanoestruturas monodispersas, semelhantes à amostra PCQUI-CH, com morfologia quase-esférica, diâmetro médio de 1,4nm e também apresentando alguma agregação potencial.

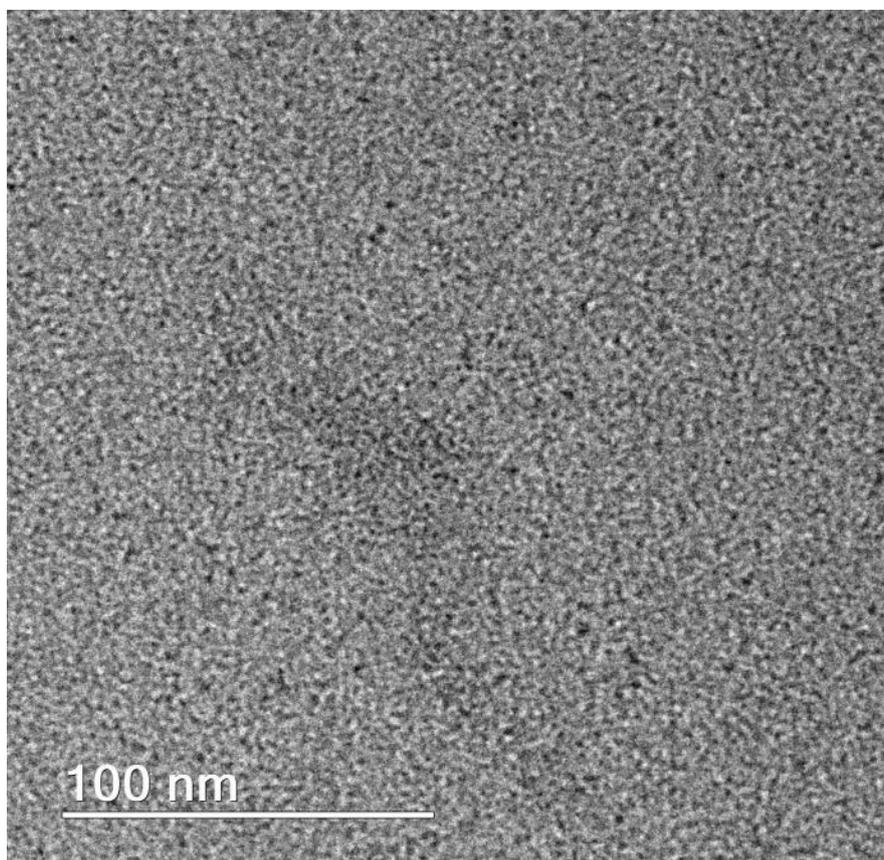


Figura 19: Imagem de MET obtida para a amostra PCQUI-CH-N.

O histograma de distribuição de tamanho com uma curva de ajuste Gaussiana para a amostra PCQUI-CH-N é mostrado na Figura 20.

É difícil explicar as pequenas diferenças de tamanho de partícula entre a amostra PCQUI-CH e a amostra PCQUI-CH-N. Isso pode ser devido à menor agregação de nanoestruturas que ocorre com a amostra funcionalizada (PCQUI-CH-N), levando a medidas menores de valores de diâmetro.

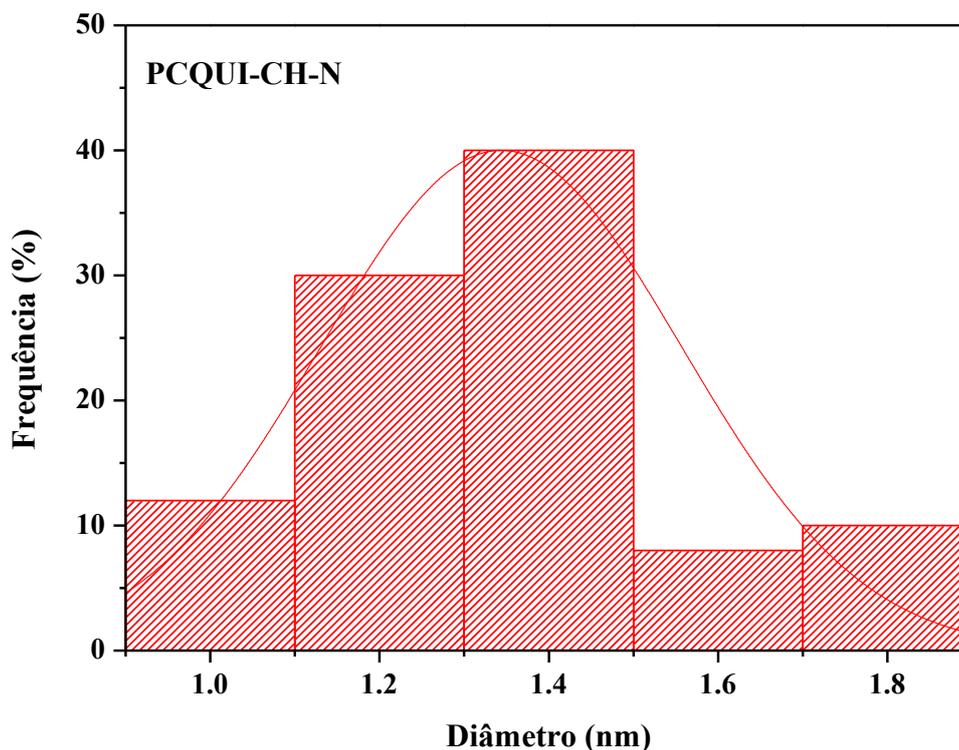


Figura 20: Histograma de distribuição de tamanho para a amostra PCQUI-CH-N.

A Figura 21 mostra a absorção de UV-Vis e os espectros de fotoluminescência em diferentes comprimentos de onda de excitação para a amostra PCQUI-CH-N. A Inserção na Figura 21 mostra uma fotografia da dispersão de PCs em água sob luz natural e fonte de luz UV.

A amostra apresentou aspecto transparente amarelado sob luz natural e aspecto de forte luminescência sob fonte de luz ultravioleta.

A absorção de UV-Vis das amostras mostradas na Figura 21 apresentou uma banda de absorção em torno de 270nm (a) e 280nm (b), semelhante à observada para a amostra PCQUI-CH.

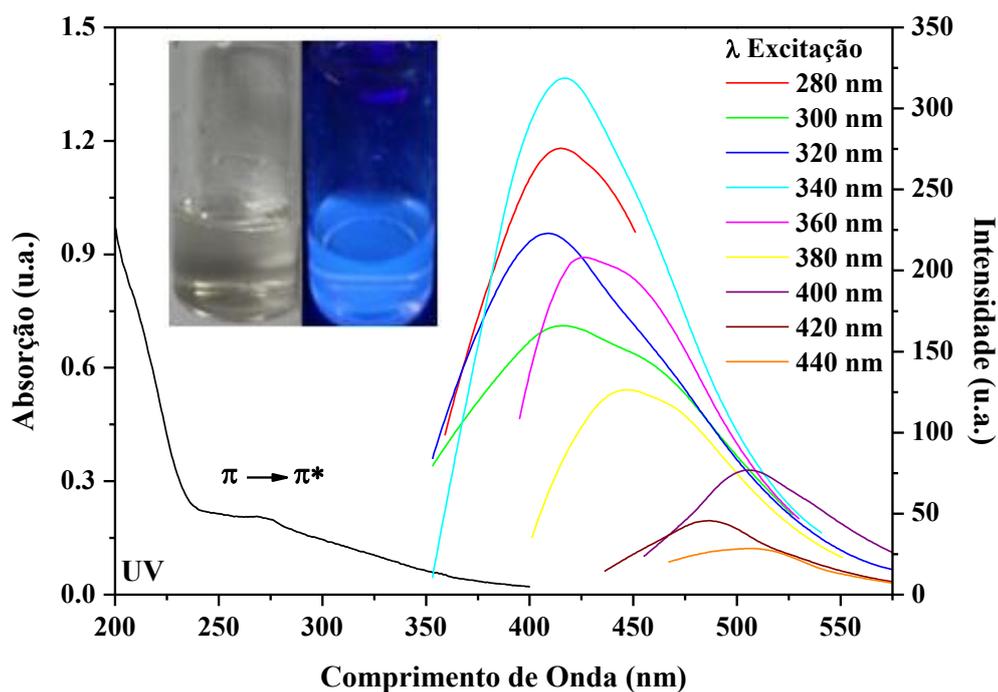


Figura 21: Espectro de fluorescência obtido em diferentes comprimentos de onda de excitação e espectro de absorção UV-Vis para amostra PCQUI-CH-N em água.

Conforme evidenciado para a amostra PCQUI-CH, a presença de sistema conjugado e auxocromo promovem o aparecimento de uma banda de absorção bem definida a 280nm, características de transferência de elétrons  $\pi \rightarrow \pi^*$  (em comprimentos de onda mais baixos em comparação com  $n \rightarrow \pi^*$ ). Isso sugere também a presença de mais conjugação ou uma maior presença de auxocromos, como N-H<sub>x</sub>.

Os espectros PL em diferentes comprimentos de onda de excitação mostraram intensas emissões na região azul do espectro. A amostra também apresentou um deslocamento para maior comprimento de onda com a excitação devido à presença de diferentes sítios emissivos na superfície de cada ponto de carbono. Esses resultados são semelhantes a trabalhos anteriormente descritos na literatura [40, 41].

O rendimento quântico calculado para a amostra PCQUI-CH-N foi de 15,3%, um valor significativamente maior do que o rendimento quântico (RQ) calculado para a amostra PCQUI-CH, que foi de 9,3%. Essa melhora significativa no RQ mostrou que a estratégia aqui utilizada para funcionalizar o PC obtido a partir da quitosana, por meio de um método hidrotérmico simples com um reagente de baixo custo, teve sucesso em potencializar as propriedades ópticas dos pontos de carbono.

A Figura 22 mostra o gráfico da integral de fluorescência em função da absorção para a amostra PCQUI-CH e PCQUI-CH-N e o padrão de sulfato de quinino.

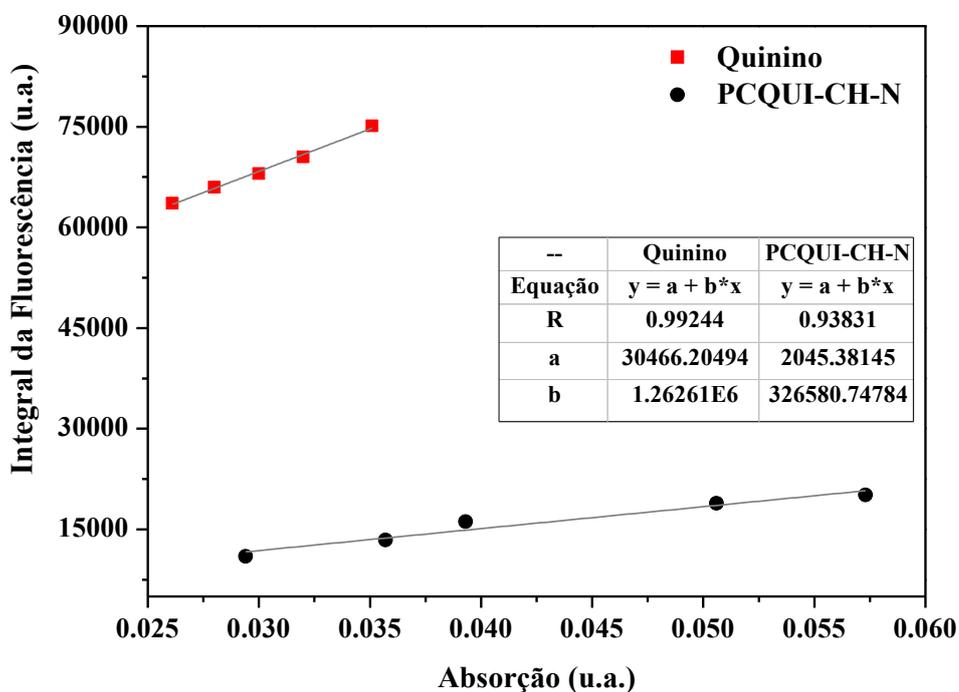


Figura 22: Gráfico da Integral de Fluorescência em função da Absorção para a amostra PCQUI-CH-N e o padrão de sulfato de quinino.

O aumento significativo no valor de RQ das nanoestruturas mostrou que a estratégia aqui utilizada para funcionalizar os PCs obtidos da quitosana, por meio de um método hidrotérmico simples com um reagente de baixo custo, teve sucesso no sentido de potencializar as propriedades ópticas dos pontos de carbono.

#### 5.1.2.2. Pontos de carbono modificados com oligômeros de PEG1500N

A Figura 23 mostra o espectro de FTIR da amostra PCQUI-PEGN, o qual exibe a banda de absorção em  $3462\text{cm}^{-1}$  representa os grupos OH e NH. As vibrações de alongamento  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  resultaram em absorções em  $2876\text{cm}^{-1}$ . A banda de absorção em  $1680\text{cm}^{-1}$  é possivelmente devido ao conjugado da ligação CN. As bandas de absorção em  $1462$  e  $1358\text{cm}^{-1}$  corresponderam para  $-\text{CH}_3$ . Além disso, a banda em  $1292\text{cm}^{-1}$  é devido à amina primária de ligação CN. Além disso, o estiramento C-H foi evidenciado em torno de  $2876\text{cm}^{-1}$ , sendo possível observar muitas alterações em relação à amostra PCQUI-CH, entre  $1680$  e  $528\text{cm}^{-1}$ , onde se pode notar em  $1680\text{cm}^{-1}$  o

estiramento do grupo amida N-C=O, que não é observado na amostra PCQUI-CH, o que evidencia a eficiência da modificação química.

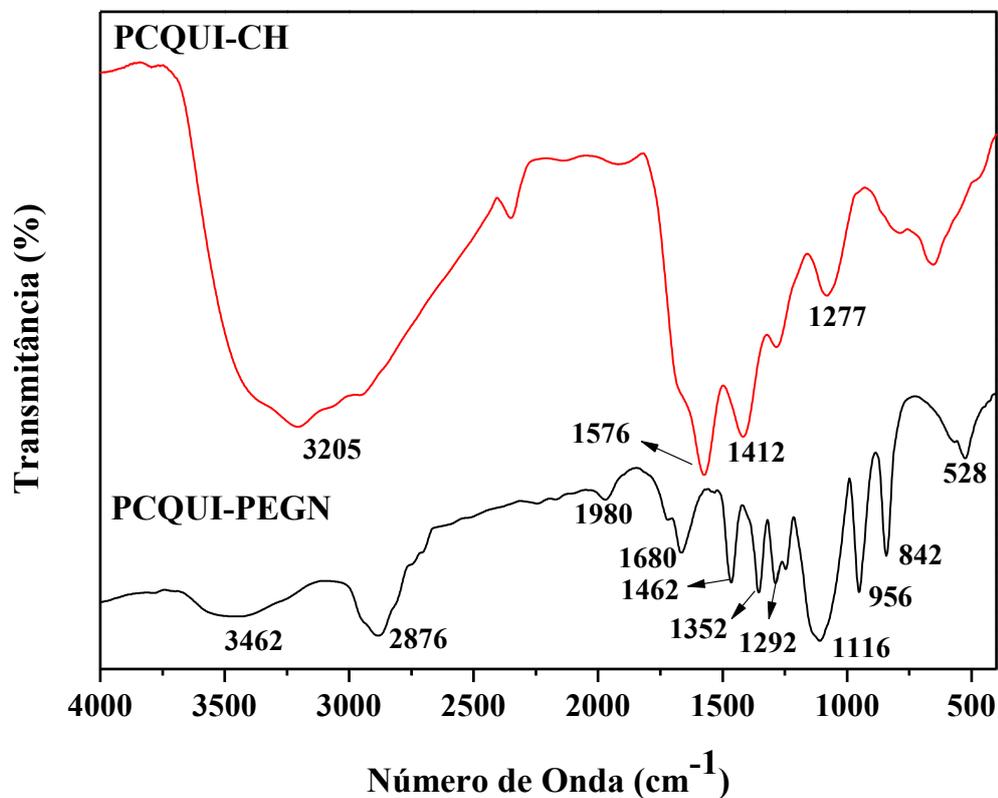


Figura 23: Espectros FTIR das amostras PCQUI-CH e PCQUI-PEGN.

A absorção de UV-Vis e os espectros de fotoluminescência em diferentes comprimentos de onda de excitação para a amostra PCQUI-PEGN estão mostrados na Figura 24. Observa-se uma inserção onde se pode observar uma fotografia da dispersão de PCs em água sob luz natural e fonte de luz UV, evidenciando uma coloração amarelada no visível e aspecto de forte luminescência de coloração azul no UV.

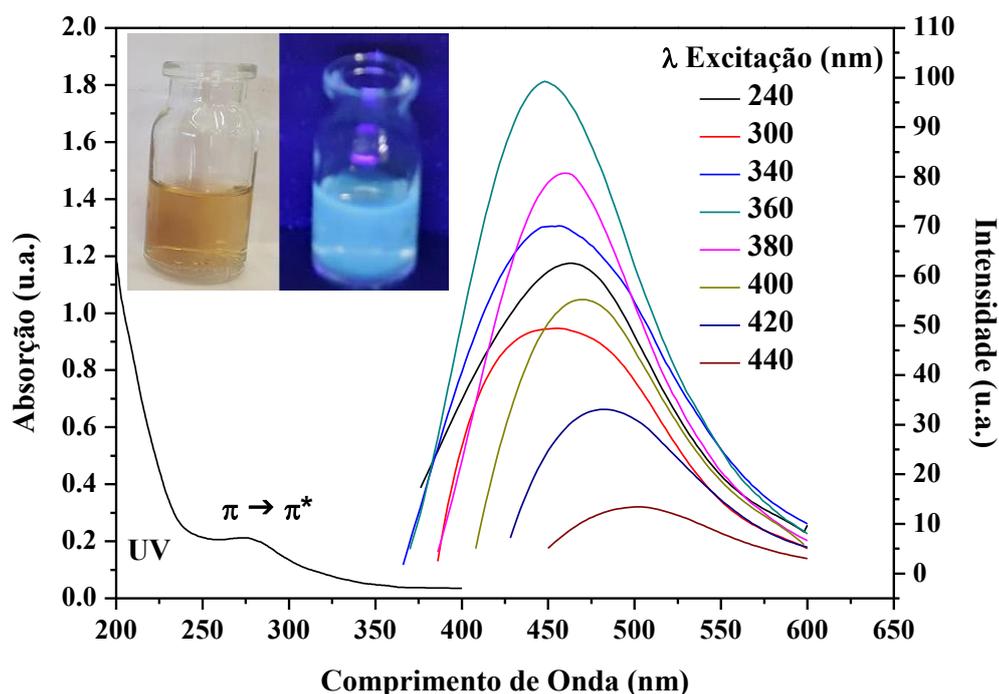


Figura 24: Espectro de fluorescência obtido em diferentes comprimentos de onda de excitação e espectro de absorção UV-Vis para amostra PCQUI-PEGN em água.

A Figura 24 mostra a absorção de UV-Vis da amostra PCQUI-PEGN que apresentou uma banda de absorção em torno de 275nm, semelhante à observada para a amostra PCQUI-CH-N, referente à presença de sistema conjugado e auxocromo responsáveis pelo aparecimento de uma banda de absorção neste comprimento de onda, características de transição eletrônica  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Isso sugere também a presença de mais conjugação ou uma maior presença de auxocromos, como N-H<sub>x</sub> [183].

Podem-se observar nos espectros de fotoluminescência em diferentes comprimentos de onda de excitação, fortes emissões na região azul do espectro. Além disso, a amostra evidenciou um leve deslocamento para maior comprimento de onda com o aumento da excitação referente à possível presença de diferentes sítios emissivos na superfície dos PCs e aos vários tamanhos das nanoestruturas de carbono.

O rendimento quântico calculado para a amostra PCQUI-PEGN foi de 5,5%, um valor significativo, levando em consideração a estratégia utilizada para a modificação química dos PCs, a qual apresenta valor de rendimento quântico de 3,2% conforme encontrado na literatura [35]. O valor calculado para a amostra em questão mostra que a

metodologia utilizada para a modificação foi eficiente para potencializar as propriedades ópticas dos pontos de carbono.

A Figura 25 mostra o gráfico da integral da fluorescência em função da absorção para a amostra PCQUI-PEGN, comparados ao padrão utilizado, sulfato de quinino.

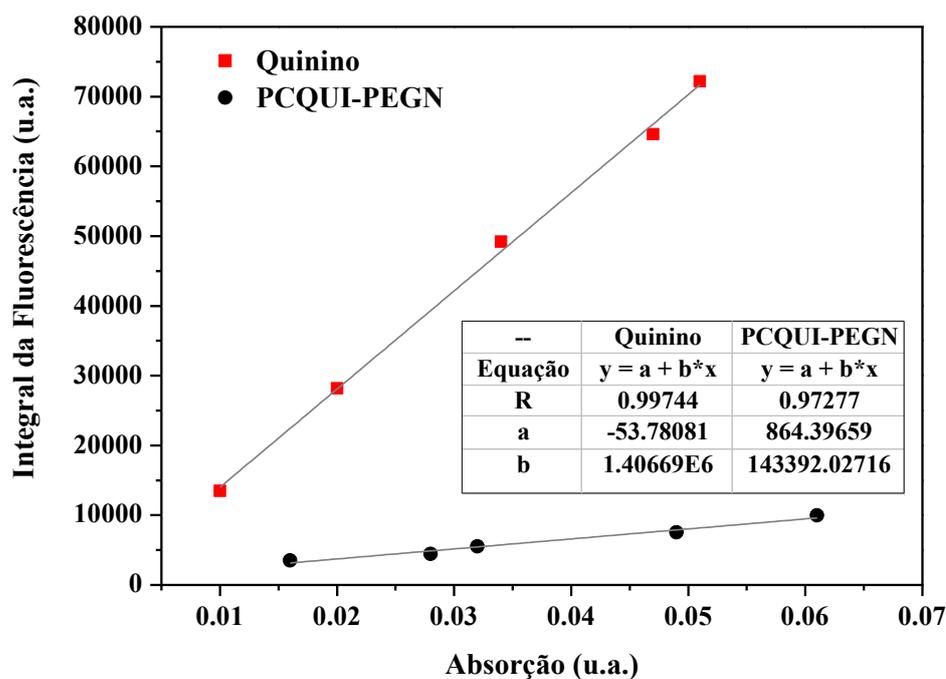


Figura 25: Gráfico da Integral de Fluorescência em função da Absorção para a amostra PCQUI-PEGN e o padrão de sulfato de quinino.

A Tabela 4 mostra os valores de rendimento quântico dos PCs obtidos a partir da quitosana com e sem modificação.

Tabela 4: Valores de rendimento quântico dos PCs preparados a partir da quitosana.

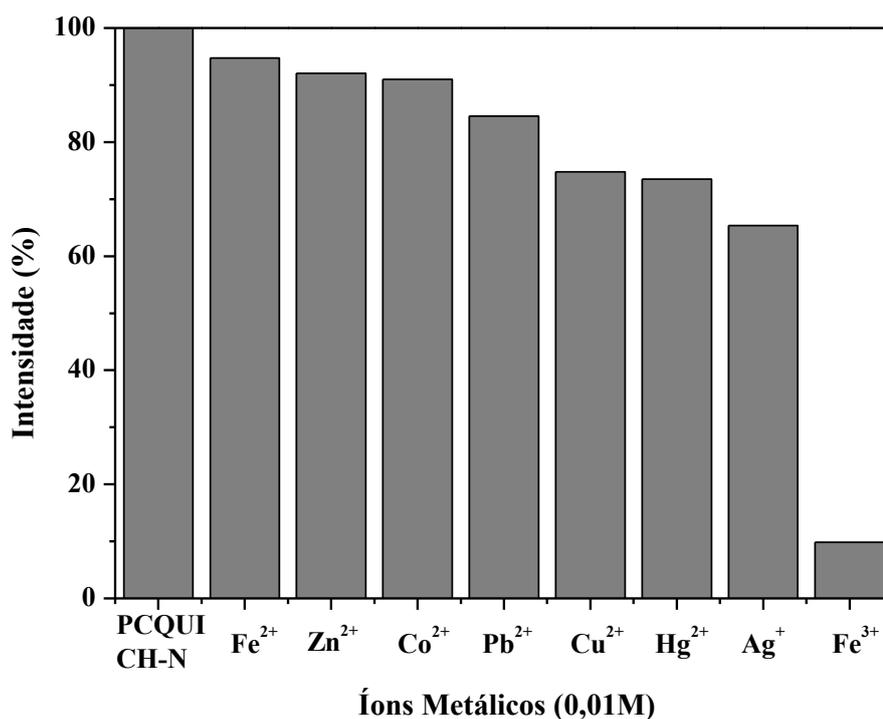
Amostra	Rendimento Quântico
PCQUI-DA	3,3%
PCQUI-CH	9,3%
PCQUI-CH-N	15,3%
PCQUI-PEGN	5,5%

### 5.1.3. Pontos de carbono de quitosana como sensores para diferentes íons metálicos

Os pontos de carbono modificados, PCQUI-CH-N e PCQUI-PEGN (e que apresentaram valores relativamente altos de rendimento quântico), foram usados como sondas para diferentes íons metálicos usando o efeito de extinção de fotoluminescência. Comparado à amostra PCQUI-CH-N, observa-se que a modificação química com PEG1500N melhora a sensibilidade dos PCs aos íons metálicos.

Primeiramente, investigou-se o efeito de extinção da fotoluminescência para diferentes íons metálicos ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) com o objetivo de se estudar a seletividade. Os resultados obtidos para a amostra PCQUI-CH-N e PCQUI-PEGN para os diversos íons estão mostrados na Figura 26.

(a)



(b)

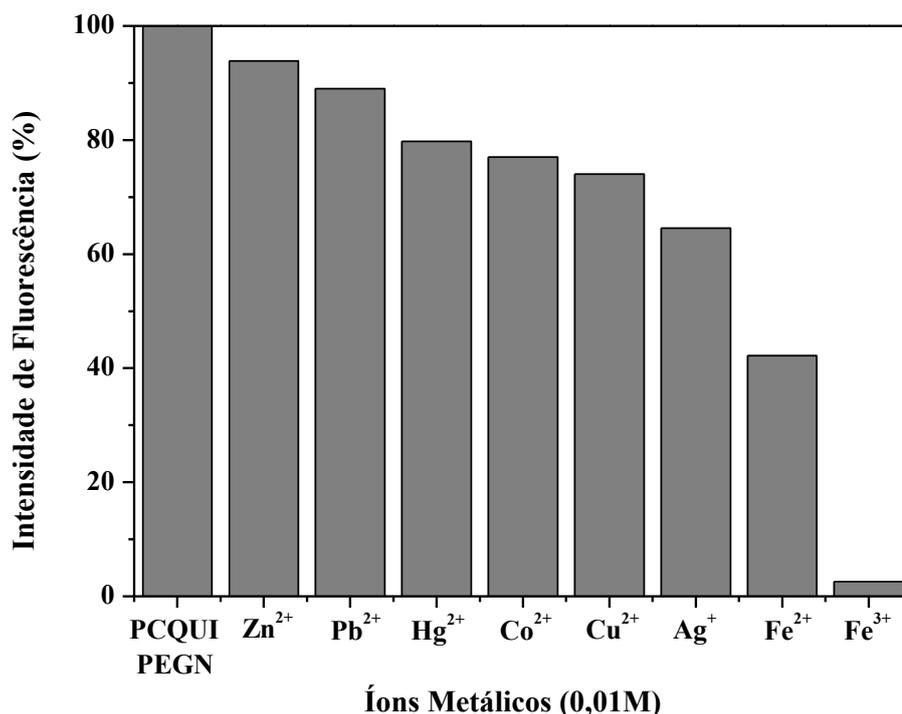


Figura 26: Intensidade de fotoluminescência das amostras PCQUI-CH-N (a) e PCQUI-PEGN (b) em comparação com as intensidades após a adição de diferentes íons metálicos.

As medidas de intensidade de fotoluminescência foram obtidas adicionando-se 25µL de cada íon metálico na concentração de 0,01mol/L em 2,5mL das suspensões de PCs na concentração de 20mg/L e foram feitas imediatamente após a adição.

Na Figura 26 observa-se que o íon Fe<sup>3+</sup> apresentou maior efeito de extinção da fluorescência comparado aos outros íons. A intensidade da fotoluminescência dos PCs da amostra PCQUI-CH-N na presença dos demais íons não houve queda significativa, sendo decrescida no máximo em 35% para o íon Ag<sup>+</sup>, enquanto para o Fe<sup>3+</sup> a intensidade diminuiu em 90%, observando-se um efeito de extinção expressivo, que pode ser devido aos grupos funcionais dos PCs, como os grupos carboxílicos. Pode-se observar para aos PCs da amostra PCQUI-PEGN que a intensidade da fotoluminescência na presença de outros íons não diminuiu significativamente, reduzida no máximo 58% para o Fe<sup>2+</sup>. Para o íon Fe<sup>3+</sup>, a intensidade do PL diminuiu em até 97%. Observa-se que a queda na intensidade de PL foi mais evidenciada na amostra de PCQUI-PEGN, comparada à amostra PCQUI-CH-N que foi de 90%, mostrando uma maior sensibilidade da amostra modificada com PEG1500N. Com isso, observa-se um efeito de extinção nítido para o íon Fe<sup>3+</sup> e pode estar associado à sua interação com grupos funcionais da superfície dos PCs, como os grupos carboxílicos e amino, devido a

presença de orbitais d que são preenchidos com os elétrons não ligantes presentes nos grupos de superfície que estariam disponíveis para a transição eletrônica para emissão de fluorescência.

É possível detectar os demais íons metálicos, já que se observou a redução da intensidade de PL para esses cátions. A extinção foi propícia devido à quantidade considerável de grupos funcionais distintos na superfície dos PCs, que podem formar complexos de coordenação com os diferentes íons metálicos. Deve-se considerar, também, a influência da hidratação dos íons na intensidade de fluorescência dos PCs, a qual depende da força da ligação de hidrogênio entre os grupos funcionais dos pontos de carbono e as espécies circundantes [184].

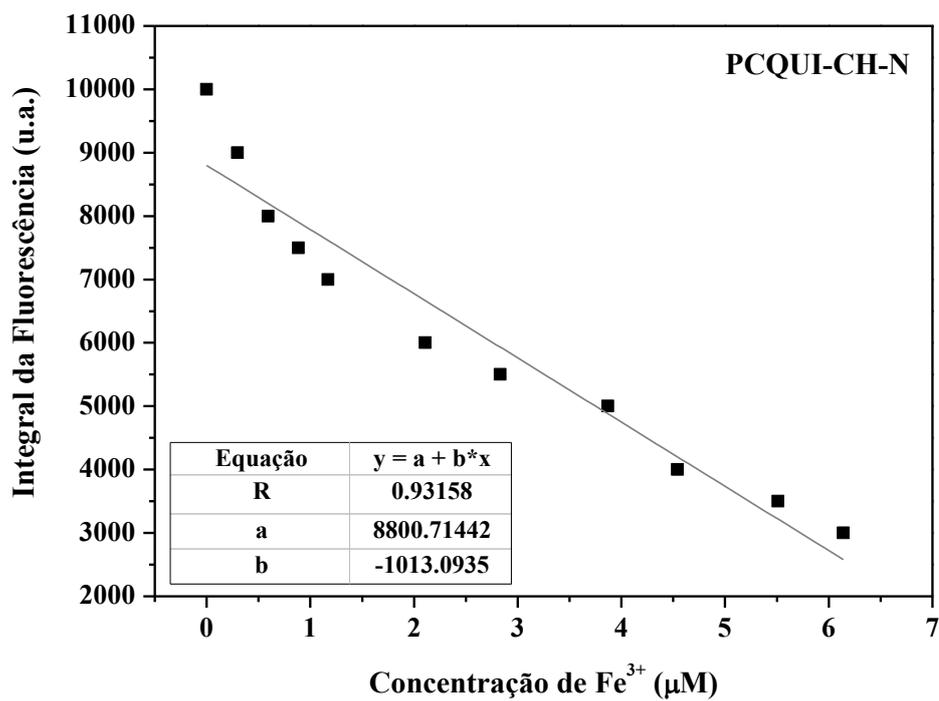
Os PCs preparados neste trabalho têm diferentes grupos de superfície que podem formar ligações de hidrogênio fortes com os íons hidratados, um fator importante para explicar a redução da intensidade da fotoluminescência na presença dos cátions metálicos.

Ainda devem-se considerar as modificações químicas superficiais nos PCs, às quais podem elevar a sensibilidade, além da seletividade dos pontos de carbono fluorescentes.

Os estados superficiais dos PCs podem ser afetados pela transferência intramolecular de elétrons dos pontos de carbono para os íons metálicos, o que pode explicar o mecanismo da extinção de fotoluminescência que é favorecido pela abundância de grupos funcionais dos PCs, formando complexos de coordenação com os cátions metálicos [185].

Os valores de intensidade de PL em diferentes concentrações de íons  $\text{Fe}^{3+}$  foram estudados, pois eles apresentaram um elevado efeito na diminuição das intensidades.

A Figura 27 mostra a redução na intensidade da fotoluminescência dos PCs, para as amostras PCQUI-CH-N e PCQUI-PEGN quando diferentes quantidades de uma solução de  $\text{Fe}^{3+}$  de concentração de  $50\mu\text{M}$  foram adicionadas à suspensão de pontos de carbono de concentração de  $20\text{mg/L}$ .



(b)

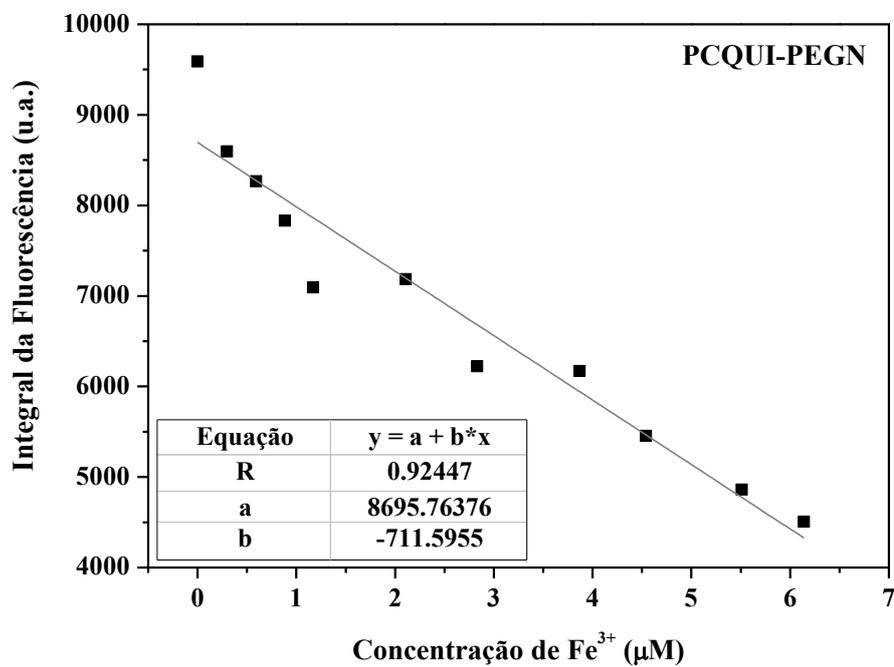


Figura 27: Gráfico de concentração de íons metálicos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) versus Intensidade de fotoluminescência para as amostras PCQUI-CH-N (a) e PCQUI-PEGN (b).

A relação entre a redução da intensidade de fluorescência dos PCs e a concentração do íon é quase linear na faixa de concentração estudada (de 0,3 a 6,1  $\mu\text{M}$ ).

O limite de detecção (LOD) foi calculado a partir do desvio padrão ( $\delta$ ) da resposta de intensidade das amostras PCQUI-CH-N e PCQUI-PEGN pela inclinação da curva de calibração ( $s$ ) do gráfico da Figura 26, conforme a Equação 2 [185].

$$LOD = \frac{3\delta}{s} \quad (\text{Equação 2})$$

O valor encontrado do limite de detecção LOD para a amostra PCQUI-CH-N para a detecção de íons  $Fe^{3+}$  foi de  $1,09\mu M$  e para a amostra PCQUI-PEGN foi de  $0,39\mu M$ , evidenciando uma considerável sensibilidade dos PCs empregados como sensores de íons metálicos, além de grande seletividade para os íons  $Fe^{3+}$ .

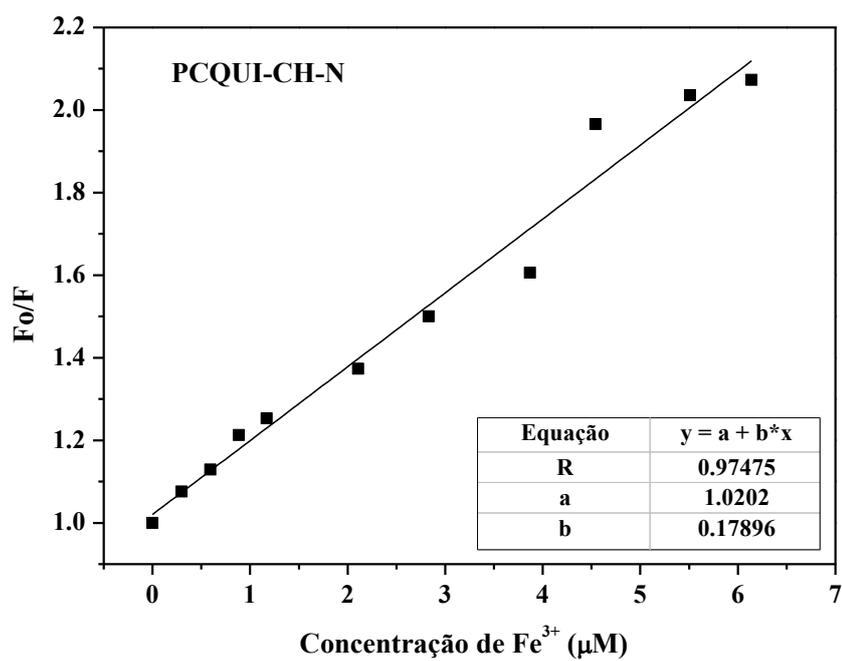
O comportamento de extinção de fluorescência pode ser descrito usando a equação de Stern-Volmer [185]:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{SV}[Ion] \quad (\text{Equação 3})$$

Nessa equação,  $F_0$  é a intensidade de fluorescência sem a presença do íon metálico,  $F$  é a intensidade medida na presença do íon e  $K_{SV}$  é a constante de Stern-Volmer.

A Figura 28 mostra um gráfico de Stern-Volmer para o íon  $Fe^{3+}$ . A Figura mostra uma boa linearidade para a faixa de concentração entre  $0,3$  e  $6,1\mu M$ .

(a)



(b)

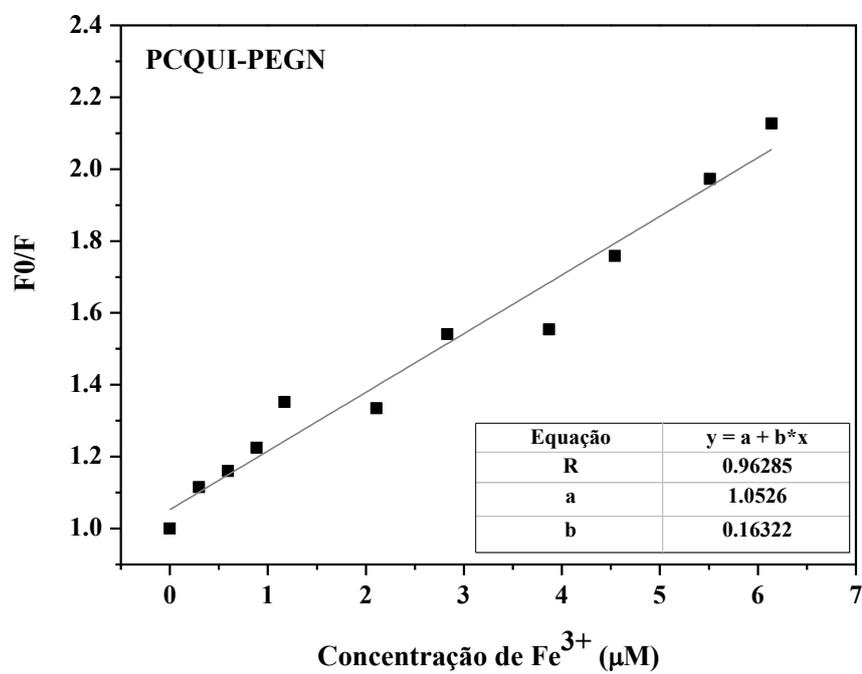


Figura 28: Razão de intensidade de fluorescência ( $F_0/F$ ) dos PCs das amostras PCQUI-CH-N (a) e PCQUI-PEGN (b) versus soluções de íons  $Fe^{3+}$  de várias concentrações.

Com isso, pode-se evidenciar que os PCs presentes nas amostras PCQUI-CH-N e PCQUI-PEGN se mostraram promissores na aplicação como sensores de diferentes metais, apresentando linearidade entre 0,3 e 6,1  $\mu\text{M}$ , além de maior sensibilidade aos íons  $\text{Fe}^{3+}$ , com limite de detecção (LOD) de 1,09 $\mu\text{M}$  e 0,39 $\mu\text{M}$ , respectivamente, conforme indicado na Tabela 5.

Tabela 5: Valores de LOD e linearidade para as amostras PCQUI-CH-N e PCQUI-PEGN testados como sensores de íons  $\text{Fe}^{3+}$ .

<b>Amostra</b>	<b>LOD</b>	<b>Linearidade</b>
PCQUI-CH-N	1,09 $\mu\text{M}$	0,3 a 6,1 $\mu\text{M}$
PCQUI-PEGN	0,39 $\mu\text{M}$	0,3 a 6,1 $\mu\text{M}$

Os PCs apresentaram grande sensibilidade e seletividade para íons  $\text{Fe}^{3+}$ , o que torna as nanoestruturas de carbono obtidas um excelente material para a detecção de íons férrico em soluções aquosas.

## **5.2 Pontos de Carbono Luminescentes obtidos a partir da Celulose**

A celulose é um precursor interessante devido à sua abundância na crosta terrestre e à presença de grupos funcionais oxigenados em sua estrutura, como a hidroxila, o que favorece a formação dos PCs. Neste capítulo serão apresentados os resultados e caracterização dos pontos de carbono obtidos a partir da celulose pelo método da carbonização hidrotérmica (CH), funcionalizados com amônia e boro, e modificados quimicamente com oligômeros de PEG1500N, com o objetivo de determinar as diferenças nas estruturas químicas e, como resultado, o rendimento quântico das nanoestruturas obtidas.

### **5.2.1 Caracterização dos pontos de carbono não modificados**

Nesta etapa, será abordada a caracterização dos PCs não modificados obtidos a partir da celulose preparados pelo método CH.

Os pontos de carbono obtidos pelo processo de CH da fibra de celulose (PCCEL) apresentaram aspectos físicos distintos do material de partida (CEL), o que pode ser observado na Figura 29.

(a)



(b)



Figura 29: Amostras de fibra celulose utilizada como precursor (a) e pontos de carbono obtidos via CH (b).

As curvas de análise térmica (TG) realizadas para as amostras CEL e PCCEL estão evidenciadas na Figura 30, que mostram comportamentos de perda de massa diferentes para cada amostra.

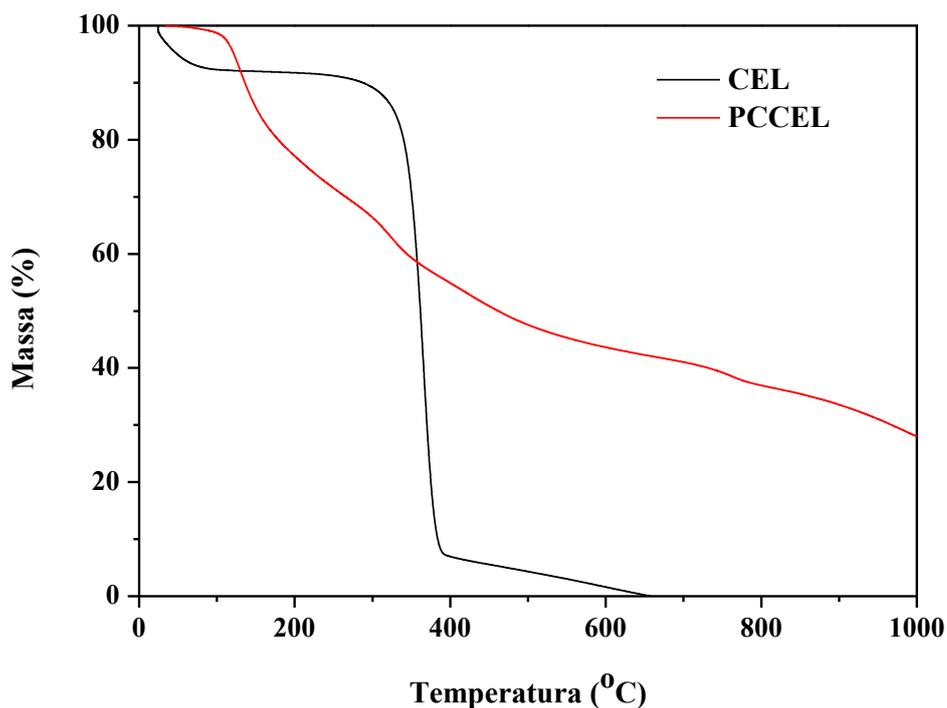


Figura 30: Curvas de análise térmica do precursor CEL e da amostra PCCEL, medidas em atmosfera de nitrogênio.

Na curva da amostra CEL pode se observar a perda de massa em dois estágios em que a primeira acontece até em aproximadamente 90°C com perda mássica em torno de 6,0%. Esta perda pode estar relacionada com a desidratação da estrutura de celulose em que ocorre a liberação da água que se encontra ligada ao grupo hidroxila do material precursor por ligação de hidrogênio [186]. A segunda perda de massa ocorre no intervalo entre 400°C e 650°C em que ocorre a completa degradação da celulose.

O mecanismo de degradação térmica se inicia com a formação de radicais livres, despolimerização, quebra da ligação glicosídica, além da formação de matéria volátil e novas estruturas que serão decompostas [187].

Na curva da amostra PCCEL foram observadas várias perdas de massa e pode-se observar que a primeira ocorreu em torno de 230°C, com um valor de perda próximo de 27%, correspondente à desidratação e evaporação de substâncias voláteis [188].

Observa-se, também, uma perda mássica entre 235°C e 380°C, com valor aproximado de 16% e outra a partir de 385°C que segue até 650°C com valor em torno de 15%, o qual associa-se à decomposição de anidros carboxílicos e lactonas [188]. A perda de massa prosseguiu até a temperatura de 1000°C, porém apenas material

carbonoso está presente, como massa residual de aproximadamente 28,0%, o que evidencia uma maior estabilidade térmica dos pontos de carbono em relação ao precursor.

A Figura 31 mostra os espectros de FTIR referentes à amostra do precursor CEL e das nanoestruturas PCCEL.

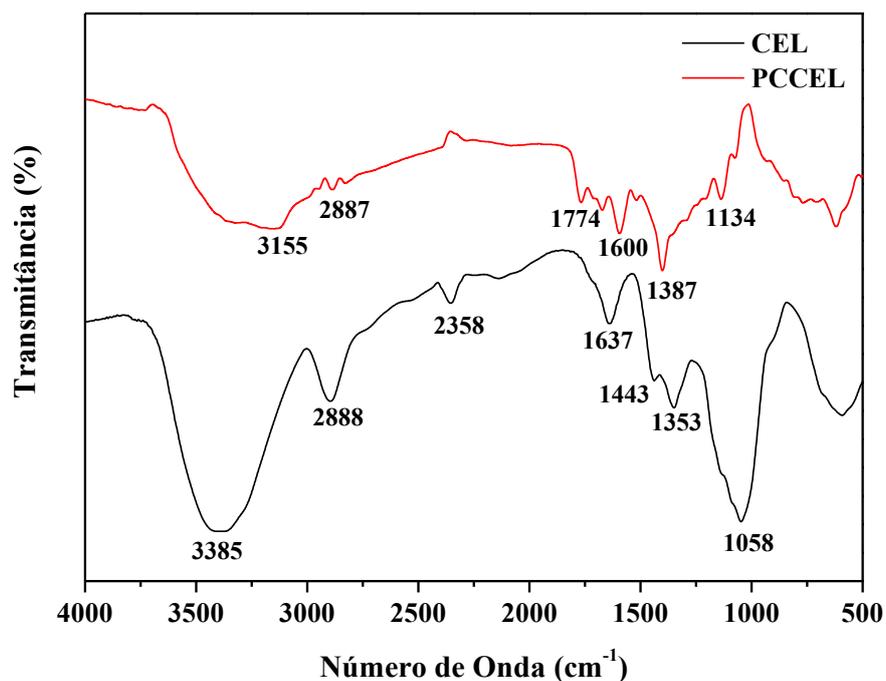


Figura 31: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras do precursor (CEL) e dos pontos de carbono preparados (PCCEL).

Em CEL pode-se observar um espectro com as suas bandas características, em que as vibrações de alongamento dos grupos -OH em  $3385\text{cm}^{-1}$  foram observadas, juntamente com as vibrações de estiramento do grupo C-H mostraram-se em  $2888\text{cm}^{-1}$  e flexão do grupo -CH<sub>2</sub> em  $1443\text{cm}^{-1}$  [35]. A presença das vibrações relacionadas à estrutura sacarídica foram observadas em  $1353\text{cm}^{-1}$  [35].

O espectro do PCCEL mostra o enfraquecimento das bandas de vibração -CH em  $2890\text{cm}^{-1}$ , evidenciando uma degradação significativa da estrutura do sacarídeo [35]. Além disso, as vibrações de flexão do grupo -CH<sub>2</sub>, em  $1443\text{cm}^{-1}$  presente na celulose, não foram observadas nesta amostra. A banda em  $3155\text{cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de estiramento O-H na superfície das estruturas de carbono. O pico em  $1670\text{cm}^{-1}$  corresponde à vibração de alongamento C=O, enquanto os sinais em  $1136$  e  $1075\text{cm}^{-1}$

são devidos às vibrações de estiramento de C-O-C. A banda em  $1596\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída à vibração de estiramento C=C.

A Tabela 6 mostra os resultados obtidos a partir da análise elementar para as amostras CEL e PCCEL e pode-se observar que a amostra PCCEL apresentou um aumento do teor de carbono e hidrogênio comparados ao precursor CEL. Os resultados mostram que a quantidade de carbono para os PCs obtidos da celulose são relativamente baixos em comparação com outras nanopartículas de carbono encontradas na literatura. Este resultado pode ser explicado devido à grande quantidade de grupos funcionais oxigenados na superfície dos PCs, como fenol, lactonas e ácidos carboxílicos. O teor de N obteve um aumento não muito significativo e pode estar associado com eventuais contaminações, já que a estrutura do precursor não apresenta grupos nitrogenados. O acréscimo do teor de C pode estar associado ao processo de carbonização hidrotérmica.

Tabela 6: Resultados de análise elementar da celulose e dos pontos de carbono.

<b>Amostra</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>	<b>%O</b>
CEL	42,02	5,95	0,15	51,88
PCCEL	46,13	6,54	0,76	46,57

Conforme citado anteriormente, uma grande diversidade de grupos funcionais ácidos pode estar presente na superfície de nanomateriais derivados do carbono, com diferentes constantes de acidez. A presença de heteroátomos como o oxigênio, tornam as propriedades ácido-base desses materiais bastante interessantes, pois muitos grupos funcionais tem pKas entre 2 e 10. A Figura 32 mostra a curva de titulação potenciométrica para a amostra PCCEL.

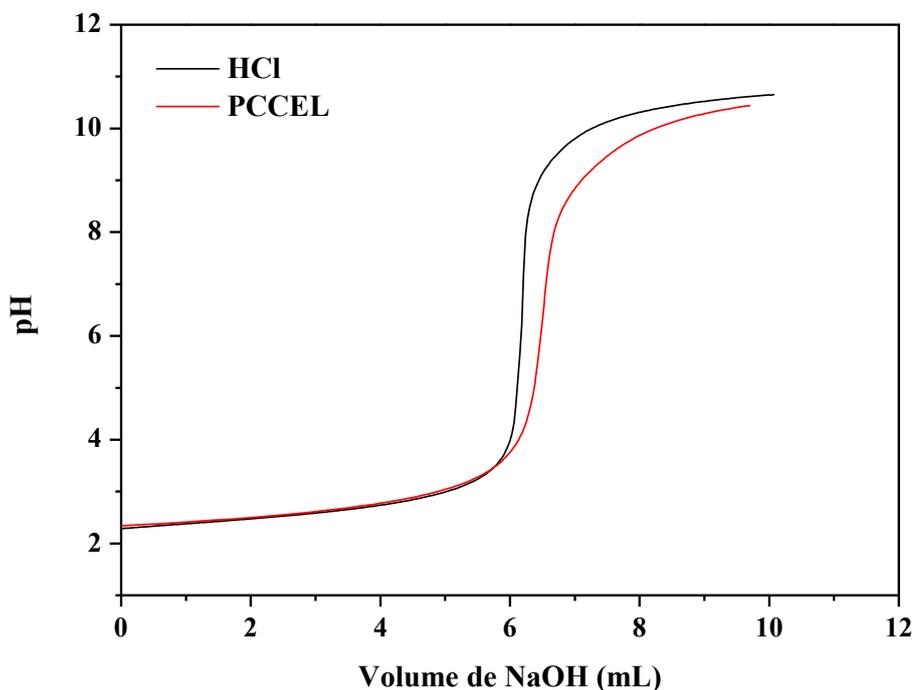


Figura 32: Titulação Potenciométrica dos PCs em que o NaOH tem concentração de 0,012 mol/L.

A Tabela 7 mostra a correspondência entre valores de pKa e os possíveis grupos funcionais. A concentração dos grupos funcionais presentes nos PCs irá determinar o caráter ácido ou básico do material e os valores de pKa dependem dos vizinhos aos grupos funcionais e ao tamanho das estruturas  $sp^2$ . Observou-se a maior presença de grupos fenólicos, além de grupos carboxílicos fortes e fracos e lactonas com valores de pKa entre 5 e 8.

Tabela 7: Grupos funcionais e intervalo de pKa determinados para os pontos de carbono obtidos a partir da celulose por carbonização hidrotérmica.

<b>PCCEL</b>		
pKa's	Grupos ácidos na superfície/ $\text{mmolg}^{-1}$	Percentual (%)
4,4	0,387	11
5,74	0,368	10,4
7,48	0,307	8,7
9,1	2,47	69,9

Em pKas maiores que 7 observou-se a presença de grupos fenólicos, que são ácidos muito fracos, além de grupos carbonila.

A Figura 33 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) obtidas a partir de suspensões diluídas (0,1% m/V) da amostra PCCEL. As imagens revelam nanoestruturas na forma quase-esférica, podendo estar isolados ou agregados.

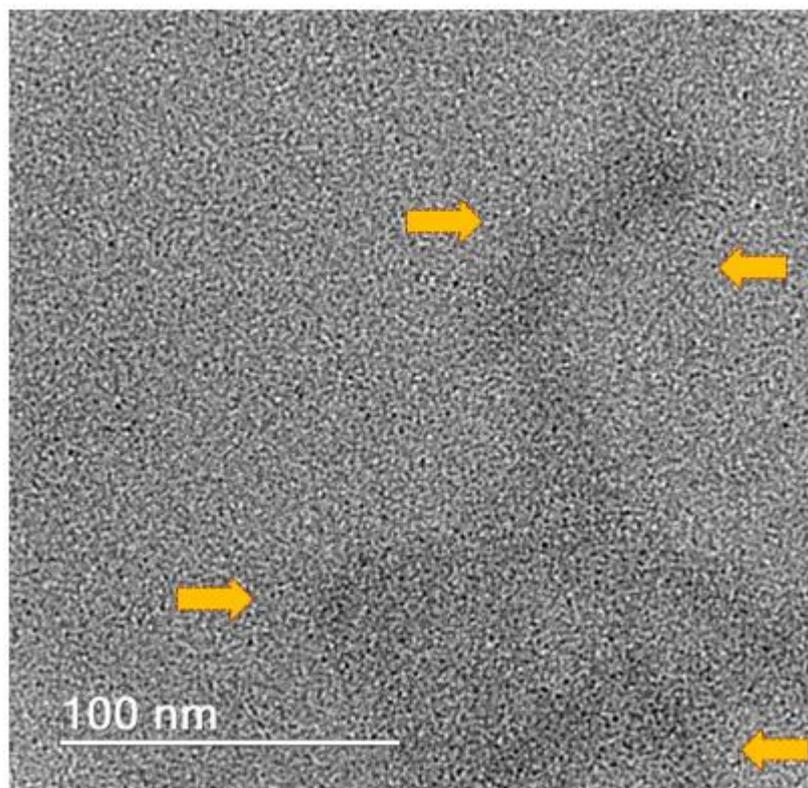


Figura 33: Imagem de MET referente à amostra PCCEL.

Os histogramas com as distribuições de tamanho com uma curva de ajuste Gaussiana para ambos os PCs são mostrados na Figura 34. As medidas de distribuição de tamanho mostraram que o tamanho médio da amostra PCCEL se encontra na faixa de 0,8 e 2,6nm com um tamanho médio em torno de 1,6nm.

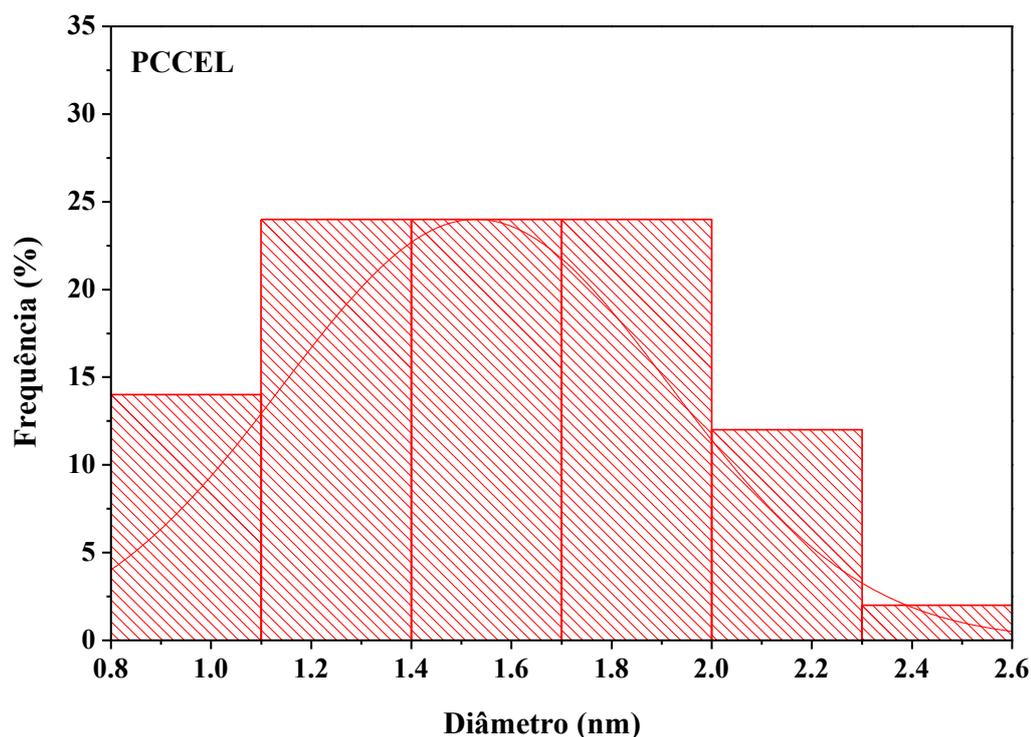


Figura 34: Histograma de distribuição de tamanho obtido para as amostras PCCEL.

A fim de se investigar as propriedades ópticas dos pontos de carbono preparados e avaliar os efeitos da técnica de preparação, foram feitos estudos de absorção UV-VIS e fotoluminescência. A Figura 35 mostra um espectro típico de absorção de UV-Vis e fotoluminescência em diferentes comprimentos de onda de excitação para a amostra PCCEL obtida por carbonização hidrotérmica. A inserção da imagem fotográfica na Figura 35 mostra dispersão de pontos de carbono em água sob luz natural e irradiada com uma fonte de luz UV. Ambas as amostras apresentaram aspecto transparente amarelado sob luz natural e luminescência azul sob fonte de luz ultravioleta.

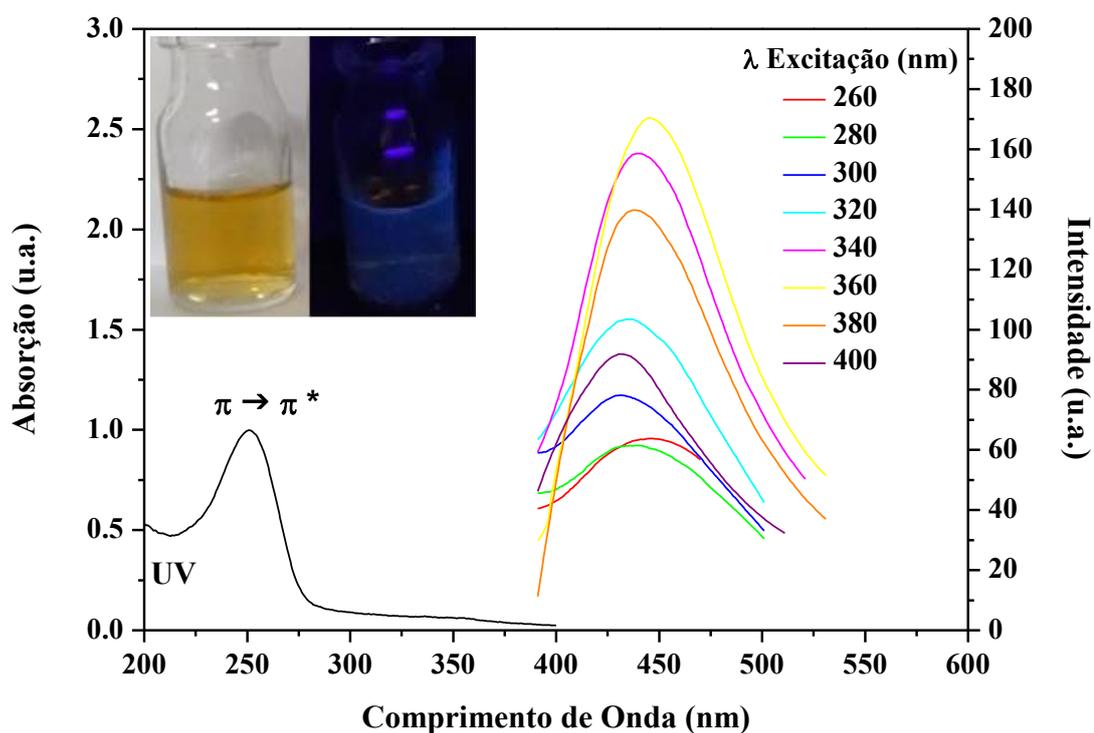


Figura 35: Espectro de fluorescência obtido em diferentes comprimentos de onda de excitação e espectro de absorção UV-Vis para amostra PCCEL em água. A inserção das imagens fotográficas mostra uma dispersão de PCs em água sob luz natural e uma Lâmpada UV.

O espectro de absorção da amostra em questão mostrou uma banda de absorção em 250 nm, relacionada à transição  $\pi - \pi^*$  da banda aromática C=C conjugada. Pode-se observar que a maior intensidade de emissão ocorreu em um comprimento de onda de excitação de 360 nm [111]. Ao serem submetidos a diferentes comprimentos de onda de excitação, os PCs passaram a exibir emissão de fluorescência na região de luz visível de azul. Isto ocorre devido às suas emissões serem altamente dependentes da energia de excitação. O espectro de fotoluminescência das nanoestruturas de carbono se mostrou amplo e dependente do comprimento de onda de excitação e isto reflete os efeitos de distribuição de diferentes sítios emissivos em cada ponto de carbono [10].

Os valores de rendimento quântico de fluorescência foram obtidos para cada amostra de pontos de carbono e foram calculados como sendo 1% para PCCEL. A Figura 36 mostra o gráfico da integral da fluorescência em função da absorção para a amostra PCCEL e o padrão sulfato de quinino.

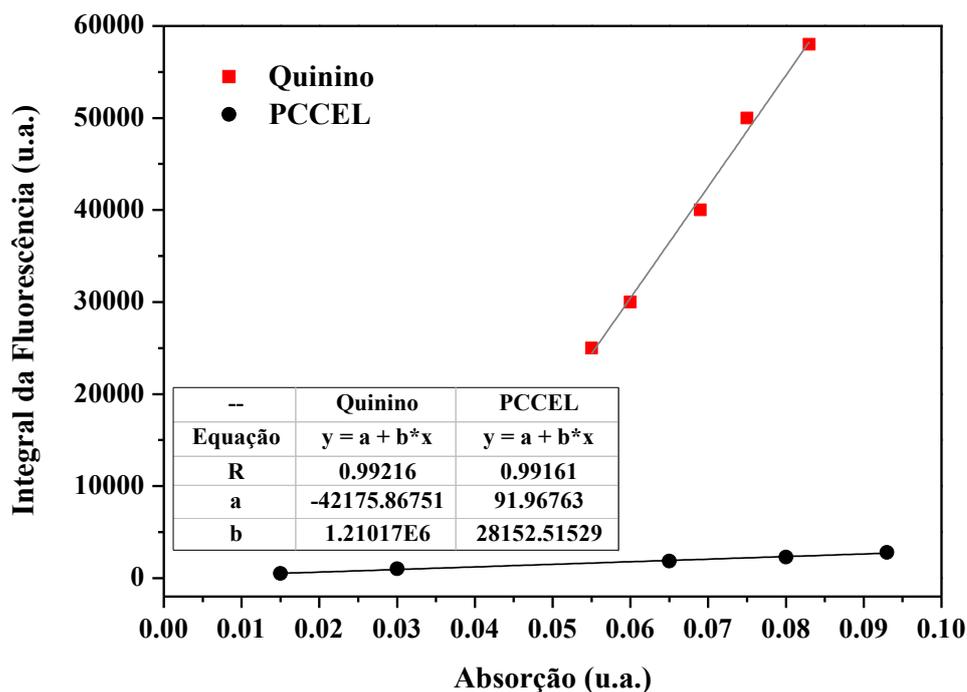


Figura 36: Gráfico da Integral de Fluorescência em função da Absorção para a amostra PCCEL e o padrão de sulfato de quinino.

O mecanismo provável do processo de carbonização hidrotérmica pode ser descrito pela degradação das fontes de carbono em hidroximetilfurfural, que então se condensa em um material semelhante ao produto de partida tanto morfológica quanto estruturalmente, bem como quimicamente [182]. A reação de carbonização hidrotérmica ocorre em três etapas importantes como a desidratação do carboidrato para hidroximetilfurfural, a polimerização em polifuranos e a carbonização via desidratação intermolecular [182].

## 5.2.2 Caracterização dos pontos de carbono modificados

A funcionalização dos pontos de carbono a partir da celulose foi estudada com o intuito de se observar o comportamento das propriedades dos PCs na presença de nitrogênio, boro e PEG1500N.

### 5.2.2.1 Pontos de carbono modificados com amônia e ácido bórico

Os pontos de carbono foram modificados com amônia e boro durante o processo de carbonização hidrotérmica e foram utilizados os mesmos parâmetros empregados no

preparo dos PCs sem modificação. As amostras foram denominadas PCCEL-N e PCCEL-B.

O objetivo da funcionalização está no aumento dos grupos funcionais nitrogenados e oxigenados na superfície das nanoestruturas formadas com a finalidade de melhorar o rendimento quântico, o que favorece as diversas aplicações do material obtido.

A Figura 37 mostra as curvas termogravimétricas obtidas para os pontos de carbono funcionalizados com nitrogênio (PCCEL-N) e com boro (PCCEL-B).

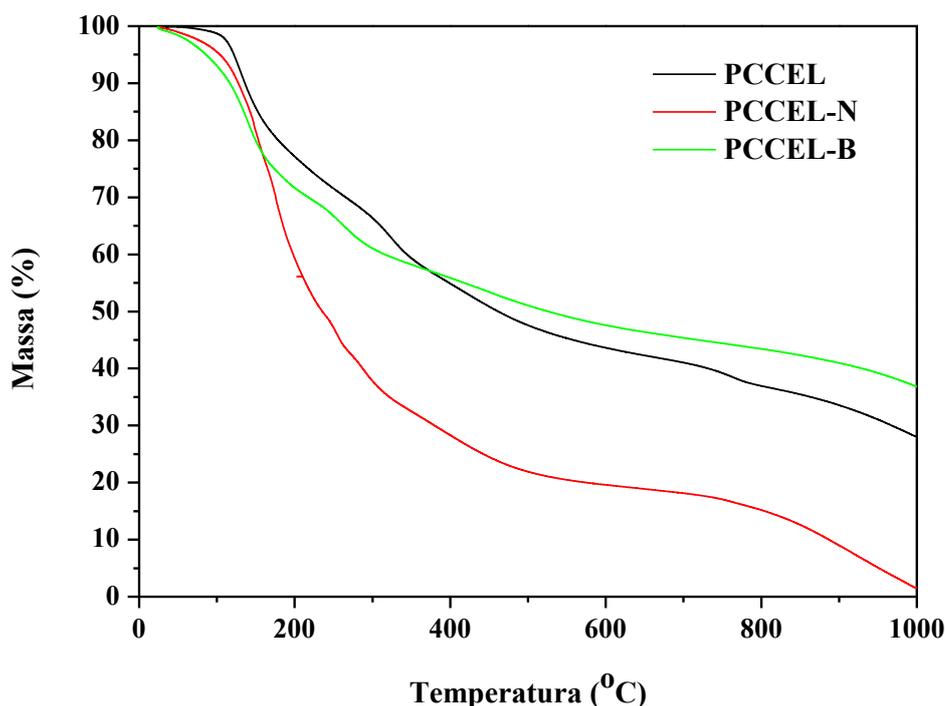


Figura 37: Curvas Termogravimétricas da amostra PCCEL e das amostras funcionalizadas com amônia (PCCEL-N) e com ácido bórico (PCCEL-B), com as medidas efetuadas em atmosfera de nitrogênio.

A amostra PCCEL-N apresentou uma curva de análise térmica com três perdas de massa, sendo uma perda de 24% até 160°C, relacionados ao processo de desidratação dos pontos de carbono. A outra perda mássica ocorreu entre 255°C e 350°C, com valor de 15%. A última perda ocorreu entre 355°C e 650°C, referente à decomposição de anidros carboxílicos e lactonas, com perda de 14% restando massa residual de 1,62% [188]. Esta amostra é menos estável termicamente em comparação à amostra PCCEL e pode estar relacionado à menor energia de ligação observadas em C-N (276 kJ/mol) e H-N (390 kJ/mol) presentes na amostra PCCEL-N [189]. O valor da energia de ligação mostra que é necessária uma menor quantidade de energia térmica para se decompor

este material, restando uma massa residual mínima no final da análise térmica, em relação às outras amostras que não apresentam nitrogênio em sua composição.

A curva da amostra PCCEL-B mostra duas perdas em massa, sendo a primeira em torno de 30% e ocorre entre 25,50 e 216,41°C, relacionados ao processo de desidratação dos PCs. A segunda perda mássica ocorreu a partir de 220 e continuou até 1000°C e é referente à degradação de anidros carboxílicos e lactonas a partir de 540°C [188]. A massa residual presente após o processo de análise térmica foi de 36,92%, o que evidencia que esta amostra é estável termicamente.

A Figura 38 mostra os espectros de FTIR para as amostras PCCEL, PCCEL-N e PCCEL-B

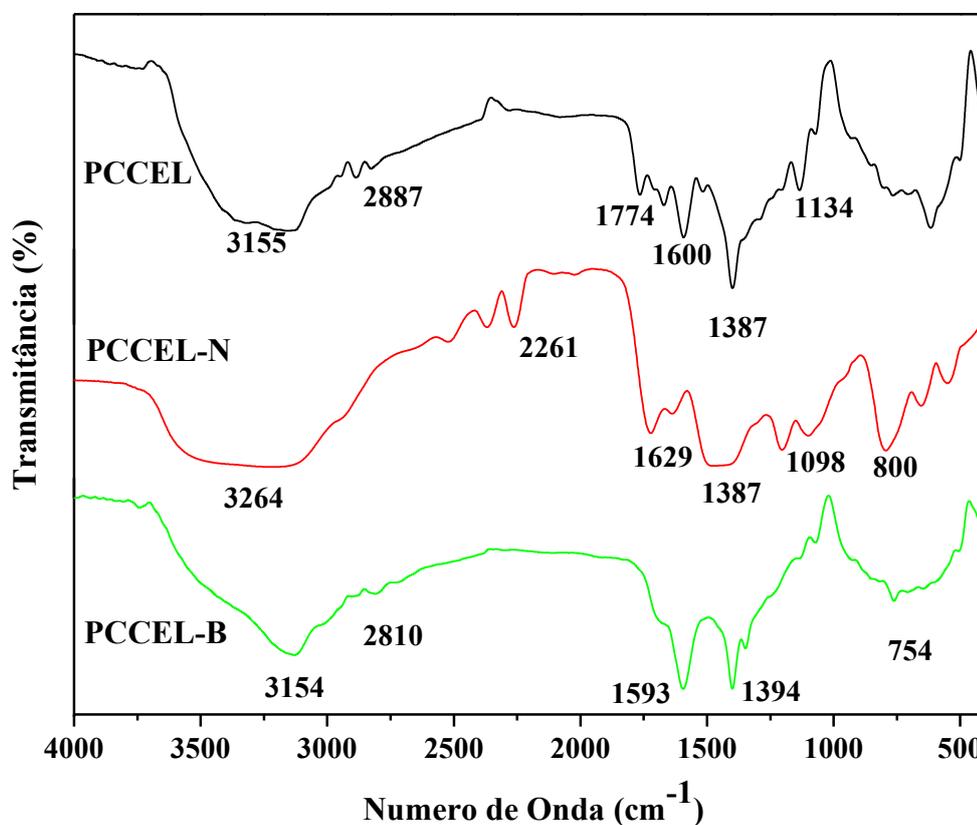


Figura 38: Espectros de FTIR para a amostra PCCEL e para as amostras funcionalizadas com amônia (PCCEL-N) e com ácido bórico (PCCEL-B).

A banda larga que apareceu em torno de 3500-3200cm<sup>-1</sup> para a amostra PCCEL-N corresponde às vibrações de estiramento OH / NH. O pico em 1723cm<sup>-1</sup> corresponde ao estiramento C=O de grupos carboxílicos, enquanto o sinal em 1636cm<sup>-1</sup> é devido às vibrações de estiramento de C=C aromático. O sinal em 1100cm<sup>-1</sup> é característico das vibrações de estiramento de C-O-C e o pico em 1200cm<sup>-1</sup> pode ser devido ao

estiramento C-N. Além disso, a banda em  $795\text{cm}^{-1}$  corresponde à vibração de flexão N-H.

A amostra PCCEL-B evidencia a banda relacionada às vibrações de alongamento -OH em  $3154\text{cm}^{-1}$ . Pode-se observar em  $1394\text{cm}^{-1}$  uma vibração que está relacionada a alongamento B-O [190], revelando que os PCs foram funcionalizados com sucesso, devido a possibilidade de formação de ácido borônico na superfície dos pontos de carbono a partir da interação do ácido bórico com os grupos alquila ou arila presentes na superfície dos PCs, conforme indicado na Figura 39 [191]. A vibração em  $754\text{cm}^{-1}$  relacionada à ligação -CH pode ser devido à deformação de aromáticos [192].

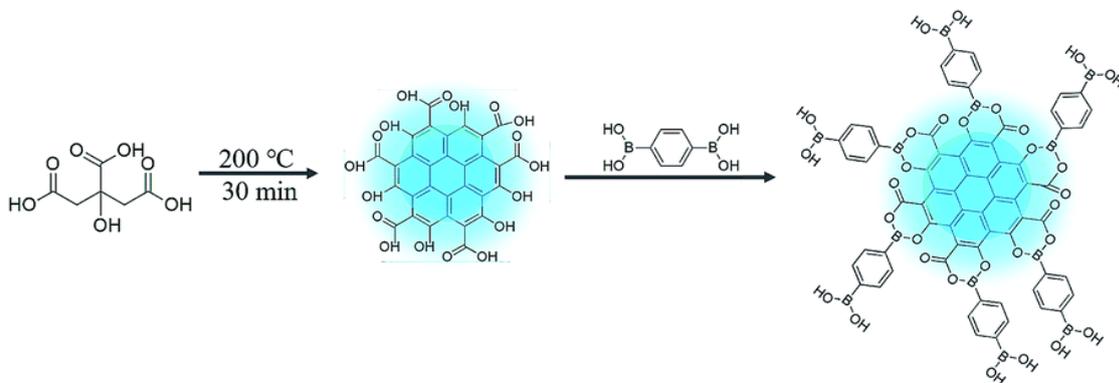


Figura 39: Esquema da reação dos PCs com ácido borônico (Adaptado) [191].

A Tabela 8 mostra os resultados obtidos a partir da análise elementar, que evidenciam uma maior concentração de nitrogênio na amostra PCCEL-N, comparada com o a amostra PCCEL, além da diminuição do teor de O, que pode estar relacionado com a substituição dos grupos oxigenados por grupos nitrogenados. Além disso, observou-se um aumento do teor de C relacionado ao processo de carbonização hidrotérmica. A análise elementar para a amostra PCCEL-B mostrou valores de carbono de 36,49%, 5,03% de hidrogênio, 57,74% de oxigênio e traços de nitrogênio.

Tabela 8: Resultados de análise elementar da celulose e dos pontos de carbono.

Amostra	%C	%H	%N	%O
PCCEL-N	46,82	7,99	10,43	34,76

A Figura 40 evidencia as curvas de titulação para as amostras funcionalizadas PCCEL-N e PCCEL-B.

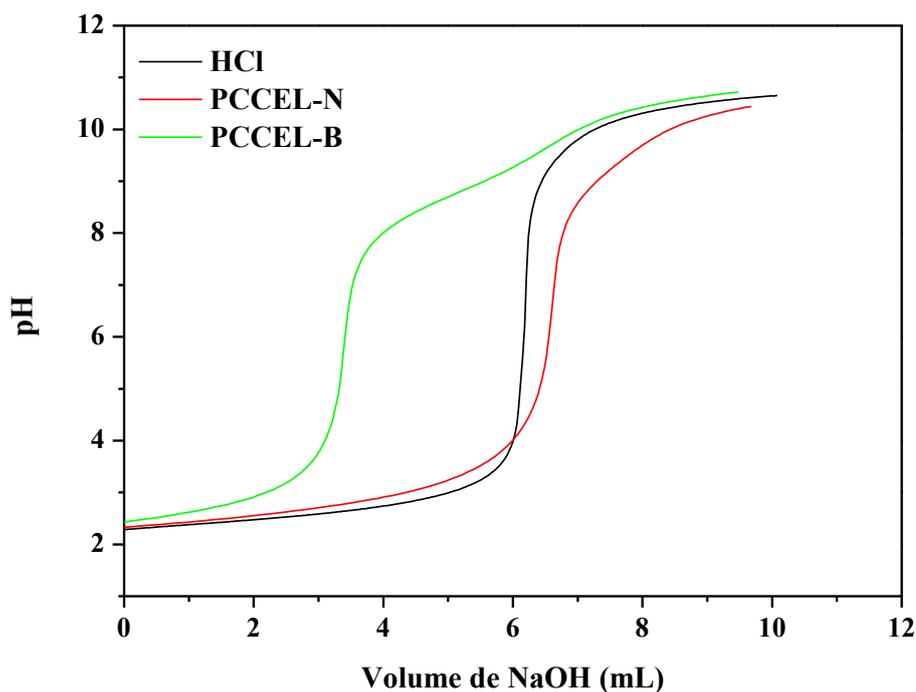


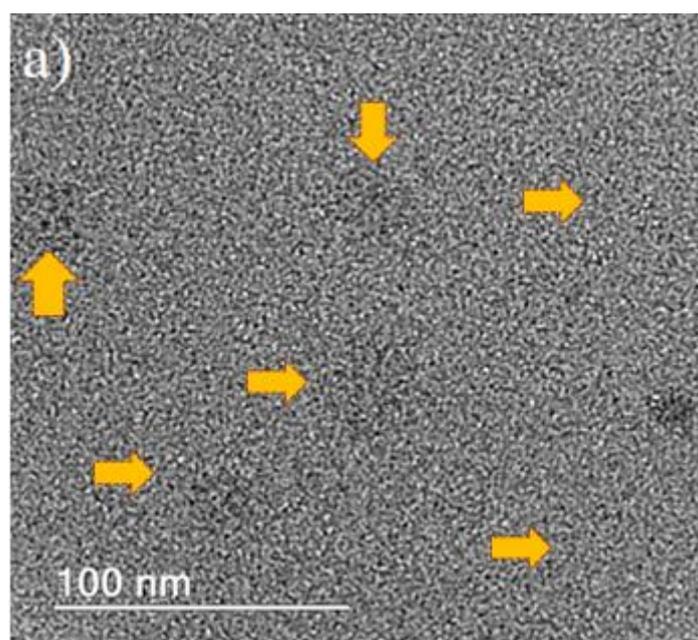
Figura 40: Comparativo das curvas de titulação potenciométrica para as amostras PCCEL-N e PCCEL-B, cuja concentração de NaOH é de 0,012 mol/L.

A Tabela 9 mostra a correspondência entre os valores de pKa e a concentração de grupos funcionais encontrados para as amostras PCCEL-N e PCCEL-B e indica a grande presença de grupos com  $pK_a < 8,0$  atribuídos principalmente a grupos fenólicos para ambas as amostras. Além disso, é importante destacar a maior concentração de grupos funcionais com  $pK_a > 9$  na amostra PCCEL-N, devido à maior concentração de grupos funcionais nitrogenados nesta amostra. No entanto, os grupos semelhantes aos fenólicos também têm constantes de acidez semelhantes. Os valores intermediários de pKa podem ser originados de diferentes grupos funcionais oxigenados, isto é, lactona e nitrogenados, como piridina e aminas. Em geral, as propriedades ácido-base de ambos os materiais foram caracterizadas por uma alta concentração de grupos funcionais com constantes de acidez entre 3,8 e 10,6.

Tabela 9: Resultados obtidos do ajuste das curvas experimentais de titulação potenciométrica das amostras.

PCCEL-N			PCCEL-B		
pKa's	Grupos ácidos na superfície/mm <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Percentual (%)	pKa's	Grupos ácidos na superfície/mm <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Percentual (%)
3,79	2,86	30,9	4,26	0,75	4,2
5,28	0,786	8,49	6,06	0,377	2,1
7,08	0,416	4,5	8,79	13,3	74,6
9,09	5,19	56,1	10,6	3,4	19,1

A Figura 41 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) obtidas a partir de suspensões diluídas (0,1% m/V) das amostras de PCCEL-N e PCCEL-B. Para ambas as amostras as imagens mostraram nanoestruturas monodispersas com morfologia quase esférica e também alguns agregados.



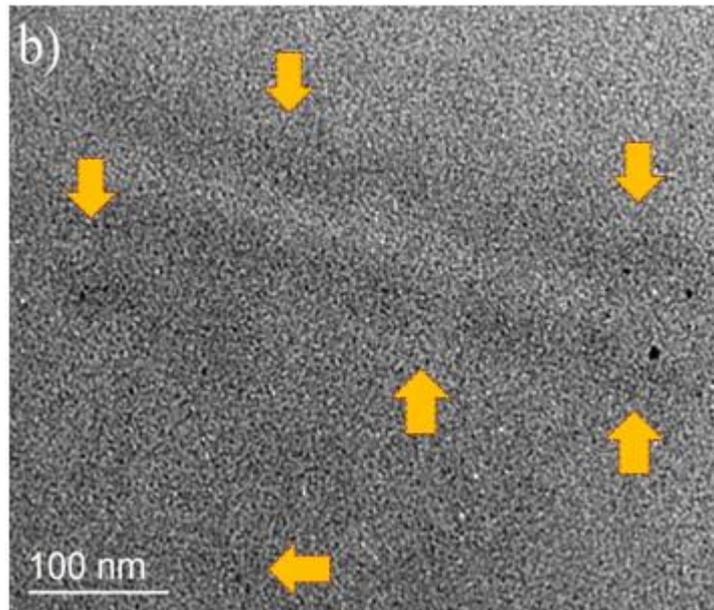
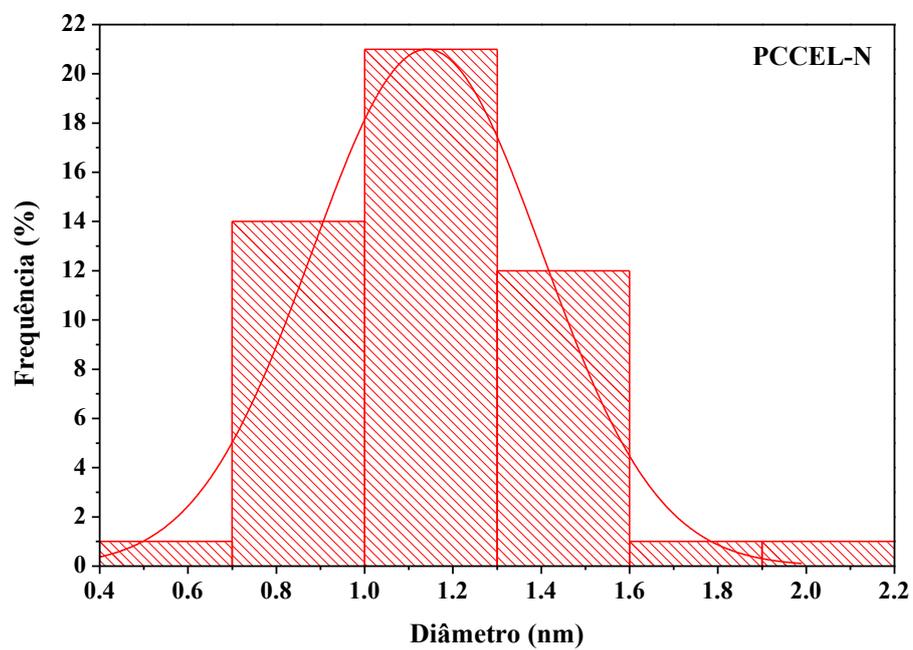


Figura 41: Imagens MET das amostras de PCs, em que (a) PCCEL-N e (b) PCCEL-B.

Os histogramas com as distribuições de tamanho com uma curva de ajuste Gaussiana para ambos os PCs são mostrados na Figura 42. As medidas de distribuição de tamanho mostraram que o tamanho médio da amostra PCCEL-N se encontra na faixa de 0,4-2,2nm com um tamanho médio em torno de 1,2nm enquanto que para a amostra PCCEL-B o valor obtido foi de 1,0-5,0nm com um valor médio de 3,0nm.

(a)



(b)

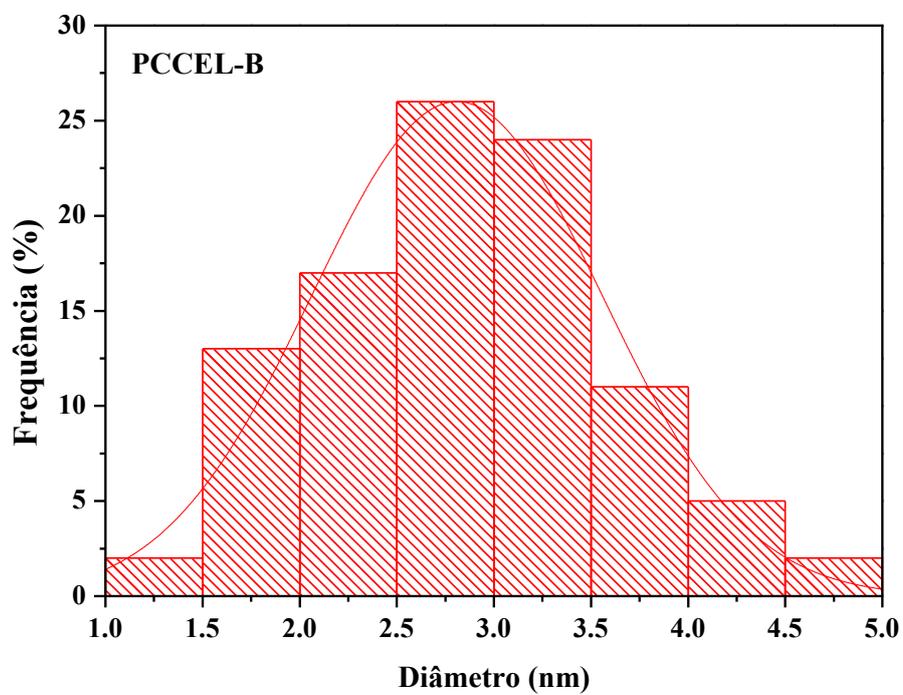


Figura 42: Histogramas de distribuição de tamanho da amostra PCCEL-N (a) e PCCEL-B (b).

Para avaliar a influência dos métodos de preparação nas propriedades ópticas dos pontos de carbono, também foram realizados estudos de absorção de UV-Vis e fotoluminescência (PL).

As Figuras 43 e 44 mostram espectros típicos de absorção de UV-Vis e fotoluminescência em diferentes comprimentos de onda de excitação para as amostras obtidas por carbonização hidrotérmica funcionalizadas com amônia e ácido bórico, respectivamente. A inserção da imagem fotográfica nas Figuras 43 e 44 mostram dispersões de pontos de carbono em água sob luz natural e irradiada com uma fonte de luz UV. Ambas as amostras apresentaram aspecto transparente amarelado sob luz natural e luminescência azul sob fonte de luz ultravioleta.

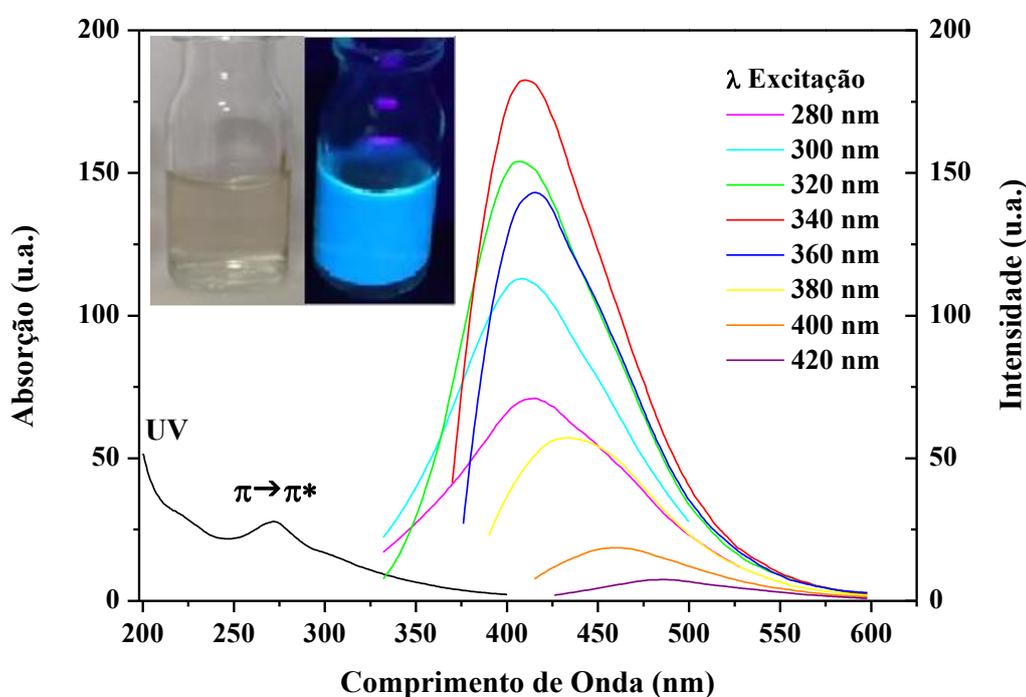


Figura 43: Espectro de fluorescência obtido em diferentes comprimentos de onda de excitação e espectro de absorção UV-Vis para amostra PCCEL-N em água. A inserção das imagens fotográficas mostra uma dispersão de PCs em água sob luz natural e uma Lâmpada UV.

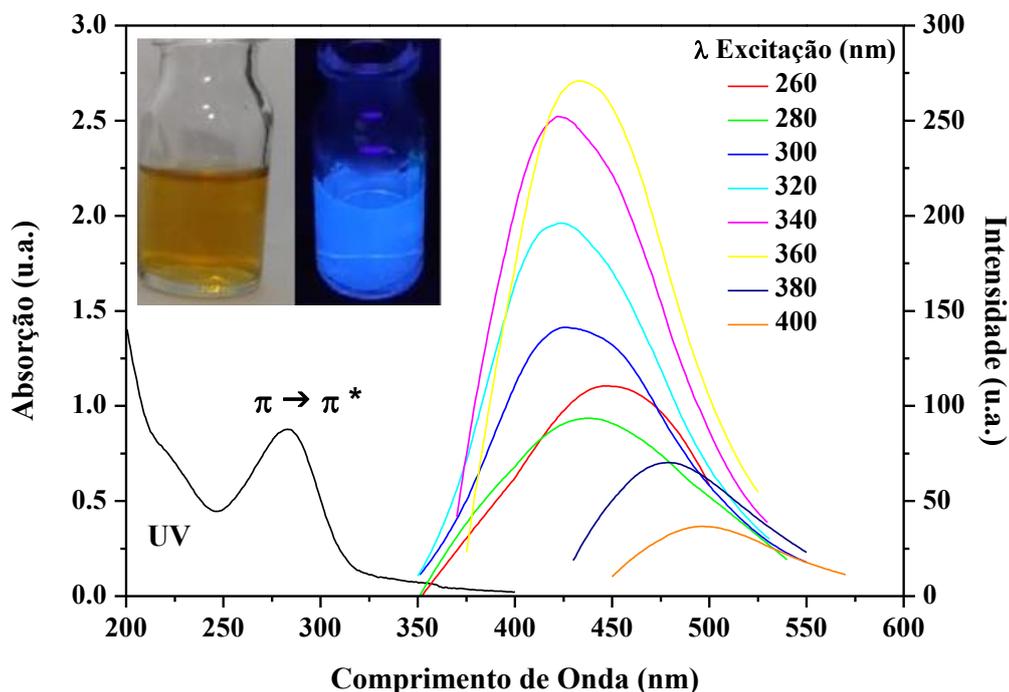


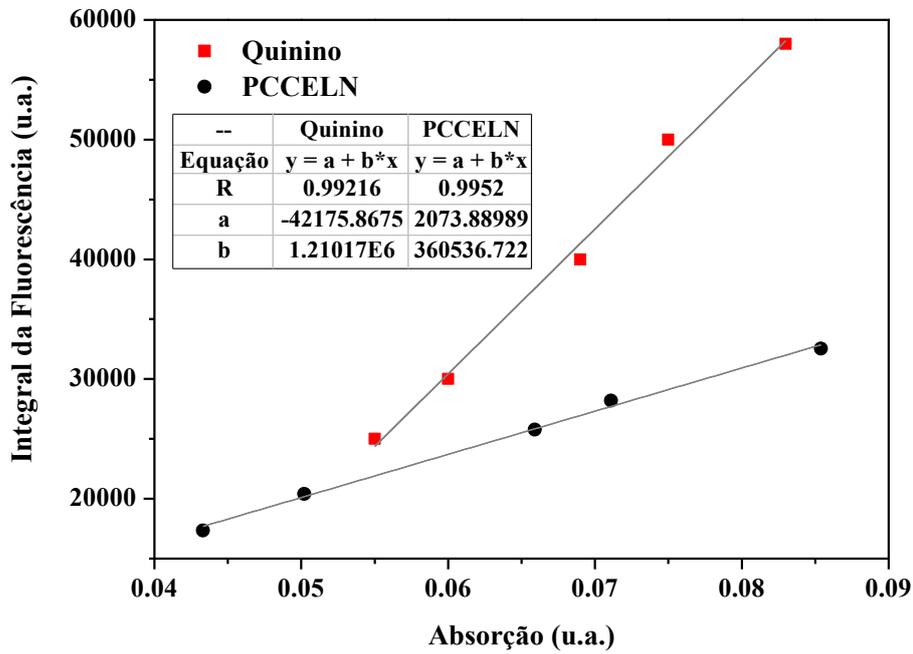
Figura 44: Espectro de fluorescência obtido em diferentes comprimentos de onda de excitação e espectro de absorção UV-Vis para amostra PCCEL-B em água. A inserção das imagens fotográficas mostra uma dispersão de PCs em água sob luz natural e uma Lâmpada UV.

A amostra PCCEL-N apresentou uma banda de absorção em 275nm e a amostra PCCEL-B, em 285nm. As bandas observadas estão relacionadas à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  da banda aromática C=C conjugada. Nota-se que a maior intensidade de emissão ocorreu em um comprimento de onda de excitação de 360nm nas duas amostras [108].

Ao serem submetidos a diferentes comprimentos de onda de excitação, os PCs passaram a exibir emissão de fluorescência na região de luz visível de azul para a amostra PCCEL-B. Já a amostra PCCEL-N emissão de fluorescência na região de luz visível de ciano. Esta diferença de comportamento está associada aos maior número de diferentes grupos funcionais presentes na superfície dos PCs, levando à emissão na região do verde, em relação à azul [132], devido às suas emissões serem altamente dependentes da energia de excitação.

A Figura 45 mostra o gráfico da Integral de Fluorescência em função da Absorção para as amostras PCCEL-N e PCCEL-B e o padrão de sulfato de quinino.

(a)



(b)

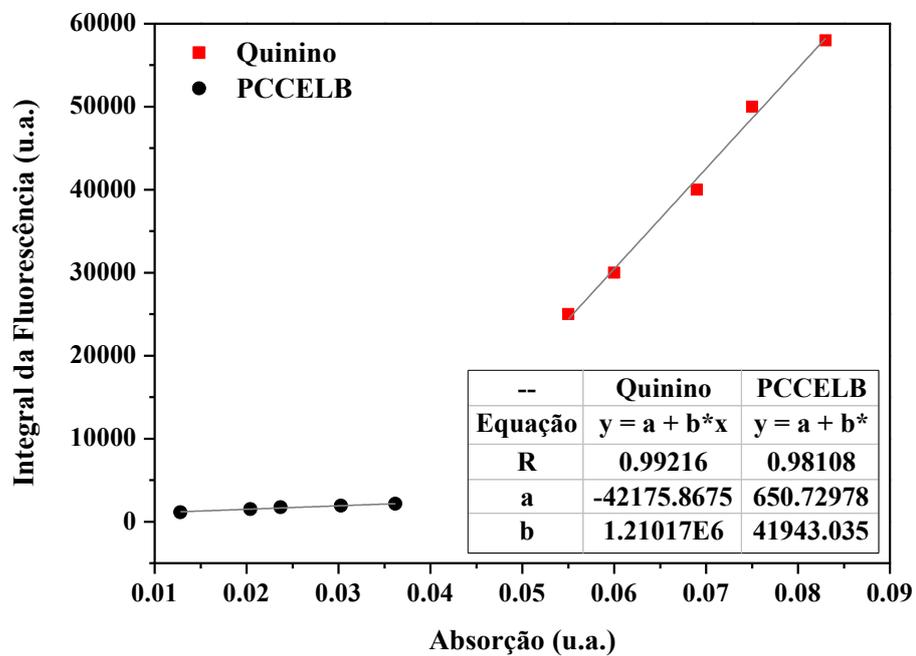


Figura 45: Gráfico da Integral de Fluorescência em função da Absorção para amostras PCCEL-N e PCCEL-B e o padrão de sulfato de quinino.

Os valores calculados dos rendimentos quânticos das amostras PCCEL-N e PCCEL-B foram de 6,10 e 2,10%, respectivamente. O valor do rendimento quântico para a amostra PCCEL-B foi expressivo, evidenciando um aumento de duas vezes em relação à amostra PCCEL e pode mostrar a eficiência da funcionalização com ácido bórico devido à presença da ligação B-O que pode se relacionar à interação dos grupos oxigenados dos PCs com os átomos de boro referentes ao ácido bórico [193].

A amostra PCCEL-N, obteve o maior rendimento quântico. Ao se comparar esta amostra, que foi obtida por carbonização hidrotérmica, com pontos de carbono preparados por desidratação ácida encontrados na literatura com rendimento quântico de 1% [108], observa-se que o valor encontrado para a amostra PCCEL-N é bem mais elevado. Este valor evidencia que a funcionalização obteve êxito e a amostra apresenta grupos funcionais nitrogenados em sua superfície que eleva ao aumento do rendimento quântico do material preparado, que leva a uma maior aplicabilidade dos pontos de carbono.

Assim, fica demonstrada principalmente a eficiência do processo de funcionalização com amônia, que possibilitou um aumento em seis vezes o valor do rendimento quântico da amostra de PCs obtida de celulose por meio da metodologia de carbonização hidrotérmica em apenas uma etapa.

Os PCs funcionalizados com amônia obtiveram o maior rendimento quântico, dentre as amostras estudadas. Eles apresentam excelentes propriedades como a fotoestabilidade, sem influenciar na intensidade de fluorescência mesmo sob excitação a 150W (lâmpada de xenônio) por várias horas [194], além de apresentar grande estabilidade aquosa [195]. Diversas aplicações dos PCs são favorecidas por suas propriedades ópticas, principalmente na optoeletrônica [196], na bioimagem, no diagnóstico de doenças e nos biossensores.

#### 5.2.2.2 *Pontos de carbono modificados com PEG1500N*

Os pontos de carbono PCCEL foram modificados com oligômeros de PEG1500N pelo método descrito por Wang e colaboradores em 2010 [197]. A amostra foi denominada PCCEL-PEGN.

O espectro de FTIR da amostra PCCEL-PEGN pode ser observado na Figura 46 em que a banda de absorção em  $3404\text{cm}^{-1}$  representa os grupos OH e NH.

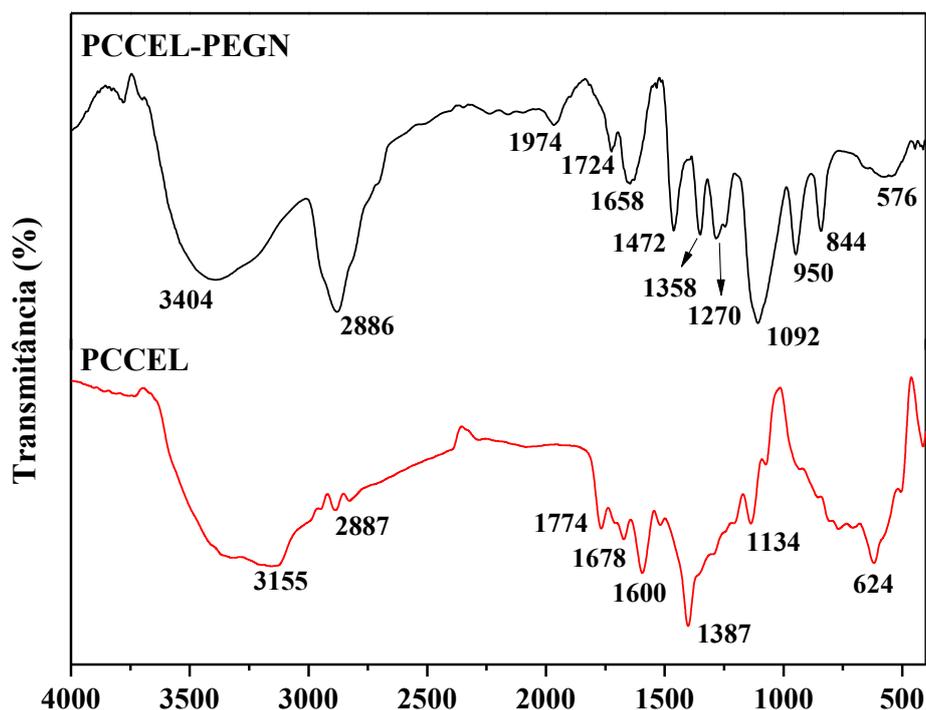


Figura 46: Espectros de FTIR das amostras PCCEL-PEGN e PCCEL.

As vibrações de alongamento  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  resultaram em absorções em  $2886\text{cm}^{-1}$ . Uma vibração de alongamento em  $1724\text{cm}^{-1}$  correspondeu à amida primária, evidenciando que a funcionalização dos PCs com PEG1500N foi efetuada com sucesso. Podem-se observar muitas alterações em relação à amostra PCCEL, entre  $1658$  e  $500\text{cm}^{-1}$ , e nota-se em  $1658\text{cm}^{-1}$  o estiramento do grupo amida  $\text{N-C=O}$  que pode evidenciar a eficiência da modificação química na amostra PCCEL-PEGN. Os picos de absorção em  $1472$  e  $1358\text{cm}^{-1}$  corresponderam para  $-\text{CH}_3$ . Além disso, o pico agudo em  $1270\text{cm}^{-1}$  é devido à amina primária de ligação  $\text{CN}$ . Um pico em  $1092\text{cm}^{-1}$  resultou da simetria vibrações do grupo  $\text{C-O-C}$  [198].

A Figura 47 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) obtidas a partir de suspensões diluídas ( $0,1\%$  m/V) da amostra PCCEL-PEGN que apresentou nanoestruturas monodispersas com morfologia quase esférica.

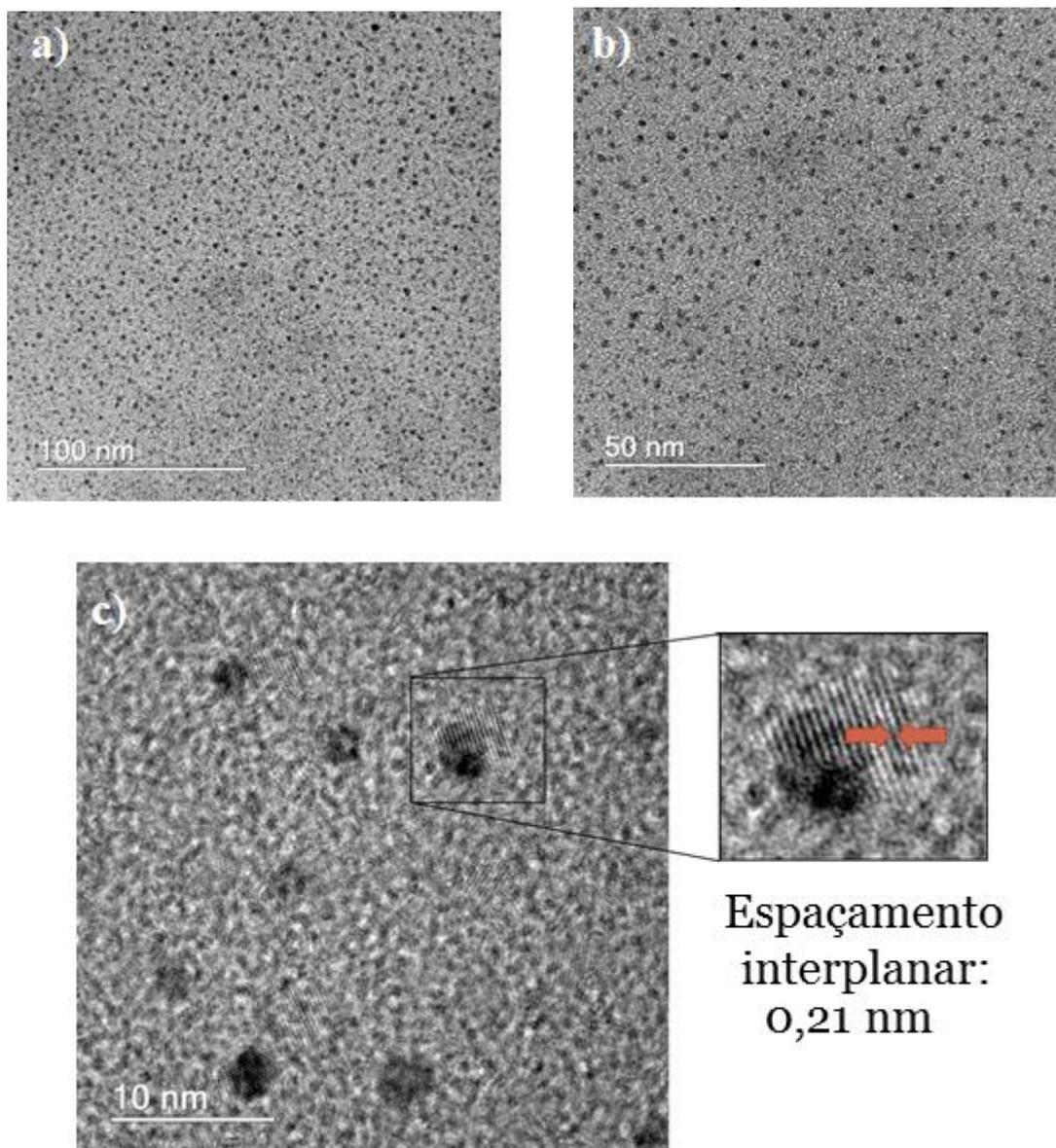


Figura 47: Imagens MET (a) e (b) e METAR (c) da amostra de PCCEL-PEGN.

A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR) é mostrada na Figura 47 (c) e evidencia que os PCs apresentam cristalinidade com uma distância interplanar de 0,21nm, correspondente ao plano (100) do grafite [199, 200].

O histograma com as distribuições de tamanho com uma curva de ajuste Gaussiana para os PCs é mostrado na Figura 48. As medidas de distribuição de tamanho mostraram que o tamanho médio da amostra PCCEL-PEGN se encontra na faixa de 1,0-3,0nm com um diâmetro médio em torno de 2nm.

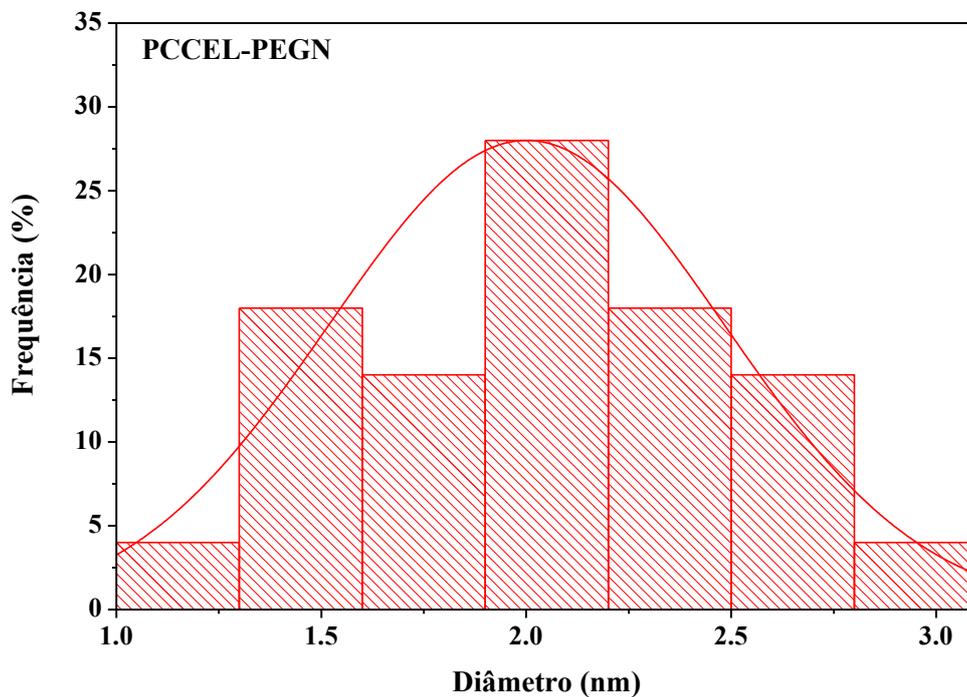


Figura 48: Histogramas de distribuição de tamanho da amostra PCCEL-PEGN.

Para avaliar as propriedades ópticas dos pontos de carbono foram realizados estudos de absorção de UV-Vis e fotoluminescência (PL). A Figura 49 mostra espectros típicos de absorção de UV-Vis e PL em diferentes comprimentos de onda de excitação para amostra PCCEL-PEGN.

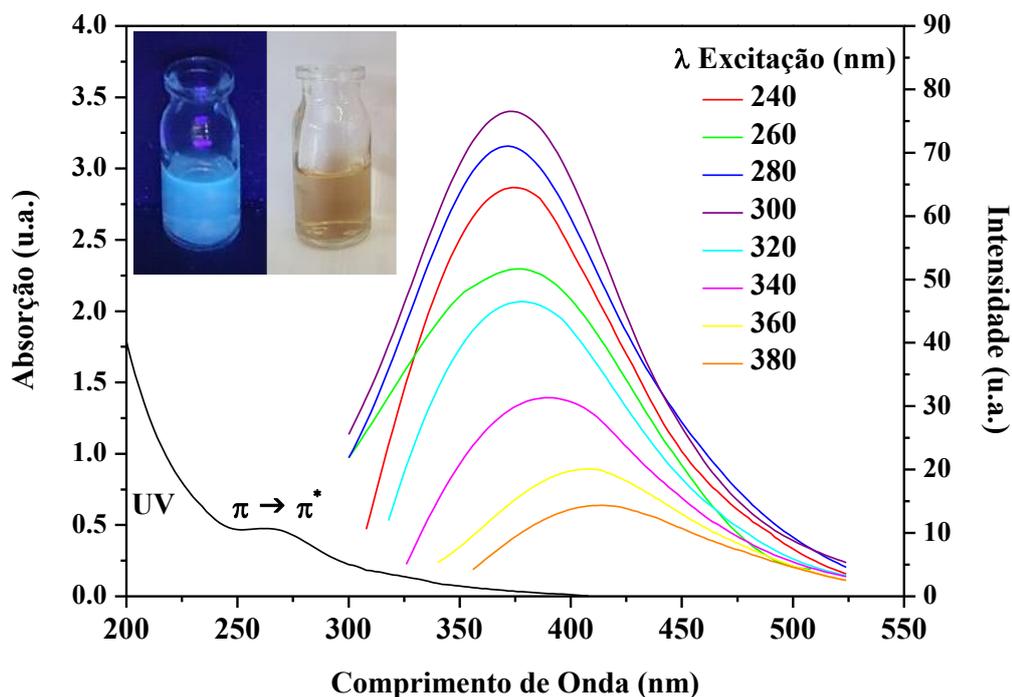


Figura 49: Espectro de fluorescência obtido em diferentes comprimentos de onda de excitação e espectro de absorção UV-Vis para amostra PCCEL-PEGN em água. A inserção das imagens fotográficas mostra uma dispersão de PCs em água sob luz natural e uma Lâmpada UV.

A inserção da imagem fotográfica na Figura 49 mostra dispersão de PCs em água sob luz natural e irradiada com uma fonte de luz UV, apresentando aspecto transparente amarelado sob luz natural e luminescência azul sob fonte de luz ultravioleta.

O espectro de absorção para a amostra PCCEL-PEGN disperso em água mostra uma banda de absorção em torno de 270nm devido à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  dos grupos conjugados C=C aromáticos. O espectro de fotoluminescência mostra forte emissão em torno do azul do espectro e apresenta um comportamento de emissão dependente do comprimento de onda de excitação, principalmente em função de defeitos de superfície que ocorrem devido à presença de diferentes grupos funcionais.

O valor de rendimento quântico de fluorescência foi obtido para a amostra PCCEL-PEGN e calculado encontrando um valor de 5,5%.

A Figura 50 mostra o gráfico da integral de fluorescência em função da absorção para a amostra PCCEL-PEGN e o padrão de sulfato de quinino.

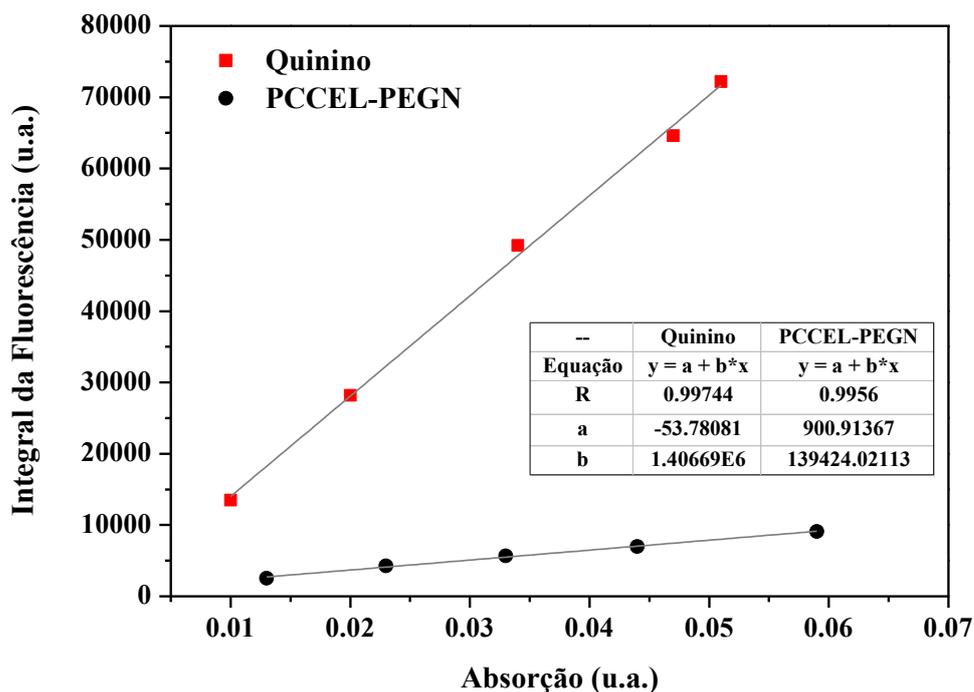


Figura 50: Gráfico da Integral de Fluorescência em função da Absorção para a amostra PCCEL-PEGN e o padrão de sulfato de quinino.

A Tabela 10 mostra os valores de rendimento quântico dos PCs obtidos a partir da celulose com e sem modificação.

Tabela 10: Valores de RQ dos PCs obtidos a partir da celulose.

Amostra	Rendimento Quântico
PCCEL	1,0%
PCCEL-N	6,1%
PCCEL-B	2,1%
PCCEL-PEGN	5,5%

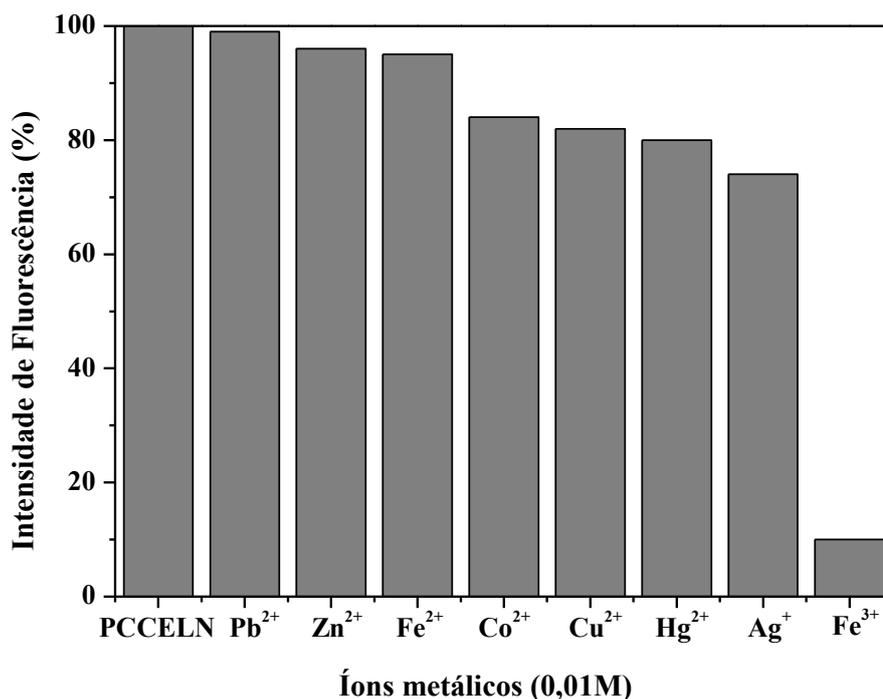
### 5.2.3 Pontos de carbono de celulose como sensores para diferentes íons metálicos

Os pontos de carbono modificados PCCEL-N e PCCEL-PEGN, com valores expressivos de rendimento quântico, foram aplicados como sondas para diferentes íons metálicos usando o efeito de extinção de fotoluminescência. Em seguida, a sensibilidade do íon que apresentou maior queda na intensidade da fluorescência será estudada.

O efeito de extinção da fotoluminescência foi investigado para diferentes íons metálicos ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) com o objetivo de se estudar a seletividade. Os resultados obtidos para a amostra PCCEL-N e para a amostra PCCEL-PEGN para os diferentes íons estão mostrados na Figura 51. A adição de  $25\mu\text{L}$  de cada íon metálico de concentração  $0,01\text{mol/L}$  foi feita em  $2,5\text{mL}$  da suspensão das amostras de PCs de concentração  $20\text{mg/L}$ , efetuando-se a medida imediatamente após a adição.

A Figura 51 evidencia um efeito mais acentuado para o íon  $\text{Fe}^{3+}$  comparado aos outros íons, para as duas amostras. Nota-se que a intensidade da fotoluminescência dos PCs da amostra PCCEL-N na presença do íon  $\text{Fe}^{3+}$  diminuiu em até 90%, o que não foi observado nos outros íons, em que a intensidade de PL decresceu no máximo 25% conforme mostrado para o  $\text{Ag}^+$ .

(a)



(b)

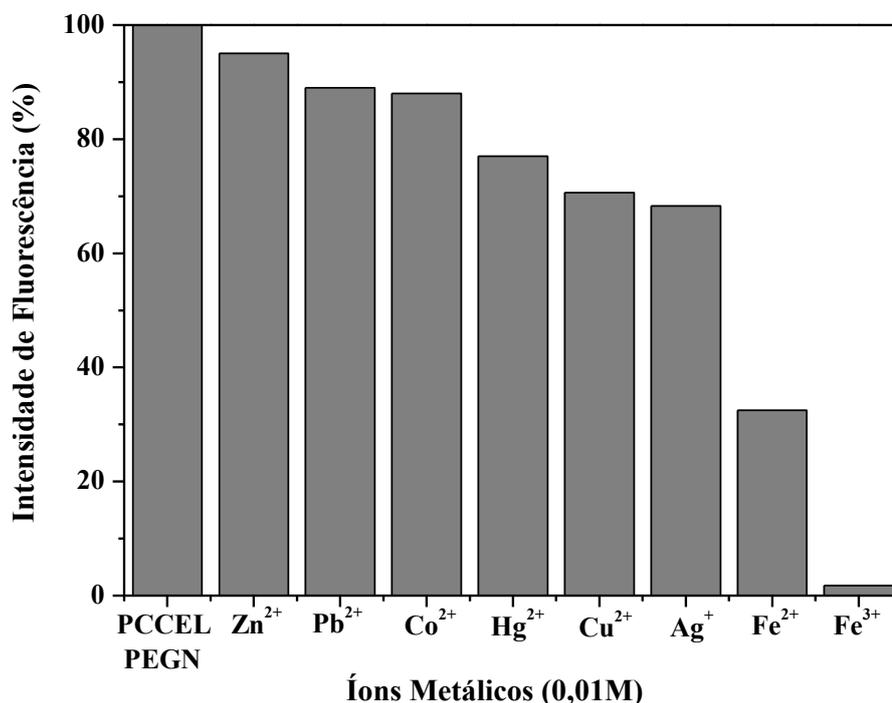


Figura 51: Intensidade de fotoluminescência das amostras PCCEL-N (a) e PCCEL-PEGN (b) em comparação com as intensidades após a adição de diferentes íons metálicos.

Para a amostra PCCEL-PEGN, não foi percebida grande redução da intensidade da fotoluminescência dos PCs na presença de outros íons, decrescendo no máximo em torno de 32% para o Fe<sup>2+</sup>, para o Fe<sup>3+</sup> a intensidade do reduziu em até 98%.

Assim, pode-se observar que o efeito de extinção é mais destacado para esse íon específico e pode se relacionar à interação do íon com grupos funcionais presentes na superfície dos PCs, como os grupos carboxílicos e amino.

Os grupos de superfície dos PCs podem formar complexos de coordenação com os íons metálicos que levam à redução da intensidade de fotoluminescência, podendo detectar diversos íons.

Os diferentes grupos superficiais dos PCs podem formar ligações de hidrogênio com os íons hidratados, o que explica o aumento da extinção da fotoluminescência na presença de cátions metálicos.

Com isso, a intensidade da fluorescência dos PCs preparados neste trabalho sofre influência da hidratação dos íons além de depender da ligação de hidrogênio entre os grupos de superfície dos pontos de carbono e as espécies presentes nas redondezas [184].

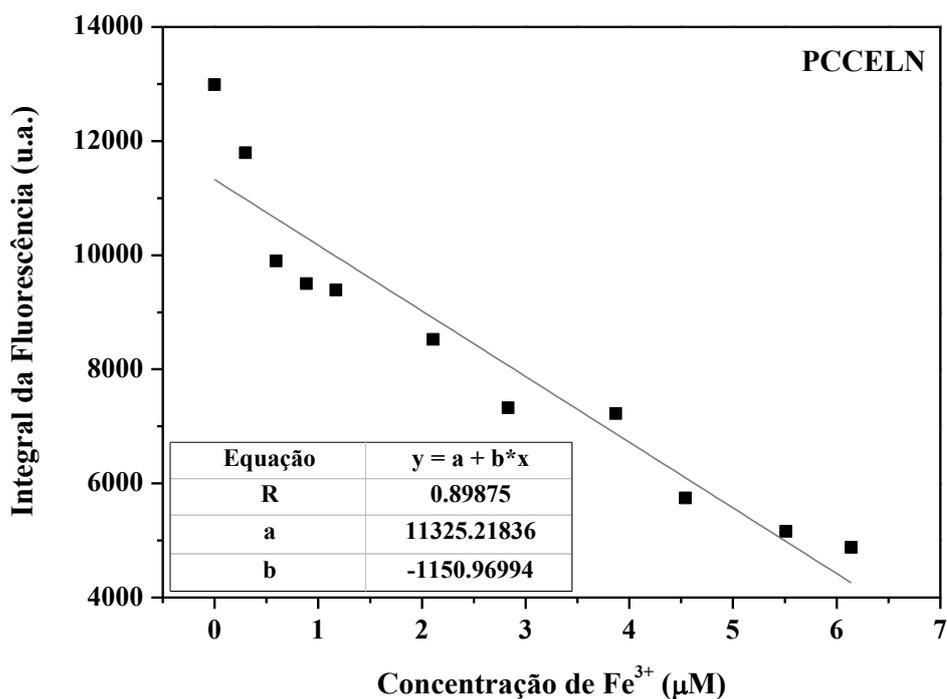
Outros fatores a serem considerados são a sensibilidade e a seletividade dos pontos de carbono fluorescentes, que podem ser aprimoradas.

A transferência intramolecular de elétrons dos PCs para o metal pode esclarecer o mecanismo de extinção de fluorescência [185], que pode se tornar mais expressivo devido à presença de vários grupos superficiais dos PCs que formam complexos de coordenação com os íons metálicos.

Os valores de intensidade da fluorescência em diferentes concentrações dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  foram estudados, pois apresentaram grande extinção da fotoluminescência.

A redução na intensidade da fotoluminescência dos PCs quando diferentes quantidades de uma solução de  $\text{Fe}^{3+}$  de concentração de  $50\mu\text{M}$  foram adicionadas à suspensão de PCs amostras PCCEL-N e PCCEL-PEGN de concentração de  $20\text{mg/L}$  estão mostrados na Figura 52.

(a)



(b)

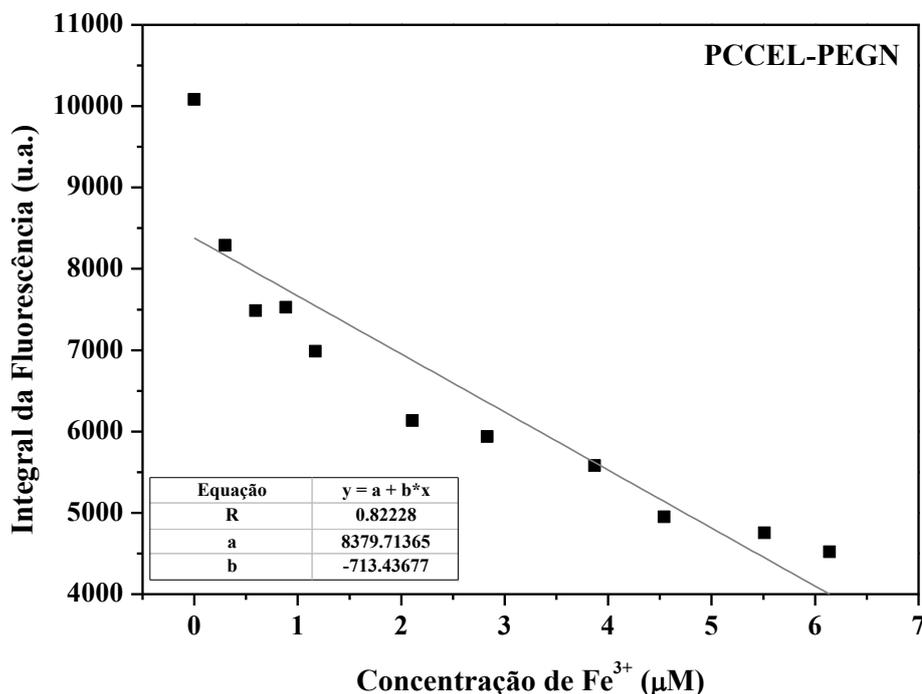


Figura 52: Gráfico de concentração de íons metálicos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) versus Intensidade de fotoluminescência para as amostras PCCEL-N (a) e PCCEL-PEGN (b).

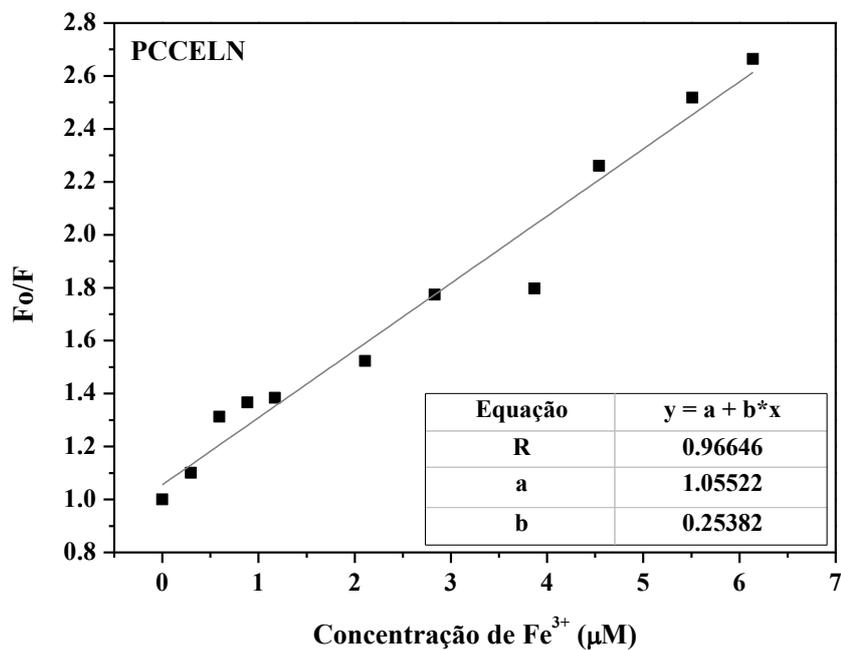
A relação entre a redução da intensidade de fluorescência dos PCs e a concentração do íon é quase linear na faixa de concentração estudada (de 0,3 a 6,1  $\mu\text{M}$ ).

O limite de detecção (LOD) foi calculado a partir do desvio padrão da resposta de intensidade da amostra PCCEL-N ( $\delta$ ) e pela inclinação da curva de calibração ( $s$ ) do gráfico da Figura 49, conforme a Equação 2.

O valor encontrado do limite de detecção (LOD) para a amostra PCCEL-N para a detecção de íons  $\text{Fe}^{3+}$  foi de 0,22  $\mu\text{M}$ , evidenciando uma considerável sensibilidade dos PCs empregados como sensores de íons metálicos, além de grande seletividade para os íons  $\text{Fe}^{3+}$ . O comportamento de extinção de fluorescência pode ser descrito usando a equação 3.

A Figura 53 mostra um gráfico de Stern-Volmer para o íon  $\text{Fe}^{3+}$ . A Figura mostra uma boa linearidade para a faixa de concentração entre 0,3 e 6,1  $\mu\text{M}$ , para as duas amostras.

(a)



(b)

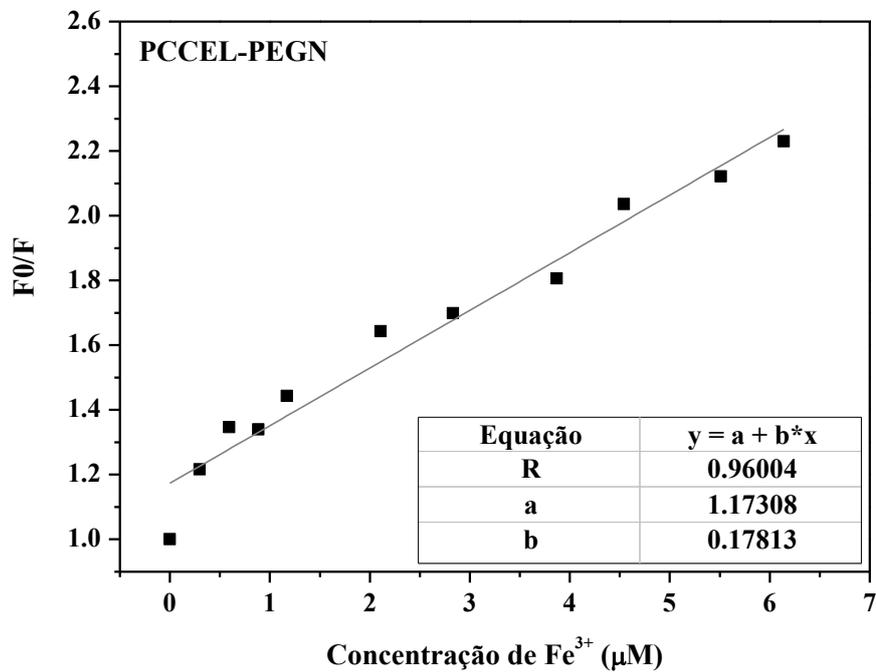


Figura 53: Razão de intensidade de fluorescência ( $F_0 / F$ ) dos PCs das amostras PCCEL-N (a) e PCCEL-PEGN (b) versus soluções de íons  $Fe^{3+}$  de várias concentrações.

Assim, os PCs das amostras PCCEL-N e PCCEL-PEGN apresentaram resultados favoráveis na aplicação como sensores de diferentes metais, evidenciando grande sensibilidade aos íons  $\text{Fe}^{3+}$ , com limite de detecção (LOD) de 0,22 e 0,13  $\mu\text{M}$  respectivamente, conforme a Tabela 11, além de evidenciar elevada seletividade que torna esses íons promissores para sua detecção em matrizes aquosas.

A Tabela 11 mostra os valores de LOD e linearidade para as amostras PCCEL-N e PCCEL-PEGN testados como sensores de íons  $\text{Fe}^{3+}$ .

Tabela 11: Valores de LOD e linearidade para as amostras PCCEL-N e PCCEL-PEGN.

<b>Amostra</b>	<b>LOD</b>	<b>Linearidade</b>
PCCEL-N	0,22 $\mu\text{M}$	0,3 a 6,1 $\mu\text{M}$
PCCEL-PEGN	0,13 $\mu\text{M}$	0,3 a 6,1 $\mu\text{M}$

## **CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES**

## 6. Conclusões

Neste trabalho foram preparados PCs a partir de dois precursores diferentes: a quitosana e a celulose. Os PCs obtidos a partir da quitosana foram preparados por duas rotas diferentes de preparação, carbonização hidrotérmica e a desidratação ácida. A amostra obtida por desidratação ácida, PCQUI-DA, apresentou um valor de rendimento quântico (RQ) de 3%, enquanto a amostra de PCs obtidos por carbonização hidrotérmica, PCQUI-CH, apresentou um valor de RQ relativamente alto, de 9%. As duas amostras, apresentaram luminescência na região do azul, além de apresentar emissão dependente do comprimento de onda de excitação.

Os PCs preparados a partir da celulose foram obtidos a partir da carbonização hidrotérmica e apresentaram RQ em torno de 1%. A fim de intensificar a emissão desses PCs, processos de funcionalização foram efetuados para todas as amostras de PCs preparados por carbonização hidrotérmica. Foram utilizados amônia e oligômeros de PEG1500N como agentes funcionalizadores para as amostras preparadas a partir da quitosana e da celulose, além do ácido bórico para a amostra de celulose.

Nas amostras que foram funcionalizadas com amônia, PCQUI-CH-N e PCCEL-N, pôde-se observar diversos grupos aminos na superfície dos PCs, que levaram à presença de novos estados de superfície que gera um aumento na intensidade da fluorescência e do rendimento quântico, que foi de 15% e 6%, respectivamente.

A amostra de PCs obtida a partir da celulose foi funcionalizada com ácido bórico, evidenciando um rendimento quântico de 6%, que também mostrou a efetividade da funcionalização.

As amostras de PCs preparados a partir da quitosana e da celulose foram funcionalizadas com o oligômero PEG1500N, proporcionando uma elevação do rendimento quântico da amostra PCCEL-PEGN para 5,5%, observando-se grupos funcionais nitrogenados na superfície das nanoestruturas preparadas. Já o rendimento quântico encontrado para a amostra PCQUI-PEGN foi de 5,6%.

As caracterizações por FTIR e titulação potenciométrica mostraram grupos hidroxila, lactonas e ácidos carboxílicos na superfície dos PCs em todas as amostras, variando apenas a proporção, em que as amostras que foram funcionalizadas com amônia, o número de grupos funcionais aminados foi mais expressivo.

As imagens de MET mostraram que em todas as amostras, os PCs apresentaram morfologia quase esférica, com baixa dispersão de tamanho, variando de 1 a 3nm na maioria dos casos.

No estudo de absorção na região do UV-Vis, as amostras preparadas apresentaram bandas de absorção  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$ . Além disso, o mecanismo de fotoluminescência dos PCs se mostrou dependente do comprimento de onda de excitação e isto pode ser explicado em termos de uma distribuição ampla de defeitos superficiais devido à presença de grupos funcionais superficiais com diferentes níveis de energia, resultando em espectros de emissão dependentes da excitação.

As amostras que apresentaram maiores valores de rendimento quântico, PCQUI-CH-N (QY = 15%) e PCCEL-N (QY = 3,0 %) foram estudadas como sensores de íons metálicos. Além dessas amostras, os PCs funcionalizados como PEG1500N, PCQUI-PEGN (QY = 5,6%) e PCCEL-PEGN (QY = 5,5%) também foram testadas como sensores de íons metálicos. As características dos PCs como luminescência estável, solubilidade e fotoestabilidade propiciaram a presença de potencial aplicação como sensores.

Diversos íons metálicos foram testados com as amostras de PCs e foi observada uma supressão da fluorescência mais expressiva na presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$  para todas as amostras. O limite de detecção calculado para as amostras PCQUI-CH-N e PCCEL-N foi de 1,09 e 0,22 $\mu\text{M}$ , respectivamente, e para as amostras PCQUI-PEGN e PCCEL-PEGN foi de 0,39 e 0,13 $\mu\text{M}$ , respectivamente, o que mostra que os PCs são um excelente material, de grande sensibilidade e seletividade para a detecção de íons  $\text{Fe}^{3+}$  em matrizes aquosas.

Os PCs preparados por ambos os precursores se mostraram eficientes na aplicação como sensores, com baixos valores de limites de detecção, alta sensibilidade e seletividade aos íons  $\text{Fe}^{3+}$ , evidenciando a versatilidade deste nanomaterial de carbono.

Finalmente, o trabalho mostrou a viabilidade da obtenção de PCs de importantes fontes de material renovável através de metodologia ambientalmente amigável. Os nanomateriais de carbono obtidos exibiram valores relativamente altos de rendimento quântico e apresentam potenciais aplicações em diferentes áreas, entre elas a de sensor fluorescente.

## **CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## 7. Referências Bibliográficas

- [1] Chow, E.K-H., Gu, M., Xu, J., *Chapter 14: Carbon nanomaterials: fundamental concepts, biological interactions, and clinical applications*. Nanoparticles for Biomedical Applications, p. 223-242, 2020.
- [2] Xu, X., et al., *Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments*. Journal of the American Chemical Society, v.126, p. 12736-12737, 2004.
- [3] Molaei, M.-J. *A review on nanostructured carbon quantum dots and their applications in biotechnology, sensors and chemiluminescence*. Talanta, v. 196, p. 456-478 2019.
- [4] Sakdaronnarong, C., Sangjan, A., Boonsith, S., Kim, D.C., Shin, H.S., *Recent Developments in Synthesis and Photocatalytic Applications of Carbon Dots*, Catalysts, n.10, v.3, p. 320-343, 2020.
- [5] Li, H., Yan, X., Kong, D., Jin, R., Sun, C., Du, D., Lin, Y., Lu, G., *Recent advances in carbon dots for bioimaging applications*, Nanoscale horiz., n.5, p. 218-234, 2020.
- [6] Yuan, F., Li, S., Fan, Z., Meng, X., Fan, L., Yang, S., *Shining carbon dots: Synthesis and biomedical and optoelectronic applications*, Nano Today, v. 11, n. 5, p. 656-586, 2016.
- [7] Hoang, V.C., Nguyen, L.H., Gomes, V.G., *High efficiency supercapacitor derived from biomass based carbon dots and reduced graphene oxide composite*, Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 832, p. 87-96, 2019.
- [8] Ghann, W., Sharma, V., Kang, H., Karim, F., Richards, B., Mobin, S. M., Uddin, J., Rahman, M. M., Hossain, F., Kabir, H., Uddin, N. *The synthesis and characterization of carbon dots and their application in dye sensitized solar cell*, International Journal of Hydrogen Energy, v. 44, n. 29, p. 14580-14587, 2019.
- [9] Pang, S. *A pH Sensitive Fluorescent Carbon Dots for Urea and Urease Detection*. Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct., v. 28, p. 752–760, 2020.
- [10] Liu, Y.; Zhu, C.; Gao, Y.; Yang, L.; Xu, J.; Zhang, X.; Lu, C.; Wang, Y.; Zhu, Y. *Biomass-derived nitrogen self-doped carbon dots via a simple one-pot method:*

*Physicochemical, structural and luminescence properties*. Appl. Surf. Sci., v. 510, p. 145437-145448, 2020.

[11] Briscoe, J.; Marinovic, A.; Sevilla, M.; Dunn, S.; Titirici, M. *Biomass-Derived Carbon Quantum Dot Sensitizers for Solid-State Nanostructured Solar Cells*. Angew. Chem. Int. Ed., 54, 4463–4468, 2015.

[12] Titirici, M.M., A. Thomas, and M. Antonietti, *Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO<sub>2</sub> problem?* New Journal of Chemistry, v. 3, p. 787-789, 2007.

[13] Zhou, J.; Booker, C.; Li, R.; Zhou, X.; Sham, T.-K.; Sun, X.; Ding, Z. *An Electrochemical Avenue to Blue Luminescent Nanocrystals from Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs)*. J. Am. Chem. Soc., v. 129, p. 744-745, 2007.

[14] Lim, S.Y., Shen, W., Gao, Z. *Carbon Quantum Dots and their applications*. Chem. Soc. Rev., v. 44, p. 362–381, 2015.

[15] Zattar, A. P. P.; Fajardo, G. L.; de Mesquita, J. P.; Pereira, F. V. *Luminescent Carbon Dots Obtained from Chitosan: A Comparison between Different Methods to Enhance the Quantum Yield*. Fuller. Nanotub. Car. N., 2020.

[16] Dong, X., Liang, W., Meziani, M., Sun, Y-P., Yang, L., *Carbon dots as potent antimicrobial agents*, Theranostics, n.2, v.10, p. 671-686, 2020.

[17] Ganem, R., Al-Qassar, R., Al-Marjeh, B., Atassi, Y., *Novel nitrogen-doped carbon dots prepared under microwave-irradiation for highly sensitive detection of mercury ions*, Heliyon, n.4, v.6, 2020.

[18] Liang, W., Bunker, C.E., Sun, Y-P, *Carbon dots: zero-dimensional carbon allotrope with unique photoinduced redox characteristics*. ACS Omega, n.5, 965-971, 2020.

[19] Fedel, M. *Hemocompatibility of Carbon Nanostructures*, C Journal of Carbon Resources, v.6, n.1, 2020.

[20] Zhu S, Song Y, Zhao X, et al. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective. Nano Res. 2015;8:355–381.

- [21] Zheng XT, Ananthanarayanan A, Luo KQ, et al. *Glowing graphene quantum dots and carbon dots: properties, syntheses, and biological applications*. *Small*. 2015;11:1620–1636.
- [22] Liu, M., *Optical Properties of Carbon Dots: A Review*, *Nanoarchitectonics*, v.1, n.1, p. 1-52, 2020.
- [23] Bagheri, Z., Ehtesabi, H., Rahmandoust, M. Hallaji, Z., Eskandari, F. *New Insight into the Concept of Carbonization Degree in Synthesis of Carbon Dots to Achieve Facile Smartphone Based Sensing Platform*. *Sci Rep.*, v. 7, n. 11013, 2017.
- [24] Pu, Y., Cai, F., Wang, D., Wang, J-X., Chen, J-F., *Colloidal Synthesis of Semiconductor Quantum Dots toward Large-Scale Production: A Review*. *Ind. Eng. Res.*, n. 57, p. 1790-1802, 2018.
- [25] Peng, H., Travas-Sejdic, J., *Simple Aqueous Solution Route to Luminescent Carbogenic Dots from Carbohydrates*. *Chem. Mater.*, v. 21, n. 23, p. 5563-5565, 2009.
- [26] Tao, H.; Yang, K.; Ma, Z.; Wan, J.; Zhang, Y.; Kang, Z.; Liu, Z. *In vivo NIR fluorescence imaging, biodistribution and toxicology of photoluminescent produced from carbon nanotubes and graphite*. *Small*, v.8, n.2, p. 281-290, 2012.
- [27] Zhang, Q., Sun, X., Ruan, H., Yin, K., Li, H. *Production of yellow-emitting carbon quantum dots from fullerene carbon soot*. *Sci. China Mater.* v. 60, n. 2, p. 141-150, 2017.
- [28] Peng, J.; Gao, W.; Gupta, B. K.; Liu, Z.; Romero-Aburto, R.; Ge, L.; Song, L.; Alemany, L. B.; Zhan, X.; Gao, G. *Graphene quantum dots derived from carbon fibers*. *Nano letters*, v. 12, n. 2, p. 844-849, 2012.
- [29] Bourlinos, A. B.; Stassinopoulos, A.; Anglos, D.; Zboril, R.; Karakassides, M.; Giannelis, E. P. *Surface functionalized carbogenic quantum dots*. *Small*, v. 4, n. 4, p. 455-458, 2008.
- [30] Zhou, J. et al. *Facile synthesis of fluorescent carbon dots using watermelon peel as a carbon source*. *Materials Letters*, v. 66, p. 222-224, 2012.

- [31] Sahu, S., Behera, B., Maitib, T., Mohapatra, S. *Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents*. Chemical Communications, v. 48, n. 70, p. 8835-8837, 2012.
- [32] De, B., Karak, N. *A green and facile approach for the synthesis of water soluble fluorescent carbon dots from banana juice*. Rsc Advances, n. 3, p. 8286, 2013.
- [33] Yang, X., Zhuo, Y., Zhu, S., Luo, Y., Feng, Y., Dou, Y. *Novel and green synthesis of high-fluorescent carbon dots originated from honey for sensing and imaging*. Biosensors & bioelectronics, v. 60, p. 292-298, 2014.
- [34] Wu, Z. L., et al., *One-pot hydrothermal synthesis of highly luminescent nitrogen doped amphoteric carbon dots for bioimaging from Bombyx mori silk natural proteins*. Journal of Materials Chemistry, v. 1: p. 2868-2873, 2013.
- [35] Souza, D. R. S., Caminhas, L.D., de Mesquita, J.P., Pereira, F. V., *Luminescent carbon dots obtained from cellulose*. Materials Chemistry and Physics, n. 203, p. 148-155, 2018.
- [36] Silva, J. C. E. da; Gonçalves, H. M. *Analytical and bioanalytical applications of carbon dots*. Trends in Analytical Chemistry, v. 30, n. 8, p. 1327 – 1336, 2011.
- [37] Machado, C.E., Vieira, K.O., Ferrari, J.L., Schiavon, M.A., *Pontos Quânticos de Carbono: Síntese química, propriedades e aplicações*. Rev. Virtual Quim., v.7, n.4, p.1306-1346, 2015.
- [38] Wang, Q. et al. *Hollow luminescent carbon dots for drug delivery*. Carbon, v. 59, p. 192-199, 2013.
- [39] Sun, Y. P., Zhou, B., Lin, Y., Wang, W., Fernando, K. A. S., Pathak, P., Mezziani, M. J., Haruff, B. A., Wang, X., Wang, P., Luo, P. G., Yang, H., Lose, M. E., Chen, B., Veca, M. V., Xie, S. Y. *Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence*. Journal of the American Chemical Society, v. 128, n. 24, p. 7756-7757, 2006.
- [40] Conde, J. et al. *Nanophotonics for Molecular Diagnostics and Therapy Applications*. International Journal of Photoenergy, v. 2012, p. 1-11, 2011.

- [41] Zhang, J.; Yu, S.H. *Carbon Dots: Large-Scale Synthesis, Sensing and Bioimaging*. *Materials Today*, v.19, n. 7, p. 382-393, 2016.
- [42] Sun, X., Lei, Y., *Fluorescent carbon dots and their sensing applications*. *Trends in Analytical Chemistry*, n. 89, p. 163-180, 2017.
- [43] Baker, S. N.; Baker, G. A. *Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights*. *Angewandte Chemie*, v. 49, p. 6726 – 6744, 2010.
- [44] Wang, D., *Facile and scalable preparation of fluorescent carbon dots for multifunctional applications*. *Engineering*, v. 3, p. 402-408, 2017.
- [45] Liu, H; Zhao, X., *High efficient excitation-independent blue luminescent Carbon Dots*. *Nanoscale Research Letters*, v. 12, p. 399, 2017.
- [46] Liu, R.; Wu, D.; Feng, X.; Müllen, K. *Bottom-Up Fabrication of Photoluminescent Graphene Quantum Dots with Uniform Morphology*. *Journal of the American Chem. Society*, n.133, p.15221, 2011.
- [47] Li, H. et al. *Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design*. *Angewandte Chemie.*, v. 49, p. 4430-4434, 2010.
- [48] Turro, N. J.; *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books: California, 1991.
- [49] Sotomayor, M. D. P. T., Dias, I. L. T., Lanza, M. R. V., Moreira, A. B. *Aplicação e Avanços da espectroscopia de luminescência em análises farmacêuticas*. *Quim. Nova*. n. 31, p. 1755–1774, 2008.
- [50] Lakowicz, J. R.; *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2<sup>a</sup> ed., Plenum Press: New York, 1998.
- [51] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; *Fundamentals of analytical Chemistry*, 7<sup>a</sup> ed., Saunders College Publishing: New York, 1996.
- [52] Demchenko, P. and Dekaliuk, M. O., *Novel fluorescent carbonic nanomaterials for sensing and imaging*, *Methods and Applications in Fluorescence*, v. 01, n. 04, 2013

- [53] Vaz, R., Vieira, K.O., Machado, C., Ferrari, J.F., Schiavon, M.A., *Preparação De Pontos De Carbono E Sua Caracterização Óptica: Um Experimento Para Introduzir Nanociência Na Graduação*. Quim. Nova, v. 38, n. 10, p. 1365-1373, 2015.
- [54] Li, X., Zhang, S., Kulinich, S. A., Liu, Y., Zeng, H. *Engineering surface states of carbon dots to achieve controllable luminescence for solid-luminescent composites and sensitive Be21 detection*. Scientific Reports, v. 4, n. 4976, 2014.
- [55] Riggs, J. E. et al. *Strong Luminescence of Solubilized Carbon Nanotubes*. Journal of the American Chemical Society, v. 122, p. 5879-5880, 2000.
- [56] Lim, S. Y., Shen, W., Zhiqiang, G., *Carbon quantum dots and their applications*. The Royal Society of Chemistry, v. 44, p. 362-381, 2015.
- [57] Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K., Kim, S. J., *The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation*. Carbon, v. 53, p.38-49, 2013.
- [58] Cao, Y., Dong, S., Liu, S., Liu, Z., Guo, X., *Toward Functional Molecular Devices Based on Graphene–Molecule Junctions*. Angewandte Chemie. v. 52, n. 14, p. 3906-3910, 2013.
- [59] Li, H. T. et al. *Carbon nanodots: synthesis, properties and applications*. Journal of Materials Chemistry, v.22, n.46, p. 24230-24253, 2012.
- [60] Cavalli, V. *Estudo da Fluorescência de Corantes Solvatocrômicos*. 2000. 77 p. (Mestrado) Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [61] Bourlinos, A.B., Trivizas, G., Karakassides, M.A., Baikousi, M., Kouloumpis, A., Gournis, D., Bakandritsos, A., Hola, K., Kozak, O., Zboril, R., Papagiannouli, I., Aloukos, P., Couris, S., *Green and simple route toward boron doped carbon dots with significantly enhanced non-linear optical properties*. Carbon, v.83, p.173-179, 2015.
- [62] Wang, H., Sun, P., Cong, S. et al. *Nitrogen-Doped Carbon Dots for “green” Quantum Dot Solar Cells*. Nanoscale Res. Lett., v.11, n.27, 2016.
- [63] Williams, A. T. R.; Winfield, S. A. *Relative Fluorescence Quantum Yields Using a Computer-controlled Luminescence*, Analyst, v. 108, p. 1067-1071 1983.

- [64] HORIBA, J. Y. *A Guide to Recording Fluorescence Quantum Yields*. [http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Fluorescence/quantum\\_yieldstrad.pdf](http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Fluorescence/quantum_yieldstrad.pdf)
- [65] Liang, Q. et al. *Easy synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from gelatin and their luminescent properties and applications*. *Carbon*, v. 60, 421-428, 2013.
- [66] Bagheri, Z., Ehtesabi, H., Rahmandoust, M. Hallaji, Z., Eskandari, F. *New Insight into the Concept of Carbonization Degree in Synthesis of Carbon Dots to Achieve Facile Smartphone Based Sensing Platform*. *Sci Rep.*, v. 7, n. 11013, 2017.
- [67] Liu, Q. et al. *Graphene quantum dots for energy storage and conversion: from fabrication to applications*. *Materials Chemistry Frontiers*, v. 4, p. 421–436, 2020.
- Wang, J., Liu, G., Loffroy, R., Lu, P.X., Wang, Y.X., *Opportunities and challenges of fluorescent carbon dots in translation optical imaging*. *Curr.Pharm. Des.*, v.21, n. 37, p. 5401-5406, 2015.
- [68] Zhu, S., Meng, Q., Wang, L., Zhang, J., Song, Y., Jin, H., Zhang, K., Sun, H., Wang, H., Yang, B., *Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors and bioimaging*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, v.52, n.14, p. 3953-3957, 2013.
- [69] Zhang, H.J., Chen, Y., Liang, M., Xu, L., Qi, S., Chen, H., Chen X., *Solid-phase synthesis of highly fluorescent N-doped carbon dots for sensitive and selective probing ferric ions in living cells*, *Analytical Chemistry*, v. 86, n.19, p. 9846-9852, 2014.
- [70] Atchudan, R., Edison, T.N.J.I., Aseer, K.R., Perumal, S., Karthik, N., Lee, Y.R. *Highly fluorescent nitrogen-doped carbon dots derived from Phyllanthus acidus utilized as a fluorescent probe for label-free selective detection of Fe<sup>3+</sup> ions, live cell imaging and fluorescent ink*. *Biosens. Bioelectron.*, n. 99, p. 303-311, 2018.
- [71] Vandarkuzhali, S.A.A., Jeyalakshmi, V., Sivaraman, G., Singaravadivel, S., Krishnamurthy, K. R., Viswanathan, B. *Highly fluorescent carbon dots from Pseudostem of banana plant: Applications as nanosensor and bio-imaging agents*. *Sens. Actuators B: Chem.*, n. 252, p. 894-900, 2017.

- [72] Mehta, V.N., Jha, S., Basu, H., Singhal, R.K., Kailasa, S.K. *One-step hydrothermal approach to fabricate carbon dots from apple juice for imaging of mycobacterium and fungal cells*. Sens. Actuators B: Chem., n. 213, p. 434–443, 2015.
- [73] Atchudan, R., Edison, T.N.J.I., Chakradhar, D., Perumal, S., Shim, J.-J., Lee, Y.R. *Facile green synthesis of nitrogen-doped carbon dots using Chionanthus retusus fruit extract and investigation of their suitability for metal ion sensing and biological applications*, Sens. Actuators B: Chem., n. 246, p. 497-509, 2017.
- [74] Edison, T.N.J.I., Atchudan, R., Shim, J.-J., Kalimuthu, S., Ahn, B.-C., Lee, Y.R. *Turn-off fluorescence sensor for the detection of ferric ion in water using green synthesized N-doped carbon dots and its bio-imaging*. J. Photochem. Photobiol. B: Biol., n. 158, p. 235-242, 2016.
- [75] Atchudan, R., Edison, T. N. J. I., Lee, Y. R., *Nitrogen-doped carbon dots originating from unripe peach for fluorescent bioimaging and electrocatalytic oxygen reduction reaction*. J. Colloid Interface Sci., n. 4, p. 828–18, 2016.
- [76] Deka, M.J., Dutta, P., Sarma, S., Medhi, O.K., Talukdar, N.C., Chowdhury, D. *Carbon dots derived from water hyacinth and their application as a sensor for pretilachlor*. Heliyon, n. 5, 2019.
- [77] Chen, Y., LI, Z., Zhao, Y. *Purification and dispersibility of multi-walled carbon nanotubes in aqueous solution*. Russian Journal of Physical Chemistry A, v. 90, n. 13, p. 2619-2624, 2016.
- [78] Titirici, M., Thomas, A., YU, S.H., Mueller, J.O., Antonietti, M., *A direct synthesis of mesoporous carbons with biocontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization*. Chem. Mater., n, 19, p. 4205-4212, 2007.
- [79] Titirici. M-M., White, R.J., Falco, C., Sevilla, M. *Black perspectives for a green future: Hydrothermal carbons for environment protection and energy storage*. Energy & Environ. Sci., n. 5, p. 6796-6822, 2012.
- [80] Bergius, F. *Chemical reactions under high pressure*. Nobel Lecture, p. 33, 1932.

- [81] Titirici, M.-M.; Antonietti, M. *Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization*. Chemical Society Reviews. The Royal Society of Chemistry, v. 39, p. 103–116, 2010.
- [82] Titirici, M., White, R.J., Brun, N., Budarin, V.L., Su, D.S., del Monte, F., Clark, J.H., MacLachlan, M.J. *Sustainable carbon materials*. Chem. Soc. Ver., v. 44, n. 1, p. 250-290, 2015.
- [83] Lu, X., Pellechia, P.J., Flora, J.R., Berge, N.D. *Influence of reaction time and temperature on product formation and characteristics associated with the hydrothermal carbonization of cellulose*. Bioresource Technology, n. 138, p. 180-190, 2013.
- [84] Funke, A.; Ziegler, F. *Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering*. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, v. 4, n. 2, p. 160-177, 2010.
- [85] Toor, S. S.; Rosendahl, L.; Rudolf, A. *Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies*. Energy, v. 36 p. 2328-2342, 2011.
- [86] Kruse, A.; Funke, A.; Titirici, M. *Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials*. Current Opinion in Chemical Biology, v. 17, n. 3, p. 515-521, 2013.
- [87] Murray, J. B.; Evans D. G. *The brown-coal/water system: Part 3. Thermal dewatering of brown coal*. Fuel, v. 51, p. 290–296, 1972.
- [88] Sevilla M.; Fuertes, A. B. *The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose*. Carbon, v. 47, p. 2281-2289, 2009.
- [89] Chandra, U. Microwave Heating. Smiljanic, T. Rijeka, Croácia: 370 páginas p. 2011.
- [90] Silva, H. S. R. C., Santos, K. S. C. R., Ferreira, E.I. *Quitosana: derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços*. Quím. Nova, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 776-785, 2006.
- [91] Yang, Y., Jianghu, C., Mingtao, Z., Chaofan, H., Shaozao, T., Xiao, Y., Qu, Y., Yingliang, L. *One-step synthesis of amino-functionalized fluorescent carbon*

*nanoparticles by hydrothermal carbonization of chitosan*. Chemical communications, n.3, 2011.

[92] Zhang, Y.Q. et al. *One-pot synthesis of n-doped carbon dots with tunable luminescence properties*. Journal of Materials Chemistry, The Royal Society of Chemistry, v. 22, p. 16714–16718, 2012.

[93] Laranjeira, Mauro C. M.; Favere, Valfredo T. de. *Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico*. Quím. Nova, v. 32, n. 3, p. 672-678, 2009.

[94] Azevedo, V.V.C., Chaves, S.A., Bezerra, A.C., Lia Fook, M.V., Costa, A.C.F.M., *Quitina e quitosana: aplicações como biomateriais*. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 2, n. 3, p. 27-34, 2007.

[95] Regattieri, A. B.; de Sena, G. L.; da Silva Filho, E. A. *Preparação e Caracterização de Emulsões Ternárias de Quitosana/SDS/Hexano*, Revista Virtual de Química, v. 8, n. 3, p. 622-633, 2016.

[96] Abreu, F. O. M. S. et al. *Propriedades e características da quitosana obtida a partir do exoesqueleto de caranguejo-uçá utilizando radiação de microondas*. Polímeros, v. 23, n. 5, p. 630-635, 2013.

[97] Signini, R; Campana-filho, S. P. *Características e propriedades de quitosana purificadas nas formas neutra, acetato e cloridrato*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 11, n. 2, p. 58-64, 2001.

[98] de Mesquita, J. P.; Donnici, C. L. , Pereira, F. V. *Biobased Nanocomposites from Layer-by-Layer Assembly of Cellulose Nanowhiskers with Chitosan*. Biomacromolecules, v. 11, p. 473-480, 2010.

[99] Campana-Filho, S. P. et al. *Extração, estruturas e propriedades de  $\alpha$  e  $\beta$ -quitina*. Revista Química Nova, v. 3, n. 30, p.644-650, 2007.

[100] Mendes, A. A. et al. *Aplicação de quitosana como suporte para a imobilização de enzimas de interesse industrial*. Quím. Nova, v. 34, n. 5, p. 831-840, 2011.

[101] Yang Z., Wu Y. N., Li C., Zhang T. T., Zou Y., Hui J. H. P., Ge Z. G., Lee E. H., *Improved mesenchymal stem cells attachment and in vitro cartilage tissue formation on*

*chitosan-modified poly(L-lactide-co-epsilon-caprolactone) scaffold*. Tissue Eng. Part A, n. 18, p. 242–251, 2012.

[102] Moon, R. J. et al. *Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites*. Chem Soc Reviews, v. 40, p. 3941-3994, 2011.

[103] Nascimento, R. F., Neto, V. O. S., Melo, D. Q. *Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos*. Imprensa Universitária. Fortaleza: 2014. 274 páginas.

[104] De Mesquita, J. P. *Nanocristais de celulose para preparação de bionanocompósitos com quitosana e carbonos nanoestruturados para aplicações tecnológicas e ambientais*. 2012. 189 (Doutorado). Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais.

[105] Raven, P. H.; Eichhorn, S.; Evert, R. *Biologia vegetal*. 6 edição. Rio de Janeiro: 2001. 715 páginas

[106] Eyley, S., Thielemans, W. *Surface modification of cellulose nanocrystals*. Nanoscale, n.14, v. 6, p. 7764-7779, 2014.

[107] Ogeda, T. L.; Petri, D. F. S. *Hidrólise enzimática da biomassa*. Quimica Nova, v. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010.

[108] Souza, D. R. S., de Mesquita, J. P., Lago, R. M., Caminhas, L. D., Pereira, F. V., *Cellulose nanocrystals: A versatile precursor for the preparation of different carbon structures and luminescent carbon dots*, Industrial Crops and Products, v. 93, p.121-128, 2016.

[109] Omoriyekomwan, J. E., Tahmasebi, A., Zhang, J., Yu, J. *Mechanistic study on direct synthesis of carbon nanotubes from cellulose by means of microwave pyrolysis*. Energy Conversion and Management. v., 192, P. 88-99, 2019.

[110] Kang, Z., Lee, S.T. *Carbon dots: advances in nanocarbon applications*. Nanoscale, v. 11, p. 19214 -19224, 2019.

[111] Wang, Z., Xu, C., Lu, Y., Chen, X., Yuan, H., Wei, G., Ye, G., Chen, J. *Fluorescence sensor array based on amino acid derived carbon dots for pattern-based detection of toxic metal ions*. Sensors and Actuators, n. 241, p. 1324–1330, 2017.

- [112] Wang, F., Chen, Y.H., Liu, C.Y., Ma, D.G. *White light-emitting devices based on carbon dots' electroluminescence*. Chem. Commun. N.12, v. 47, p. 3502-3504, 2011.
- [113] Wang, Q., Wang, X., Yang, Z. *et al. Efficient sky-blue perovskite light-emitting diodes via photoluminescence enhancement*. Nat. Commun., n. 10, p. 5633-5641, 2019.
- [114] Zhang, X., Zeng, Q., Xiong, Y., Ji, T., Wang, C., Shen, X., Lu, M., Wang, H., Wen, S., Zhang, Y., Yang, X., Ge, X., Zhang, W., Litvin, A.P., Baranov, A.V., Yao, D., Zhang, H., Yang, B., Zheng, W., *Energy Level Modification with Carbon Dot Interlayers Enables Efficient Perovskite Solar Cells and Quantum Dot Based Light-Emitting Diodes*. Adv. Func. Mater., n. 11, v. 30, p. 1910530, 2020.
- [115] Li Y, Hu Y, Zhao Y, Shi G, Deng L, Hou Y, Qu L. *An electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics*. Adv Mater., n.23, v.6, p. 776-780, 2011.
- [116] Gupta V, Chaudhary N, Srivastava R, Sharma GD, Bhardwaj R, Chand S. *Luminescent graphene quantum dots for organic photovoltaic devices*. J Am Chem Soc., n.133, v. 26, p. 9960-9963, 2011.
- [117] Kwon W, Lee G, Do S, Joo T, Rhee S. W. *Size-controlled soft-template synthesis of carbon nanodots toward versatile photoactive materials*. Small, n. 10, v. 23, p. 506-513, 2014.
- [118] Sharma, A., Das, J. *Small molecules derived carbon dots: synthesis and applications in sensing, catalysis, imaging, and biomedicine*. J. Nanobiotechnol., n. 17, v. 92, 2019.
- [119] Ding, Z., Hao, Z., Meng, B., Xie, Z., Liu, J., Dai, L., *Few-layered graphene quantum dots as efficient hole-extraction layer for high-performance polymer solar cells*. Nano Energy, n. 15, p. 186-192, 2015.
- [120] Fernando, K. A. S., Sahu, S., Liu, Y. M., Lewis, W. K., Guliants, Jafariyan, E. A., A., Wang, P., Bunker, C. E., Sun, Y. P. *Carbon Quantum Dots and Applications in photocatalytic Energy Conversion*. ACS Appl. Mater. Interfaces, n. 7, v. 16, p. 8363-8376, 2015.

- [121] Linic, S., Aslam, U., Boerigter, C., Morabito, M. *Photochemical transformations on plasmonic metal nanoparticles*. *Natn Mater.*, n. 14, v. 6, p. 567-576, 2015.
- [122] Hisatomi, T., Kubota, J. and Domen, K. *Recent Advances in Semiconductors for Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting*. *Chemical Society Reviews*, n. 43, p. 7520-7535, 2014.
- [123] Li, H., He, X., Kang, Z., Liu, Y., Liu, J., Lian, S., Tsang, C. H. A., Yang, X. B., Lee, S-T., & Huang, H. *Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design*. *Angew. Chemie. Int. Ed.*, n. 49, v. 26, p. 4430 – 4434, 2010.
- [124] Wang L., Wang H.Y., Wang Y., Zhu S.J., Zhang Y.L., Zhang J.H., Chen Q.D., Han W., Xu H.L., Yang B., Sun H.B. *Direct observation of quantum-confined graphene-like states and novel hybrid states in graphene oxide by transient spectroscopy*. *Adv Mater.*, n. 25, v. 45, p. 6539-6545, 2013.
- [125] Chien C.T., Li S.S., Lai W.J., Yeh Y.C., Chen H.A., Chen I.S., Chen L.C., Chen K.H., Nemoto T., Isoda S., Chen M., Fujita T., Eda G., Yamaguchi H., Chhowalla M., Chen C.W. *Tunable photoluminescence from graphene oxide*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, n. 51, v. 27, p. 6662-2222, 2012.
- [126] Mahasin, S.K., A. Ananthanarayanan, L. Huang, K. H. Lim, P. Chen, *Revealing the tunable photoluminescence properties of graphene quantum dots*. *J. Mater. Chem.*, n.2, p. 6954-6960, 2014.
- [127] Cao L., Wang X., Mezziani M.J., Lu F., Wang H., Luo P.G., Lin Y., Harruff B.A., Veca LM, Murray D, Xie SY, Sun YP. *Carbon dots for multiphoton bioimaging*. *J Am. Chem. Soc.*, n. 129, v. 37, p. 11318-11339, 2007.
- [128] Han, X., Li, S., Peng, Z., Al-Yuobi, A.O., Bashammakh, A.S.O, El-Shahawi, M. S., Leblanc, R.M. *Interactions between Carbon Nanomaterials and Biomolecules*, *Journal of Oleo Science*, n.1, v. 65, p.1-7, 2016.
- [129] Jiang K., Sun S., Zhang L., Lu Y., Wu A., Cai C., Lin H. *Red, green, and blue luminescence by carbon dots: full-color emission tuning and multicolor cellular imaging*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, n. 54, v. 18, 2015.

- [130] Liu, C., Zhang, P., Zhai, X., Tian, F., Li, W., Yang, J., Liu, Y., Wang, H., Wang, W., Liu, W. *Nano-carrier for gene delivery and bioimaging based on carbon dots with PEI-passivation enhanced fluorescence*. *Biomaterials*, v. 33, n. 13, p. 3604-3613, 2012.
- [131] Kong, W., Wu, H., Ye, Z., Li, R., Xu, T., Zhang, B. *Optical properties of pH-sensitive carbon-dots with different modifications*. *Journal of Luminescence*, v. 148, p. 238-242.
- [132] Yang, S.T., Cao, L., Luo, P.G.J., Lu, F.S., Wang, X., Wang, H.F., Mezziani, M.J., Liu, Y.F., Qi, G., Sun, Y.P. *Carbon Dots for Optical Imaging in vivo*. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 13, p. 11308–11309, 2009.
- [133] Yang, S.T., Wang, X., Wang, H., Lu, F., Luo, P.G., Cao, L., Mezziani, M.J., Liu, J.H., Liu Y., Chen, M., Huang, Y., Sun, Y.P. *Carbon Dots as Nontoxic and High-Performance Fluorescence Imaging Agents*. *J. Phys. Chem. C Nanomater. Interfaces*, v. 113, n. 42, p. 18110-18114, 2009.
- [134] Jung, Y., Shin, E. & Kim, BS. *Cell Nucleus-Targeting Zwitterionic Carbon Dots*. *Sci. Rep.*, v. 5, n. 18807, 2015.
- [135] Bhunia, S.K., Pradhan, N., Jana, N.R. *Vitamin B<sub>1</sub> Derived Blue and Green Fluorescent Carbon Nanoparticles for Cell-Imaging Application*. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v.6, n.10, p. 7672–7679, 2014.
- [136] Ko, H.Y., Chang, Y.W., Paramasivam, G., Jeong, M.S., Cho, S.J., Kim, H. *In vivo imaging of tumour bearing near-infrared fluorescence-emitting carbon nanodots derived from tire soot*. *Chem. Commun.*, v. 49, p. 10290–10292, 2013.
- [137] Zheng, M., Ruan, S.B., Liu, S., Sun, T.T., Qu, D., Zhao, H.F., Xie, Z.G., Gao, H.L., Jing, X.B., Sun, Z.C. *Self-Targeting Fluorescent Carbon Dots for Diagnosis of Brain Cancer Cells*. *ACS Nano.*, v. 9, p. 11455–11461, 2015.
- [138] Liechty, W.B., Kryscio, D.R., Slaughter, B.V., Peppas, N.A. *Polymers for drug delivery systems*. *Annu Rev Chem Biomol Eng.*, v.1, p. 149-273, 2010.
- [139] Liu, Z., Robinson, J.T., Tabakman, S.M., Yang, K., Dai, H.J. *Carbon materials for drug delivery & cancer therapy*. *Mater. Today*, v. 14, p. 316–323, 2011.

- [140] Kedar, U., Phutane, P., Shidhaye, S., Kadam, V. *Advances in polymeric micelles for drug delivery and tumor targeting*. *Nanomedicine*, v. 6, p. 714–729, 2010.
- [141] T.M. Allen, P.R. Cullis, *Liposomal drug delivery systems: from concept to clinical applications*. *Adv. Drug Delivery Rev.*, v. 65, p. 36–48, 2013.
- [142] Probst, C.E., Zrazhevskiy, P., Bagalkot, V., Gao, X.H. *Quantum dots as a platform for nanoparticle drug delivery vehicle design*. *Adv. Drug Delivery Rev.*, v. 65, p. 703–718, 2013.
- [143] Hettiarachchi, S. D., Graham, R. M., Mintz, K. J., Zhou, Y., Vanni, S., Penga, Z., Leblanc, R. M. *Triple conjugated carbon dots as a nano-drug delivery model for glioblastoma brain tumors*. *Nanoscale*, v. 11, p. 6192-6205, 2019
- [144] Kai, J., Shan, S., Ling, Z., Yue, L., Aiguo, W., Congzhong C., Hengwei, L. *Red, Green, and Blue Luminescence by Carbon Dots: Full-Color Emission Tuning and Multicolor Cellular Imaging*. *Angew. Chem., Int. Ed.*, v. 54, p. 5360-5363, 2015.
- [145] Guo, X., Wang, C.-F., Yu, Z.-Y., Chen, L., Chen. S. *Facile Access to Versatile Fluorescent Carbon Dots Toward Light-Emitting Diodes*. *Chem. Commun.*, v. 48, p. 2692-2694, 2012.
- [146] Wang, C., Lin, H., Xu, Z., Huang, Y., Humphrey, M. G., Zhang, C. *Tunable Carbon-Dot-Based Dual-Emission Fluorescent Nanohybrids for Ratiometric Optical Thermometry in Living Cells*. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 8, p. 6621–6628, 2016.
- [147] Jia, X., Li, J., Wang, E. *One-Pot Green Synthesis of Optically pH-Sensitive Carbon Dots with Upconversion Luminescence*, *Nanoscale*, v. 4, p. 5572-5575, 2012.
- [148] Hyu, P., Wen, X., Toh, Y.-R., Tang, J. *Temperature-Dependent Fluorescence in Carbon Dots*, *J. Phys. Chem. C.*, v. 116, p. 25552–25557, 2012.
- [149] Esteves da Silva, J. C. G., Gonçalves, H. M. R. *Analytical and Bioanalytical Applications of Carbon Dots*. *Trends Anal. Chem.*, v. 30, p. 1327–1336, 2011.
- [150] Qi, J., Li, B., Wang, X., Zhang, Z., Wang, Z., Han, J. Chen, L. *Three-Dimensional Paper-Based Microfluidic Chip Device for Multiplexed Fluorescence Detection of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$  Ions Based on Ion Imprinting Technology*. *Sens. Actuators B*, v. 251, p. 224-233, 2017.

- [151] He, J. H., Cheng, Y. Y., Yang, T., Zou, H. Y., Huang, C. Z. *Functional Preserving Carbon Dots-Based Fluorescent Probe for Mercury (II) Ions Sensing in Herbal Medicines Via Coordination and Electron Transfer*. *Anal. Chim. Acta.*, v. 1035, p. 203-210, 2018.
- [152] Luo, D., Liu, S. G., Li, N. B., Luo, H. Q. *Water-Soluble Polymer Dots Formed from Polyethylenimine and Glutathione as a Fluorescent Probe for Mercury (II)*, *Microchim. Acta.*, p. 185-284, 2018.
- [153] Yan, F., Zou, Y., Wang, M., Mu, X., Yang, N., Chen, L. *Highly Photoluminescent Carbon Dots-Based Fluorescent Chemosensors for Sensitive and Selective Detection of Mercury Ions and Application of Imaging in Living Cells*. *Sens. Actuators B*, v. 192, p. 488-495, 2014.
- [154] Meng, A., Xu, Q., Zhao, K., Li, Z. et al. *A highly selective and sensitive “on-off-on” fluorescent probe for detecting Hg(II) based on Au/N-doped carbon quantum dots*. *Sensors and Actuators B*, v. 255, p. 657- 665, 2018.
- [155] Roy, P., Chen, P.C., Periasamy, A. P., Chen, Y. N., Chang, H. T. *Photoluminescent carbon nanodots: synthesis, physicochemical properties and analytical applications*. *Materials Today*, v. 18, n. 8, p. 447-458, 2015.
- [156] Zhu, L., Xu, G., Song, Q., Tang, T., Wang, X., Wei, F., Hu, Q. *Highly sensitive determination of dopamine by a turn-on fluorescent biosensor based on aptamer labeled carbon dots and nano-graphite*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 231, p. 506-512, 2016.
- [157] Kalogiouri, N.P.; Manousi, N.; Zachariadis, G.A. *Determination of the Toxic and Nutrient Element Content of Almonds, Walnuts, Hazelnuts and Pistachios by ICP-AES*. *Separations*, v. 8, n. 28, 2021.
- [158] Qin, J., Su, Z., Mao, Y., Liu, C., Qi, B., Fang, G., Wang, S. *Carboxyl-functionalized hollow polymer microspheres for detection of trace metal elements in complex food matrixes by ICP-MS assisted with solid-phase extraction*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, v. 208, n. 111729, 2021.
- [159] Jin, X., Ma, X., Zhong, W., Cao, Y., Zhao, H., Leng, X., Yang, J., Zhou, H., She, M. *Fluorescent sensing film decorated with ratiometric probe for visual and recyclable*

*monitoring of Cu<sup>2+</sup>*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 249, n. 119217, 2021.

[160] Lu, D., Zhang, C., Fan, L., Wu, H., Shuang, S., Dong, C. *A novel ratiometric fluorescence probe based on BSA assembled silver nanoclusters for mercuric ion selective sensing*. Anal. Methods, v. 5, n. 5522, 2013.

[161] Chen, J., Li, Y., Lv, K., Zhong, W., Wang, H., Wu, Z., Yi, P., Jiang, J. *Cyclam-functionalized carbon dots sensor for sensitive and selective detection of copper (II) ion and sulfide anion in aqueous media and its imaging in live cells*. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 224, p. 298-306, 2016.

[162] Gao, W., Song, H., Wang, X., Liu, X., Pang, X., Zhou, Y., Gao, B., Peng, X. *Carbon Dots with Red Emission for Sensing of Pt<sup>2+</sup>, Au<sup>3+</sup>, and Pd<sup>2+</sup> and Their Bioapplications in Vitro and in Vivo*. ACS Appl. Mater. Interfaces, v. 10, n. 1, p. 1147-1154, 2018.

[163] Qu, Z., Zhou, X., Gu, L., Lan, R., Sun, D., Yu, D., Shi, G. *Boronic acid functionalized graphene quantum dots as a fluorescent probe for selective and sensitive glucose determination in microdialysate*. Chem. Commun., v. 49, n. 84, p. 9830-9832, 2013.

[164] Wang, Q., Zhang, S., Ge, H., Tian, G. et al. *A fluorescent turn-off/on method based on carbon dots as fluorescent probes for the sensitive determination of Pb<sup>2+</sup> and pyrophosphate in an aqueous solution*. Sensors and Actuators B, v. 207, p. 25-33, 2015.

[165] Liu, R., Li, H., Kong, W., Liu, J. *Ultra-sensitive and selective Hg<sup>2+</sup> detection based on fluorescent carbon dots*. Materials Research Bulletin, v. 48, p. 2529-2534, 2013.

[166] Shen, J., Shang, S., Chen, X., Wang, D., Cai, Y. *Facile synthesis of fluorescence carbon dots from sweet potato for Fe<sup>3+</sup> sensing and cell imaging*. Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl., v. 76, p. 856-864, 2013.

[167] Kailasa, S.K., Ha, S., Baek, S.H., Phan, L.M.T., Kim, S., Kwak, K., Park, T.J. *Tuning of carbon dots emission color for sensing of Fe<sup>3+</sup> ion and bioimaging applications*. Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl., v. 98, p. 834-842, 2019.

- [168] Fan, L., Hu, Y., Wang, X., Zhang, L., Li, F., Han, D., Li, Z., Zhang, Q., Wang, Z., Niu, L. *Fluorescence resonance energy transfer quenching at the surface of graphene quantum dots for ultrasensitive detection of TNT*. *Talanta*, v. 101, p. 192-197, 2012.
- [169] Anusuya, T., Kumar, V., Kumar, V. *Hydrophilic graphene quantum dots as turn-off fluorescent nanoprobes for toxic heavy metal ions detection in aqueous media*. *Chemosphere*, v. 282, n. 131019, 2021.
- [170] Yarur, F., Macairan J. R., Naccache, R., *Ratiometric Detection of Heavy Metal Ions Using Fluorescent Carbon Dots*. *Environmental Science: Nano.*, v. 6. p. 1121-1130, 2019.
- [171] Zhou, M., Zhou, Z., Gong, A., Zhang, Y., Li, Q. *Synthesis of highly photoluminescent carbon dots via citric acid and Tris for iron (III) ions sensors and bioimaging*. *Talanta*, v. 143, p. 107-113, 2015.
- [172] Zhou, Q., Liu, Y., Wu, Y., Li, Z., Li, Y., Liu, M., Qu, T., Chen, C. *Measurement of mercury with highly selective fluorescent chemoprobe by carbon dots and silver nanoparticles*. *Chemosphere*, v. 274, n. 129959, 2021.
- [173] Qu, D., Zheng, M., Du, P., Zhou, Y., Zhang, L., Li, D., Tan, H., Zhao, Z., Xie, Z., Sun, Z. *Highly Luminescent S, N Co-Doped Graphene Quantum Dots with Broad Visible Absorption Bands for Visible Light Photocatalysts*. *Nanoscale*, v. 5, p. 12272-12277, 2013.
- [174] Lemos, B. R. S., Teixeira, I. F., Machado, B. F., Alves, M. R. A., de Mesquita, J. P., Ribeiro, R. R., Bacsa, R. R., Serp, P., Lago, R. M. *Oxidized few layer graphene and graphite as metal-free catalysts for aqueous sulfide oxidation*. *Journal of materials chemistry A*, v. 1, n. 33, p. 9491-9497, 2013.
- [175] Hu, Y., Ji, W., Qiao, J., Li, H., Zhang, Y., Luo, J. *Simple and Sensitive Multi-components Detection Using Synthetic Nitrogen-doped Carbon Dots Based on Soluble Starch*. *J. of Fluoresc.* n. 31, v. 5, p.1379-1392, 2021.
- [176] Wang, Z., Xie, Y., Lei, Z., Lu, Y., Wei, G., Liu, S., Xu, C., Zhang, Z., Wang, X., Rao, L., Chen. *Quantitative Analysis of Surface Sites on Carbon Dots and Their Interaction with Metal Ions by a Potentiometric Titration Method*. *J. Anal. Chem.*, v. 91, n.15, p. 9690–9697, 2019.

- [177] Alves, L. A., de Castro, A. H., de Mendonça, F. G, de Mesquita, J. P. *Characterization of acid functional groups of carbon dots by nonlinear regression data fitting of potentiometric titration curves*. Applied Surface Science, v. 370, p. 486-495, 2016.
- [178] Mesquita, J. P. D.; Martelli, P. B.; Gorgulho, H. D. F. *Characterization of copper adsorption on oxidized activated carbon*. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 17, n. 6, p. 1133-1143, 2006.
- [179] Yang, Y., Jianghu, C., Mingtao, Z., Chaofan, H., Shaozao, T., Xiao, Y., Qu, Y., Yingliang, L. *One-step synthesis of amino-functionalized fluorescent carbon nanoparticles by hydrothermal carbonization of chitosan*. Chemical communications, n.3, 2011.
- [180] Zhao, Q. L., Zhang, Z.L. Huang, B.H., Peng, J., Zhang, M., Pang, D.W. *Facile preparation of low cytotoxicity fluorescent carbon nanocrystals by electrooxidation of graphite*. Chem. Commun., v. 41, p. 5116-5118, 2008.
- [181] Zhao, Y., Jing, S., Peng, X., Jing, S., Peng, X., Chen, Z., Hu, Y., Zhuo, H., Sun, R., Zhong, L. *Synthesizing green carbon dots with exceptionally high yield from biomass hydrothermal carbon*. Cellulose, v. 27, p. 415-428, 2020.
- [182] Ma, Z., Ma, Y., Gu, M., Huo, X., Ma, S., Lu, Y., Ning, Y., Zhang, X., Tian, B., Feng, Z. *Carbon Dots Derived from the Maillard Reaction for pH Sensors and Cr (VI) Detection*. Nanomaterials (Basel), v. 10, n. 10, p. 1924, 2020.
- [183] Han, S., Zhang, H., Zhang, J., Xie, Y., Liu, L., Wnag, H., Li, X., Liua, W., Tang, Y. *Fabrication, gradient extraction and surface polarity-dependent photoluminescence of cow milk-derived carbon dots*. RSC Adv., v. 4, n. 11, p. 58084-58089, 2014.
- [184] Laptinskiy, K. A.; Burikov, S. A.; Chugreeva, G. N.; Sarmanova, O. E.; Tomskaya, A. E.; Dolenko, T. A. *The Influence of the Type of Ions Hydration on Photoluminescence of Carbon Dots in Aqueous Suspensions*. Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct., 2020.
- [185] Deng, X., Feng, Y., Li, H., Du, Z., Teng, Q., Wang, H. *N-doped carbon quantum dots as fluorescent probes for highly selective and sensitive detection of Fe<sup>3+</sup> ions*. Particuology, v. 41, p. 94-100, 2018.

- [186] Pereira, B. L. C., Carneiro, A. C. O., Carvalho, A. M. M. L., Truguilho, P. F., Melo, I. C. N. A., Oliveira, A. C. *Estudo da degradação térmica da madeira de eucalyptus através de termogravimetria e calorimetria*. Revista Árvore, v. 37, n. 3, p.567-576, 2013.
- [187] Shafizadeh, F.; Fu, Y. *Pyrolysis of cellulose*. Carbohydrate Research, v. 29, p. 113-122, 1973.
- [188] Ahn, J., Pak, S., Song, Y., Kim, H. *In-situ synthesis of carbon dot at cellulose nanofiber for durable water treatment membrane with high selectivity*. Carbohydrate Polymers, v. 255, p. 117387-117396, 2021.
- [189] Ogeda, T. L.; Petri, D. F. S. *Hidrólise enzimática da biomassa*. Química Nova, v. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010.
- [190] Simões, T. S., Queirós, M. A., Simões, M.O., *Há Química Entre Nós*, Porto Editora, 1ª edição, Porto, 2015.
- [191] Pan, M., Xu, z., Jiang, Q., Feng, J., Sun, J., Wang, F., Liu, X. *Interfacial engineering of carbon dots with benzenediboronic acid for fluorescent biosensing*. Nanoscale Adv., n.1, p. 765-771, 2019.
- [192] Xu, S., Che, S., Ma, P., Zhang, F., Xu, L., Liu, X., Wang, X., Song, D., Sun, Y. *One-step fabrication of boronic-acid-functionalized carbon dots for the detection of sialic acid*. Talanta, v. 197, p. 548-552, 2019.
- [193] Xiao, N., Liu, S. G., Mo, S., Li, N., Ju, Y. J., Ling, Y., Li, N. B., Luo, H. Q. *Highly selective detection of p-nitrophenol using fluorescence assay based on boron, nitrogen co-doped carbon dots*. Talanta, v. 184, p. 184-192, 2018.
- [194] Moon, R. J. et al. *Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites*. Chem. Soc. Reviews, v. 40, p. 3941-3994, 2011.
- [195] Longo, A. V., Sciortino, A., Messina, F. *UV photobleaching of carbon nanodots investigated by in situ optical methods*. Phys. Chem. Chem. Phys., v. 22, n. 24, p. 13398-13407, 2020.

- [196] Frank, B. P., Sigmon, L. R., Deline, A. R., Lakone, R. S., Gallagher, M. J., Zhi, B., Haynes, C. L., Fairbrother, D. H. *Photochemical Transformations of Carbon Dots in Aqueous Environments*. Environ. Sci. Technol., v. 54, n. 7, p. 4160-4170, 2020.
- [197] Wang, X., Cao, L., Yang, S.T., Lu, F., Meziani, M.J., Tian, L., Sun, K.W., Bloodgood, M.A., Sun, Y.P. *Bandgap-like strong fluorescence in functionalized carbon nanoparticles*. Angew. Chem. Int. Ed. In., v. 49, n. 31, p. 5310-5314, 2010.
- [198] Sachdev, A., Matai, I., Kumar, S.U., Bhushan, B., Dubey, P., Gopinath, P. *A novel one-step synthesis of PEG passivated multicolour fluorescent carbon dots for potential biolabeling application*. RSC Adv., v. 3, p. 16958–16961, 2013.
- [199] An, Y., Lin, X., Zhou, Y., Li, Y., Zheng, Y., Wu, C., Xu, K., Chaib, X., Liu, C. *Red, green, and blue light-emitting carbon dots prepared from o-phenylenediamine*. RSC Advances, v. 11, p. 26915-26919, 2021.
- [200] S. K. Bajpai, S.K., D'Souza, A., Suhail, B. *Blue light-emitting carbon dots (CDs) from a milk protein and their interaction with Spinacia oleracea leaf cells*. International Nano Letters, v. 9, p. 203-212, 2019.

**CAPÍTULO 8: APÊNDICE**

## 8. Apêndice

### Apêndice A: Produção Científica

#### 8.1 Artigos Publicados

- ZATTAR, A. P. P.; FAJARDO, G. L.; DE MESQUITA, J. P.; PEREIRA, F. V. *Luminescent Carbon Dots Obtained from Chitosan: A Comparison between Different Methods to Enhance the Quantum Yield*. Fuller. Nanotub. Car. N., 2020. DOI: [10.1080/1536383X.2020.1854742](https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1854742).

#### 8.2 Manuscrito em preparação

- ZATTAR, A.P.P.; DE MESQUITA, J.P.; PEREIRA, F.V. *Luminescent Carbon dots obtained from cellulose and their applications as sensors for metal ions*.

#### 8.3 Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

##### 8.3.1 Apresentação Oral

- ZATTAR, A. P. P., PEREIRA, F. V., DE MESQUITA, J. P. *Luminescent carbono dots obtained from chitosan*. In: 8ª Congresso Brasileiro de Carbono, 2019, São João del-Rei.

##### 8.3.2 Pôster

- ZATTAR, A. P. P., PEREIRA, F. V. *Carbon dots and silver nanoparticles modified carbono dots obtained from low molar mass precursors*. In: 8ª Congresso Brasileiro de Carbono, 2019, São João del-Rei.
- ZATTAR, A. P. P., PEREIRA, F. V., DE MESQUITA, J. P. *Pontos de carbono luminescentes obtidos a partir da quitosana e suas aplicações como sensores de íons metálicos*. In: 43ª Reunião Anual Virtual da SBQ, 2020.
- ZATTAR, A. P. P., PEREIRA, F. V. *Pontos de carbono luminescentes e suas aplicações como sensores para íons metálicos*. In: 9ª Congresso Brasileiro de Carbono, 2021.