

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

Tarciane da Silva Pinto

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS DE CARBONO A PARTIR DE  
DIFERENTES MÉTODOS E PRECURSORES DE BAIXA MASSA MOLAR E SUAS  
APLICAÇÕES COMO SENSORES PARA ÍONS METÁLICOS**

BELO HORIZONTE

2023

UFMG/ICEX/DQ. 1.539

T. 703

Tarciane da Silva Pinto

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS DE CARBONO A PARTIR DE  
DIFERENTES MÉTODOS E PRECURSORES DE BAIXA MASSA MOLAR E SUAS  
APLICAÇÕES COMO SENSORES PARA ÍONS METÁLICOS**

Tese de doutorado 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

2023

#### Ficha Catalográfica

P659p Pinto, Tarciane da Silva.  
2023 Preparação e caracterização de pontos de carbono a partir de diferentes métodos e  
T precursores de baixa massa molar e suas aplicações como sensores para íons metálicos  
[manuscrito] / Tarciane da Silva Pinto. 2023.  
117 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Fabiano Vargas Pereira.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 107-117.

1. Físico-química – Teses. 2. Carbono – Teses. 3. Nanopartículas – Teses. 4. Íons metálicos – Teses. 5. Detectores – Teses. 6. Fluorescência – Teses. 7. Carbonização – Teses. 8. Fotoluminescência – Teses. 9. Espectrometria de ultra violeta – Teses. 10. Espectrofotometria – Teses. 11. Microscopia eletrônica – Teses. 12. Fourier, Espectroscopia de infravermelho por transformada de – Teses. I. Pereira, Fabiano Vargas, Orientador. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**UFMG**

Programa de Pós-Graduação em Química  
Departamento de Química - ICEX

**"Preparação e Caracterização de Pontos de Carbono a partir de Diferentes Métodos e Precursores de Baixa Massa Molar e suas Aplicações como Sensores para Íons Metálicos"**

**Tarciane da Silva Pinto**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Fabiano Vargas Pereira - Orientador  
UFMG

Prof. Túlio Hallak Panzera  
UFSJ

Profa. Patrícia Santiago de Oliveira Patricio  
CEFET-MG

Prof. Marcelo Machado Viana  
UFMG

Prof. Tulio Matencio  
UFMG

Belo Horizonte, 05 de maio de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Tulio Hallak Panzera, Usuário Externo**, em 05/05/2023, às 17:24, 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 05/05/2023, às 17:25, 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 **Patricia Santiago de Oliveira Patricio, Usuária Externa**, em 05/05/2023, às 17:27, 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 **Marcelo Machado Viana, Professor do Magistério Superior**, em 05/05/2023, às 17:29, 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 **Tulio Matencio, Membro de comissão**, em 09/05/2023, às 16:16, 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 2272334 e o código CRC 7CCE93FC.

Ao meu pai, Tarcísio (*in memoriam*),  
com todo amor e saudade.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus e a Nossa Senhora por estarem comigo todos os dias, pois sei que sempre se fizeram presentes. Aos meus pais, Tarcísio e Elvira por todo amor, carinho, dedicação, confiança, proteção e apoio em todos os momentos da minha vida, vocês são meu maior orgulho! Pai, você é e sempre será meu maior exemplo de amor e paciência, infelizmente você não está presente fisicamente nesta última etapa deste processo que tanto se orgulhou, mas sei que de algum lugar você olha e torce por mim, eu ainda te darei muito orgulho. Mãe, você é meu exemplo de alegria e força, pois apesar das dificuldades da vida seu sorriso está sempre presente. Obrigada por acreditarem que eu conseguiria chegar até aqui, mesmo quando parecia impossível. Agradeço ao Talisson, o irmão quase perfeito porque ninguém é perfeito o tempo todo! Obrigada pequeno, por todo amor, carinho, apoio, pelas lives que fez e me ajudaram no processo de escrita pois escutar sua voz sempre me acalmou. Obrigada também por entender minha ausência e saber que te amo independentemente de qualquer coisa! Ao Felipe, meu companheiro de vida que esteve presente durante toda esta trajetória me ajudando a superar as dificuldades, aguentando minhas crises, perdendo noites, e dias, de sono enquanto fazia algo para me distrair. Obrigada por tentar me ensinar que as coisas podem ser mais leves e que tenho potencial para coisas que eu nem imaginei! Eu amo muito todos vocês! Não posso deixar de agradecer a uma estrelinha que está lá no céu, mas esteve junto comigo nesta caminhada, Flocos, meu amor, obrigada por toda alegria que me deu durante a vida!

Agradeço ao meu orientador Fabiano, por toda atenção, ensinamentos, dedicação, paciência e principalmente compreensão. Muito obrigada por tornar minha caminhada mais leve durante este processo. Aos meus companheiros de laboratório, em especial ao Arthur (sempre de prontidão para trabalhar) e ao Everton (sempre com uma palavra amiga para acalmar) que me ajudaram muito na finalização deste trabalho, sem vocês acho que não conseguiria!!

Agradeço aos amigos que mantive e aos novos que encontrei pelo caminho, em especial ao André e a Núbia pela descontração durante estes anos, a Luciene pelo carinho e ajuda mesmo não estando presente todos os dias e ao Júnior que sempre está “lascado” como eu! Obrigada por me ajudarem nesta caminhada.

Agradeço ao professor João Paulo, da UFVJM, pela colaboração durante o doutorado e orientação durante o mestrado.

A todos que me ajudaram, direta ou indiretamente, no desenvolvimento deste trabalho, *thanks!*

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



## RESUMO

Os pontos de carbono (PCs) são nanopartículas com diâmetro igual ou inferior a 10 nm que normalmente apresentam diferentes grupos oxigenados em sua superfície. Estes nanomateriais apresentam propriedades como boa solubilidade em água, possibilidade de funcionalização com diferentes compostos, resistência a fotodegradação, baixa toxicidade além de interessantes propriedades ópticas, como a fluorescência. Devido a sua propriedade fotoluminescente, os PCs têm se destacado cada vez mais como sensores para detecção de diversos analitos a partir do processo de extinção de fluorescência, chamado efeito *quenching*. Na primeira parte deste trabalho, doze amostras de PCs foram preparadas a partir de diferentes estratégias *bottom-up*: carbonização hidrotérmica em autoclave (AC), reação assistida por micro-ondas (MO) e aquecimento em refluxo (RF). Os resultados demonstraram que os nanomateriais obtidos por AC apresentaram um maior valor de rendimento quântico de fluorescência (RQ) quando comparados com as técnicas de MO e RF. As nanopartículas obtidas por AC apresentaram tamanhos médios entre de 1,2 e 2,2 nm, além de apresentaram emissões de fluorescência na região azul/verde do espectro. Em adição, os PCs preparados em autoclave foram estudados como sensores para detecção de íons metálicos, mostrando eficiência na detecção de íons  $\text{Fe}^{3+}$  com limite de detecção (LOD) =  $0,89 \mu\text{mol.L}^{-1}$ . Na segunda parte deste trabalho, vinte amostras de PCs foram preparadas utilizando-se diversas combinações de diferentes precursores de baixa massa molecular como fontes de carbono e nitrogênio. Dentre estas nanopartículas, seis obtiveram um valor de RQ superior a 15 %, sendo que as duas que apresentaram os maiores valores foram preparadas utilizando-se citrato de amônio como fonte precursora de nitrogênio. De modo geral, as curvas de fluorescência dos PCs apresentaram emissões na região azul/verde do espectro, exceto para a amostra preparada com ácido maleico e P-fenilenodiamina, que apresentou emissão na região amarela do espectro. Em adição, os PCs com valores iguais ou superiores a 5 % foram estudados como possíveis nanosensores fluorescentes, sendo que quatro amostras se mostraram sensíveis e seletivas à íons  $\text{Fe}^{3+}$ , apresentando limites de detecção iguais a  $0,44 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ,  $3,92 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ,  $0,55 \mu\text{mol.L}^{-1}$  e  $0,58 \mu\text{mol.L}^{-1}$ . Além disso, as nanopartículas utilizadas como sensores foram obtidas por meio de uma estratégia ambientalmente correta, e o método de fotoluminescência baseado em PCs é simples, tem um tempo de resposta curto e apresenta baixo custo.

Palavras-chave: Pontos de carbono; nanopartículas de carbono; sensores fluorescentes; *bottom-up*; fluorescência.

## ABSTRACT

Carbon dots (CDs) are nanoparticles with a diameter around 2-10 nm, and normally have different oxygenated groups on their surface. These nanomaterials present interesting properties such as proper solubility in water, possibility of functionalization with different compounds, resistance to photodegradation, low toxicity, and interesting optical properties, such as fluorescence. Due to their photoluminescent properties, CDs have emerged as sensors for the detection of different substances, using the fluorescence quenching phenomenon. In the first section of this work, twelve samples of CDs were prepared using different bottom-up strategies: hydrothermal carbonization in an autoclave (AC), microwave-assisted reaction (MW) and reflux heating (RH). The results showed that the nanomaterials obtained by AC presented a higher value of fluorescence quantum yield (QY) when compared with the nanoparticles obtained by the MW and RH methods. The nanoparticles obtained by the AC method showed fluorescence emissions in the blue/green region of the spectrum and had an average size between 1.2 and 2.2 nm. In addition, CDs prepared in an autoclave were studied as sensors for the detection of metal ions, showing selectivity and sensitivity in the detection of  $\text{Fe}^{3+}$  ions, with a limit of detection (LOD) =  $0.89 \mu\text{mol.L}^{-1}$ . In the second section of this work, twenty samples of CDs were prepared using different combinations of different low molecular mass precursors as carbon and nitrogen sources. Among these nanoparticles, six obtained a QY value greater than 15%, and the two that presented the highest QY values were prepared using ammonium citrate as a nitrogen source. In general, the fluorescence curves of the CDs showed emissions in the blue/green region of the spectrum, except for the sample prepared with maleic acid and P-phenylenediamine, which showed emissions in the yellow region of the spectrum. In addition, CDs with QY values equal to or greater than 5% were studied as possible fluorescent nanosensors, and four samples were sensitive and selective to  $\text{Fe}^{3+}$  ions, with LOD equal to  $0.44 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ,  $3,92 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ,  $0.55 \mu\text{mol.L}^{-1}$  and  $0.58 \mu\text{mol.L}^{-1}$ . Furthermore, the nanoparticles used as sensors were obtained with an environmentally friendly strategy, and the CD-based photoluminescence method is simple, has a short response time and has a low cost.

Keywords: Carbon dots; carbon nanoparticles; fluorescent sensors; bottom-up; fluorescence.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação do fulereno (C60).....	21
Figura 2: Grafeno (2D) para materiais de carbono. Embrulhado para formar fulerenos (0D), enrolado para formar nanotubos (1D) e empilhados para formar grafite (3D). .....	22
Figura 3: (a) Nanotubo de carbono de parede única; (b) Nanotubo de carbono de parede múltipla. ....	23
Figura 4: Frações fluorescentes obtidas através da purificação de nanotubos de carbono. ....	25
Figura 5: Diagrama de Jablonski. ....	26
Figura 6: Tipos de pontos de carbono: Pontos quânticos de grafeno (GQDs), pontos quânticos de carbono (CQDs), nanopontos de carbono (CNDs) e pontos de polímero carbonizado (CPDs). ....	27
Figura 7: Esquema representativo do processo hidrotérmico-polimerização-carbonização para a preparação de pontos de polímeros carbonizados.....	29
Figura 8: Representação da estrutura química dos PCs.....	30
Figura 9: (A) PCs com forte absorção na região UV e emissões fracas e (B) PCs com absorção fraca na região UV-vis próximo, mas fortes emissões multicoloridas na região visível. ....	31
Figura 10: Solução de PCs ligados ao PEG <sub>1500N</sub> (a) excitados em 400 nm (b) excitados nos comprimentos de onda indicados. ....	32
Figura 11: Imagens de PCs com diferentes cores de emissão. (a) Imagens ópticas de quatro tamanhos de PCs iluminadas sob luz ambiente (esquerda, luz do dia) e luz UV (direita, 365 nm); (b) espectros de fotoluminescência dos PCs de diferentes tamanhos: as linhas vermelha, pr eta, verde e azul são os espectros de fotoluminescência para os PCs de emissão de azul, verde, amarelo e vermelho, respectivamente; (c) relação entre o tamanho dos PCs e as propriedades de fotoluminescência. ....	33
Figura 12: (a) Absorção UV/Vis (Abs) e espectros de emissão de fluorescência (comprimentos de onda de excitação de 320 a 520 nm em incrementos de 20 nm) de pontos de carbono passivados com PEG <sub>1500N</sub> em água. Na inserção, as intensidades de emissão normalizadas. (b) Imagem obtida sob excitação a 365 nm. ....	34
Figura 13: Esquema da preparação dos PCs através das abordagens Top-down e Bottom-up, e modificações. ....	37
Figura 14: Esquema da síntese utilizando PEG <sub>200</sub> e hidróxido de sódio. ....	42
Figura 15: Esquema da preparação dos PCs utilizando ácido cítrico e dietilenotriamina. ....	42
Figura 16: Esquema de detecção de Fe <sup>2+</sup> e Fe <sup>3+</sup> por PCs através do mecanismo de extinção de fluorescência estática. ....	45
Figura 17: Esquema do mecanismo de extinção de fluorescência na (a) ausência de Hg <sup>2+</sup> e (b) presença de Hg <sup>2+</sup> .....	46

Figura 18: Imagem intracelular de íons $\text{Cu}^{2+}$ em um sistema híbrido contendo PCs. ....	48
Figura 19: Gráfico da Integral da Intensidade de Fluorescência em função da Absorção para amostras obtidas em autoclave. ....	61
Figura 20: Gráfico da Integral da Intensidade de Fluorescência em função da Absorção para amostras obtidas em micro-ondas. ....	61
Figura 21: Gráfico da Integral da Intensidade de Fluorescência em função da Absorção para amostras obtidas em refluxo. ....	62
Figura 22: Gráfico em barras do rendimento quântico dos PCs. ....	63
Figura 23: Espectros de IVTF para as amostras obtidas por AC. ....	64
Figura 24: Espectros de IVTF para as amostras obtidas por MO. ....	66
Figura 25: Espectros de IVTF para as amostras obtidas por RF. ....	67
Figura 26: Curvas de titulação potenciométrica para as amostras obtidas por AC. ....	69
Figura 27: Imagem de MET da amostra SuEtA. ....	72
Figura 28: Imagem de MET da amostra BuEtA. ....	72
Figura 29: Imagem de MET da amostra AcLaA. ....	73
Figura 30: Imagem de MET da amostra BuLaA. ....	73
Figura 31: Histogramas da distribuição de tamanhos obtidos para as amostras SuEtA e BuEtA. ....	74
Figura 32: Histogramas da distribuição de tamanhos obtidos para as amostras AcLaA e BuLaA. ....	74
Figura 33: Espectros de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência em água de (a) SuEtA e (b) BuEtA. Inserção: Imagem fotográfica da dispersão de PCs em água sob luz natural e luz UV. ....	75
Figura 34: Espectros de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência em água de (a) AcLaA e (b) BuLaA. Inserção: Imagem fotográfica da dispersão de PCs em água sob luz natural e luz UV. ....	76
Figura 35: Intensidade de fluorescência das amostras (a) SuEtA, (b) BuEtA, (c) AcLaA e (d) BuLaA após a adição de diferentes íons metálicos. ....	78
Figura 36: Gráfico de concentração de íons $\text{Fe}^{3+}$ versus integral da intensidade de fluorescência para a amostra AcLaA. ....	80
Figura 37: Razão de intensidade de fluorescência ( $F_0/F$ ) dos PCs para a amostra AcLaA. ....	81
Figura 38: Gráficos da Integral da Intensidade de Fluorescência em função da Absorção para amostras obtidas em autoclave. ....	83
Figura 39: Espectros de IVTF para as amostras obtidas através de diferentes precursores como fonte de carbono: (a) ácido maléico; (b) ácido succínico; (c) ácido ascórbico e (d) ácido cítrico. ....	85
Figura 40: Curvas de titulação potenciométrica para as amostras preparadas a partir de: (a) ácido maleico e (b) ácido succínico como fontes de carbono. ....	87
Figura 41: Imagem de MET da amostra AmFe. ....	91
Figura 42: Imagem de MET da amostra AmPf. ....	91
Figura 43: Imagem de MET da amostra AmUr. ....	92

Figura 44: Imagem de MET da amostra AsCa. ....	92
Figura 45: Espectros de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência em água de (a) AmFe; (b) AmPf; (c) AmUr; (d) AcCa; (e) AsCa; (f) AaCa; e (g) AcUr. Inserção: Imagem fotográfica da dispersão de PCs em água sob luz natural e luz UV.....	94
Figura 46: Intensidade de fluorescência da amostra AaCa após a adição de diferentes íons metálicos.....	97
Figura 47: Intensidade de fluorescência da amostra AcCa após a adição de diferentes íons metálicos.....	97
Figura 48: Intensidade de fluorescência da amostra AsCa após a adição de diferentes íons metálicos.....	98
Figura 49: Intensidade de fluorescência da amostra AmTi após a adição de diferentes íons metálicos.....	98
Figura 50: Curvas de adição de 50 µL de solução de Fe <sup>3+</sup> (100µmol.L <sup>-1</sup> ) em suspensão de PCs (20 mg.L <sup>-1</sup> ) para as amostras: (a) AaCa; (b) AcCa; (c) AsCa; e (d) AmTi. ....	101
Figura 51: Gráfico de concentração de íons Fe <sup>3+</sup> versus integral da intensidade de fluorescência para as amostras: (a) AaCa; (b) AcCa; (c) AsCa; e (d) AmTi. ....	102
Figura 52: Razão da intensidade de fluorescência (F <sub>0</sub> /F) dos PCs para as amostras: (a) AaCa; (b) AcCa; (c) AsCa; e (d) AmTi. ....	103

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características gerais dos métodos mais utilizados para preparação de PCs.....	38
Tabela 2: Nome das amostras e identificação das diferentes fontes de carbono e nitrogênio para a obtenção de PCs por meio de diferentes técnicas.....	51
Tabela 3: Nome das amostras e identificação das diferentes fontes de carbono e nitrogênio utilizados como precursores para a obtenção de PCs por meio de carbonização hidrotérmica em autoclave.....	51
Tabela 4: Rendimento quântico dos PCs obtidos a partir de diferentes precursores e métodos.....	62
Tabela 5: Resultados obtidos do ajuste das curvas experimentais de TP das amostras obtidas por AC.....	69
Tabela 6: Resultados obtidos do ajuste das curvas experimentais de TP das amostras obtidas por MO.....	70
Tabela 7: Resultados obtidos do ajuste das curvas experimentais de TP das amostras obtidas por RF.....	70
Tabela 8: Rendimento quântico dos PCs obtidos a partir de diferentes precursores.....	83
Tabela 9: Relação dos grupos funcionais e seus respectivos números de onda. ...	87
Tabela 10: Valores de pKa, seus respectivos grupos funcionais e quantidades para amostras obtidas a partir de ácido maleico e ácido succínico como fontes de carbono.....	89
Tabela 11: Valores de pKa, seus respectivos grupos funcionais e quantidades para amostras obtidas a partir de ácido ascórbico e ácido cítrico como fontes de carbono.....	90

## LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

<b>PCs</b>	Pontos de carbono
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>RQ</b>	Rendimento quântico de fluorescência
<b>PQs</b>	Pontos quânticos
<b>SQ</b>	Sulfato de quinino
<b>PEG<sub>200</sub></b>	Polietilenoglicol 200
<b>PEG<sub>1500N</sub></b>	Polietilenoglicol 1500N
<b>APTES</b>	3-aminopropiltriétoxisilano
<b>EDTA</b>	Ácido etilenodiamino tetra-acético
<b>AC</b>	Carbonização hidrotérmica em autoclave
<b>MO</b>	Reação assistida por micro-ondas
<b>RF</b>	Reação feita em refluxo
<b>UV-Vis</b>	Espectroscopia Eletrônica UV-Visível
<b>MET</b>	Microscopia eletrônica de transmissão
<b>TP</b>	Titulação potenciométrica
<b>IVTF</b>	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
<b>AmPf</b>	Pontos de carbono preparados com Ácido maleico e P-fenilenodiamina
<b>AmCa</b>	Pontos de carbono preparados com Ácido maleico e Citrato de amônio
<b>AmUr</b>	Pontos de carbono preparados com Ácido maleico e Ureia
<b>AmTi</b>	Pontos de carbono preparados com Ácido maleico e Tioureia
<b>AmFe</b>	Pontos de carbono preparados com Ácido maleico e Feniltioureia
<b>AsPf</b>	Pontos de carbono preparados com Ácido succínico e P-fenilenodiamina
<b>AsCa</b>	Pontos de carbono preparados com Ácido succínico e Citrato de amônio
<b>AsUr</b>	Pontos de carbono preparados com Ácido succínico e Ureia
<b>AsTi</b>	Pontos de carbono preparados com Ácido succínico e Tioureia
<b>AsFe</b>	Pontos de carbono preparados com Ácido succínico e Feniltioureia
<b>AaPf</b>	Pontos de carbono preparados com Ácido ascórbico e P-fenilenodiamina
<b>AaCa</b>	Pontos de carbono preparados com Ácido ascórbico e Citrato de amônio
<b>AaUr</b>	Pontos de carbono preparados com Ácido ascórbico e Ureia
<b>AaTi</b>	Pontos de carbono preparados com Ácido ascórbico e Tioureia
<b>AaFe</b>	Pontos de carbono preparados com Ácido ascórbico e Feniltioureia
<b>AcPf</b>	Pontos de carbono preparados com Ácido cítrico e P-fenilenodiamina
<b>AcCa</b>	Pontos de carbono preparados com Ácido cítrico e Citrato de amônio
<b>AcUr</b>	Pontos de carbono preparados com Ácido cítrico e Ureia
<b>AcTi</b>	Pontos de carbono preparados com Ácido cítrico e Tioureia
<b>AcFe</b>	Pontos de carbono preparados com Ácido cítrico e Feniltioureia

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1.....	53
Equação 2.....	55
Equação 3.....	56
Equação 4.....	57
Equação 5.....	57
Equação 6.....	58
Equação 7.....	58
Equação 8.....	60
Equação 9.....	80



## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	21
2.1. Materiais carbonosos .....	21
2.2. Pontos de carbono.....	24
2.2.1. Propriedades dos pontos de carbono.....	25
2.3. Métodos de preparação dos pontos de carbono .....	36
2.3.1. Carbonização hidrotérmica com uso de autoclave .....	39
2.3.2. Síntese assistida por micro-ondas.....	40
2.3.3. Método de refluxo assistido.....	41
2.4. Sensores fluorescentes .....	43
3. OBJETIVOS .....	49
3.1. Objetivos gerais .....	49
3.2. Objetivos específicos .....	49
4. METODOLOGIA.....	50
4.1. Materiais .....	50
4.2. Preparação dos Pontos de Carbono .....	50
4.2.1. Carbonização hidrotérmica.....	52
4.2.2. Micro-ondas.....	52
4.2.3. Refluxo .....	52
4.3. Aplicações dos PCs como sensores fluorescentes.....	53
4.4. Caracterização dos materiais .....	54
4.4.1. Fonte de Luz UV .....	54
4.4.2. Espectroscopia Eletrônica UV-Vis.....	54
4.4.3. Espectrofotometria de fluorescência.....	54
4.4.4. Rendimento Quântico .....	54
4.4.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	55
4.4.6. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF).....	55
4.4.7. Titulação potenciométrica (TP) .....	56
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
5.1. Pontos de carbono preparados a partir de diferentes precursores e métodos bottom-up: Um estudo sobre propriedades ópticas e a aplicação como sensores para íons metálicos .....	59

5.1.1. Caracterização dos pontos de carbono.....	59
5.1.2. PCs como sensores seletivos para diferentes íons metálicos.....	77
5.2. Preparação, caracterização e aplicações de pontos de carbono preparados a partir de diversos precursores pelo método de carbonização hidrotérmica.....	82
5.2.1. Caracterização dos pontos de carbono.....	82
5.2.2. Pontos de Carbono como sensores fluorescentes .....	96
6. CONCLUSÕES .....	105
REFERÊNCIAS .....	107

## 1. INTRODUÇÃO

O carbono (*do latim* carbo, carvão) é um dos elementos mais abundantes no universo e está presente na maior parte das fontes de energia utilizadas pelo homem, além de ser considerado o elemento da vida. As formas mais conhecidas de materiais de carbono são as que apresentam apenas ligações entre carbonos, como no caso do diamante, do grafite, dos carbonos amorfos (aerogéis de carbono, *etc.*), dos grafenos, dos fulerenos e dos nanotubos. As nanoestruturas de carbono despertam grande atenção dos pesquisadores devido as suas propriedades distintas, como forte luminescência e solubilidade em água, sendo os pontos de carbono (PCs) o objeto de estudo mais recente.

Os PCs são nanopartículas de carbono com diâmetro igual ou inferior a 10 nm (XU *et al.*, 2004) que apresentam normalmente diferentes grupos oxigenados em sua superfície, conferindo assim solubilidade em água e propriedades adequadas para funcionalização com diferentes espécies orgânicas, poliméricas, inorgânicas ou biológicas. Além disso, apresentam propriedades ópticas interessantes, como a luminescência, estabilidade química, fotoquímica e biocompatibilidade. Em adição, a síntese dos PCs pode ter um baixo custo (WANG; HU, 2014).

Desde a descoberta dos PCs em 2004, diversas pesquisas têm sido realizadas a fim de propor novos métodos de preparação e modificação, além de novas aplicações. Por suas propriedades, estas nanopartículas têm sido utilizadas em diferentes aplicações, como no desenvolvimento de novos fotocatalisadores, marcadores fluorescentes para bioimagens (*in vitro* e *in vivo*), sensores, biossensores, dispositivos de conversão de energia luminosa, preparação de nanocompósitos, entre outras (LI *et al.*, 2012; BAKER *et al.*, 2010).

Existem duas abordagens para a preparação dos PCs, conhecidas como *Top-Down*, em que as nanoestruturas são preparadas a partir de precursores de carbono maiores, como grafite, nanotubos de carbono e óxido de grafite, e *Bottom-up*, em que são preparados a partir de precursores moleculares, como ácido cítrico e glicose. A obtenção dos PCs pode ser realizada por meio de métodos físicos, químicos ou eletroquímicos. Durante a sua preparação, os PCs podem ser funcionalizados e/ou dopados para melhorar suas propriedades (WANG; HU, 2014; SILVA; GONÇALVES, 2011).

Uma das técnicas amplamente utilizada para a preparação de PCs a partir de vários precursores diferentes é o método de carbonização hidrotérmica em autoclave. Esta técnica é interessante devido à sua simplicidade, baixo custo e por apresentar pouca ou nenhuma toxicidade durante o processo, o que faz com que este método seja considerado ambientalmente correto. Geralmente, utiliza-se uma solução aquosa como precursora que é selada em uma autoclave e

então levada a altas temperaturas. Esta técnica também apresenta as vantagens de poder utilizar diversos precursores moleculares disponíveis e resultar em PCs com rendimentos quânticos consideráveis (WANG; HU, 2014). O conceito de rendimento quântico expressa a eficiência de uma reação fotoquímica, em que são considerados o número de fótons emitidos em relação ao número de fótons absorvidos (JUNIOR, 2008).

Além da carbonização hidrotérmica em autoclave, outra técnica muito utilizada é a irradiação por micro-ondas. Nesta técnica a solução é levada a um forno micro-ondas, onde a amostra é aquecida levando a preparação dos PCs. Este é um método rápido para se obter estes nanomateriais com altos rendimentos quânticos (WANG; HU, 2014).

Apesar de pouco explorada na literatura, a preparação de PCs por refluxo assistido apresenta-se interessante por ser simples, ter baixo custo, sem a necessidade de posterior passivação da superfície, além de não precisar de ácidos ou bases fortes no processo. Por este motivo torna-se um método interessante para obtenção de nanopartículas de carbono (HE *et al.*, 2016).

Desde sua descoberta, os PCs estão sendo estudados para serem utilizados em diferentes tipos de aplicações, se tornando cada vez mais utilizados como sensores fluorescentes devido às suas propriedades ópticas, hidrofiliabilidade, baixa toxicidade, alta estabilidade química e biocompatibilidade, além de um alto rendimento quântico (YAN *et al.*, 2022). Este tipo de sensor apresenta um grande interesse devido a fácil operação, rápida resposta, baixo limite de detecção, pequena quantidade de amostra, seletividade e baixo custo de análise (HAN *et al.*, 2020). Considerando diferentes substâncias que podem ser usadas como sensores, como os corantes orgânicos e pontos quânticos de semicondutores, *quantum dots* (QDs), os PCs apresentam vantagens devido à sua alta fotoestabilidade (em comparação com moléculas orgânicas) e baixa toxicidade (em comparação com os QDs).

Esta tese de doutorado está estruturada em duas partes principais: (i) preparação e caracterização de pontos de carbono por meio de diferentes precursores e métodos de preparação (carbonização hidrotérmica em autoclave, síntese assistida por micro-ondas e refluxo) e suas aplicações como sensores fluorescentes para íons metálicos; e (ii) preparação e caracterização de pontos de carbono utilizando novos precursores pelo método de carbonização hidrotérmica em autoclave a fim de se avaliar suas propriedades, além de utilizá-los como sensores fluorescentes.

Na primeira parte, os PCs foram obtidos a partir de diferentes técnicas com o propósito de avaliar a relação das propriedades físico-químicas das nanopartículas de carbono, incluindo principalmente o valor de rendimento quântico de fluorescência, e os métodos de

preparação. Em seguida, estas nanopartículas que apresentaram maiores valores de RQ foram utilizadas para detecção de íons metálicos presentes em soluções aquosas com o objetivo de se obter um sensor com considerável seletividade e sensibilidade.

Na segunda parte deste trabalho, os PCs foram preparados utilizando-se diversas combinações de diferentes precursores de baixa massa molecular como fontes de carbono e nitrogênio, a fim de se caracterizar esses nanomateriais e estudar suas propriedades físico-químicas, entre elas os valores de RQ. A partir da análise dos valores de RQ, os PCs com valores iguais ou maiores que 5 % foram estudados para aplicações como sensores fluorescentes seletivos e sensíveis com um baixo limite de detecção.

Com os resultados obtidos nesse trabalho pode-se determinar a melhor abordagem para preparação de diferentes pontos de carbono que podem ser aplicados como sensores seletivos e sensíveis para diferentes íons metálicos, a partir da variação dos precursores destes nanomateriais.

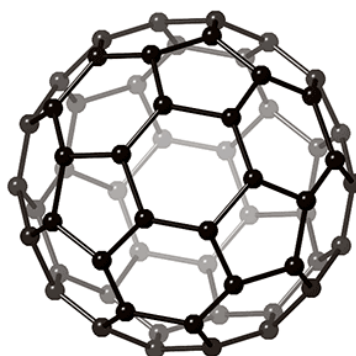
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Materiais carbonosos

O carbono é um elemento abundante na natureza sendo considerado a base da vida e da química orgânica. Pela flexibilidade de suas ligações, sistemas baseados em carbono apresentam muitas estruturas com uma grande variedade de propriedades, sendo estas em grande parte resultado da dimensão das mesmas (NETO *et al.*, 2009).

Até 1985 eram conhecidas seis formas cristalinas do carbono, dois tipos de grafite ( $\alpha$  e  $\beta$ ), dois tipos de diamante, a caoita e o carbono (VI), sendo o grafite e o diamante as duas principais formas alotrópicas (ROCHA-FILHO, 1996). Em 1985 Harold W. Kroton, Robert T. Curl e Richard E. Smalley relataram a descoberta do primeiro alótropo molecular de carbono, o fulereno (CORO *et al.*, 2016). O fulereno é uma classe caracterizada por nanomoléculas esferoidais estáveis que, do ponto de vista físico, são zerodimensionais (0D) (SANTOS *et al.*, 2010); podem ser obtidos por meio da introdução de pentágonos no grafeno que criam a curvatura do mesmo (NETO *et al.*, 2009).

Dentre as diferentes estruturas de fulereno, a mais conhecida e estável é formada por 60 átomos de carbono, o Buckminsterfulereno ( $C_{60}$ ) (DIAS, 1995; CORO *et al.*, 2016). Sua estrutura é de um icosaedro truncado não regular de 32 faces, sendo 20 hexágonos e 12 pentágonos, lembrando uma bola de futebol oca (Figura 1) (ROCHA-FILHO, 1996). Os carbonos estão hibridizados em  $sp^2$ , com um sistema único conjugado  $\pi$  (JIANG *et al.*, 2020).



**Figura 1: Representação do fulereno ( $C_{60}$ ).**

Fonte: <https://sci-culture.com/br/quimica/fulereno.html> – acessado em 05/03/2023. Adaptado.

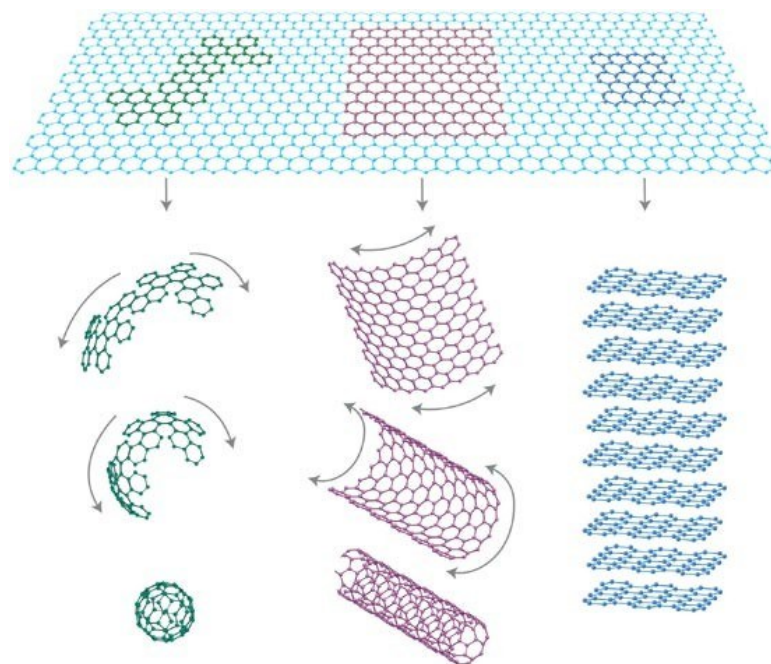
A morfologia e dimensão nanométrica do  $C_{60}$  faz com que suas propriedades físicas e químicas se diferenciem de outros materiais de carbono, concedendo a ele alta

eletrocondutividade, condutividade térmica e propriedades mecânicas, além de ser possível controlar a estrutura dos poros e alterar seus grupos funcionais (CORO *et al.*, 2016).

Conforme a pesquisa sobre a química do fulereno foi se aprofundando, diferentes formas foram relatadas, como fulerenos superiores, fulerenos endoédricos e uma série de derivados de fulereno (JIANG *et al.*, 2020). Por suas propriedades, os fulerenos são usados em aplicações como limitadores ópticos, sistemas fotovoltaicos, catálise, baterias e biomedicina (SANTOS *et al.*, 2010, JIANG *et al.*, 2020, NALEPA *et al.*, 2020).

A crescente investigação deste novo alótropo trouxe a descoberta de novas formas, como por exemplo, o grafeno, descoberto em 2004 (NOVOSELOV *et al.*, 2004). Entre os sistemas baseados em átomos de carbono, o grafeno, desempenha um papel importante para a pesquisa, pois é considerada uma das bases para a compreensão das propriedades eletrônicas em outros alótropos (NETO *et al.*, 2009; MOGERA; KULKARNI, 2020).

Antes de sua descoberta, acreditava-se que o grafeno era um material puramente teórico usado apenas para explicar a formação de outras estruturas alotrópicas do carbono, como, por exemplo, fulerenos, nanotubos e grafite (Figura 2) (SEGUNDO; VILAR, 2016).



**Figura 2: Grafeno (2D) para materiais de carbono. Embrulhado para formar fulerenos (0D), enrolado para formar nanotubos (1D) e empilhados para formar grafite (3D).**

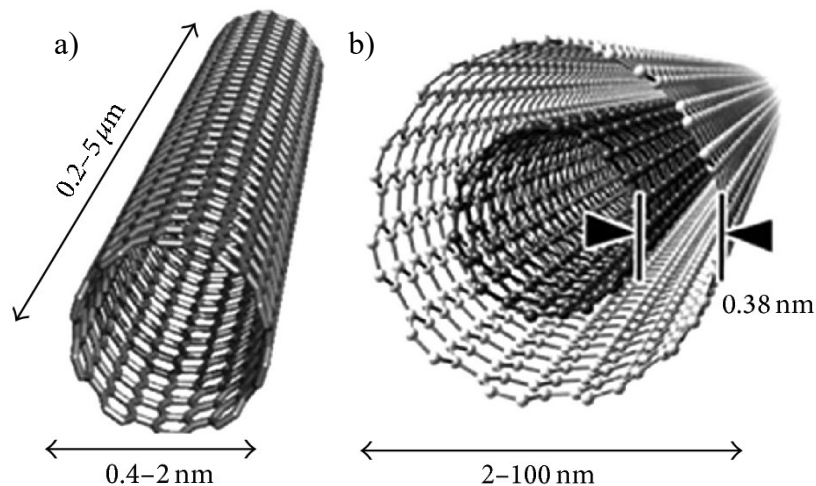
Fonte: GEIM; NOVOSELOV, 2007. Adaptado.

O grafeno é uma forma bidimensional (2D) de alótropo de carbono, formada por uma monocamada plana de átomos de carbono hibridizados na forma  $sp^2$  (SEGUNDO; VILAR,

2016). Sua natureza 2D resulta em portadores de carga que obedecem a dispersão linear de energia e por este motivo o grafeno exibe grandes propriedades, como alta condutividade elétrica, transparência, resistência mecânica, flexibilidade inerente, estabilidade térmica e elétrica, além de grande área superficial (MOGERA; KULKARNI, 2020; LIU *et al.*, 2015), fazendo com que possa ser utilizado em diferentes aplicações como revestimentos, compósitos, filmes condutores transparentes, sensores e biossensores, armazenamento de energia, bioaplicações e dispositivos eletrônicos (GEIM; NOVOSELOV, 2007; LIU *et al.*, 2015).

Os nanotubos de carbono, outra forma alotrópica do carbono sintetizada em 1991 por Sumio Iijima (HERBST, 2004) podem ser descritos como folhas de grafeno enroladas em formas cilíndricas, com diâmetros na faixa de 0,4 nm até dezenas de nanômetros (ANZAR *et al.*, 2020). São formados por hexágonos e podem ser considerados como unidimensionais (1D) (NETO *et al.*, 2009).

Existem dois tipos de nanotubos de carbono, sendo classificados de acordo com o número de camadas de carbono presentes: os nanotubos de carbono de parede única, que consistem em uma única camada de grafeno com diâmetro variando entre 0,4 e 2 nm, e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas, composto por dois ou mais cilindros feitos de folhas de grafeno com diâmetro variando de 1 a 3 nm (Figura 3) (HE *et al.*, 2013).



**Figura 3: (a) Nanotubo de carbono de parede única; (b) Nanotubo de carbono de parede múltipla.**

Fonte: HE *et al.*, 2013. Adaptado.

Os nanotubos de carbono apresentem excelentes propriedades químicas e físicas, como alta resistência mecânica, estruturas eletrônicas especiais e alta estabilidade química e térmica. As principais aplicações dos nanotubos de carbono incluem sistemas de controle para



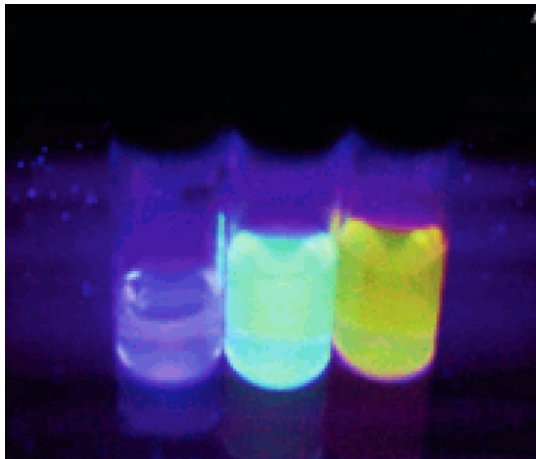
liberação de fármacos, biomoléculas, sensores e biossensores, baterias e dispositivos eletrônicos (ANZAR *et al.*, 2020; CASAS; LI, 2012; BAUGHMAN; ZAKHIDOV; HEER, 2002; LU *et al.* 2012). Por apresentarem diferentes propriedades, os nanotubos de carbono, em conjunto com outros nanomateriais, são interessantes e importantes para a pesquisa e desenvolvimento de novos dispositivos e diferentes aplicações.

Em 2004, por meio da purificação de nanotubos de carbono foram descobertas novas estruturas de carbono, os *Carbon Dots* (Pontos de Carbono, PCs), também conhecidos como *carbon nanodots*. Desde então, diversos grupos de pesquisa têm preparado e estudado estas novas estruturas a fim de encontrar novas aplicações devido à suas propriedades (XU *et al.*, 2004).

## 2.2. Pontos de carbono

Quando estruturas nanométricas de carbono são preparadas, suas propriedades tornam-se diferentes de outras estruturas de carbono devido às propriedades que são modificadas pelo pequeno tamanho. Um material nanoestruturado de carbono que vem despertando interesse desde sua descoberta são os Pontos de Carbono (PCs) (MINTZ; ZHOU; LEBLANC, 2019). Os PCs são um tipo de material nanoestruturado com grupos funcionais contendo oxigênio e hidrogênio, como grupos carboxílicos, lactonas, fenóis, entre outros, que apresentam interessantes propriedades ópticas, emissões de fluorescência e diferentes aplicações incluindo detecção química, biossensor, bioimagem, liberação controlada de fármacos, terapia fotodinâmica, fotocatalise e eletrocatalise (JELINEK, 2017; KURIAN; PAUL, 2021; YAN *et al.*, 2018, LIM; SHEN; GAO, 2015). Por este motivo, diversos grupos de pesquisa têm preparado e estudado este nanomaterial, ocasionando muito progresso nos últimos anos com relação aos métodos de síntese, propriedades, modificações e aplicações (LI *et al.*, 2010; BAKER *et al.*, 2010; NAIK; BHOSALE; KOLEKAR, 2022).

A descoberta desses nanomateriais se deu em 2004 por Xiaoyou Xu e colaboradores por meio da purificação eletroforética de nanotubos de carbono de paredes simples. A partir do material de carbono obtido após a purificação, os pesquisadores observaram nanotubos de carbono de paredes simples e um outro grupo de nanopartículas de carbono com características fluorescentes, que os pesquisadores julgaram ser impurezas obtidas no processo. As nanopartículas encontradas foram separadas em três frações de tamanhos diferentes e, em seguida, foram expostas à luz UV de 365 nm, resultando em fluorescências de cores distintas (Figura 4) (XU *et al.*, 2004).



**Figura 4: Frações fluorescentes obtidas através da purificação de nanotubos de carbono.**

Fonte: XU *et al.*, 2004. Adaptado.

Os PCs são uma espécie de nanopartículas semicondutoras com diâmetro de até 10 nm que normalmente apresentam grupos funcionais polares como carboxila, hidroxila, fenol e carbonila em sua superfície conferindo dispersibilidade em água e adequação para funcionalização com diferentes espécies orgânicas, poliméricas, inorgânicas ou biológicas, além de apresentarem fascinantes propriedades ópticas e uma excelente biocompatibilidade (ZUO *et al.*, 2016, BARKER; BARKER, 2010; TUERHONG; YANG; XUE-BO, 2017). Além disso, os PCs apresentam baixa toxicidade e estabilidade química e fotoquímica, além de sua síntese, em geral, apresentar um baixo custo (SHEN *et al.*, 2012; NAMDARI; NEGAHDARI; EATEMADI, 2017; LIU; KONG; XIONG, 2022).

### **2.2.1. Propriedades dos pontos de carbono**

Os PCs são uma espécie de nanopartículas semicondutoras quase esféricas com diâmetro entre 1 e 10 nm, considerado como dimensão quase zero, sendo as três dimensões iguais ou menores que 10 nm (YUAN *et al.*, 2016). Apresentam desde núcleos amorfos a nanocristalinos com carbono predominantemente grafitico,  $sp^2$ , ou grafeno e folhas de óxido de grafeno fundidas por inserções de carbono hibridizado  $sp^3$  (TEPLIAKOV *et al.*, 2019; HEBBAR *et al.*, 2023; LIM; SHEN; GAO, 2015).

Uma das principais características que tornam os PCs interessantes são suas propriedades luminescentes, também encontrada em Pontos Quânticos (PQs) convencionais, conhecidos como nanocristais semicondutores (LIU *et al.* 2020).

A luminescência envolve vários tipos de fenômenos ópticos, sendo os mais conhecidos a fluorescência e a fosforescência, chamados de fenômenos fotoluminescentes devido à excitação das moléculas ocorrerem por meio da absorção de fótons (TURRO, 1991). Em ambos os casos, a molécula é excitada e promovida a um estado eletrônico de maior energia, sendo esta energia liberada por meio da radiação eletromagnética pela volta ao seu estado fundamental. Porém, estes fenômenos envolvem transições eletrônicas diferentes, como pode ser observado no diagrama de Jablonski representado na Figura 5 (SOTOMAYOR *et al.*, 2008).

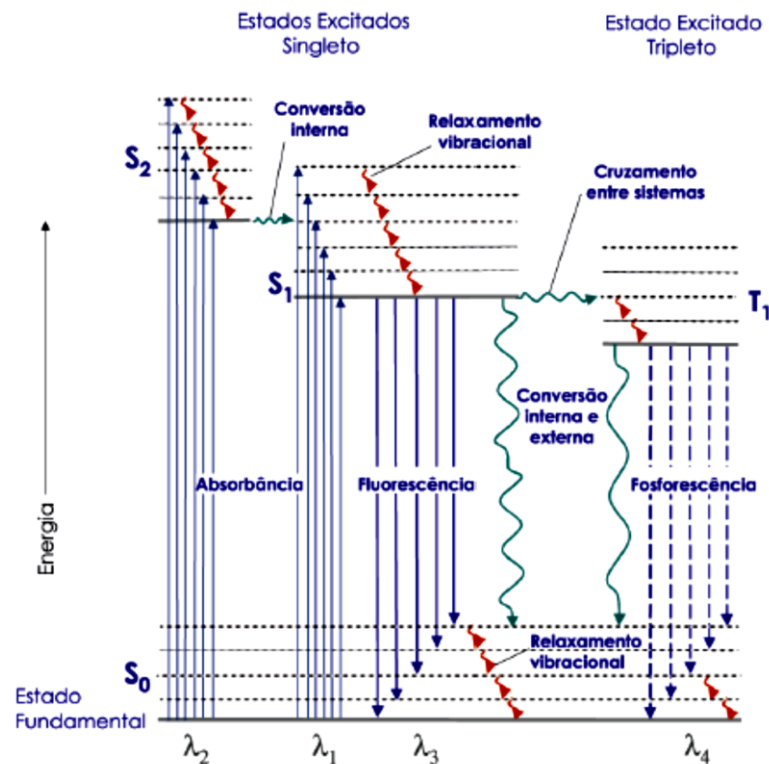


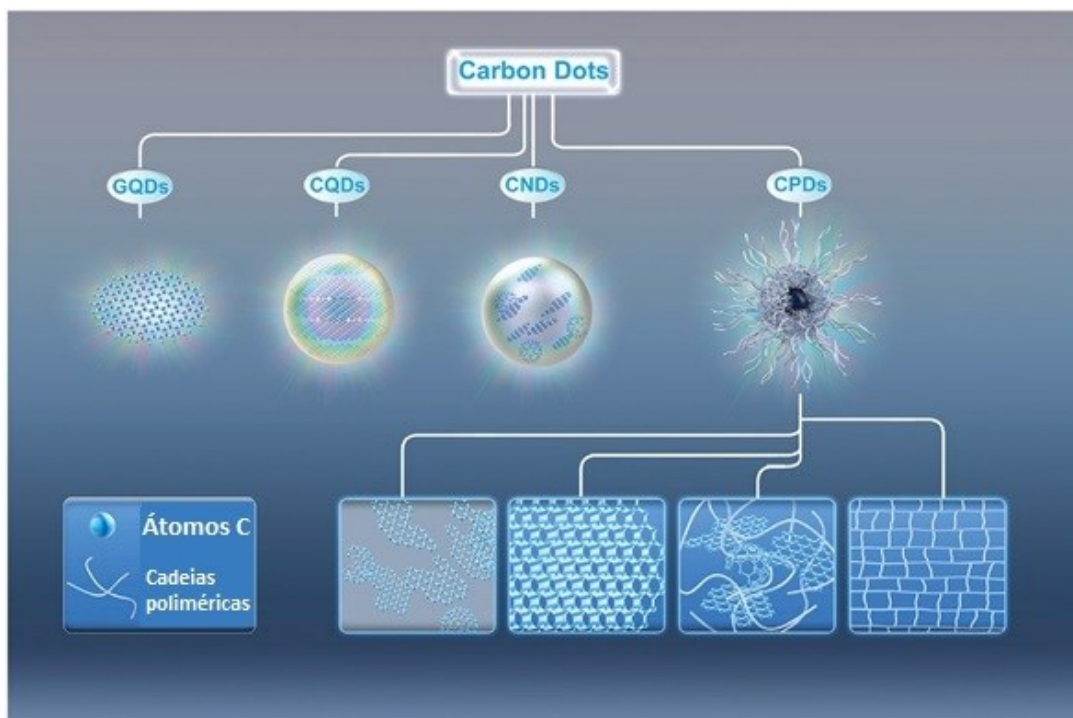
Figura 5: Diagrama de Jablonski.

Fonte: SOTOMAYOR *et al.*, 2008. Adaptado.

No fenômeno de fluorescência a energia eletrônica envolvida leva a transição do nível  $S_0 \rightarrow S_1$ , emitindo radiação do nível excitado  $S_1$  para algum dos níveis vibracionais do estado eletrônico  $S_0$ , sendo que esta transição não envolve uma mudança no número quântico de *spin* do elétron. Conseqüentemente, este fenômeno possui tempos de vida extremamente curtos, variando entre  $10^{-9}$  e  $10^{-6}$  segundos, podendo dizer que é finalizado quase que instantaneamente. A fluorescência é emitida em comprimentos de onda maiores quando comparados aos comprimentos de onda de excitação utilizados, deslocando-se entre 50 e 150 nm (TURRO, 1991; LAKOWICZ, 1998; SKOOG; WEST; HOLLER, 2006).

Diferentemente das emissões fluorescentes, as fosforescentes levam a mudança do número quântico de spin, o que envolve transições proibidas de elétrons que vem de um estado excitado tripleto, com um *spin* diferente do original, para um estado fundamental singleto,  $T_1 \rightarrow S_0$ . Conseqüentemente, a duração deste fenômeno é maior quando comparado ao da fluorescência, sendo entre  $10^{-4}$  e 10 s, porém este tipo de transição é menos favorável do que o processo que envolve dois estados singletos devido a processos paralelos como a conversão de energia interna e externa, além de relaxamentos vibracionais que podem competir com as transições fosforescentes (SOTOMAYOR *et al.*, 2008).

Nos últimos anos, o termo “pontos de carbono” está sendo utilizado ao que se refere a uma variedade de nanomateriais fluorescentes de carbono, o que inclui os pontos quânticos de grafeno, pontos quânticos de carbono, nanopontos de carbono e os pontos de polímero carbonizado (CAYUELA *et al.*, 2016; RIGODANZA *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2019; MOKOLOKO; FORBES; COVILLE, 2022). Esta classificação é feita de acordo com a estrutura de cada nanopartícula, levando em consideração o núcleo de carbono, seus grupos de superfície e suas propriedades, como representados na Figura 6 (MKHARI *et al.*, 2023, SONG; ZHU; YANG, 2014).



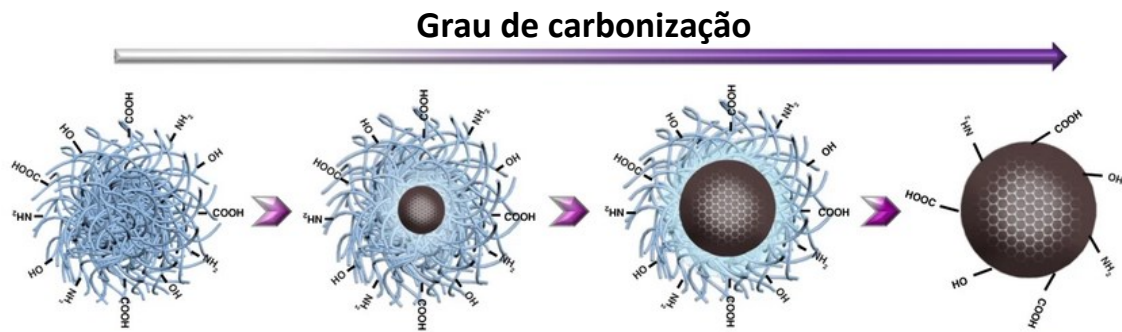
**Figura 6: Tipos de pontos de carbono: pontos quânticos de grafeno (GQDs), pontos quânticos de carbono (CQDs), nanopontos de carbono (CNDs) e pontos de polímero carbonizado (CPDs).**

Fonte: MKHARI *et al.*, 2023. Adaptado.

Os pontos quânticos de grafeno são pequenos fragmentos de grafeno que apresentam em sua composição folhas de grafeno de tamanho nanométrico com dimensões laterais maiores que sua espessura. Devido às redes de grafeno e aos grupos funcionais presentes na borda e/ou na camada interna estes materiais apresentam o efeito de confinamento quântico (BACON; BRADLEY; NANN, 2014). Assim como os pontos quânticos de grafeno, os pontos quânticos de carbono exibem em sua estrutura redes cristalinas bem definidas e grupos funcionais em sua superfície, e devido a estas características também apresentam o efeito de confinamento quântico (LI *et al.*, 2010; TAO *et al.*, 2019). O efeito de confinamento quântico está diretamente relacionado ao confinamento nas três dimensões do espaço dos portadores de carga (par elétron/buraco). Por este motivo, as propriedades eletrônicas e ópticas destes nanomateriais dependem de seu tamanho e superfície (TAO *et al.*, 2019; DABBOUSI *et al.*, 1997).

Os nanopontos de carbono são partículas que apresentam um elevado grau de carbonização e a presença de diferentes grupos funcionais em sua superfície, porém, diferentemente dos pontos quânticos de grafeno e dos pontos quânticos de carbono, estas nanopartículas não apresentam uma rede cristalina bem definida, sendo seu núcleo carbogênico composto por estruturas de carbono hibridizadas  $sp^2$  dentro de estruturas hibridizadas  $sp^3$  (ZENG *et al.*, 2021), além de não apresentar o efeito de confinamento quântico sendo seu principal mecanismo de fotoluminescência os defeitos de superfície (MKHARI *et al.*, 2023). Os pontos de polímero carbonizados são nanopartículas que apresentam uma forma esférica e estrutura híbrida de polímero/carbono que é composta por diversos grupos funcionais baseados em nitrogênio/oxigênio e pequenas cadeias poliméricas  $\pi$ -conjugadas em sua superfície, decorrente à rota de síntese que envolve o processo de polimerização e carbonização e métodos de síntese *bottom-up* (ZENG *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2011). Essas partículas apresentam um núcleo carbogênico e, assim como os nanopontos de carbono, não apresentam o efeito de confinamento quântico (SHAMSIPUR *et al.*, 2018).

O termo “pontos de polímeros carbonizados” está relacionado ao processo de formação de PCs por meio da polimerização e carbonização a partir de métodos *bottom-up*. Este termo engloba nanopartículas de diferentes graus de carbonização, desde PCs levemente carbonizados a altamente carbonizados, ambos podendo conter diversos grupos funcionais à base de nitrogênio/oxigênio e cadeias poliméricas, como pode ser observado na Figura 7 (ZENG *et al.*, 2021).



**Figura 7: Esquema representativo do processo hidrotérmico-polimerização-carbonização para a preparação de pontos de polímeros carbonizados.**

Fonte: ZENG *et al.*, 2021. Adaptado.

Nessa tese de doutorado, os materiais obtidos podem ser referidos como nanopontos de carbono ou, em alguns casos, como pontos de polímeros carbonizados (quando o grau de carbonização das nanopartículas for baixo). Para simplificação, de uma maneira geral os materiais serão referidos como pontos de carbono, PCs.

Diferentemente dos PQs convencionais, geralmente constituídos de materiais semicondutores, especialmente cádmio e selênio em fase orgânica ou em sistema de fase aquosa, os atributos exclusivos dos PCs, por exemplo, sua composição química de baixa toxicidade, emissões de fluorescência ajustável, fácil funcionalização e excelente estabilidade físico-química e fotoquímica, os tornam muito atraentes para diversas aplicações (ZHANG *et al.*, 2013; PINTO *et al.*, 2017; ZUO *et al.*, 2016; XIAO; SUN, 2018).

Como pode ser observado na Figura 8, existe uma grande quantidade de grupos carboxila, hidroxila e fenol na superfície dos PCs, que confere excelente dispersão em água. Esses grupos são quimicamente reativos adequados para funcionalização adicional e passivação de superfície com vários materiais orgânicos, poliméricos, inorgânicos ou biológicos. Após a passivação da superfície, as propriedades de fluorescência dos PCs são aumentadas. A funcionalização da superfície também modifica suas propriedades físicas, como sua solubilidade em solventes aquosos e não aquosos (LIM; SHEN; GAO, 2015).

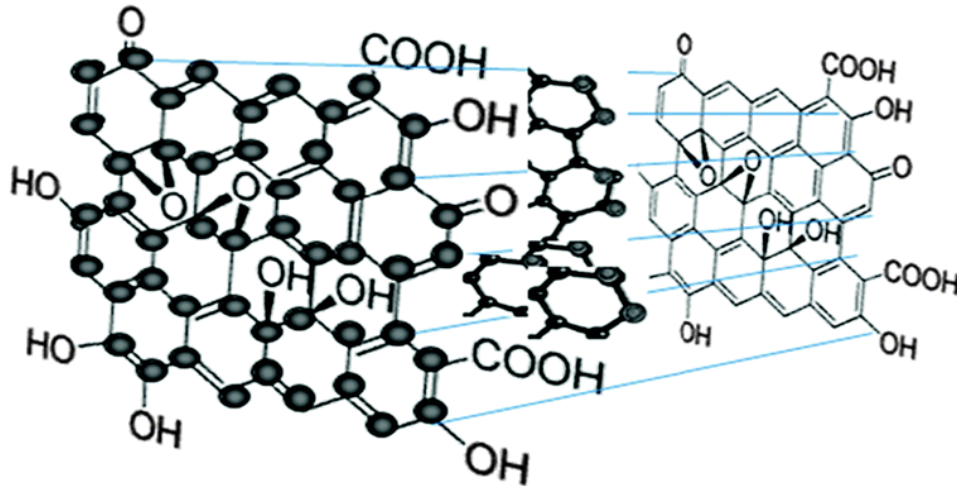


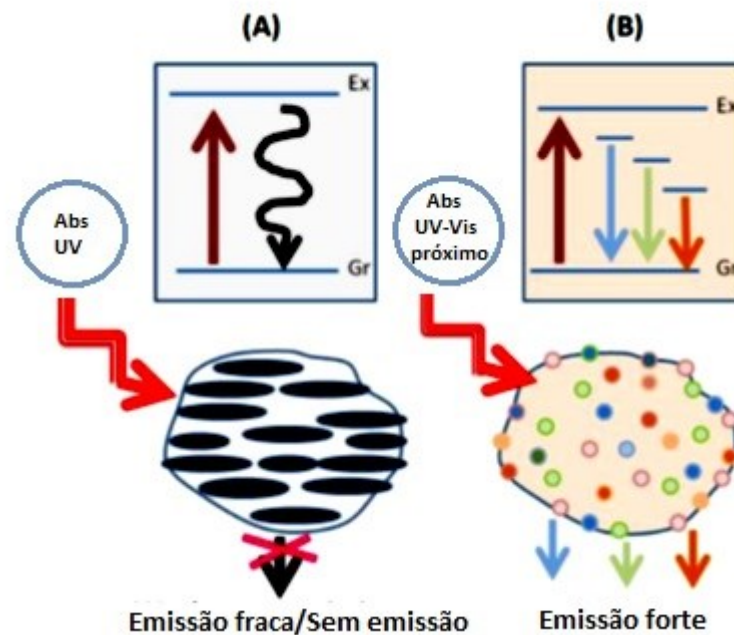
Figura 8: Representação da estrutura química dos PCs.

Fonte: LIM; SHEN; GAO, 2015. Adaptado.

O mecanismo detalhado para a transferência de elétrons e as propriedades ópticas dos PCs ainda estão em aberto, porém pode-se dividir em dois tipos de mecanismos de emissão de fluorescência. O primeiro é baseado em *Band-Gap* que está relacionado aos domínios  $\pi$  conjugados, enquanto o segundo envolve origens mais intrincadas associadas a defeitos de superfície dos PCs (LIM; SHEN; GAO, 2015, ZHU *et al.*, 2015; SHEN; LIU, 2016).

No mecanismo baseado em *Band-Gap*, os domínios  $\pi$  são isolados devido ao surgimento de sistemas hibridizados em  $sp^2$  ricos em elétrons  $\pi$ , o que impede a conexão  $\pi$  com os híbridos  $sp^2$ , por este motivo não há perda de emissão de fluorescência (LIM; SHEN; GAO, 2015, SILVA; GONÇALVES, 2011). Deste modo, ocorre a conjugação de *Band-Gap* de elétrons de energia específica para a absorção óptica e a emissão de fluorescência (CAO *et al.*, 2013). Estas transições eletrônicas apresentam forte absorção em região ultravioleta (UV), porém fraca ou nenhuma emissão de fluorescência, como pode ser observado na Figura 9. A forte absorção é provavelmente devido à absorção de luz por uma grande quantidade de elétrons  $\pi$  de alta densidade nos sistemas hibridizados  $sp^2$ , que formam estados excitônicos, enquanto as emissões fracas são possivelmente resultado da extinção por meio de relaxamentos sem radiação para o estado fundamental durante a migração do éxciton para armadilhas de energia (DEMCHENKO; DEKALIUK, 2013).





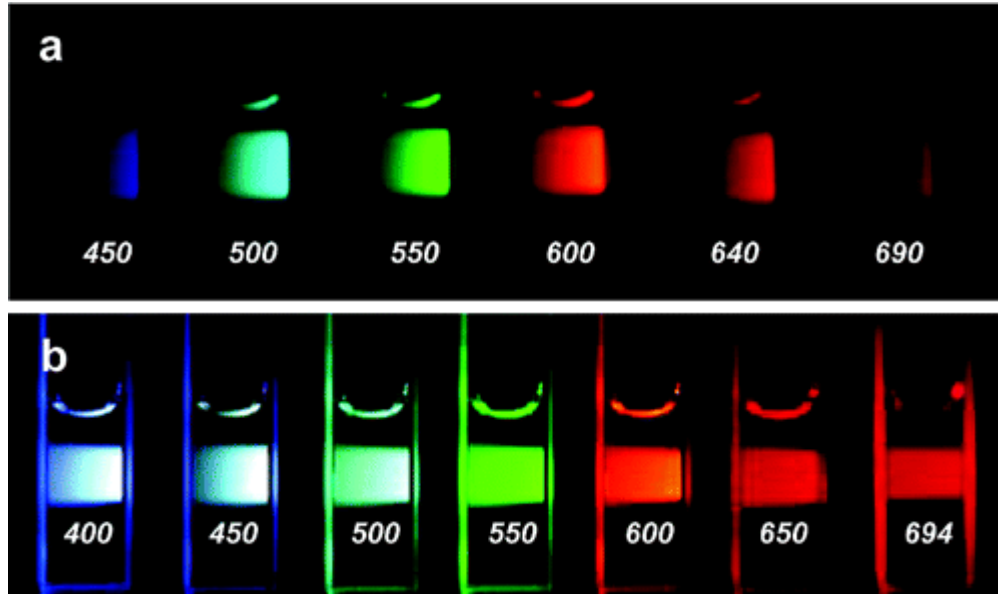
**Figura 9:** (A) PCs com forte absorção na região UV e emissões fracas e (B) PCs com absorção fraca na região UV-vis próximo, mas fortes emissões multicoloridas na região visível.

Fonte: DEMCHENKO; DEKALIUK, 2013. Adaptado.

Outro mecanismo de fluorescência proposto está relacionado aos defeitos de superfície encontrados nos PCs. Geralmente, quaisquer locais que tenham domínios  $sp^2$  não perfeitos resultarão em armadilhas de energia de superfície. Os carbonos hibridizados  $sp^2$  e  $sp^3$  e outros defeitos de superfície funcionalizados presentes nos PCs contribuem para suas emissões multicoloridas que estão concentradas nas regiões azul e verde do espectro de luz visível. Estes defeitos de superfície se comportam como moléculas aromáticas que são incorporadas individualmente em hospedeiros sólidos, exibindo emissões multicoloridas devido à existência de múltiplos defeitos superficiais com diferentes propriedades de excitação e emissão (ZHU *et al.*, 2015, WANG; HU, 2014, DEMCHENKO; DEKALIUK, 2013).

Uma característica interessante dos PCs é sua emissão de fluorescência ajustável, algumas vezes, sem a necessidade de passivação da superfície, porém geralmente apresentam baixos rendimentos quânticos devido a defeitos de superfície, que levam à redução da recombinação radiativa (LIM; SHEN; GAO, 2015). Levando em consideração a passivação da superfície com materiais orgânicos ou poliméricos anexados à superfície dos PCs, defeitos de superfície podem ser estabilizados e fortes emissões de fluorescência podem ser observadas. Os PCs passivados podem apresentar emissões que cobrem a faixa de comprimento de onda visível e se estendem ao infravermelho próximo (Figura 10) (SUN *et al.*, 2006).

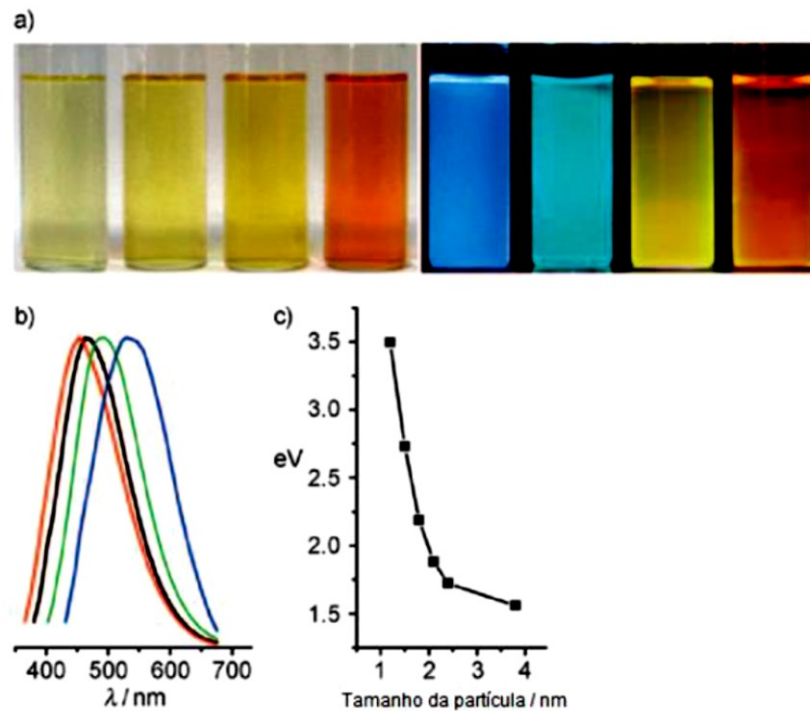




**Figura 10:** Solução de PCs ligados ao PEG<sub>1500N</sub> (a) excitados em 400 nm (b) excitados nos comprimentos de onda indicados.

Fonte: SUN *et al.*, 2006. Adaptado.

Alguns estudos indicam que as propriedades de fluorescência de alguns PCs mudam sensivelmente com seu tamanho, sendo que as nanopartículas de tamanhos menores emitem na região mais próxima ao azul e as maiores emitem na região mais próxima ao vermelho (Figura 11) (LI *et al.*, 2010, ZHANG *et al.*, 2022).



**Figura 11:** Imagens de PCs com diferentes cores de emissão. (a) Imagens ópticas de quatro tamanhos de PCs iluminadas sob luz ambiente (esquerda, luz do dia) e luz UV (direita, 365 nm); (b) espectros de fotoluminescência dos PCs de diferentes tamanhos: as linhas vermelha, preta, verde e azul são os espectros de fotoluminescência para os PCs de emissão de azul, verde, amarelo e vermelho, respectivamente; (c) relação entre o tamanho dos PCs e as propriedades de fotoluminescência.

Fonte: LI *et al.*, 2010. Adaptado.

Normalmente, os PCs apresentam absorção na região UV com uma cauda que se estende até a região do visível, apresentando transições  $\pi-\pi^*$  de ligações C-C aromáticas, transições  $n-\pi^*$  de ligações C=O ou outros grupos que possam estar conectados (ZHU *et al.*, 2015, ZUO *et al.*, 2016). Além disso, os espectros de emissão dos PCs apresentam dependência do comprimento de onda de excitação para o comprimento de onda de emissão e sua intensidade (Figura 12) (LIU *et al.*, 2009; ZUO *et al.*, 2016).

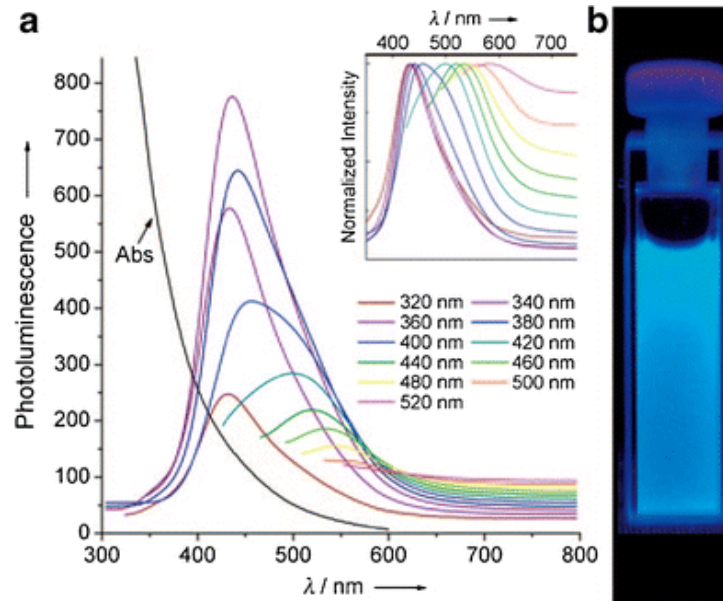


Figura 12: (a) Absorção UV/Vis (Abs) e espectros de emissão de fluorescência (comprimentos de onda de excitação de 320 a 520 nm em incrementos de 20 nm) de pontos de carbono passivados com PEG<sub>1500N</sub> em água. Na inserção, as intensidades de emissão normalizadas. (b) Imagem obtida sob excitação a 365 nm.

Fonte: LIU *et al.*, 2009. Adaptado.

A passivação da superfície é uma etapa importante na preparação de PCs com altas intensidades de fluorescência, em alguns casos é realizada por meio da formação de uma fina camada isolante, geralmente obtida pela fixação de materiais poliméricos, na superfície dos nanomateriais tratados com ácido (SUN *et al.*, 2006, MKHARI *et al.*, 2023).

Anilkumar e colaboradores introduziram o conceito de PCs de superfícies passivados por meio da reticulação para melhor desempenho óptico. Eles mostraram que a reticulação do PEG<sub>1500N</sub> na superfície das nanoestruturas resultou na formação de partículas fluorescentes que contêm vários aglomerados de PCs ligados covalentemente. Foi então sugerido que a reticulação provavelmente resulta na estabilização da funcionalização da superfície, reforçando a estrutura das moléculas PEG<sub>1500N</sub> que circundam os núcleos dos PCs, alcançando assim grandes emissões de fluorescência, sendo obtido um RQ de aproximadamente 20 % (ANILKUMAR *et al.*, 2013).

Como apresentado anteriormente, os grupos funcionais presentes nos PCs são extremamente importantes, pois podem garantir a solubilidade em água, além de serem adequados para funcionalização com diferentes espécies que garantem diferentes propriedades. A funcionalização dos PCs introduz grupos funcionais, como aminas e carboxilas, que podem impor diferentes defeitos em sua superfície. Esses defeitos funcionam como armadilhas de energia de excitação e levam a grandes variações nas emissões de fluorescência. Tratamentos

oxidativos com ácidos fortes são considerados um meio simples e eficaz de introduzir grupos carbonila e carboxila na superfície dos PCs, conferindo a eles maior solubilidade em água (WANG; HU, 2014, LIM; SHEN; GAO, 2015).

Muitas vezes, os agentes de passivação de superfície também atuam como agentes funcionalizadores, em que as propriedades físicas dos PCs são modificadas juntamente com suas propriedades de fluorescência, deste modo, não há necessidade de etapas de modificação posterior à síntese (LIM; SHEN; GAO, 2015).

É importante ressaltar que a luminescência dos PCs está ligada a seu rendimento quântico. Portanto, é um ponto importante para que essas nanopartículas possam substituir, em alguns casos, nanomateriais que possuem alta toxicidade, fazendo-se necessário um alto valor de RQ (LIANG *et al.*, 2013). Diversas pesquisas foram dedicadas aos PCs para melhorar seu RQ, sendo realizada uma variedade de rotas sintéticas para sua preparação (ZHU *et al.*, 2013).

Shoujun Zhu e colaboradores elaboraram uma estratégia rápida e de alto RQ que permitiu a preparação de PCs por meio do método hidrotérmico utilizando como precursores ácido cítrico e etilenodiamina. Os RQs obtidos chegaram a atingir valores de aproximadamente 80 %. Este valor é um dos mais altos relatados para materiais fluorescentes à base de carbono e promete sua aplicação em padrões multicoloridos, assim como os corantes fluorescentes e PQs. Apesar de RQs altos serem relatados, a maioria dos PCs sintetizados têm RQs abaixo de 10 % (ZHU *et al.*, 2013, LIM; SHEN; GAO, 2015). Para aumentar o RQ, além da passivação de superfície, a dopagem com heteroátomos e diferentes elementos têm se mostrado interessantes e eficientes para aumentar significativamente o RQ dos PCs (ZUO, *et al.*, 2019; BOURLINOS *et al.* 2015; WANG; HU, 2014, WANG *et al.*, 2022).

A composição elementar dos PCs dopados pode determinar algumas características destas nanopartículas, portanto, afeta significativamente suas propriedades ópticas. Geralmente, a preparação de PCs dopados envolve a combinação de dois ou mais tipos de materiais precursores moleculares, em que um fornece a estrutura de carbono principal e outro introduz outros elementos na estrutura. Este processo pode ser realizado durante a preparação dos PCs e como resultado têm-se diversos grupos funcionais, como -OH, -COOH, -NH<sub>2</sub> e -SH, presentes em sua superfície de acordo com os diferentes tipos de precursores utilizados. Sabe-se que os grupos funcionais presentes na estrutura dos PCs afetam significativamente suas propriedades, sendo que grupos funcionais contendo oxigênio geram cargas negativas em sua superfície e grupos contendo nitrogênio geram cargas positivas, logo a diferença de carga presente em sua superfície é um importante fator a ser estudado (LI *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2022, MKHARI *et al.*, 2023). Combinações constantemente estudadas devido ao alto valor de

rendimento quântico são reações entre o ácido cítrico como fonte de carbono e diferentes moléculas contendo nitrogênio (GAO *et al.* 2017).

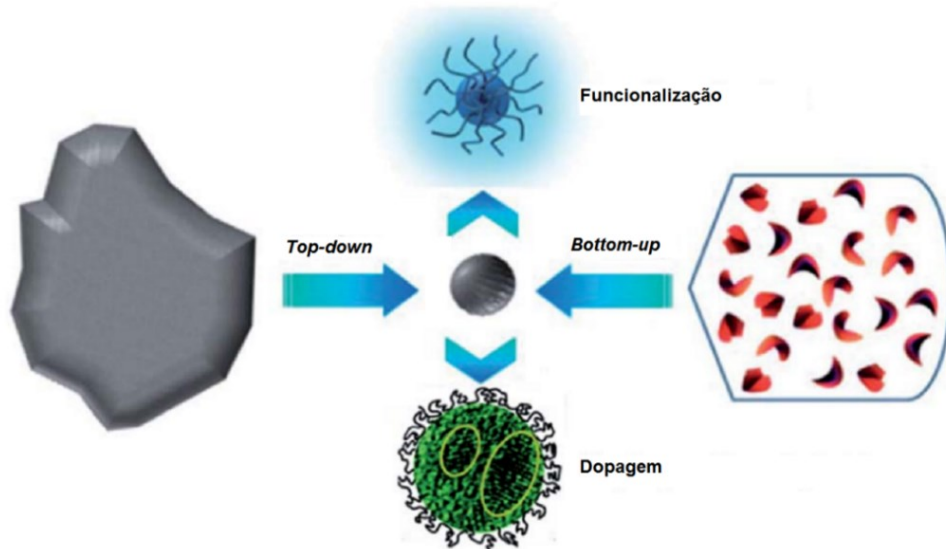
Sabendo que a composição elementar determina os tipos de PCs dopados e conseqüentemente suas propriedades ópticas, Gao e colaboradores relataram a preparação de diferentes PCs utilizando diferentes precursores, sendo o ácido cítrico a fonte de carbono e os outros precursores, os dopantes (GAO *et al.* 2017). Este estudo tinha o intuito de investigar o impacto da estrutura dos reagentes nas propriedades ópticas dos produtos. Foi observado que os espectros de absorção UV-vis de PCs dopados apenas com nitrogênio exibem um baixo um pico de absorção em 345 nm e os dopados apenas com enxofre não apresentaram nenhum pico de absorção em 345 nm. Na análise de RQ, os PCs dopados com enxofre e nitrogênio apresentaram um maior valor de RQ, seguido de PCs dopados com nitrogênio, PCs preparados apenas com ácido cítrico e por fim, PCs dopados apenas com enxofre, o de menor RQ. Isto sugere que o tipo de elemento utilizado na dopagem pode afetar significativamente as propriedades ópticas das nanoestruturas derivadas de ácido cítrico. Analisando as diferentes estruturas dos dopantes de nitrogênio usados, foi possível observar que a quantidade de átomos de nitrogênio presente na molécula dopante não é relevante para o RQ e propriedades ópticas, o que evidencia, de acordo com esse trabalho, que o conteúdo de nitrogênio não é o fator chave que determina a qualidade dos PCs (GAO *et al.* 2017).

No entanto, ao contrário de corantes orgânicos e PQs semicondutores, cuja composição e estrutura são bem definidas, existem ambigüidades na composição estrutural dos PCs, que podem ser a causa dos baixos rendimentos quânticos. Portanto, além de aumentar significativamente os RQ, abordagens sintéticas e modificações nos PCs são de imensa importância para que seja possível prepará-los de forma definida, ou seja, podendo controlar sua geometria, composição e estrutura, além de utilizar novos precursores que ainda não foram descritos na literatura (WANG; HU, 2014, LIM; SHEN; GAO, 2015).

### **2.3. Métodos de preparação dos pontos de carbono**

Existem duas abordagens para a preparação dos PCs, conhecidas como *Top-Down*, preparados a partir de precursores de carbono maiores, como grafite, nanotubos de carbono e óxido de grafite, e *Bottom-up*, preparados a partir de precursores moleculares, como ácido cítrico, glicose ou macromoléculas, como polímeros e ainda precursores da biomassa (Figura 13) (ROY *et al.* 2015; DONG *et al.*, 2015; RASAL, *et al.* 2021). A obtenção dos PCs pode ser realizada por meio de métodos físicos, químicos ou eletroquímicos. Durante a sua preparação,

os PCs podem ser funcionalizados e/ou dopados para melhorar suas propriedades (NAMDARI; NEGAHDARIB; EATEMADIB, 2017, SILVA; GONÇALVES, 2011).



**Figura 13:** Esquema da preparação dos PCs através das abordagens *Top-down* e *Bottom-up*, e modificações.

Fonte: WANG; HU, 2014. Adaptado.

Existem diferentes métodos de síntese dos PCs, como ablação química (TIAN *et al.* 2009, RAY *et al.* 2009), carbonização eletroquímica (WANG, HU, 2014), ablação a laser (HU *et al.*, 2009; YU *et al.*, 2016), pirólise (LI *et al.*, 2015), micro-ondas (WANG *et al.* 2011), carbonização hidrotérmica (YANG *et al.*, 2012), tratamento ultrassônico (DANG *et al.* 2016) e método de refluxo assistido (LIU *et al.* 2013).

A Tabela 1 apresenta algumas características gerais dos métodos mais utilizados (NAMDARI; NEGAHDARIB; EATEMADIB, 2017):

**Tabela 1: Características gerais dos métodos mais utilizados para preparação de PCs.**

Fonte: NAMDARI; NEGAHDARIB; EATEMADIB, 2017. Adaptado.

Método de preparação	Média de tamanho	Rendimento quântico	Vantagens	Desvantagens
<b>Desidratação ácida</b>	Espessura de 2 - 3 nm, podendo haver estruturas grafiticas de dezenas de nm.	Rendimento quântico de até 4,34%	Mais acessível, várias fontes	Condições adversas, processos drásticos, várias etapas, controle insuficiente de tamanhos
<b>Carbonização eletroquímica</b>	Diâmetro uniforme de aproximadamente 3-5 nm	25,6%	O tamanho e a nanoestrutura podem ser controlados, é estável e tem apenas uma etapa	Poucos precursores de moléculas pequenas
<b>Ablação a laser</b>	-	Entre 4% e 10%	Rápido, eficaz e ajustável	Baixo RQ, controle insuficiente dos tamanhos e é necessário fazer modificações
<b>Irradiação por micro-ondas</b>	Média de 4,5 nm	11,7 %	Rápido, controle e uniformidade de tamanhos	Custo energético
<b>Carbonização hidrotérmica</b>	5–13 nm (diâmetro médio de 9,6 nm)	Alto	Baixo custo, água como solvente	Controle insuficiente de tamanhos e pode ser demorado

A desidratação ácida é realizada com ácidos fortes, geralmente ácido sulfúrico concentrado em materiais como celulose e carboidratos desidratados, seguido de refluxo em ácido nítrico e diálise. Por terem muitos passos, é um método demorado, podendo levar dias para obter os PCs, além de existir a falta de controle de tamanhos e não ser ambientalmente correto devido aos ácidos fortes utilizados (MACHADO *et al.*, 2015).

A carbonização eletroquímica é um método interessante para preparar PCs usando vários materiais de carbono precursores, sendo possível certo controle dos tamanhos devido à relação entre tamanho e grau de grafitização que aumentam proporcionalmente à potência aplicada. No entanto, existem poucos relatos de precursores de moléculas de baixa massa molar que são viáveis para a preparação dos PCs (DENG *et al.*, 2014).

A ablação a laser ocorre através de um laser focado em um alvo de carbono, podendo ser uma suspensão de materiais de carbono, seguido de refluxo em ácido nítrico e passivação da superfície. Apesar de ser um método eficaz e ajustável, apresentam um baixo rendimento quântico e são necessárias etapas de modificação dos PCs (MACHADO *et al.*, 2015; CASTRO *et al.*, 2016).

A irradiação de micro-ondas de compostos orgânicos é um método interessante para sintetizar os PCs. Apesar de ter certo custo energético, o método é rápido, podendo ser realizado em minutos, e tem-se o controle e a uniformidade de tamanhos. Portanto, é um método

interessante para preparação destas nanoestruturas (WANG; HU, 2014, LIM; SHEN; GAO, 2015)

A carbonização hidrotérmica é uma técnica simples e de baixo custo, porém em geral resulta em um controle insuficiente de tamanhos. Observa-se, no entanto, que a utilização dessa técnica pode resultar em valores de rendimento quântico mais altos. Outra vantagem é que a técnica é considerada ambientalmente correta, devido à utilização de água como solvente, tornando-se uma metodologia interessante que pode ser utilizada para preparar PCs com diferentes precursores e altos rendimentos quânticos (GAO *et al.*, 2017).

Na literatura são descritas diferentes fontes de carbono para a preparação dos PCs utilizando diferentes técnicas, sempre priorizando a uniformidade de tamanhos e o elevado rendimento quântico, levando em consideração a dopagem e funcionalização que influenciam nestas propriedades (TIAN *et al.*, 2009; SHARMA; DAS, 2019; CASTRO *et al.*, 2016).

Considerando-se os métodos que têm apresentado melhores resultados (em termos de rendimento quântico), ou seja, os métodos de carbonização hidrotérmica assistida por micro-ondas ou utilizando-se autoclave, e levando-se em conta a preparação de PCs a partir de precursores de baixa massa molar, é importante mencionar os mecanismos propostos para a formação das nanopartículas de carbono (LIU; LI.; YANG, 2020).

A formação dos PCs pela abordagem *bottom-up* se inicia com as reações de polimerização intermolecular dos precursores, o que resulta na formação de oligômeros e cadeias poliméricas reticuladas. À medida que a reação de polimerização prossegue, emaranhados rígidos são formados entre as cadeias poliméricas, resultando na formação de nanoaglomerados de polímeros densos e altamente reticulados. O processo de carbonização ocorre simultaneamente e, com o tempo de reação, o número de estruturas poliméricas diminui enquanto ocorrem reações como desidratação e desaminação, aumentando a quantidade relativa de carbono nas nanoestruturas de carbono (TABORDA; FERREIRA; VARGAS, 2022; ZENG *et al.* 2021).

### **2.3.1. Carbonização hidrotérmica com uso de autoclave**

A carbonização hidrotérmica foi apresentada pela primeira vez por Bergius e Specht em 1913, sendo o carvão o produto de carbono obtido por transformação hidrotérmica de celulose e água. Outras investigações, modificações e melhorias neste método foram descobertas por Berl e Schmidt em 1932, convertendo diferentes sacarídeos em produto sólido. Este método trata-se de um processo termoquímico realizado na presença de água e o material



de interesse em um recipiente fechado em temperaturas elevadas, geralmente entre 180 e 280 °C, e alta pressão, geralmente 2 a 10 MPa, podendo demorar algumas horas ou dias. Em alta temperatura e pressão, a água sofre uma mudança nas propriedades agindo como um solvente orgânico, então seus componentes iônicos favorecem as reações que são tipicamente catalisadas por ácidos ou bases, promovendo a decomposição dos componentes por reações de hidrólise, desidratação e descarboxilação. Por meio dessas reações, é possível aumentar o teor de carbono da matéria-prima inicial, removendo a maioria dos compostos oxigenados mais voláteis (MANISCALCO; VOLPE; MESSINEO, 2020; NIZAMUDDIN *et al.*, 2018). Esta técnica tem sido empregada na preparação de nanomateriais, sendo interessante para a preparação de PCs.

A carbonização hidrotérmica tem sido amplamente utilizada a fim de preparar PCs a partir de vários precursores diferentes, pois apresenta-se como uma técnica simples, de baixo custo, além de ter pouca ou nenhuma toxicidade durante o processo, por utilizar geralmente água como solvente. Na literatura encontram-se PCs preparados a partir de diferentes precursores, como, ácido ascórbico, quitosana, sacarose, glicose, suco de laranja, caldo de cana, entre outros (WANG *et al.*, 2019; LIM; SHEN; GAO, 2015).

Pode-se destacar alguns exemplos descritos na literatura como os PCs contendo sílica (SiPCs), solúveis em água que foram preparados pelo método de carbonização hidrotérmica, utilizando-se como precursores APTES (3-aminopropiltriétoxissilano) e ácido cítrico. Como resultado foram obtidas nanopartículas de tamanhos médios de 3,3 nm (SHIRANIA *et al.* 2020). Gomes e colaboradores utilizaram quitina/quitosana e grafite dissolvidos em etanol e obtiveram PCs com RQ de 17,1%, sendo interessantes para aplicação em conversores de energia solar (GOMES *et al.* 2019). Du e colaboradores utilizaram bagaço de cana e hidróxido de sódio em autoclave e obtiveram PCs de dimensões próximas a 1,8 nm e RQ de 12,3 % (DU *et al.* 2014).

### **2.3.2. Síntese assistida por micro-ondas**

O aquecimento por micro-ondas é baseado na transformação da energia do campo eletromagnético proveniente da radiação de micro-ondas em energia cinética, calor, ao interagir com as partículas polares de um material. A interação da radiação de micro-ondas com uma substância pode ser dividida em três tipos: absorção, transmissão e reflexão. Substâncias polares, como por exemplo a água, absorvem a radiação de micro-ondas resultando em seu aquecimento. As substâncias não polares podem apresentar baixas interações com a radiação

sendo um meio transparente de micro-ondas. O terceiro tipo inclui substâncias condutoras que refletem a radiação em sua superfície (WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020).

Atualmente, alguns estudos estão focados na preparação assistida por micro-ondas para preparação de materiais nanoestruturados, orgânicos/inorgânicos em vários meios, líquidos e gasosos. Além disso, deve-se ressaltar a procura de novos métodos ecológicos para a fabricação de novas estruturas. Este método cumpre a promessa de ser uma técnica rápida e fácil como uma fonte alternativa de entrada de energia e tem sido amplamente utilizada devido ao seu controle de aquecimento interno e volumétrico (SINGH *et al.*, 2019). Por este motivo, esta técnica tem sido amplamente utilizada na preparação de PCs. Na literatura é possível encontrar diferentes precursores para a síntese, como sacarose, quitosana, líquidos iônicos, entre outros.

Wang e colaboradores prepararam PCs com RQ de 2,72 %, a partir de óxido de grafite e ácido nítrico (WANG *et al.*, 2011). Em outra preparação, utilizou-se como fontes de carbono e nitrogênio ácido ascórbico,  $\beta$ -alanina e água, sendo a mistura transferida para um recipiente de Teflon e colocado em um sistema de irradiação de micro-ondas, sendo que os PCs obtiveram 14% de RQ (EDISON *et al.*, 2016). Em outro trabalho, PCs foram preparados utilizando-se como fonte materiais biológicos, glutamina e glicose, e líquido iônico, 1-etil-3metilimidazol etilsulfato (PHAM-TRUONG *et al.*, 2018). Jiang e colaboradores prepararam PCs utilizando a síntese assistida por micro-ondas utilizando dietanolamina (DEA). A DEA foi colocada em um recipiente de quartzo e levada ao micro-ondas por 10 minutos. Após o resfriamento à temperatura ambiente, adicionou-se água e por fim, a solução foi centrifugada e filtrada. Os resultados obtidos sugeriram que os nanomateriais de carbono obtidos poderiam ser utilizados para detecção direta e rápida de níveis residuais de dopamina (JIANG *et al.*, 2015).

### 2.3.3. Método de refluxo assistido

Neste método utilizam-se temperaturas mais baixas, os reagentes são levados ao refluxo onde são carbonizados e, em seguida, pode ser feito um processo para purificação. Liu e colaboradores prepararam PCs a partir de uma solução contendo hidróxido de sódio, água e poli(etilenoglicol) (PEG<sub>200</sub>) (Figura 14). A solução foi levada ao refluxo durante 6 horas a 120 °C, para retirar as impurezas, após seu resfriamento a temperatura ambiente, foi submetida a um tratamento de diálise utilizando uma membrana semipermeável. Por meio dos resultados obtidos, os PCs podem ser utilizados para detecção de íons Hg<sup>2+</sup> com alta sensibilidade e

seletividade (LIU *et al.*, 2013). PCs com RQ de 13,1 % foram preparados pelo mesmo método a partir da solução de dextrina e hidróxido de potássio em 12 horas a 120 °C (XU *et al.*, 2018).

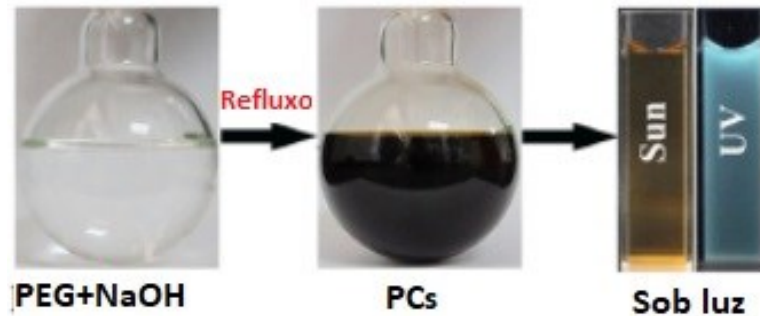


Figura 14: Esquema da síntese utilizando PEG<sub>200</sub> e hidróxido de sódio.

Fonte: LIU *et al.*, 2013. Adaptado.

He e colaboradores prepararam PCs por meio do método de refluxo assistido utilizando ácido cítrico com dietilenotriamina a 200 °C por 5 horas (Figura 15). Como resultado obtiveram PCs de tamanhos entre 5 e 7 nm, além de ter um alto rendimento quântico, aproximadamente 82,4 % (HE *et al.*, 2016).

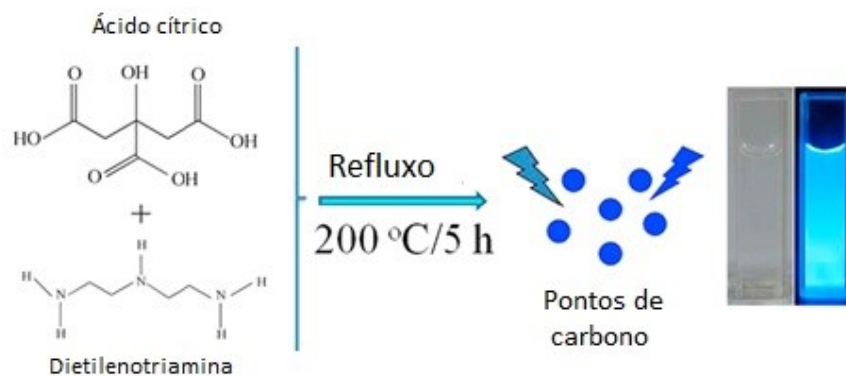


Figura 15: Esquema da preparação dos PCs utilizando ácido cítrico e dietilenotriamina.

Fonte: HE *et al.*, 2016. Adaptado.

Pode-se observar que este método é simples, tem um baixo custo, não precisa de ácidos ou bases fortes e posterior passivação da superfície, geralmente realizada para melhorar as propriedades dos PCs (HE *et al.*, 2016). Por este motivo torna-se um método interessante para preparação destas nanopartículas e tem sido pouco explorado na literatura.

## 2.4. Sensores fluorescentes

Uma das grandes preocupações ecológicas atuais refere-se ao impacto ambiental causado pela liberação de metais pesados em diversos ambientes naturais e onde existe maior interação com os seres humanos (JESUS, 2004). Os metais pesados existem em ambientes naturais e contaminados, sendo difícil sua degradação, resultando em sua persistência no meio ambiente. Muitos desses metais, por exemplo,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , são cancerígenos e estão envolvidos em várias doenças incluindo Alzheimer, Parkinson, esclerose múltipla, osteoporose, distúrbios do desenvolvimento e insuficiência de vários órgãos. Assim, o monitoramento e detecção destes metais pesados são importantes, principalmente em água potável e de praias (YU *et al.*, 2015, HOSSAIN; BRENNAN, 2011).

Várias técnicas analíticas com alta sensibilidade para a detecção de íons metálicos tais como espectrometria de absorção atômica, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado, microextração em fase sólida acoplada com cromatografia líquida de alto desempenho e fluorescência de raios-X, foram utilizadas na investigação destes íons. Porém é importante ressaltar que a instrumentação utilizada geralmente é cara, exige etapas laboratoriais para preparação de amostras, condições experimentais rigorosas e pessoas altamente qualificadas para operação dos equipamentos, além de não serem adequadas para aplicações em sistemas vivos. Para contornar esta situação, sensores têm sido desenvolvidos para a detecção destes íons (ABALAMURUGAN; LIU; LIU, 2018, LIU *et al.*, 2013).

Sensores são dispositivos que permitem a coleta de dados e análise de sistemas em que é possível monitorar espécies químicas específicas de forma contínua. Suas vantagens em comparação com as outras técnicas estão atribuídas a pouca manipulação da amostra, portabilidade, fácil análise, seletividade e sensibilidade, além de ter um baixo custo. Na literatura são descritos sensores de temperatura, pH, gás, íons e biossensores, podendo ser constituídos de diferentes materiais e diversas modificações a fim de melhorar sua eficiência (CICHOSZ; MASEK; ZABORSKI, 2018).

Nos últimos anos, sensores fluorescentes estão sendo de grande interesse devido a fácil operação, resposta rápida, pequena quantidade de amostra, baixo limite de detecção, metodologia não destrutiva, monitoramento em tempo real, seletividade e baixo custo de análise (YANG *et al.*, 2019; HAN *et al.*, 2020; XU *et al.*, 2021). Diversos sensores fluorescentes foram desenvolvidos incluindo corantes orgânicos, pontos quânticos, estruturas metal-orgânicas, proteínas, entre outros. Cada material fornece uma vantagem para a análise e cabe ao

pesquisador encontrar a que mais se encaixa em seu trabalho. Teoricamente, qualquer fenômeno de mudança de fluorescência relacionado à concentração de diferentes analitos demonstra potencial para serem utilizados como sensores fluorescentes (SUN; LEI, 2017). No entanto, a maioria dos sensores tradicionais baseados em fluorescência ainda são limitados no que diz respeito à sensibilidade. Portanto, é necessário desenvolver métodos de detecção simples, baratos, muito sensíveis e seletivos que possam ser utilizados na detecção de íons metálicos em água e no ambiente (LIU *et al.*, 2013; ARAGAY, *et al.*, 2012; SINGH *et al.*, 2019).

Os PCs tornam-se cada vez mais utilizados na preparação de sensores fluorescentes devido às suas propriedades ópticas, hidrofiliidade, baixa toxicidade, alta estabilidade química e biocompatibilidade, além de que PCs com alto RQ podem exibir forte intensidade de fluorescência, mesmo em baixas concentrações (YAN *et al.*, 2022; GONÇALVES; DUARTE; SILVA 2010; NAZRI *et al.*, 2021). Sua hidrofiliidade permite o trabalho em ambientes aquosos com a possibilidade de funcionalização e sua fotoestabilidade garante a estabilidade no sinal de fluorescência, garantido maior precisão dos resultados de detecção (GUO *et al.*, 2015). Na literatura sensores fluorescentes contendo PCs, com ou sem modificações, são relatados para uma ampla gama de compostos como íons, pequenas moléculas, macromoléculas, células e bactérias (WANG; HU, 2014; SUN; LEI, 2017).

Sensores fluorescentes são baseados no efeito *quenching* e refere-se a moléculas fluorescentes que interagem com as moléculas de extinção de fluorescência, induzindo o decaimento da intensidade de fluorescência, principalmente via extinção estática e/ou extinção dinâmica. A extinção estática refere-se à formação de complexos combinando moléculas de fluorescência de estado fundamental com moléculas de extinção, enquanto a extinção dinâmica pode ser explicada pelo estado excitado dos PCs que retornam ao estado fundamental pela colisão entre o inibidor e os PCs pelo mecanismo de transferência de energia ou transferência de carga (YAN *et al.*, 2018, YU *et al.*, 2015).

Devido a simples verificação da diminuição da fluorescência por estes mecanismos, diferentes PCs foram utilizados na detecção de materiais orgânicos e inorgânicos em amostras reais. Um exemplo é a detecção de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  por mecanismo de extinção estática em amostras reais de leite (Figura 16) (ZU *et al.* 2017, IQBAL *et al.* 2016).

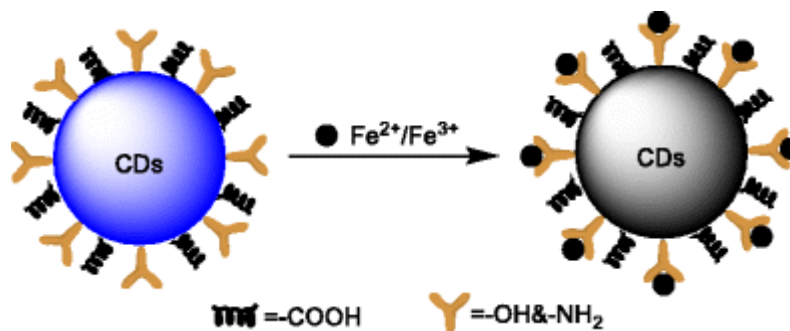


Figura 16: Esquema de detecção de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  por PCs através do mecanismo de extinção de fluorescência estática.

Fonte: ZU *et al.* 2017. Adaptado.

Além da extinção estática e dinâmica de fluorescência, diversos mecanismos responsáveis pelas mudanças de fluorescência dos PCs têm sido utilizados para detecções de diferentes materiais. Alguns exemplos destes mecanismos são a transferência de elétrons fotoinduzida e a transferência de energia de ressonância de Förster (SUN; LEI, 2017).

A transferência de elétrons fotoinduzida, que é uma reação redox entre o estado excitado do fluoróforo, PCs, e outra espécie, analito, capaz de doar ou aceitar um elétron. Neste mecanismo, um complexo é formado entre o doador de elétrons e o receptor de elétrons. Este complexo pode retornar ao estado fundamental sem a emissão de um fóton, mas em alguns casos a emissão pela troca de cargas é observada. Por fim, o elétron extra no receptor é devolvido ao doador de elétrons (SUN; LEI, 2017). Isto ocorre devido à presença de grupos funcionais oxigenados estarem na superfície dos PCs podendo interagir com íons metálicos (LIU *et al.*, 2013).

A transferência de energia de ressonância de Förster é um processo não radiativo que ocorre entre uma molécula doadora de energia e uma receptora. A transferência acontece devido a um acoplamento dos momentos dipolares das duas espécies envolvidas e não pelos processos separados de emissão e absorção dos fótons (ZU *et al.*, 2017). De acordo com esta teoria, a taxa de transferência de energia depende da orientação dos dipolos doador e receptor, da extensão da sobreposição do espectro de emissão de fluorescência do doador (PCs) e espectro de absorção do receptor (analito), e da distância entre o doador e o receptor (SUN; LEI, 2017).

Independente do mecanismo utilizado para a detecção, é importante ressaltar que o efeito *quenching* e a recuperação da fluorescência dos PCs podem ser utilizados para detectar diferentes analitos de interesse. Como dito anteriormente, devido ao aumento da preocupação com a poluição ambiental sensores ópticos baseados em PCs tem atraído grande interesse e

estão sendo amplamente estudados para a detecção de íons tóxicos de metais pesados (OMAR *et al.*, 2022).

Na literatura, existem diversos estudos de PCs utilizados para a detecção de metais, um exemplo é seu uso como sensores para uma detecção sensível e seletiva de  $\text{Hg}^{2+}$  que obteve um limite de detecção de 0,23 nM. O princípio de detecção foi baseado na extinção de fluorescência dos PCs por íons  $\text{Hg}^{2+}$ , provavelmente devido à facilidade de recombinação do par elétron/buraco dos PCs com os íons metálicos por meio de um processo eficaz de transferência de elétrons ou energia (Figura 17) (LIU, *et al.*, 2013).

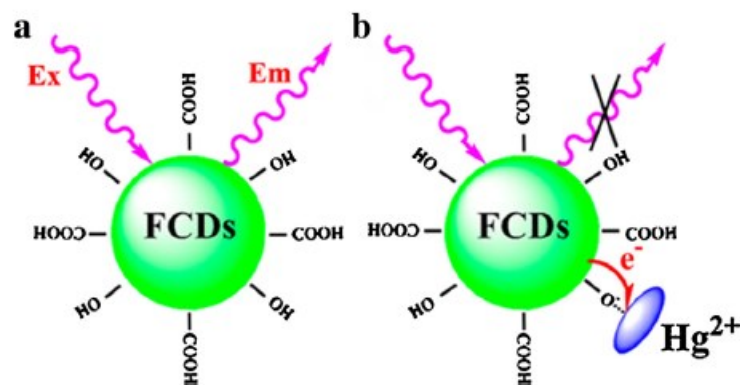


Figura 17: Esquema do mecanismo de extinção de fluorescência na (a) ausência de  $\text{Hg}^{2+}$  e (b) presença de  $\text{Hg}^{2+}$ .

Fonte: LIU *et al.* 2013. Adaptado.

Os íons férricos podem extinguir de forma sensível e seletiva a fluorescência dos PCs devido à interação de coordenação entre íons  $\text{Fe}^{3+}$  e grupos fenólicos e hidroxilados presentes na superfície dos PCs (SUN; LEI, 2017). O mecanismo de detecção por extinção de fluorescência tem sido utilizado por diversos grupos de pesquisa para desenvolver sensores  $\text{Fe}^{3+}$  baseados em PCs, pela preparação das nanopartículas usando diferentes precursores ou métodos sintéticos, além da dopagem e funcionalização da superfície a fim de se aumentar o RQ e intensidade de fluorescência, que são dois aspectos importantes para o limite de detecção, sensibilidade e seletividade dos sensores (SUN; LEI, 2017; WANG; HU, 2014; LI *et al.*, 2014).

Estudos foram realizados a fim de avaliar a detecção e seletividade de um sensor de PCs para diferentes metais, sendo os principais  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em soluções aquosas. Além destes íons, a seletividade dos PCs também foi examinada com outros 12 íons metálicos ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ ) como experimentos de controle. As intensidades de fluorescência dos PCs diminuíram muito na presença de  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , enquanto os outros íons exibiram efeitos fracos ou mesmo desprezíveis nas intensidades de fluorescência.

Estas observações demonstram que a fluorescência dos PCs tem uma alta resposta a íons  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , portanto, pode-se dizer que os PCs podem ser muito interessantes para o uso como sensores fluorescentes para estes íons metálicos, além de este estudo poder ajudar no desenvolvimento de sensores para amostras reais de água (YU *et al.*, 2015).

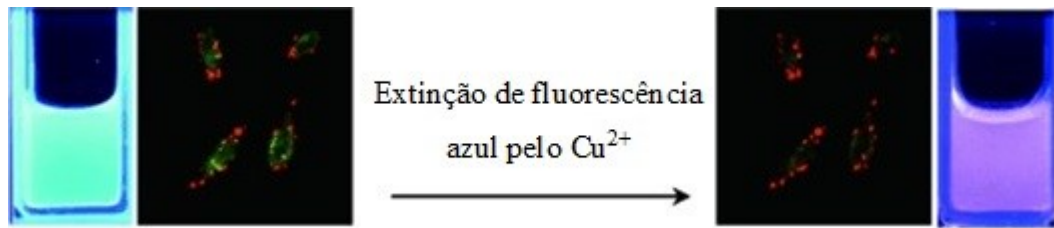
Para aplicações de detecção, atingir os limites de sensibilidade, enquanto mantém a seletividade, é um desafio. Por este motivo, os precursores utilizados na preparação dos PCs desempenham um papel importante na determinação de sua sensibilidade e seletividade. Além disso, a funcionalização de PCs com outros materiais por meio de ligações covalentes poderia expandir suas aplicações em detecção (QU, *et al.*, 2013).

Na literatura encontram-se diversos artigos sugerindo que diferentes defeitos na superfície dos PCs podem aumentar seu RQ pela passivação por dopagem com nitrogênio para a detecção de íons metálicos (SOUZA *et al.*, 2018). A dopagem com outros elementos, além do nitrogênio, utilizados na síntese de PCs tem sido explorada a fim de melhorar o desempenho de sensores para detecção de íons férricos, devido ao aumento do RQ. Um exemplo de dopante utilizado como substituinte do nitrogênio na preparação de PCs é o silício, que apresentou bons resultados de seletividade na detecção de íons  $\text{Fe}^{3+}$  (QIAN, *et al.*, 2014).

Geralmente, a preparação de sensores fluorescentes baseados em PCs inclui três estratégias: (i) interação direta de analitos com os PCs, o que leva à mudança dos sinais de fluorescência dos mesmos; (ii) pós-funcionalização de PCs, pois sabe-se que receptores específicos são necessários para conjugar com os PCs na construção de nanossensores com alta sensibilidade e especificidade; e (iii) utilização da integração dos PCs com outros materiais sensoriais, por exemplo, quando a fluorescência de um complexo de PCs é extinta após a adição de íons metálicos, o complexo pode ser aplicado na detecção de outros analitos (WANG; HU, 2014; SUN; LEI, 2017). O item (iii) é um exemplo de sensores ratiométricos que são baseados na razão das intensidades de fluorescência em dois ou mais comprimentos de onda, logo, não tem muita interferência e se apresenta confiável (SUN; WANG; LEI, 2015).

Sensores de emissão dupla foram desenvolvidos a fim de detectar  $\text{Cu}^{2+}$  em células. O material foi preparado a partir de PCs de emissões no azul do espectro eletromagnético e pontos quânticos de emissões no vermelho que foram incorporados em nanopartículas de sílica. Como resultado o  $\text{Cu}^{2+}$  extinguiu a emissão azul e, como o esperado, não influenciou a emissão vermelha (Figura 18) (ZHU *et al.*, 2012).





**Figura 18: Imagem intracelular de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em um sistema híbrido contendo PCs.**

Fonte: ZHU *et al.*, 2012. Adaptado.

Sensores fluorescentes a partir de PCs dopados com diferentes átomos são frequentemente estudados devido à elevação do RQ. A fim de se avaliar os PCs dopados com silício (Si-PCs) como sensores, estes nanomateriais foram preparados e apresentaram fluorescência na região do visível, além de um alto RQ, 19,2 %, devido ao efeito de intensificação de fluorescência dos átomos de silício introduzidos. O teste de toxicidade em células *Hela* humanas mostrou que os Si-PCs apresentam menor toxicidade celular do que os PCs comuns. Já os experimentos de bioimagem demonstraram sua excelente capacidade de biomarcação e excelente desempenho em resistência à fotodegradação. Devido ao forte efeito de extinção de fluorescência do Si-PCs quando em contato com  $\text{Fe}^{2+}$ , estas nanopartículas se tornam promissoras para detecção seletiva de diferentes íons metálicos (QIAN *et al.*, 2014).

A funcionalização dos PCs também pode influenciar na detecção de íons metálicos. A fim de se avaliar a melhoria de detecção dos nanomateriais, PCs foram preparados funcionalizados e não funcionalizados com EDTA em sua superfície (PCs-EDTA). Em comparação com os PCs, os PCs-EDTA apresentaram maior sensibilidade para detecção de  $\text{Cr}^{6+}$ . Utilizando-se o sistema PCs-EDTA/ $\text{Cr}^{6+}$  foi desenvolvido um sensor de extinção fluorescente para detecção de ácido ascórbico (WANG *et al.*, 2020).

Por fim, pode-se dizer que, além dos materiais precursores, a funcionalização e/ou dopagem dos PCs melhoram suas propriedades, para serem aplicados em sensores, sendo este um ponto importante devido ao aumento da seletividade e sensibilidade dos sensores.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivos gerais

Preparar pontos de carbono (PCs) por meio de diferentes métodos e utilizando-se de diversos precursores de baixa massa molar. Caracterizar os nanomateriais obtidos quanto às suas propriedades físico-química, em especial, os valores de rendimento quântico de fluorescência, (RQ), e utilizá-los como sensores seletivos e sensíveis para íons metálicos.

#### 3.2. Objetivos específicos

Estudar e comparar as propriedades físico-químicas de PCs obtidos por meio de diferentes estratégias de preparação: carbonização hidrotérmica em autoclave (AC), reação assistida por micro-ondas (MO) e aquecimento em refluxo (RF), a fim de se estudar e avaliar as diferentes características destas nanopartículas, além dos valores de rendimento quântico de fluorescência (RQ) obtidos e sua relação com as técnicas de preparação e precursores.

Preparar PCs utilizando-se o método de AC utilizando-se de diversos precursores de baixa massa molar como fontes de carbono e nitrogênio e caracterizá-los com o intuito de se avaliar as características dos nanomateriais obtidos e seus respectivos valores de RQ.

Aplicar os PCs com maiores valores de RQ obtidos a partir dos diferentes precursores e técnicas como sensores de diversos íons metálicos ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ), estudando-se a seletividade, sensibilidade e limite de detecção para os diferentes analitos.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. Materiais

Ácido cítrico P.A. (99,5 %), ácido subérico P.A. (98 %), 1,4 butanodiol P.A. (99 %), etilendiamina P.A. (98 %), L-alanina P.A. (98 %), sulfato de quinino, p-felinenodiamina, ureia, tioureia e feniltioureia foram adquiridos da Sigma Aldrich (USA). Óleo de silicone 350 CPS, sulfato de zinco hepta-hidratado P.A., ácido succínico P.A. (99 %) e citrato de amônio (98 – 103 %) adquiridos da Synth. Hidróxido de sódio P.A. (98 %), nitrato de prata P.A. e nitrato de ferro (III) nona-hidratado P.A. adquiridos da FMaia. Cloreto de cobalto (II) hexa-hidratado P.A., nitrato de níquel (II) P.A. e ácido sulfúrico concentrado (98 % P.A.) adquiridos da Vetec. Nitrato de chumbo (II) P.A., nitrato de cobre (II) P.A., nitrato de manganês (II) P.A., ácido maleico (99 % P.A.) e ácido ascórbico (99,5 %) adquiridos da Neon. Sulfato de ferro (II) adquirido da Sulfal. Cloreto de crômio (III) adquirido da DINAMICA. Cloreto de mercúrio (II) P.A. obtido pela Merck. Os reagentes foram utilizados da forma como foram fornecidos, não sendo realizada, portanto, uma etapa de purificação.

### 4.2. Preparação dos Pontos de Carbono

Os resultados de materiais de pontos de carbono (PCs) estão descritos nessa tese divididos em dois capítulos de resultados. No capítulo 5.1 são descritos os PCs preparados por meio de três diferentes técnicas estudadas: (i) carbonização hidrotérmica; (ii) micro-ondas e (iii) refluxo. Para o estudo da influência das técnicas de preparação, foram selecionadas 3 (três) diferentes fontes de carbono (ácido subérico, 1,4-butanodiol e ácido cítrico) e 2 (duas) diferentes fontes de nitrogênio (etilenodiamina e L-alanina).

As reações foram realizadas de acordo com a Tabela 2, em que são também apresentadas a nomenclatura das amostras. Por se tratar de uma preparação já realizada na literatura, a combinação entre ácido cítrico e etilenodiamina não foi realizada. O material obtido a partir de ácido subérico e L-alanina apresentou uma quantidade expressiva de precipitado e por isso, para essa combinação de precursores o estudo não prosseguiu. Todas as amostras foram obtidas com a razão molar entre os precursores de 1:1. Essa razão molar foi utilizada para garantir uma quantidade razoável de precursor de nitrogênio na amostra final, o que normalmente resulta em valores de RQ mais altos.

**Tabela 2: Nome das amostras e identificação das diferentes fontes de carbono e nitrogênio para a obtenção de PCs por meio de diferentes técnicas.**

<b>Precusores</b>	<b>Carbonização hidrotérmica</b>	<b>Micro-ondas</b>	<b>Refluxo</b>
Ácido subérico e etilenodiamina	AsEtA	AsEtM	AsEtR
1,4-butanodiol e etilenodiamina	BuEtA	BuEtM	BuEtR
Ácido cítrico e L-alanina	AcLaA	AcLaM	AcLaR
1,4-butanodiol e L-alanina	BuLaA	BuLaM	BuLaR

Após o estudo das diferentes técnicas, bem como as vantagens e desvantagens de cada uma delas na preparação de PCs, foi realizado um estudo da obtenção de diferentes nanomateriais de carbono por meio da carbonização hidrotérmica em autoclave (apresentando melhores resultados como mostrados no capítulo 5.1), utilizando-se de diversos precursores conforme descrito na Tabela 3. Todas as amostras foram obtidas com a razão molar entre os precursores de 1:1.

**Tabela 3: Nome das amostras e identificação das diferentes fontes de carbono e nitrogênio utilizados como precursores para a obtenção de PCs por meio de carbonização hidrotérmica em autoclave.**

<b>Fonte de C</b>	<b>Fonte de N</b>	<b>Amostras</b>
Ácido maleico	P-fenilenodiamina	AmPf
Ácido maleico	Citrato de amônio	AmCa
Ácido maleico	Ureia	AmUr
Ácido maleico	Tioureia	AmTi
Ácido maleico	Feniltioureia	AmFe
Ácido succínico	P-fenilenodiamina	AsPf
Ácido succínico	Citrato de amônio	AsCa
Ácido succínico	Ureia	AsUr
Ácido succínico	Tioureia	AsTi
Ácido succínico	Feniltioureia	AsFe
Ácido ascórbico	P-fenilenodiamina	AaPf
Ácido ascórbico	Citrato de amônio	AaCa
Ácido ascórbico	Ureia	AaUr
Ácido ascórbico	Tioureia	AaTi
Ácido ascórbico	Feniltioureia	AaFe
Ácido cítrico	P-fenilenodiamina	AcPf
Ácido cítrico	Citrato de amônio	AcCa
Ácido cítrico	Ureia	AcUr
Ácido cítrico	Tioureia	AcTi
Ácido cítrico	Feniltioureia	AcFe

A seguir são descritos com mais detalhes as diferentes estratégias utilizadas para a preparação dos nanomateriais de carbono.

#### **4.2.1. Carbonização hidrotérmica**

Para as amostras que se encontram descritas no item 5.1 dessa tese, 15 mmol de cada precursor (proporção 1:1) foram adicionados a 30 mL de água destilada e solubilizado à temperatura ambiente sob agitação magnética. Em seguida, foram levados à autoclave com revestimento em Teflon à uma temperatura de 180°C em banho de óleo de silicone por 12 horas. Após este tempo de reação aguardou-se o resfriamento até a temperatura ambiente. Os nanomateriais obtidos não precisaram passar por processos de centrifugação e/ou filtração. Para as caracterizações ópticas, como medidas de UV-Vis e medidas de fluorescência, as amostras foram filtradas em filtros de seringa com poro de PTFE hidrofílico de 0,22 µm a fim de retirar possíveis aglomerados maiores presentes nas amostras.

As amostras descritas no capítulo 5.2 foram preparadas de forma semelhante aos outros PCs, apenas modificando-se a quantidade de cada precursor, 6,7 mmol, e o tempo no banho de óleo de silicone, 8 horas.

#### **4.2.2. Micro-ondas**

Assim como na técnica de carbonização hidrotérmica e de acordo com a Tabela 2, 15 mmol de cada reagente foram adicionados a 30 mL de água destilada. Em seguida, esta mistura foi transferida a um recipiente de Teflon e levado ao equipamento de micro-ondas Milestone – START D por 40 minutos à 180 °C. Em seguida aguardou-se o resfriamento. Os nanomateriais obtidos não precisaram passar por processos de centrifugação e/ou filtração. Para as caracterizações ópticas, como medidas de UV-Vis e medidas de fluorescência, as amostras foram filtradas em filtros de seringa com poro de PTFE hidrofílico de 0,22 µm.

#### **4.2.3. Refluxo**

Em um balão de fundo redondo foram adicionados 30 mL de água destilada juntamente com as combinações dos reagentes apresentados na Tabela 2 e 0,72 g de hidróxido de sódio. Esse sistema foi levado ao refluxo sob agitação por 6 horas a uma temperatura de 120 °C. Após este período de tempo, a reação foi resfriada à temperatura ambiente. Assim como

nos outros métodos, os PCs obtidos não precisaram passar por processos de centrifugação e/ou filtração. Para as caracterizações ópticas, como medidas de UV-Vis e medidas de fluorescência, as amostras foram filtradas em filtros de seringa com poro de PTFE hidrofílico de 0,22 µm.

### 4.3. Aplicações dos PCs como sensores fluorescentes

Após a caracterização dos PCs obtidos por diferentes processos e precursores, algumas amostras foram selecionadas para a realização de um estudo para sua aplicação como sensores fluorescentes. Das amostras apresentadas na Tabela 2, as obtidas pelo processo de AC (AsEtA, BuEtA, AcLaA, BuLaA) foram selecionadas para o estudo devido ao maior valor de RQ quando comparadas aos outros métodos de preparação. Das amostras apresentadas na Tabela 3, todas as amostras com o valor de RQ superior a 5 % foram estudadas como possíveis sensores fluorescentes.

Primeiramente, foi avaliada a seletividade adicionando-se 100 µL de uma solução de íon metálico (0,01 mol.L<sup>-1</sup>) a 2,5 mL de uma suspensão de PCs com concentração de 20 mg.L<sup>-1</sup>. Para fins de estabilização, a intensidade de fluorescência dos nanomateriais na presença dos íons metálicos foi realizada após 2 minutos sob agitação magnética. Sendo os íons Ag<sup>+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> utilizados no capítulo 5.1 e os íons Co<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> no capítulo 5.2.

A fim de avaliar a sensibilidade e calcular o limite de detecção do sensor, diferentes volumes de uma solução do íon metálico de baixa concentração foram adicionados a 2,5 mL de uma suspensão de PCs na concentração de 20 mg.L<sup>-1</sup>. Após 2 minutos sob agitação magnética foi realizada a medida da intensidade de fluorescência para cada volume adicionado. As concentrações dos íons metálicos foram de 200 µmol.L<sup>-1</sup> para os PCs apresentados no capítulo 5.1 e 100 µmol.L<sup>-1</sup> para os apresentados no capítulo 5.2. O íon metálico utilizado neste teste foi o que obteve melhor extinção de fluorescência na suspensão de PCs analisada. A partir dos resultados obtidos foi realizado o cálculo do limite de detecção utilizando-se o desvio padrão ( $\delta$ ) da amostra de PCs dividido pelo valor da inclinação (S) da curva de calibração obtida a partir do gráfico concentração *versus* intensidade de fluorescência como representado na Equação 1 (QI *et al.*, 2019).

$$LOD = \frac{3.\delta}{S}$$

Equação 1

#### **4.4. Caracterização dos materiais**

##### **4.4.1. Fonte de Luz UV**

A suspensão dos nanomateriais obtidos foi exposta a uma fonte de luz UV ( $\lambda = 365$  nm, 10 W) a fim de verificar a existência de fluorescência. Esta foi a primeira análise feita, pois a existência de fluorescência é um dos indícios da obtenção dos PCs.

##### **4.4.2. Espectroscopia Eletrônica UV-Vis**

A absorção no UV-Vis foi realizada utilizando-se uma cubeta de quartzo, com caminho óptico de 1 cm e duas faces polidas, em um Espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu modelo UV-2550, cedido pelo Grupo de Tecnologias Ambientais (GruTAm) do Departamento de Química da UFMG, utilizando-se um intervalo de absorção de 200 – 800 nm. A fim de calcular o rendimento quântico dos PCs, as amostras foram diluídas em água destilada a fim de se obter os valores de absorção entre 0,01 e 0,1 u. a. no comprimento de onda de 340 nm.

##### **4.4.3. Espectrofotometria de fluorescência**

Na análise de fluorescência utilizou-se o Espectrofluorímetro Varian Cary Eclipse, situado na infraestrutura do Departamento de Química da UFMG. Os produtos obtidos foram devidamente diluídos e analisados em uma cubeta de quartzo, 1 cm de caminho ótico e quatro faces polidas. As excitações das amostras foram feitas em comprimentos de onda de interesse e os espectros de emissão correspondentes foram registrados.

##### **4.4.4. Rendimento Quântico**

A fim de se obter o Rendimento Quântico dos produtos obtidos foram utilizados cálculos já descritos na literatura (LIANG *et al.*, 2013), levando em consideração as medidas UV-Vis e de Fluorescência.

Foram preparadas de quatro a cinco concentrações diferentes de cada amostra com absorção entre 0,01 e 0,1 u. a. no comprimento de onda 340 nm. Em seguida, os espectros de fluorescência foram obtidos utilizando-se o comprimento de onda de excitação 340 nm. O

mesmo procedimento foi realizado para a solução de sulfato de quinino (SQ) 0,5 molL<sup>-1</sup>, considerado padrão com RQ = 54 % para a região escolhida.

Foram realizadas curvas de absorvância *versus* intensidade integrada a partir da intensidade integrada excitada em 340 nm do padrão e das amostras e os valores de absorvância em 340 nm. Então, para cada curva, foi calculado o coeficiente angular para determinar o RQ utilizando-se a seguinte equação (LIANG *et al.*, 2013):

$$\Phi_x = \Phi_{SQ} \times \left( \frac{m_x}{m_{SQ}} \right) \times \left( \frac{\eta_x}{\eta_{SQ}} \right)^2 \quad \text{Equação 2}$$

$\Phi_x$ : Rendimento quântico da amostra

$\Phi_{SQ}$ : Rendimento quântico do sulfato de quinino

$m_x$ : Coeficiente angular da amostra

$m_{SQ}$ : Coeficiente angular do sulfato de quinino

$\eta_x$ : Índice de refração da amostra

$\eta_x$ : Índice de refração do sulfato de quinino

Sendo  $\left( \frac{\eta_x}{\eta_{SQ}} \right)^2 = 1$

#### 4.4.5. 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 pela deposição das nanopartículas previamente dispersas em água, em grades de transmissão contendo filme contínuo de carbono.

#### 4.4.6. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)

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 da UFMG.



#### 4.4.7. Titulação potenciométrica (TP)

As análises de titulação potenciométrica foram realizadas em colaboração com o laboratório de química do professor João Paulo de Mesquita situado na Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

Todas as curvas de titulação potenciométrica foram realizadas a 25 °C usando um titulador automático SCHOTT (Titroline 7000) com um eletrodo de pH combinado modelo N6280 (SCHOTT). Em todas as titulações foi utilizado o método de titulação dinâmica disponível no equipamento. Nesta metodologia, o equipamento controla o volume de titulante adicionado e o intervalo de tempo entre as adições. Este tempo é determinado utilizando como critério para o equilíbrio da reação ácido-base previamente estabelecido como sendo inferior a 2 mV/min.

Uma solução de NaOH com concentração de 0,0152 mol.L<sup>-1</sup> foi usada como titulante. Para diminuir a dissolução de CO<sub>2</sub>, esta solução foi preparada a partir da diluição de uma solução de NaOH 15 mol.L<sup>-1</sup> em água quente, previamente fervida, a qual foi posteriormente padronizada com uma titulação de biftalato de potássio. Em adição, todos os experimentos foram conduzidos sob atmosfera de nitrogênio. A fim de manter a atividade dos íons H<sup>+</sup> constante durante todo o experimento, as forças iônicas das soluções de HCl e NaOH foram ajustadas para 0,1 mol.L<sup>-1</sup> por dissolução de cloreto de sódio.

Antes da titulação das amostras de PCs é necessário fazer a calibração do eletrodo de pH. Aqui essa calibração foi realizada usando os dados de potencial (E) e concentração hidrogeniônica ([H<sup>+</sup>]) em cada ponto de uma titulação potenciométrica de um ácido e uma base forte padronizados. A partir dessa titulação é possível determinar a constante de autoionização da água (K<sub>w</sub>) e as constantes de calibração, E<sup>0'</sup>, J<sub>H</sub> e J<sub>OH</sub> mostradas na Equação 3, nas condições experimentais estabelecidas. Estes dados são determinados a partir da relação entre o potencial (E) medido pelo eletrodo durante a titulação e a concentração de íons H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> calculados em cada ponto da curva de titulação (LIMA; MASINI, 1999).

$$E = E^{0'} + 0,0592 \log[H^+] + J_H[H^+] + J_{OH} \frac{K_w}{H^+} \quad \text{Equação 3}$$

Na Equação 3, E é o potencial medido no eletrodo, e E<sup>0'</sup> é um termo que inclui o potencial padrão do eletrodo e a atividade do H<sup>+</sup> nas condições de força iônica na solução. J<sub>H</sub> e J<sub>OH</sub> são potenciais de junção em meio ácido e alcalino, respectivamente. Detalhes sobre a

obtenção destes parâmetros e de  $K_w$  podem ser encontrados nos trabalhos de Masini e Godinho (MASINI; GODINHO; ALEIXO, 1998).

A fim de se obter as curvas de titulação potenciométrica dos PCs, cerca de 10 mg das amostras foram dispersas na solução ácida e titulada com NaOH. Os dados de potenciais medidos durante a titulação foram então convertidos em pH a partir da aplicação da Equação 3 usando os parâmetros de calibração determinados na titulação de calibração.

Os PCs, assim como a maioria dos materiais de carbono apresentam uma superfície química bastante heterogênea com diferentes grupos funcionais ácidos, incluindo grupos nitrogenados e oxigenados. Devido a essa diversidade de grupos funcionais com diferentes constantes de acidez e a relativa baixa concentração, em geral as curvas de titulação de materiais de carbono não apresentam inflexões, o que dificulta a identificação e quantificação desses grupos usando, os tradicionais métodos de 1 e 2 derivadas. Dessa forma, neste trabalho, foi utilizada uma metodologia de regressão não linear para estimar tanto a natureza quanto concentração dos grupos funcionais ácidos presentes na superfície dos PCs. Detalhes da metodologia de cálculos podem ser encontrados no trabalho de Alves e colaboradores (2016). A seguir apresento uma breve descrição desta metodologia.

No sistema idealizado, os grupos funcionais ácidos presentes na superfície dos PCs são considerados ácidos fracos que solubilizados em uma solução de um ácido forte estarão todos protonados. A titulação dessa mistura, ou seja, de um ácido forte com  $n$  ácidos fracos por uma base forte pode ser descrita pela Equação 4 (MASINI; GODINHO; ALEIXO, 1998).

$$f(V_i, [H^+]_i) = (V_i - V_{HA_0})Cb + \left\{ [H^+]_i - \frac{K_w}{[H^+]_i} \right\} (V_0 + V_i) \quad \text{Equação 4}$$

$$- \sum_{j=1}^N (V_{HA_n} - V_{HA_{n-1}}) Cb \frac{K_{HA_n}}{K_{HA_n} + [H^+]_i}$$

A partir da resolução da equação pode se estimar os valores de  $K_{HA_n}$  (constante de ionização de ácido fraco),  $V_{HA_n}$  (equivalência de volume de ácido fraco) e  $V_{HA_0}$  (volume equivalente de ácido forte) minimizando as diferenças por meio na minimização das diferenças entre os valores de pH calculado e pH determinado experimentalmente em cada ponto da titulação (Equação 5).

$$S = \sum_{i=1}^m [pH_i(Exp) - pH_i(calc)]^2 \quad \text{Equação 5}$$

Em que  $m$  é o número total de dados experimentais ( $V_i$ ,  $pH_i(Exp)$ ).

Na Equação 4 a variável independente é o volume do titulante ( $V_i$ ) adicionado, a variável dependente é a concentração de íons de hidrogênio ( $[H^+] = 10^{-pH_i}$ ),  $V_0$  e  $C_b$  são o volume inicial presente na célula de titulação e a concentração do titulante alcalino, respectivamente. Para resolução da Equação 4, primeiramente foram lidos os dados experimentais: pH,  $V_i$ ,  $V_0$ ,  $C_b$  e as estimativas iniciais do número de grupos ácidos funcionais presentes na superfície do nanomaterial ( $n$ ), e das constantes de ionização dos ácidos fracos ( $K_{HA_n}$ ), volumes equivalentes de ácidos fracos ( $V_{HA_n}$ ) e volumes equivalentes do ácido forte ( $V_{HA0}$ ). Como a Equação 4.4 é uma função implícita, faz-se necessário o uso de um método iterativo para determinar a variável dependente ( $H^+(\text{calc}) = 10^{-10pH_i(\text{calc})}$ ). O método iterativo utilizado foi o Pegasus (DOWELL; JARRATT, 1972). Este método utiliza a Equação 6 para determinar a variável dependente  $[H^+]_i(\text{calc})$  realizando várias interações até que a condição  $[(pH_{i,k+1} - pH_{i,k})/pH_{i,k}] < 0,00001$  fosse obtida (GORGULHO *et al.*, 2008).

$$pH_{i,k+1} = pH_{i,k} - \frac{f(pH_{i,k})(pH_{i,k} - pH_{i,k-1})}{f(pH_{i,k}) - f(pH_{i,k-1})} \quad \text{Equação 6}$$

Uma vez determinado todos os valores de pH calculados, com o uso da Equação 5 determina-se o somatório da diferença dos quadrados (S). A partir deste resultado, os parâmetros  $V_{HA0}$ ,  $V_{HA_n}$  e  $K_{HA_n}$  foram ajustados através do algoritmo Levenberg–Marquardt calculando o vetor  $\Delta d$  (Equação 7).

$$\{\Delta d\} = \{[D]^T[D] + \lambda[I]\}^{-1}[D]^T\{E\} \quad \text{Equação 7}$$

Em que  $[I]$  é a matriz identidade,  $\lambda$  é um escalar positivo que começa com um valor alto e diminui com o número de iterações e  $E$  é um vetor definido como a diferença entre o pH experimental e o calculado.  $[D]$  é a matriz Jacobiana (CHAPRA; CANALE, 1998). Uma vez que o valor de  $\Delta d$  foi calculado, os valores dos parâmetros ajustáveis  $V_{HA_n}$ ,  $K_{HA_n}$  e  $V_{HA0}$  são atualizados e o valor de S é recalculado. Todo o procedimento descrito acima foi repetido várias vezes até que o valor de S permanecesse aproximadamente constante (GORGULHO *et al.*, 2008).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Pontos de carbono foram preparados utilizando-se de diferentes técnicas e precursores. Neste capítulo, dividido em duas partes, serão discutidas as caracterizações dos PCs obtidos por meio das técnicas de carbonização hidrotérmica em autoclave (AC), refluxo (RF) e reação assistida por micro-ondas (MO), com diferentes precursores e suas aplicações como sensores fluorescentes para detecção de íons metálicos.

### 5.1. Pontos de carbono preparados a partir de diferentes precursores e métodos *bottom-up*: Um estudo sobre propriedades ópticas e a aplicação como sensores para íons metálicos

Neste tópico serão discutidas as caracterizações dos PCs preparados com ácido subérico, 1,4-butanodiol, ácido cítrico, etilenodiamina e L-alanina, preparados por carbonização hidrotérmica, refluxo e micro-ondas, além de suas aplicações como sensores.

#### 5.1.1. Caracterização dos pontos de carbono

Nesta seção, além da combinação dos precursores ácido subérico, 1,4-butanodiol, ácido cítrico, etilenodiamina e L-alanina utilizados na preparação dos PCs, também foram utilizados diferentes métodos *bottom-up* a fim de se comparar as propriedades físico-químicas e ópticas de cada nanopartícula obtida, o que pode definir as vantagens e desvantagens de cada método de preparação utilizado.

A abordagem experimental utilizada para a preparação de nanopartículas de carbono pode levar a diferenças físico-químicas significativas e, portanto, diferentes propriedades ópticas dos PCs, como por exemplo, o máximo de intensidade de fluorescência (cor da emissão) e o rendimento quântico de fluorescência (RQ). Esses dois parâmetros são importantes na caracterização das nanopartículas, principalmente os valores de RQ, pois para a maioria das aplicações destes nanomateriais, incluindo seu uso como sensores ou como marcadores na área biomédica, é necessário um valor mínimo de rendimento quântico.

É importante mencionar que a amostra obtida através dos precursores ácido subérico e L-alanina resultou em uma amostra com uma quantidade considerável de precipitado, possivelmente devido à formação de carbonos macroscópicos o que leva a um

menor rendimento da reação em relação à formação das nanopartículas de carbono, e por este motivo a preparação de PCs usando esses precursores específicos não foi estudada.

Utilizando-se a técnica de UV-Vis, os valores de absorção em 340 nm foram obtidos nos diferentes PCs e em diferentes concentrações, estes valores de absorção são importantes para o cálculo de RQ das amostras. É importante ressaltar que as medidas de RQ podem sofrer alterações devido ao efeito *quenching*, em que ocorre a dissipação da energia de forma diferente da emissão de luz devido às diferentes interações entre as moléculas. Este efeito pode ser reduzido com a diluição da amostra, para que as absorvâncias em determinado comprimento de onda fiquem entre 0,01 e 0,1 ou utilizando-se modelos matemáticos descritos na literatura (LIANG *et al.*, 2013; ZHAO *et al.*, 2012). Os valores de RQ foram obtidos pelo método comparativo (LIANG *et al.*, 2013), utilizando-se como padrão o sulfato de quinino (SQ) (0,1 mol.L<sup>-1</sup> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). O SQ foi escolhido como referência devido ao comprimento de onda de excitação e valores esperados de RQ, pois possui valores próximos aos esperados para as amostras,  $\lambda=365$  nm e RQ=54%.

Cada amostra de PCs obtida foi diluída em água em quatro concentrações diferentes. Da mesma forma, o SQ também foi diluído, porém em uma solução de ácido sulfúrico. Todas as amostras foram analisadas utilizando-se o valor de absorção (entre 0,01 e 0,1) em 340 nm. Assim como no UV-Vis, na análise de fluorescência o mesmo comprimento de onda (340 nm) foi empregado para a excitação.

A intensidade de fluorescência integrada em função da absorvância dos diferentes PCs foi comparada ao padrão utilizando-se a seguinte equação para a obtenção do RQ:

$$\Phi_x = \Phi_{SQ} \times \left(\frac{m_x}{m_{SQ}}\right) \times \left(\frac{\eta_x}{\eta_{SQ}}\right)^2 \quad \text{Equação 8}$$

A fim de se obter o coeficiente angular para se calcular o RQ, foram feitos os gráficos da integral de fluorescência em função da absorção de cada amostra e do padrão (SQ). Os resultados são mostrados nas Figuras 19-21.

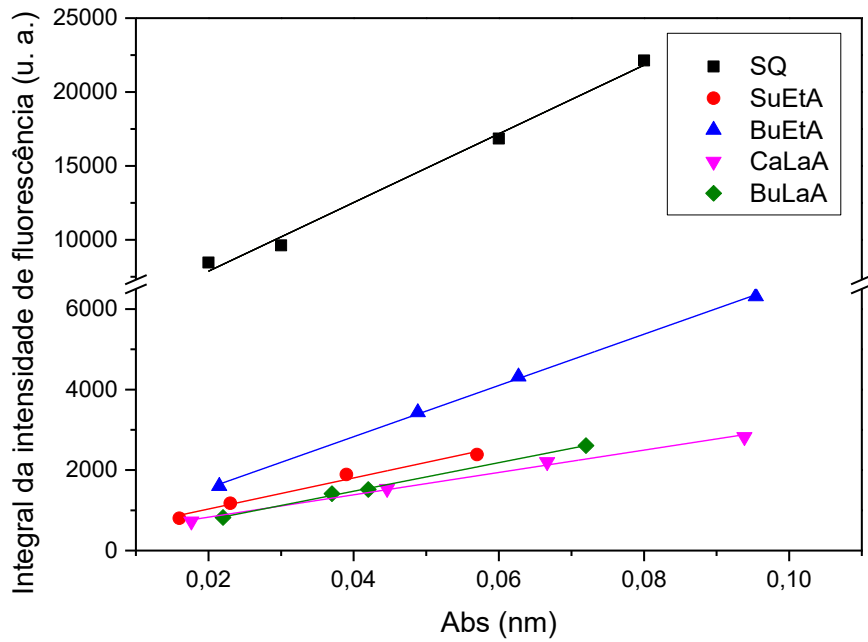


Figura 19: Gráfico da Integral da Intensidade de Fluorescência em função da Absorção para amostras obtidas em autoclave.

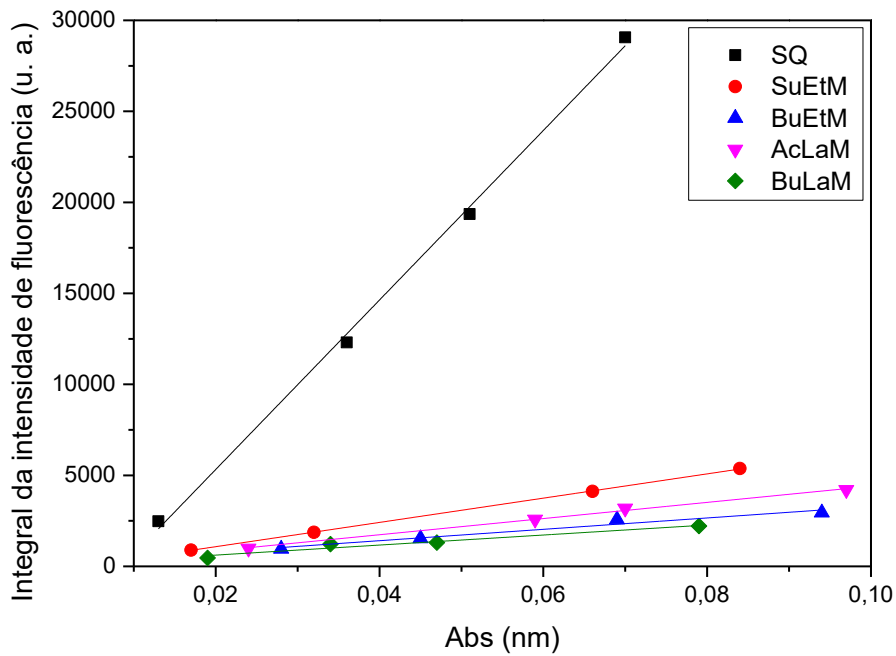
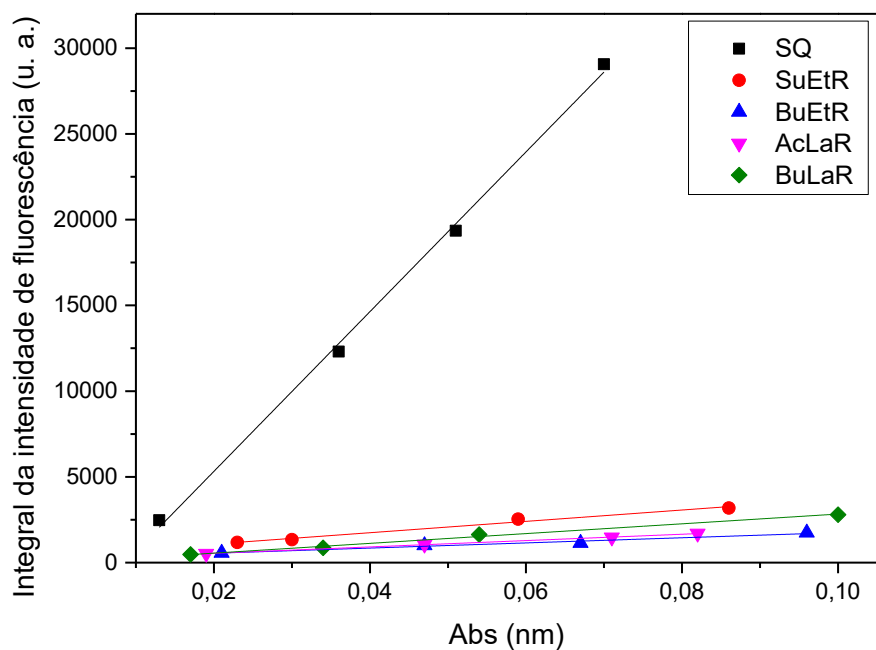


Figura 20: Gráfico da Integral da Intensidade de Fluorescência em função da Absorção para amostras obtidas em micro-ondas.

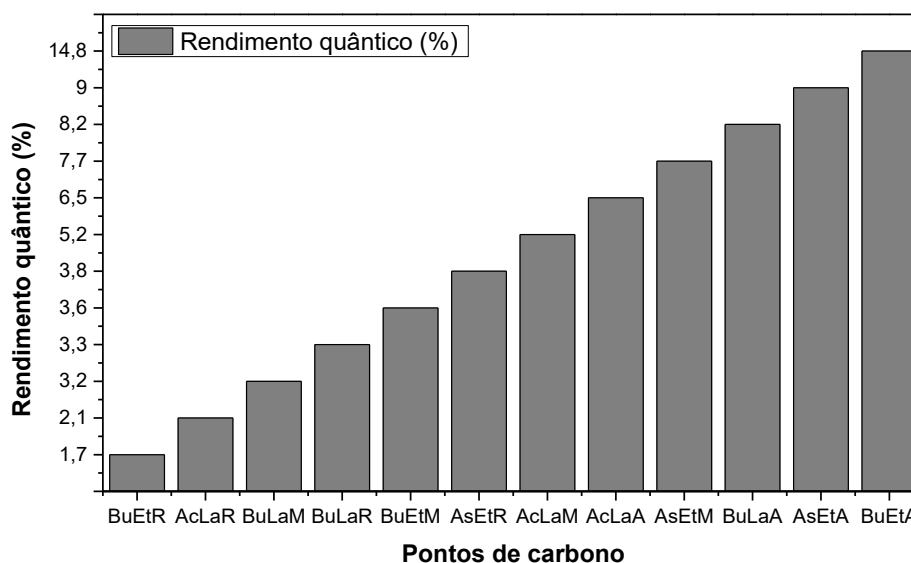


**Figura 21:** Gráfico da Integral da Intensidade de Fluorescência em função da Absorção para amostras obtidas em refluxo.

A partir da Equação 8 e dos coeficientes angulares obtidos para os PCs, foi possível calcular o RQ para as amostras obtidas por meio dos diferentes métodos de preparo. Os valores de RQ são apresentados na Tabela 4 e na Figura 22.

**Tabela 4:** Rendimento quântico dos PCs obtidos a partir de diferentes precursores e métodos.

Precursores	Autoclave	Micro-ondas	Refluxo
Ácido subérico e etilenodiamina	9,0 %	7,7 %	3,8 %
1,4-butanodiol e etilenodiamina	14,8 %	3,6 %	1,7 %
Ácido cítrico e L-alanina	6,5 %	5,2 %	2,1 %
1,4-butanodiol e L-alanina	8,2 %	3,2 %	3,3 %



**Figura 22:** Gráfico em barras do rendimento quântico dos PCs.

A preparação de PCs a partir da reação de aquecimento em refluxo, pouco descrita na literatura como método alternativo para obtenção destes nanomateriais (LIU *et al.*, 2013), apresenta normalmente (quando se utiliza água como solvente), a característica específica de se utilizar baixas temperaturas para obtenção dos PCs, o que poderia possibilitar a preparação destas nanopartículas com menor consumo de energia. Entretanto, os resultados obtidos nesse trabalho indicam que a utilização deste método, quando comparado à preparação das nanopartículas por outros métodos utilizando os mesmos precursores, resultou em PCs com menores valores de RQ.

Por outro lado, os métodos AC e MO apresentaram valores consideravelmente maiores de RQ em comparação ao método RF. Além disso, para a maioria das reações, o método convencional de carbonização hidrotérmica apresentou maiores valores de RQ quando comparado ao método assistido por micro-ondas, mostrando as vantagens do uso desta técnica.

Quando se analisam os precursores utilizados, as amostras preparadas a partir de etilenodiamina como precursor de nitrogênio apresentaram maior valor de RQ do que aquelas que utilizaram L-alanina como fonte de nitrogênio, possivelmente devido à maior quantidade deste átomo presente na estrutura do precursor.

Os valores de rendimento quântico podem ser estudados principalmente em termos dos grupos funcionais presentes na superfície das nanopartículas de carbono. Portanto, a fim de se identificar os grupos funcionais presentes na estrutura dos PCs a técnica de IVTF foi



utilizada. É importante ressaltar que os espectros de IVTF destes nanomateriais dependem dos precursores e dos métodos de preparação, o que pode levar a diferentes grupos funcionais em sua superfície (TUCUREANU; MATEI; AVRAM, 2016). As Figuras 23-25 apresentam os espectros de IVTF dos PCs obtidos por meio dos diferentes métodos.

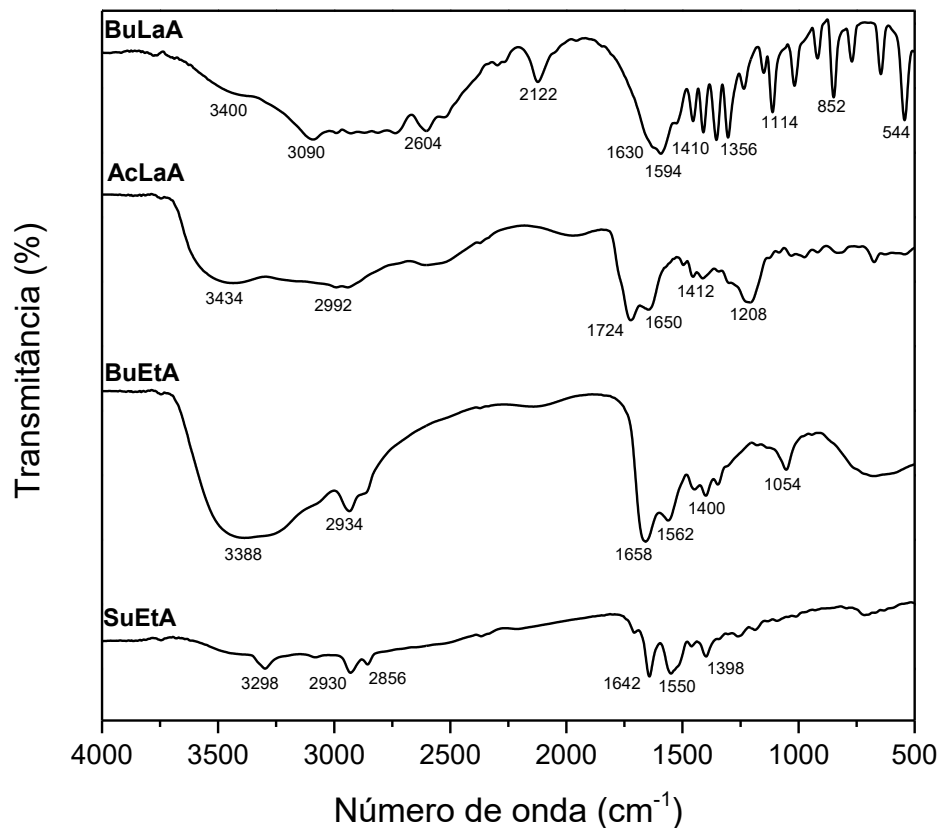


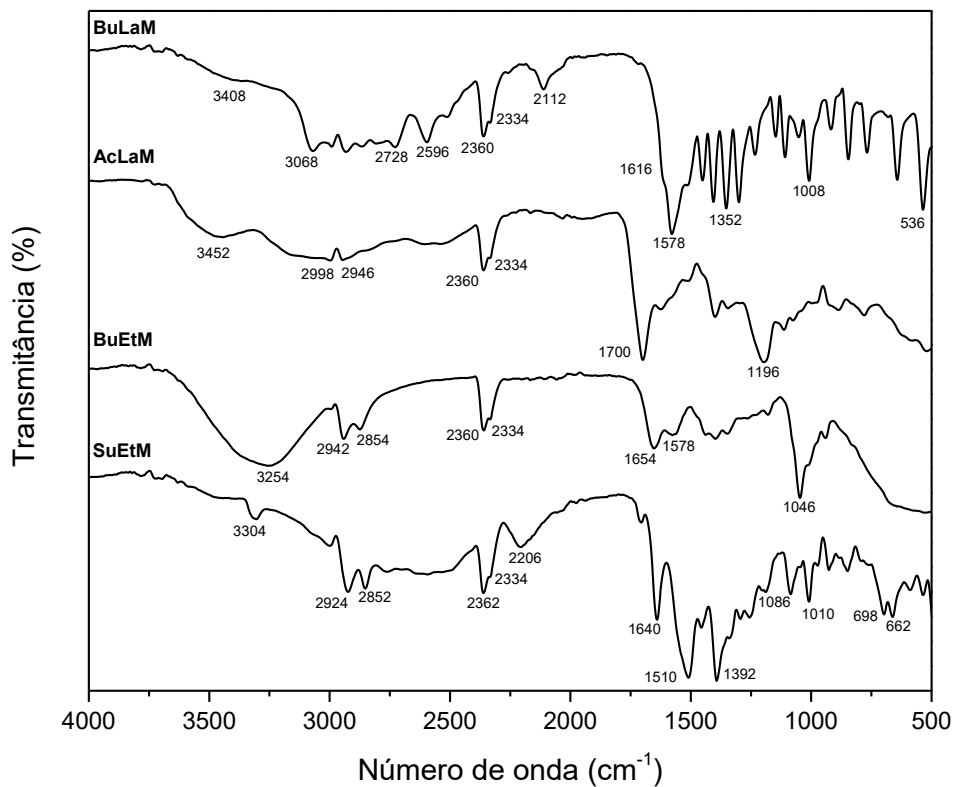
Figura 23: Espectros de IVTF para as amostras obtidas por AC.

O espectro de IVTF da amostra SuEtA apresenta um sinal em  $3298\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuído a vibrações de estiramento N-H devido à formação de grupos funcionais amida. A presença destes grupos é confirmada pelas bandas típicas deste grupo funcional em  $1642$  e  $1550\text{ cm}^{-1}$  pertencentes a amidas primárias e secundárias, respectivamente. Estruturas aromáticas também absorvem nessas regiões. A presença de um ombro em torno de  $3100\text{ cm}^{-1}$  sugere a presença de segmento  $=\text{C-H}$  de carbono  $\text{sp}^2$ . As bandas em  $2930$  e  $2856\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a estiramentos C-H. A presença dessas bandas junto com o sinal em  $1398\text{ cm}^{-1}$  sugere a presença de cadeias carbônicas alifáticas, enquanto o estiramento  $\text{C=O}$  de ácidos carboxílicos aparece em  $1709\text{ cm}^{-1}$  (PAVIA *et al.*, 2010; TIAN *et al.*, 2009).

A reação entre álcoois e aminas primárias pode levar à formação de aminas secundárias (N-alquilação) e/ou amidas, pela reação de amidação oxidativa de álcoois (WU *et al.*, 2013). A amostra BuEtA indicou a presença de vários grupos funcionais nas nanopartículas de carbono. A presença de uma banda larga em torno de 3100-3500 (centrada em 3390  $\text{cm}^{-1}$ ) é atribuída ao alongamento O-H e N-H. Semelhante à amostra SuEtA, a presença de estiramentos C-H típicos do carbono  $\text{sp}^3$  é observada em aproximadamente 2930 e 2857  $\text{cm}^{-1}$ , bem como um ombro em torno de 3100  $\text{cm}^{-1}$  atribuído ao estiramento =C-H de carbonos  $\text{sp}^2$ . As bandas em 1658 e 1550  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento C=O de amidas e vibrações de grupos -NH (amidas e aminas), respectivamente. A banda presente em 1050  $\text{cm}^{-1}$  é característica do alongamento C-O de álcoois (PAVIA *et al.*, 2010).

Para a amostra AcLaA, a banda larga em torno de 3430  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada aos estiramentos O-H e N-H. O significativo alargamento nesta região do espectro sugere a presença de ligações de hidrogênio nas estruturas, devido à presença de altas concentrações de grupos funcionais carboxílicos. De fato, os resultados obtidos pela técnica de titulação potenciométrica confirmam essa alta concentração, pois 88,1% dos grupos de superfície dessa amostra são carboxílicos (Tabela 5). A banda em torno de 2992  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento da ligação C-H (TIAN *et al.*, 2009). A banda em 1722  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao C=O do ácido carboxílico, enquanto o sinal em 1642  $\text{cm}^{-1}$  é devido ao estiramento C=O de amidas. Além disso, pode-se mencionar que as absorções C=C de anéis aromáticos também aparecem nesta região. A banda em 1208  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída aos estiramentos C-N e C-O (PAVIA *et al.*, 2010).

O espectro da amostra BuLaA apresentou uma banda larga em torno de 3400  $\text{cm}^{-1}$  atribuída aos estiramentos O-H e N-H, enquanto o sinal em torno de 3090  $\text{cm}^{-1}$  representa o estiramento =C-H de carbonos  $\text{sp}^2$  (PAVIA *et al.*, 2010). Bandas típicas de amidas são observadas na região 1650-1500  $\text{cm}^{-1}$ . Na região da impressão digital do espectro (de cerca de 1500 a 500  $\text{cm}^{-1}$ ), apareceram vários sinais característicos dos precursores utilizados (principalmente da L-alanina), que podem ser devido à polimerização e carbonização incompletas, e podem explicar o baixo valor de rendimento quântico de fluorescência encontrado para esta amostra.



**Figura 24: Espectros de IVTF para as amostras obtidas por MO.**

As amostras obtidas por MO apresentaram espectros semelhantes (Figura 23), com um pequeno deslocamento no sinal para a vibração da ligação -NH, em aproximadamente 1560 cm<sup>-1</sup> para as amostras SuEtM, BuEtM e BuLaM, além de um leve deslocamento da banda associada com o estiramento C=O (1625 cm<sup>-1</sup>) para a amostra AcLaM (PAVIA *et al.*, 2010). Assim como a amostra obtida em AC, observou-se na BuLaM a mesma reação incompleta entre os precursores 1,4-butanodiol e L-alanina devido ao aparecimento de múltiplos sinais na região de impressão digital do espectro, apresentando diferentes sinais característicos do precursor L-alanina. Então, assim como os PCs obtidos pela carbonização hidrotérmica convencional, as nanopartículas obtidas pelo método de micro-ondas com esses precursores também apresentaram baixo RQ de fluorescência.

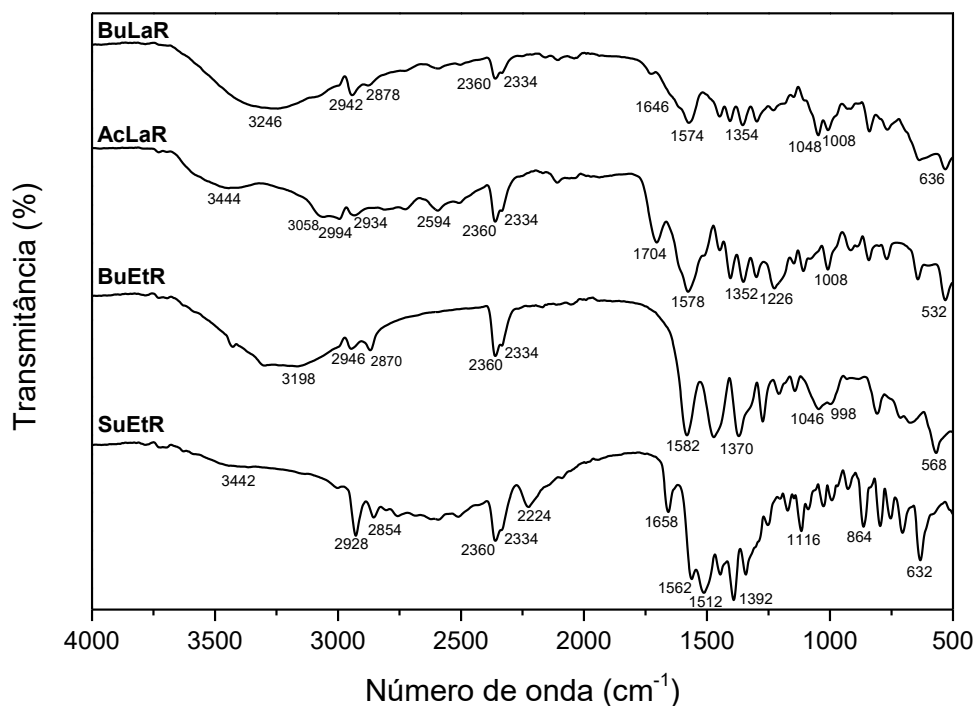


Figura 25: Espectros de IVTF para as amostras obtidas por RF.

As amostras obtidas pelo método de refluxo apresentaram espectros de IVTF (Figura 25) significativamente diferentes em comparação com as amostras obtidas pelos métodos AC e MO, principalmente quando os espectros são comparados na região de impressão digital. Os espectros de FTIR das amostras preparados em RF apresentaram um número considerável de sinais característicos dos precursores, indicando reações incompletas de polimerização e/ou carbonização do material. Esta característica pode explicar os menores valores de RQ para as amostras obtidas pelo método de RF, que utilizou temperaturas significativamente menores para a obtenção das nanopartículas.

O mecanismo de formação dos PCs é caracterizado por um processo de várias etapas. Na abordagem *bottom-up* o primeiro passo são as reações de polimerização dos precursores, inicialmente formando oligômeros e depois polímeros reticulados. Logo, com o aumento dessas reações, emaranhados rígidos são formados dentro das nanopartículas (núcleo) enquanto simultaneamente ocorre a formação de uma casca, formada por diferentes grupos funcionais na parte externa dos PCs. Por fim, ocorre o processo de carbonização, a partir do núcleo das nanopartículas, diminuindo o número de estruturas poliméricas, devido a reações

como desaminação e desidratação, e aumentando a quantidade relativa de carbono nas nanopartículas (ZENG *et al.*, 2021).

Para que o processo de formação e carbonização das nanopartículas seja efetivo, um valor mínimo de temperatura deve ser atingido pelo sistema. Este processo inclui as primeiras etapas de formação de oligômeros, polimerização e aparecimento/formação de nanoaglomerados poliméricos altamente reticulados, que são etapas essenciais para a formação dos defeitos de superfície, através da presença dos grupos funcionais. Os estados de superfície (defeitos de superfície), devido aos diferentes grupos funcionais, desempenham um papel fundamental no mecanismo de fluorescência dos PCs e, portanto, nos valores de RQ. Assim, os resultados obtidos indicam que a temperatura atingida no sistema de refluxo, utilizando água como solvente, não foi suficiente para a efetiva formação das nanopartículas de carbono com valores de RQ significativos. Desta forma, valores de temperatura superiores aos alcançados no método de RF devem ser atingidos para aumentar a extensão das principais reações que ocorrem nas primeiras etapas de formação dos PCs.

É importante mencionar que o método de refluxo pode ser utilizado para obtenção de PCs apenas quando os precursores apresentam uma reação rápida e fácil nas primeiras etapas de formação das nanopartículas, mesmo em temperaturas relativamente baixas, o que pode ser o caso dependendo dos precursores utilizados. Nesses casos, o método de refluxo pode apresentar vantagens, pois sua utilização certamente representa um menor consumo de energia na preparação dos PCs. Liu e colaboradores, prepararam PCs pelo método de refluxo usando apenas PEG como precursor, obtendo um material que se mostrou útil na detecção de íons  $\text{Hg}^{2+}$  em baixas concentrações. Os autores, entretanto, não relataram o valor de RQ de fluorescência obtido.

Os PCs são, normalmente, ricos em grupos funcionais oxigenados e nitrogenados em sua superfície. A presença desses grupos funcionais pode interferir diretamente nas propriedades físico-químicas e ópticas destes nanomateriais e a titulação potenciométrica (TP) pode ser uma excelente técnica para quantificar os diferentes grupos ácidos nestes PCs. Desta forma, esta técnica também foi utilizada para caracterizar a superfície destes nanomateriais a fim de complementar à espectroscopia IVTF. Assim, foi possível estimar os valores de pKa e caracterizar quantitativamente os diferentes grupos funcionais presentes na superfície dos PCs. Na Figura 26 são apresentadas as curvas de titulação potenciométrica para as amostras SuEtA, BuEtA, AcLaA e BuLaA.

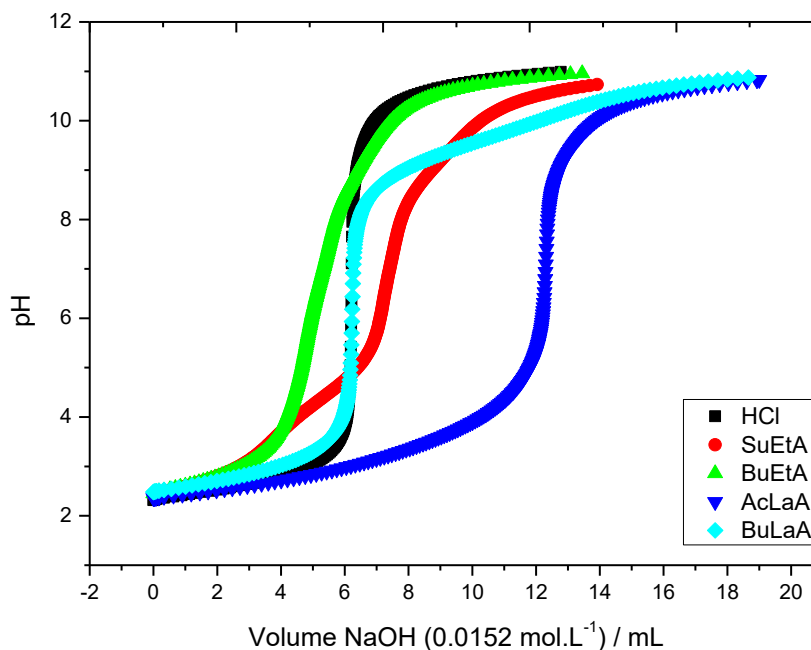


Figura 26: Curvas de titulação potenciométrica para as amostras obtidas por AC.

A partir das curvas de TP dos PCs obtidos pelos diferentes métodos *bottom-up* foram estimados os valores de pKa dos grupos funcionais presentes na superfície destes nanomateriais como apresentado nas Tabelas 5-7.

Tabela 5: Resultados obtidos do ajuste das curvas experimentais de TP das amostras obtidas por AC.

	Amostras			
	SuEtA	BuEtA	AcLaA	BuLaA
<b>Valores de pka</b>	4,47; 5,53; 6,97; 8,98	4,64; 6,64; 8,73	3,05; 4,33; 6,20; 9,18	3,19; 9,44
<b>Grupos funcionais e suas quantidades (%)</b>	Ácidos carboxílicos (56,1%); lactonas (7,6%); fenólicos/aminas (36,3%)	Ácidos carboxílicos (23%); lactonas (26,7%); fenólicos/aminas (50,3%)	Ácidos carboxílicos (88,1%); lactonas (1,6%); fenólicos/aminas (10,3%)	Ácidos carboxílicos (16,2%); fenólicos/aminas (83,8%)

Os resultados obtidos através da TP dos PCs preparados por AC (Tabela 5), indicam a presença de diferentes grupos funcionais ácidos. Geralmente, os valores de pKa menores que 6 são atribuídos a ácidos carboxílicos (3,05; 3,19; 4,33; 4,47; 4,64; 5,53) presentes em todas as amostras analisadas. Os valores intermediários que se encontram entre 6 e 8 (6,20; 6,64; 6,97),

normalmente são atribuídos a lactonas, que estão presentes nas amostras SuEtA, BuEtA e AcLa. E os valores de pKa maiores que 8 (8,73; 8,98; 9,18; 9,44) são atribuídos a grupos fenólicos e aminas, também presentes em todas as amostras. Estes resultados estão de acordo com os resultados de IVTF, que apresentam diferentes grupos funcionais oxigenados (SOUZA *et al.*, 2018).

Comparando os PCs obtidos a partir dos mesmos precursores e técnicas diferentes (Tabelas 5-7), as amostras analisadas apresentaram quantidades semelhantes de grupos funcionais, o que pode indicar que o precursor desempenha um papel mais importante do que o método de preparação, quando se analisa a quantidade relativa de grupos funcionais. Uma exceção foi a amostra obtida a partir de 1,4 butanodiol e etilenodiamina, que apresentou maior quantidade de grupos fenólicos e aminas quando obtida por AC quando comparada com a amostra obtida por MO. O maior número de grupos amina na amostra BuEtR possivelmente é devido à quantidade de etilenodiamina residual presente na mesma. As amostras obtidas a partir de 1,4-butanodiol e L-alanina apresentaram maiores quantidades de grupos fenólicos/aminas.

**Tabela 6: Resultados obtidos do ajuste das curvas experimentais de TP das amostras obtidas por MO.**

	<b>Amostras</b>			
	<b>SuEtM</b>	<b>BuEtM</b>	<b>AcLaM</b>	<b>BuLaM</b>
<b>Valores de pka</b>	4,61; 7,04; 9,30	4,33; 6,23; 8,75	3,57; 5,01; 8,06; 9,39	5,43; 9,49
<b>Grupos funcionais e suas quantidades (%)</b>	Ácidos carboxílicos (53,8%); lactonas (19,6%); fenólicos/aminas (26,6%)	Ácidos carboxílicos (49%); lactonas (13,8%); fenólicos/aminas (37,2%)	Ácidos carboxílicos (83,8%); fenólicos/aminas (16,2%)	Ácidos carboxílicos (2,2%); fenólicos/aminas (97,8%)

**Tabela 7: Resultados obtidos do ajuste das curvas experimentais de TP das amostras obtidas por RF.**

	<b>Amostras</b>			
	<b>SuEtR</b>	<b>BuEtR</b>	<b>AcLaR</b>	<b>BuLaR</b>
<b>Valores de pka</b>	4,53; 6,94; 9,54	5,59; 6,90; 9,56	3,49; 4,91; 9,41	5,87; 9,22; 9,45
<b>Grupos funcionais e suas quantidades (%)</b>	Ácidos carboxílicos (57,6%); lactonas (19,4%); fenólicos/aminas (23%)	Ácidos carboxílicos (6,6%); lactonas (38,7%); fenólicos/aminas (54,7%)	Ácidos carboxílicos (77,9%); fenólicos/aminas (22,1%)	Ácidos carboxílicos (7,3%); fenólicos/aminas (92,7%)

De acordo com os resultados obtidos, pode-se dizer que é difícil estabelecer uma relação direta entre as quantidades relativas de grupos funcionais e as propriedades ópticas dos PCs. Apesar de vários esforços na literatura para relacionar, por exemplo, valores de RQ com a presença e quantidade de grupos nitrogenados ou oxigenados, os exemplos mostrados neste trabalho indicam que diversos fatores podem influenciar nas propriedades ópticas destas nanopartículas, como por exemplo, a temperatura em que ocorrem as reações iniciais para a formação de nanopartículas de carbono, como as reações que ocorrem entre ácidos ou álcoois e aminas. Esta primeira etapa, assim como as subsequentes, formação e polimerização do oligômero, desempenham um papel importante na formação dos estados de superfície que são importantes para definir o RQ de fluorescência.

Uma vez que as características químicas das amostras obtidas pelos métodos AC e MO são semelhantes e os PCs obtidos através da autoclave apresentaram maiores valores de RQ, que é uma característica importante para diferentes aplicações, as seguintes caracterizações serão focadas nessas amostras.

A fim de obter o tamanho das nanopartículas foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens foram obtidas a partir das suspensões dos PCs diluídas que foram secas à temperatura ambiente sobre um filme de carbono ultrafino, de 3 nm de espessura.

As imagens obtidas por esta técnica (Figuras 27-30) mostram um baixo contraste dos nanomateriais contra o filme de carbono utilizado como substrato. Para facilitar a visualização dos PCs e dos aglomerados, em algumas imagens os PCs estão circulos em vermelho.



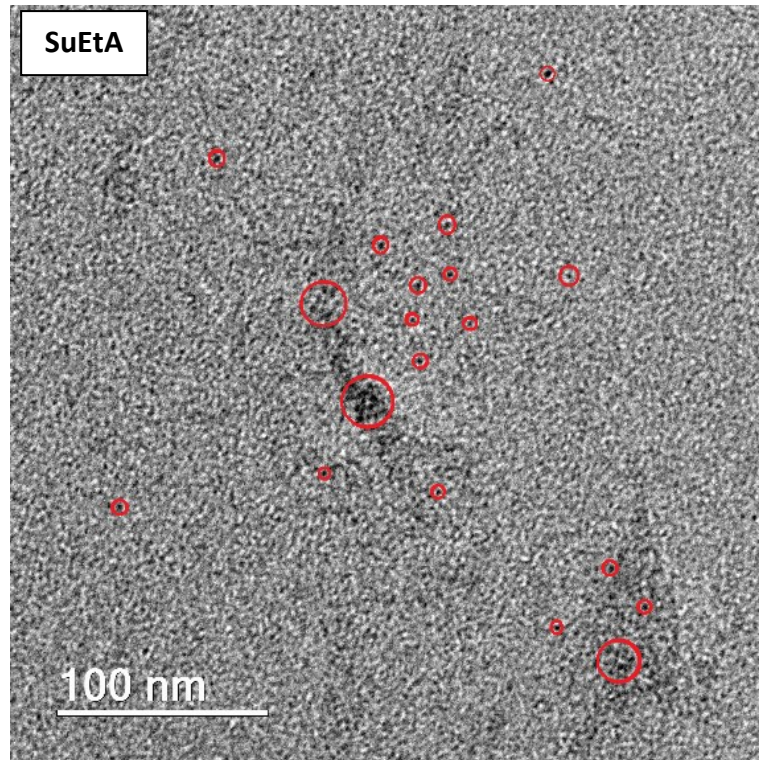


Figura 27: Imagem de MET da amostra SuEtA.

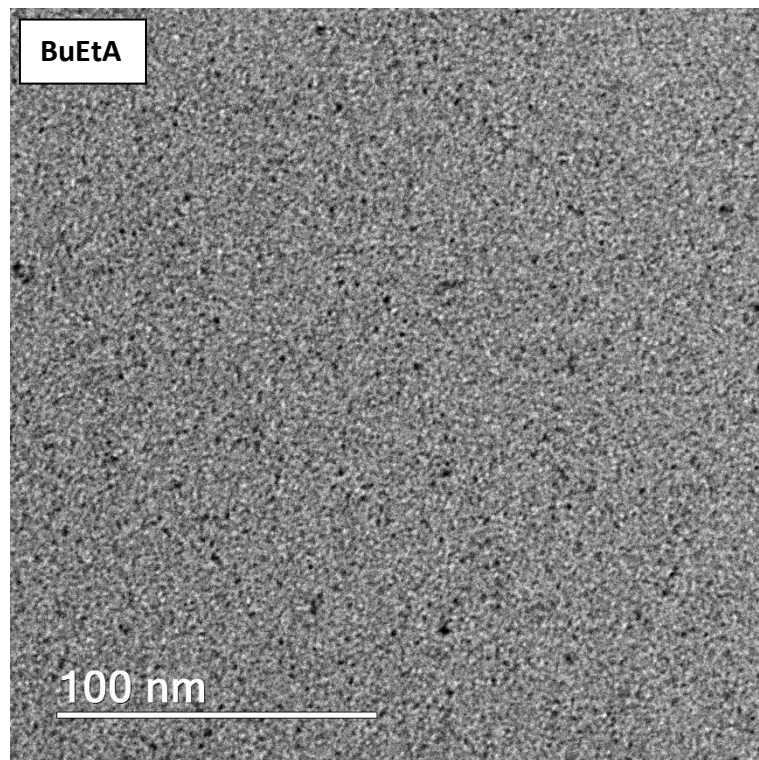
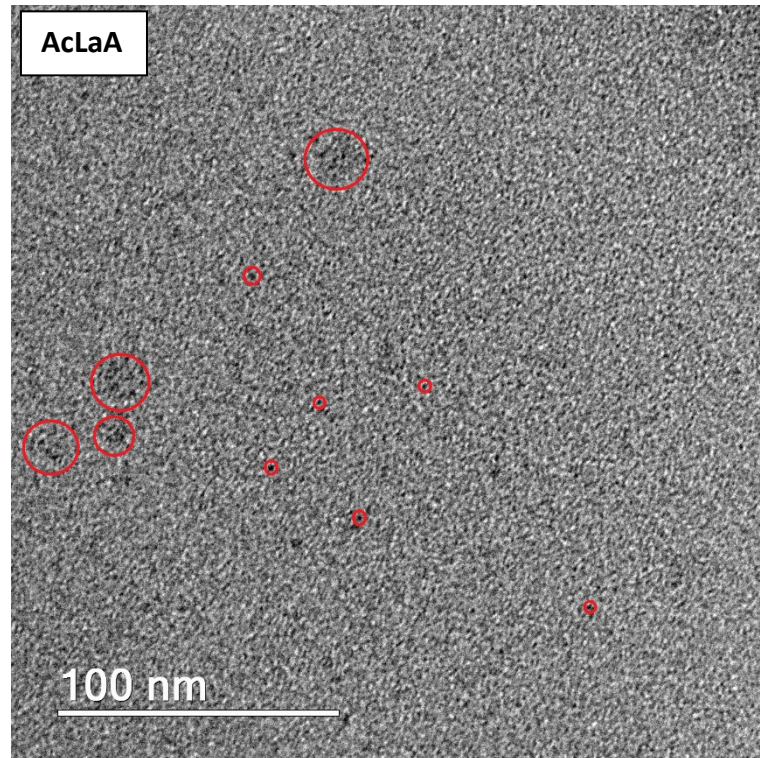
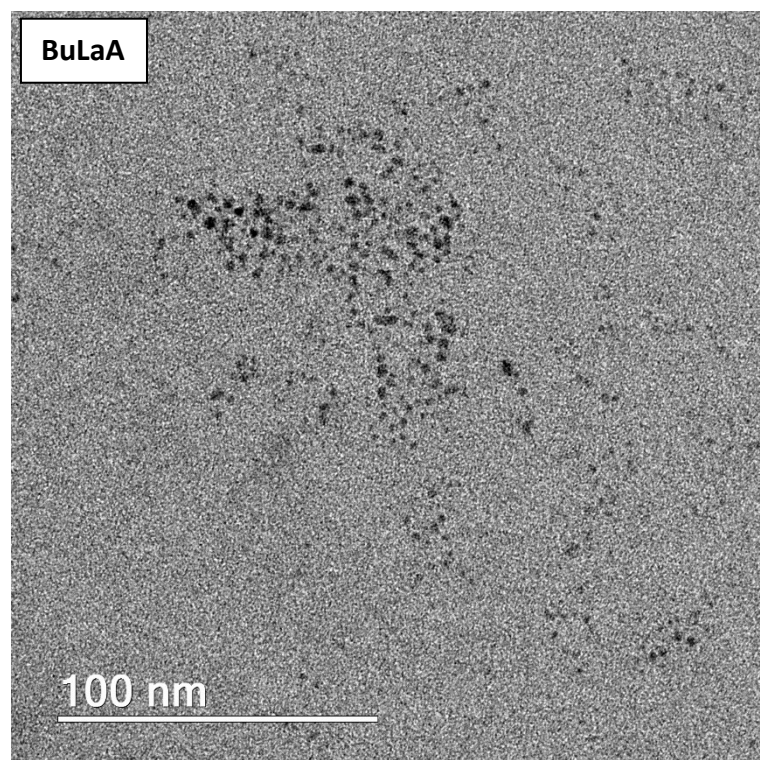


Figura 28: Imagem de MET da amostra BuEtA.





**Figura 29: Imagem de MET da amostra AcLaA.**

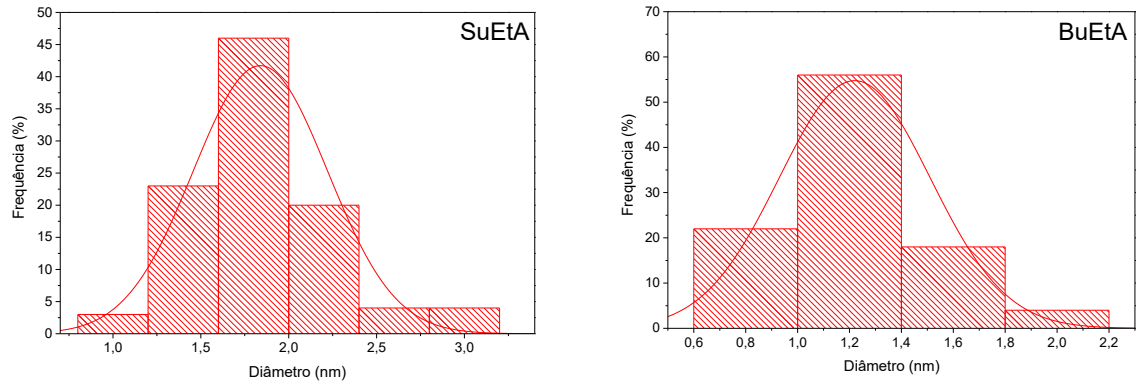


**Figura 30: Imagem de MET da amostra BuLaA.**

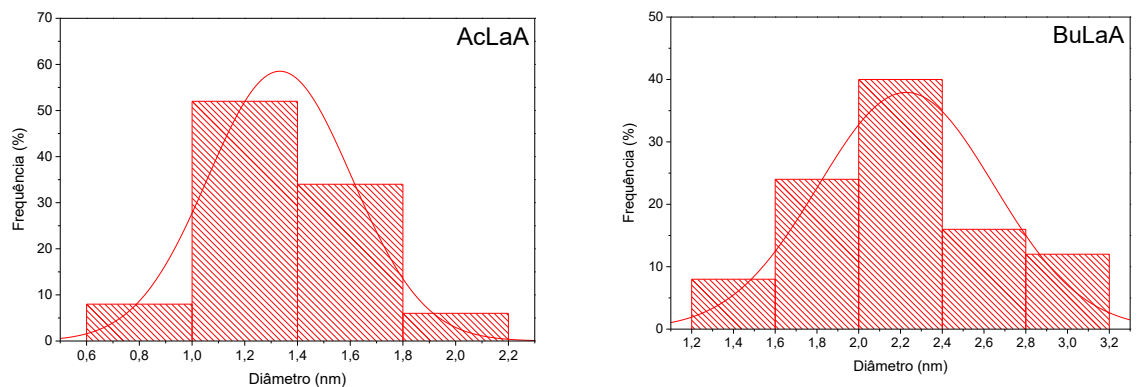
Analisando-se as imagens pode-se observar que os PCs estavam parcialmente dispersos apresentando morfologia quase esférica, além de algumas aglomerações (Figuras 27

e 29). O aparecimento destes agregados está de acordo com o esperado para estas nanopartículas, principalmente quando o meio dispersante é removido durante a preparação da amostra para a MET: isto se deve à forte interação que ocorre entre os grupos polares presentes na superfície dos PCs, principalmente os grupos hidroxila de grupos carboxílicos e fenólicos (ZATTAR; MESQUITA; PEREIRA, 2022).

Utilizando as imagens obtidas por MET foi possível determinar a distribuição de tamanhos dos PCs isolados e o tamanho médio das nanopartículas, por meio de medidas de 50 imagens de PCs, para cada uma das amostras obtidas por AC. Os histogramas das amostras com as curvas gaussianas são mostrados nas Figuras 31 e 32, e apresentam a distribuição de tamanho das partículas de PCs.



**Figura 31: Histogramas da distribuição de tamanhos obtidos para as amostras SuEtA e BuEtA.**



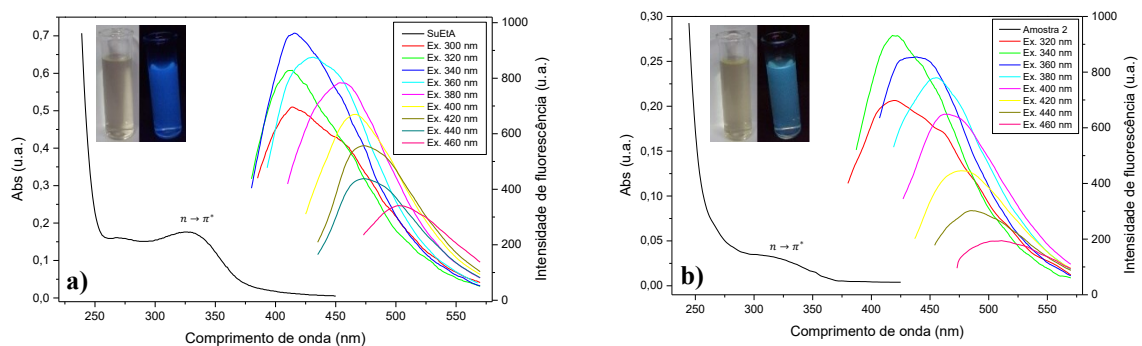
**Figura 32: Histogramas da distribuição de tamanhos obtidos para as amostras AcLaA e BuLaA.**

De acordo com os histogramas observa-se que o tamanho médio dos PCs para as amostras BuEtA e AcLaA foram determinados como sendo 1,2 nm e para as amostras SuEtA e BuLaA os valores foram 1,7 e 2,2 nm, respectivamente.

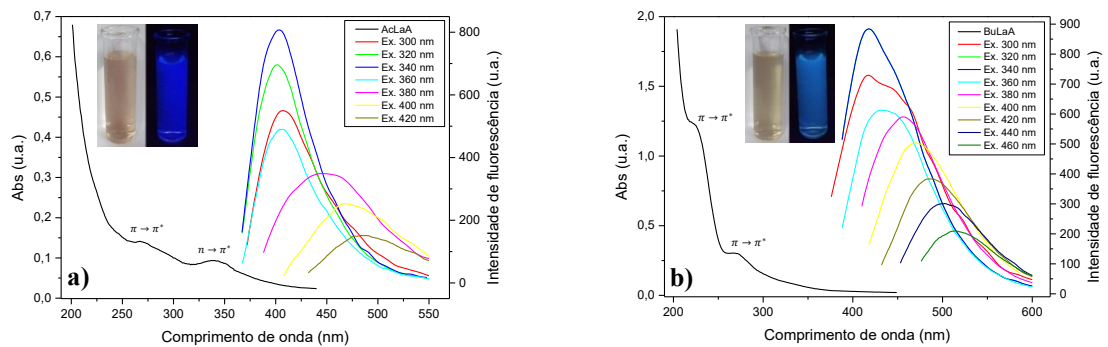
Pode ser difícil explicar as pequenas diferenças nos tamanhos obtidos para as partículas distintas obtidas de diferentes fontes de carbono e nitrogênio. No entanto, em geral, é esperada a formação de PCs com tamanhos abaixo de 5 nm e frequentemente com valores de diâmetro aproximado de 2 nm quando as nanopartículas são obtidas a partir de precursores de baixa massa molar e usando uma via *bottom-up* (YANG *et al.*, 2017; WEI, *et al.*, 2015; RIGODANZA *et al.*, 2021).

A presença de fortes interações intermoleculares de ligações de hidrogênio entre os precursores favorece a formação de nanoaglomerados poliméricos reticulados altamente densos no primeiro estágio da formação dos nanocarbons. Então, reações como desidratação e desaminação ocorrem enquanto o número de estruturas poliméricas diminui, o que aumenta a quantidade relativa de carbono das cadeias poliméricas reticuladas. Assim, quanto mais densos forem os nanoaglomerados poliméricos reticulados formados na primeira etapa, menores serão as nanopartículas formadas nas etapas sucessivas de carbonização (TABORDA; FERREIRA; PEREIRA, 2022).

A fim de avaliar as propriedades ópticas, os PCs foram submetidos à exposição em luz UV, análise de absorção UV-Vis e fotoluminescência. Nas Figuras 33 e 34, tem-se os espectros de UV-Vis e fluorescência dos PCs obtidos com diferentes precursores via carbonização hidrotérmica em autoclave juntamente com as fotografias das soluções obtidas, que apresentam uma coloração amarelo-amarronzada transparente sob luz natural e emitem fluorescência na região azul do espectro eletromagnético sob iluminação UV,  $\lambda = 365$  nm.



**Figura 33: Espectros de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência em água de (a) SuEtA e (b) BuEtA. Inserção: Imagem fotográfica da dispersão de PCs em água sob luz natural e luz UV.**



**Figura 34: Espectros de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência em água de (a) AcLaA e (b) BuLaA. Inserção: Imagem fotográfica da dispersão de PCs em água sob luz natural e luz UV.**

As amostras exibiram uma banda de absorção em torno de 330-350 nm devido a presença de transições  $n \rightarrow \pi^*$  de C=O de diferentes grupos funcionais. Além desta banda de absorção, a amostra AcLaA exibiu uma banda de transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  em torno de 270 nm relacionada a conjugações C-C e C=C de aromáticos. O aparecimento de uma banda de absorção bem definida em torno de 270 nm pode indicar a presença de sistemas conjugados e auxocromos (LIM; SHEN; GAO, 2015; ZATTAR; MESQUITA; PEREIRA, 2022). Diferentemente das outras amostras, a BuLaA apresentou apenas as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  em aproximadamente 220 nm pertencentes ligações C=C de aromáticos e ligações C-C de sistemas  $\pi$  de aromáticos (RANI et al., 2020).

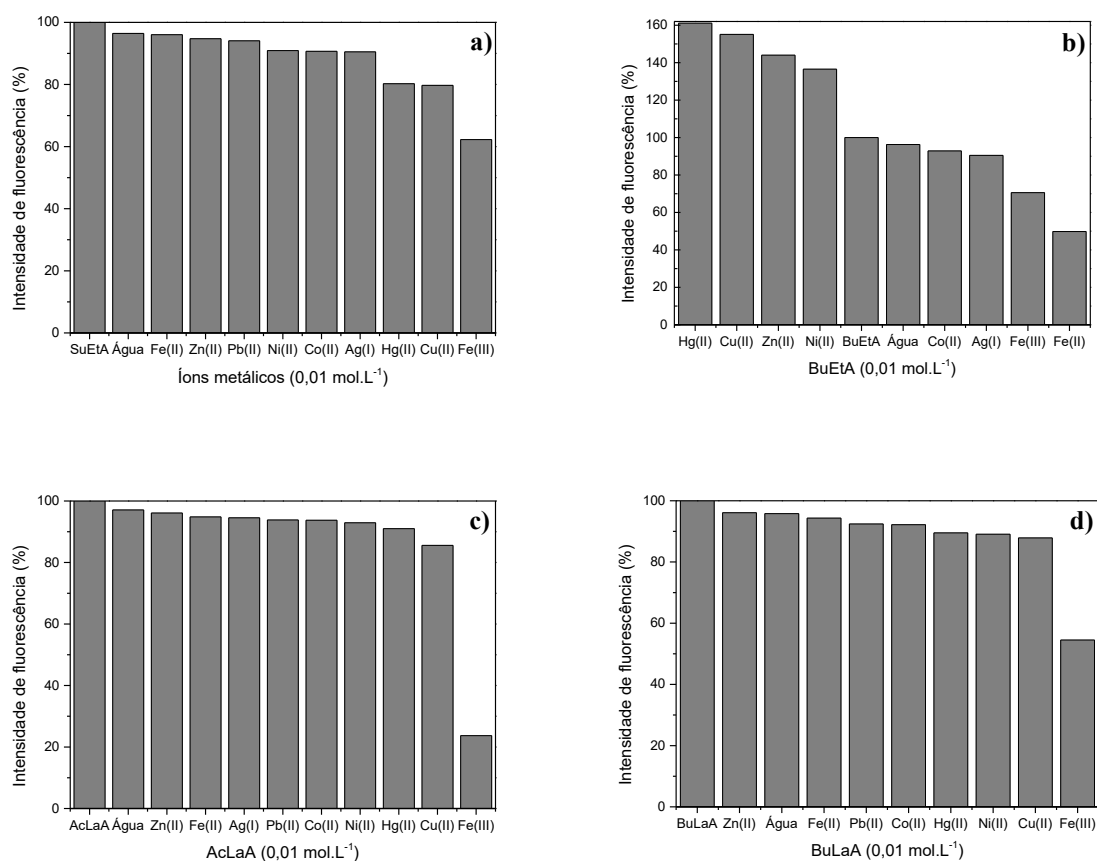
Os espectros de emissão destes nanomateriais (Figuras 33 e 34), apresentam fortes emissões na região do azul/verde do espectro eletromagnético quando excitadas com comprimentos de onda entre 300 e 460 nm. É possível observar que existe uma dependência do comprimento de onda de excitação para o comprimento de onda de emissão e sua intensidade, sendo que o pico de emissão se desloca ao vermelho a medida em que o comprimento de onda de excitação aumenta. Esta característica, deve-se à distribuição de diferentes grupos funcionais presentes na superfície destes nanomateriais, o que gera uma distribuição mais ampla de defeitos de superfície com diferentes níveis de energia, gerando espectros de emissão dependentes da excitação, além dos diferentes tamanhos que podem afetar os domínios conjugados presentes nos PCs, sendo que os menores PCs apresentam fluorescência em comprimentos de onda mais baixos e partículas maiores em comprimentos de onda mais altos (ANUAR, et al., 2021; RANI, et al., 2020; ZATTAR; MESQUITA; PEREIRA, 2022; ZHAO et al., 2015).



### 5.1.2. PCs como sensores seletivos para diferentes íons metálicos

Os PCs obtidos a partir do método de carbonização hidrotérmica, que apresentaram maiores valores de RQ quando comparado às outras técnicas, foram estudados como sensores fluorescentes para diferentes íons metálicos pela extinção de fluorescência. Em geral, os PCs apresentam propriedades físico-químicas e ópticas distintas dependendo dos diferentes grupos funcionais que podem estar presentes na superfície das nanopartículas. Neste trabalho, como os PCs foram preparados a partir de precursores distintos, cada nanopartícula pode ter características diferentes e, portanto, as interações de cada PC obtido com os diferentes íons metálicos são distintas. Assim, os diferentes PCs preparados pelo método AC (que apresentaram os maiores valores de RQ) foram estudados como sensores para vários íons metálicos.

Inicialmente, foi realizado o estudo de seletividade pelo efeito de extinção de fluorescência para os diferentes íons metálicos ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ). As medidas de fluorescência foram realizadas adicionando-se 100  $\mu\text{L}$  de solução de cada íon metálico na concentração de 0,01  $\text{mol.L}^{-1}$  em 2,5 mL das suspensões de PCs na concentração de 20  $\text{mg.L}^{-1}$ . Em seguida, as medidas foram feitas após 2 minutos de agitação a fim de se estabilizar o sistema. Para demonstrar que o efeito da diminuição de intensidade decorrente da diluição da amostra de PCs em água deionizada é desprezível, a mesma quantidade de água foi adicionada à suspensão e após 2 minutos de agitação foi realizada a medida de intensidade de fluorescência. Na Figura 35, observam-se os efeitos de extinção de fluorescência das amostras SuEtA, BuEtA, AcLaA e BuLaA, respectivamente, para os diversos íons metálicos estudados.



**Figura 35: Intensidade de fluorescência das amostras (a) SuEtA, (b) BuEtA, (c) AcLaA e (d) BuLaA após a adição de diferentes íons metálicos.**

Na presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$ , as amostras SuEtA e BuLaA exibiram uma extinção de fotoluminescência em torno de 40% (Figuras 35a e 35d), enquanto para os outros metais, a intensidade de fluorescência permaneceu quase inalterada. Embora este resultado possa ser considerado um comportamento seletivo para íons férricos, a extinção não foi significativa o suficiente para considerar esses PCs como sensores com sensibilidade considerável. A amostra BuEtA (Figura 35b) exibiu um efeito de extinção considerável para alguns dos íons metálicos, além do aumento de fluorescência para outros (Figura 35b), o que indica uma ausência de especificidade, considerando os diferentes íons metálicos estudados.

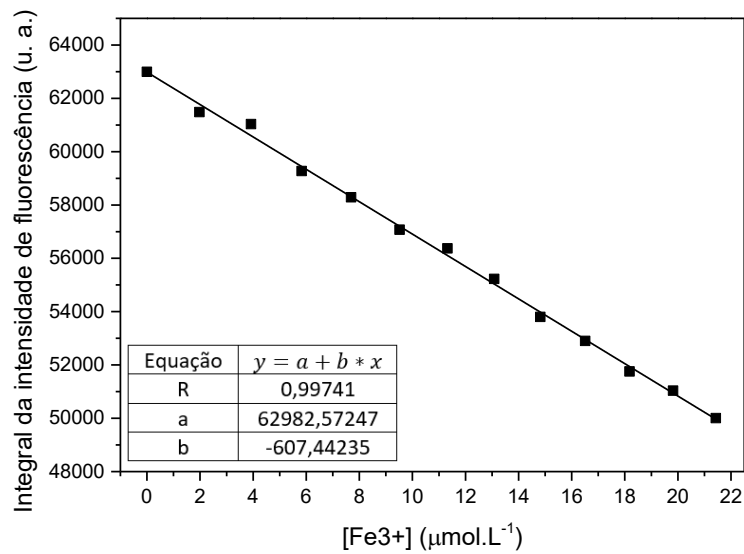
Por outro lado, a amostra AcLaA apresentou uma especificidade considerável para os íons  $\text{Fe}^{3+}$  (Figura 35c), mostrando uma extinção de fluorescência em torno de 80%, enquanto a intensidade com a adição de outros íons metálicos permaneceu quase inalterada em comparação com a adição da mesma quantidade de água. Este resultado mostra que existe seletividade da amostra AcLaA para íons  $\text{Fe}^{3+}$ .

A extinção de fluorescência dos PCs com o íon  $\text{Fe}^{3+}$  pode estar associada aos numerosos grupos funcionais contendo oxigênio e nitrogênio presentes em sua superfície, que apresentam forte afinidade com este íon metálico. Este processo permite que estes nanomateriais de carbono funcionem como um sensor fluorescente com considerável sensibilidade (RANI *et al.*, 2020).

Sabe-se que a extinção de fluorescência ocorre devido à interação entre moléculas fluorescentes e moléculas inibitórias por diferentes mecanismos, geralmente, para os PCs utilizados na detecção de íons metálicos, o mecanismo é o de Extinção Estática. Este processo ocorre pela formação de complexos não fluorescentes entre os PCs e os íons metálicos. A extinção de fluorescência é gerada devido à interação eletrostática entre os íons e a superfície dos nanomateriais, contendo grupos oxigenados e nitrogenados, que podem formar um complexo de coordenação com os íons  $\text{Fe}^{3+}$  (QI *et al.*, 2019). Sabendo-se que a estrutura eletrônica do íon  $\text{Fe}^{3+}$  é  $3d^5$ , os elétrons excitados de grupos oxigenados e nitrogenados não ligantes presentes na superfície dos PCs podem ficar disponíveis para realizar a transição eletrônica para o orbital d do  $\text{Fe}^{3+}$ , o que leva a uma recombinação não radiativa resultando na extinção de fluorescência dos nanomateriais (LI *et al.*, 2018).

A fim de se avaliar a sensibilidade da amostra AcLaA na presença de íons férricos, um estudo do comportamento da fotoluminescência em função da concentração de íons  $\text{Fe}^{3+}$  foi realizado. Adições sequenciais de 25  $\mu\text{L}$  de uma solução de íons  $\text{Fe}^{3+}$  de concentração 200  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ , foram feitas à uma suspensão de PCs de concentração 20  $\text{mg.L}^{-1}$ . A Figura 36 mostra a diminuição da intensidade de fluorescência dos PCs com a variação da concentração de íons férricos para a amostra AcLaA.





**Figura 36:** Gráfico de concentração de íons  $\text{Fe}^{3+}$  versus integral da intensidade de fluorescência para a amostra AcLaA.

A relação entre a diminuição de intensidade de fluorescência para a amostra analisada com a concentração de íons férricos é linear ( $R^2 = 0,99$ ) na faixa de concentração estudada (de 0 a  $22 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ).

A partir do estudo da concentração dos íons férricos na suspensão dos PCs, foi possível calcular o limite de detecção (LOD) para as amostras utilizando-se o valor de desvio padrão ( $\delta$ ) da integral da intensidade de fluorescência pela inclinação da curva de calibração (S), como apresentado na Equação 1 (QI *et al.*, 2019).

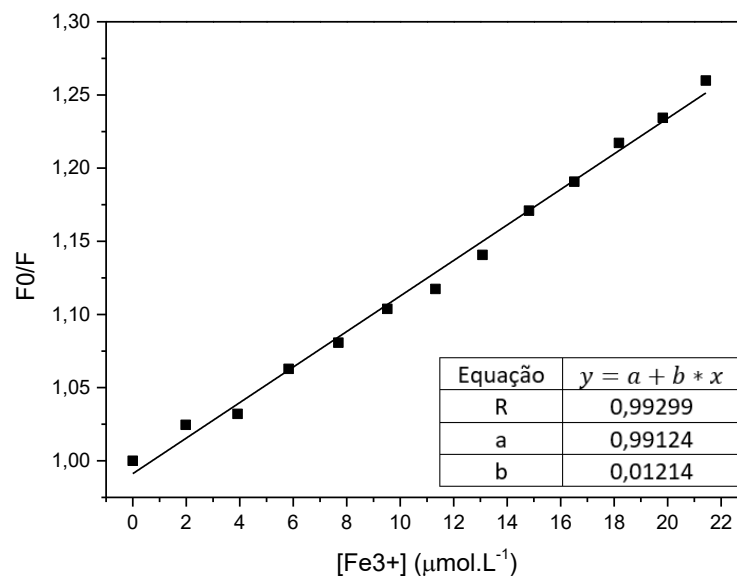
O LOD encontrado para a amostra AcLaA foi de  $0,89 \mu\text{mol.L}^{-1}$ . Este valor é inferior à concentração máxima permitida de íons férricos em água potável pela Organização Mundial da Saúde (OMS), que é de  $5,36 \mu\text{M}$  (KANG *et al.*, 2022).

Este valor indica que os PCs preparados apresentam considerável sensibilidade podendo ser utilizados como sensores fluorescentes para o íon  $\text{Fe}^{3+}$ . O comportamento da fluorescência pode ser descrito pela equação de Stern-Volmer, representada na Equação 9 (QI *et al.*, 2019).

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{SV} [\text{Íon}] \quad \text{Equação 9}$$

Nesta equação  $F_0$  é a intensidade de fluorescência sem a presença do íon metálico,  $F$  é a intensidade de fluorescência medida na presença do íon e  $K_{SV}$  é a constante de supressão de Stern-Volmer. O valor calculado para a constante  $K_{SV}$  da amostra AcLaA à temperatura ambiente (20 °C) foi de  $8,20 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}$ . Na literatura encontram-se valores de  $K_{SV}$  comparáveis aos obtidos nesse trabalho (QI *et al.*, 2019; JIA *et al.*, 2020; XIE *et al.*, 2022).

Na Figura 37 é apresentado o gráfico de Stern-Volmer para o íon  $\text{Fe}^{3+}$  em que se pode observar uma tendência à linearidade para a faixa de concentração de 0 a  $22 \mu\text{mol.L}^{-1}$ .



**Figura 37: Razão de intensidade de fluorescência ( $F_0/F$ ) dos PCs para a amostra AcLaA.**

Com este resultado pode-se dizer que os PCs obtidos por AC da amostra AcLaA se apresenta promissor para ser utilizado como sensor para diferentes metais, especificamente para os íons férricos: o decaimento da fluorescência apresentou maior sensibilidade e linearidade entre 0 e  $22 \mu\text{mol.L}^{-1}$ , com limite de detecção de  $0,89 \mu\text{mol.L}^{-1}$ .

## 5.2. Preparação, caracterização e aplicações de pontos de carbono preparados a partir de diversos precursores pelo método de carbonização hidrotérmica

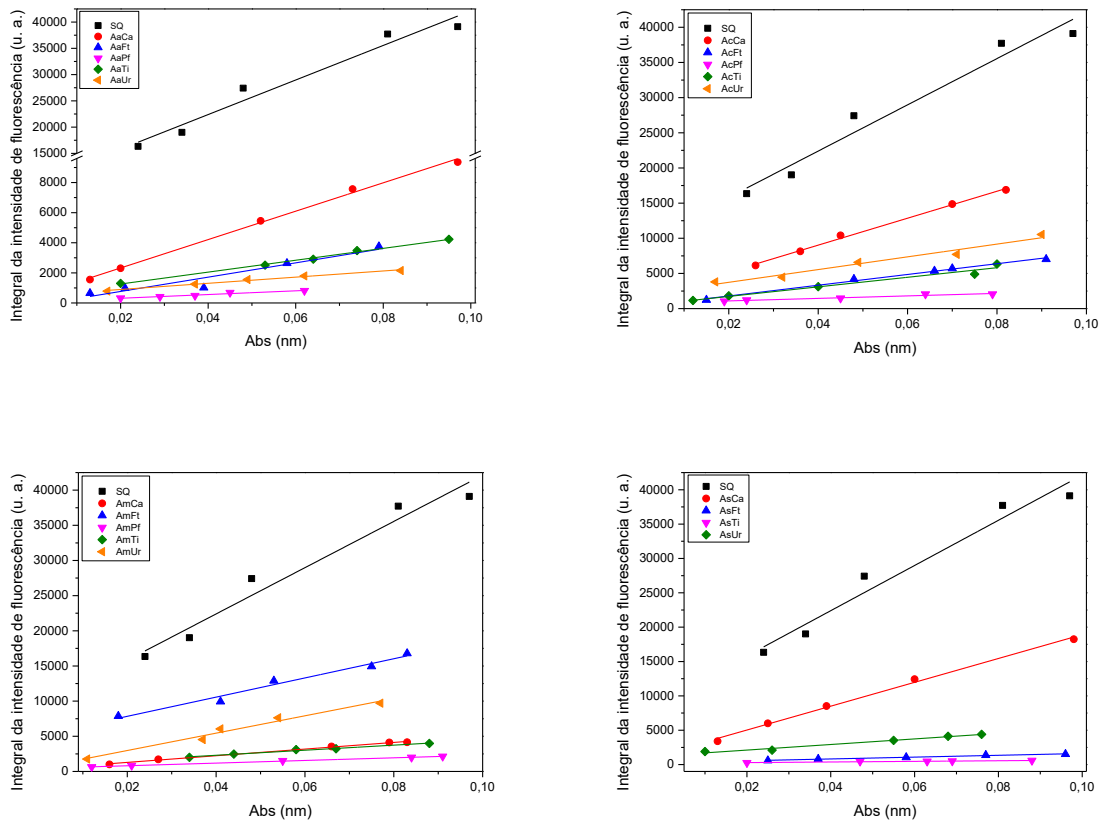
Neste capítulo serão discutidas as preparações, caracterizações e aplicações dos PCs preparados por meio do método de carbonização hidrotérmica em autoclave utilizando-se a combinação entre quatro diferentes fontes de carbono: (i) ácido ascórbico; (ii) ácido cítrico; (iii) ácido maléico; e (iv) ácido succínico, e cinco fontes de nitrogênio e/ou enxofre: (i) citrato de amônio; (ii) feniltiourea; (iii) p-fenilenodiamina; (iv) tiourea e (v) ureia.

### 5.2.1. Caracterização dos pontos de carbono

Como apresentado anteriormente, sabe-se que o método de preparação pode influenciar nas propriedades dos PCs, como o grau de carbonização, a presença de diferentes grupos funcionais na superfície e o rendimento quântico de fluorescência. Na literatura, a carbonização hidrotérmica convencional em autoclave tem sido descrita como um método que resulta em PCs com valores consideravelmente altos de RQ, quando comparados aos outros métodos de preparação *bottom-up* e quando os precursores apropriados são escolhidos (ZENG *et al.*, 2021). Isto encontra-se de acordo com a seção 5.1, em que foi possível concluir que os valores de RQ foram superiores quando as nanoestruturas foram obtidas por carbonização hidrotérmica em autoclave. Deste modo, nesta seção será discutida a preparação e as propriedades dos PCs a partir de diferentes precursores moleculares utilizando-se a técnica de carbonização hidrotérmica em autoclave (AC).

Os valores de RQ foram obtidos através do método comparativo (LIANG *et al.*, 2013), utilizando-se como padrão o sulfato de quinino (SQ) ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), conforme mencionado no capítulo 4.

A fim de se obter o coeficiente angular para se calcular o RQ, foram feitos os gráficos da integral de fluorescência em função da absorção de cada amostra e do padrão (SQ). Os gráficos são apresentados na Figura 38.



**Figura 38: Gráficos da Integral da Intensidade de Fluorescência em função da Absorção para amostras obtidas em autoclave.**

A partir da Equação 8 e dos coeficientes angulares obtidos para os PCs, foi possível calcular o RQ para as amostras obtidas por meio da carbonização hidrotérmica em autoclave. Os valores de RQ para as diferentes amostras são apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8: Rendimento quântico dos PCs obtidos a partir de diferentes precursores.**

Amostras	Fonte de C	Fonte de N	Rendimento quântico de fluorescência (RQ)
AmPf	Ácido maleico	P-fenilenodiamina	3,2 %
AmCa	Ácido maleico	Citrato de amônio	7,8 %
AmUr	Ácido maleico	Ureia	21,3 %
AmTi	Ácido maleico	Tioureia	6,0 %
AmFe	Ácido maleico	Feniltioureia	22,6 %
AsPf	Ácido succínico	P-fenilenodiamina	-*
AsCa	Ácido succínico	Citrato de amônio	28,7 %
AsUr	Ácido succínico	Ureia	7,6 %
AsTi	Ácido succínico	Tioureia	0,8 %

<b>AsFe</b>	Ácido succínico	Feniltioureia	2,2 %
<b>AaPf</b>	Ácido ascórbico	P-fenilenodiamina	1,4 %
<b>AaCa</b>	Ácido ascórbico	Citrato de amônio	15,6 %
<b>AaUr</b>	Ácido ascórbico	Ureia	3,4 %
<b>AaTi</b>	Ácido ascórbico	Tioureia	6,6 %
<b>AaFe</b>	Ácido ascórbico	Feniltioureia	7,7 %
<b>AcPf</b>	Ácido cítrico	P-fenilenodiamina	2,0 %
<b>AcCa</b>	Ácido cítrico	Citrato de amônio	31,7 %
<b>AcUr</b>	Ácido cítrico	Ureia	15,0 %
<b>AcTi</b>	Ácido cítrico	Tioureia	7,7 %
<b>AcFe</b>	Ácido cítrico	Feniltioureia	12,0 %

\* Valor não determinado, RQ inferior a 0,5 %.

De acordo com a Tabela 8, as amostras AmUr, AmFe, AsCa e AcCa obtiveram valores de RQ consideravelmente maiores quando comparados as outras amostras estudadas. Este resultado mostra que utilizando-se as mesmas condições experimentais para todas as amostras os valores de RQ podem ser consideravelmente diferentes, o que indica que estes valores dependem não somente do método de preparação, mas também da composição dos precursores que levam a diferentes grupos funcionais na superfície destes nanomateriais de carbono (TAJIK, *et al.*, 2020).

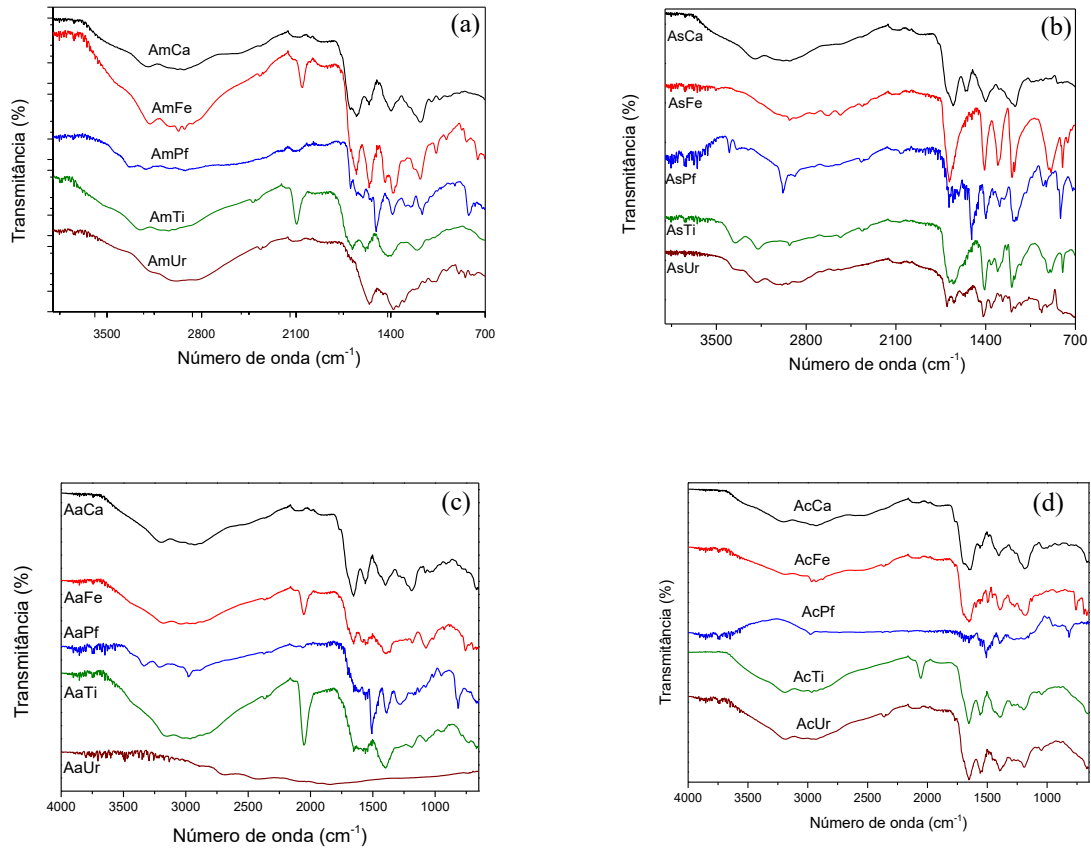
Para se obter PCs com as propriedades desejadas, é importante estabelecer a relação entre a estrutura química dos precursores e as propriedades finais destas nanoestruturas. A fim de se estudar esta relação, é necessário investigar e entender os mecanismos das reações presentes na preparação destas nanopartículas, considerando-se principalmente, as primeiras etapas de reação e as diferentes reações até a formação dos PCs.

À medida que as reações de polimerização prosseguem, emaranhados rígidos são formados dentro das nanopartículas (núcleo) enquanto um revestimento externo também é formado simultaneamente. Ao mesmo tempo a reação de carbonização/aromatização também ocorre a partir do interior das nanopartículas. À medida que ocorrem reações como desidratação e desaminação, a quantidade relativa de carbono dentro do núcleo das nanopartículas aumenta enquanto a casca externa é composta principalmente pelos grupos funcionais presentes nas moléculas precursoras (ZENG, *et al.*, 2021).

Para entender o mecanismo de formação das nanopartículas de carbono um passo importante é a análise dos grupos funcionais presentes na superfície dos PCs. Com este objetivo foram realizadas as técnicas de IVTF e TP.

O IVTF foi realizado a fim de se identificar os grupos funcionais presentes nas nanoestruturas. A Figura 39 apresenta os espectros de IVTF dos PCs obtidos através da

carbonização hidrotérmica em autoclave e a Tabela 9 apresenta os principais grupos funcionais e seus respectivos números de onda.



**Figura 39:** Espectros de IVTF para as amostras obtidas através de diferentes precursores como fonte de carbono: (a) ácido maléico; (b) ácido succínico; (c) ácido ascórbico e (d) ácido cítrico.

As amostras obtidas a partir de ácido maleico como fonte de carbono (Figura 39a) apresentaram bandas em  $3300\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ , características da presença de grupos OH e  $\text{NH}_2$ . A amostra AmFe apresentou uma banda em  $2925\text{ cm}^{-1}$  característica da presença de grupos  $\text{CH}_2$ . As amostras preparadas utilizando-se tiourea e feniltiourea apresentaram bandas em torno de  $2060\text{--}2090\text{ cm}^{-1}$ , características da presença de grupos  $\text{-N=C=S}$ . As amostras AmCa, AmFe e AmTi apresentaram bandas características de amidas primárias e secundárias em torno de  $1657$  e  $1555\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. A amostra AmPf apresentou uma banda em  $1701\text{ cm}^{-1}$  característica de  $\text{C=O}$  e a amostra AmUr mostrou uma banda em  $1555\text{ cm}^{-1}$  característica de amidas secundárias. Todas as amostras obtidas com ácido maleico como fonte de C apresentaram bandas em torno de  $1380\text{ cm}^{-1}$  características de estiramentos C-N e vibrações C-

O e uma banda em aproximadamente  $1170\text{ cm}^{-1}$  evidenciando estiramentos de ligações C-O-C (PAVIA *et al.*, 2010).

As amostras obtidas a partir de ácido succínico como fonte de carbono (Figura 39b) também apresentam bandas em  $3300\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ , características da presença de grupos OH e  $\text{NH}_2$ . As amostras AsFe, AsPf e AsTi apresentaram bandas entre  $2970\text{-}2930\text{ cm}^{-1}$  que indicam a presença de grupos  $\text{CH}_2$ . Todas as amostras obtidas a partir de ácido succínico apresentaram bandas entre  $1670\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$  características de amidas primárias (R-CO-NH<sub>2</sub>). A amostra AsCa apresentou uma banda em  $1550\text{ cm}^{-1}$  atribuída a amidas secundárias (R-(CO)<sub>2</sub>-NH). Todas as amostras obtidas utilizando-se de ácido succínico como fonte de carbono apresentaram bandas características de estiramentos C-N e vibrações C-O por volta de  $1400\text{ cm}^{-1}$ . As amostras AsCa, AsFe e AsPf apresentaram bandas características de estiramentos de ligações C-O-C em torno de  $1170\text{ cm}^{-1}$ . As amostras AsFe, AsPf, AsTi e AsUr apresentaram bandas em  $950\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  características de vibrações e estiramentos de grupos C-H de aromáticos (PAVIA *et al.*, 2010).

Os PCs obtidos utilizando-se ácido ascórbico (Figura 39c) como fonte de carbono, apresentam bandas em torno de  $3300\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ , características de grupos OH e  $\text{NH}_2$ . Já as nanopartículas AaPf e AaUr apresentaram os espectros IV com uma banda característica de  $\text{CH}_2$  em aproximadamente  $2981$  e  $2924\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. As amostras AaFe e AaTi apresentaram bandas em aproximadamente  $2035$  e  $2051\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, que indicam a presença de grupos -N=C=S. Os PCs denominados AaCa, AaFe, AaPf e AaTi apresentaram bandas em aproximadamente  $1655\text{ cm}^{-1}$  referentes a grupos amida primários enquanto as amostras AaCa e AaUr obtiveram uma banda em torno de  $1505\text{ cm}^{-1}$  referente a amidas secundárias. Entre aproximadamente  $1395\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$  os PCs denominados AaCa, AaFe, AaPf, AaTi e AaUr apresentaram bandas características de estiramentos C-N e vibrações C-O (PAVIA *et al.*, 2010).

Os PCs obtidos utilizando-se ácido cítrico como fonte de carbono (Figura 39d), exceto a amostra AcPf, apresentaram bandas entre  $3300\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  referentes a grupos OH e  $\text{NH}_2$ . A amostra AcPf apresentou uma banda em torno de  $2981\text{ cm}^{-1}$  referente a grupos  $\text{CH}_2$  enquanto que AcTi apresentou uma banda em  $2055\text{ cm}^{-1}$  característica de grupos -N=C=S. As amostras AcCa, AcFe, AcTi e AcUr, apresentaram bandas entre  $1654\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$  pertencentes a grupos amina primários. Todas as amostras obtidas utilizando-se ácido cítrico como fonte de carbono obtiveram bandas em aproximadamente  $1550\text{ cm}^{-1}$  características da presença de amidas secundárias, bandas em torno de  $1390\text{ cm}^{-1}$  de estiramentos C-N e vibrações C-O, além de bandas em torno de  $1190\text{ cm}^{-1}$  de estiramentos C-O-C (PAVIA *et al.*, 2010).

Tabela 9: Relação dos grupos funcionais e seus respectivos números de onda.

Grupos funcionais	Número de onda
OH e NH <sub>2</sub>	3300-3100 cm <sup>-1</sup>
CH <sub>2</sub>	2970-2930 cm <sup>-1</sup>
	2925 cm <sup>-1</sup>
	2981 e 2924 cm <sup>-1</sup>
-N=C=S	2060-2090 cm <sup>-1</sup>
	2035 e 2051 cm <sup>-1</sup>
	2055 cm <sup>-1</sup>
C=O	1701 cm <sup>-1</sup>
(R-CO)NH <sub>2</sub>	1670-1650 cm <sup>-1</sup>
	1657 cm <sup>-1</sup>
	1655 cm <sup>-1</sup>
-C-NH <sub>2</sub>	1654-1640 cm <sup>-1</sup>
(R-CO) <sub>2</sub> NH	1555 cm <sup>-1</sup>
	1505 cm <sup>-1</sup>
	1400 cm <sup>-1</sup>
C-N e C-O	1395-1380 cm <sup>-1</sup>
	1390 cm <sup>-1</sup>
	1380 cm <sup>-1</sup>
	1190 cm <sup>-1</sup>
C-O-C	1170 cm <sup>-1</sup>
	950-800 cm <sup>-1</sup>

A titulação potenciométrica foi realizada para caracterizar e estimar a quantidade dos principais grupos funcionais presentes na superfície dos PCs. A Figura 40 apresenta as curvas para as nanopartículas preparadas a partir de ácido maleico e ácido succínico como fontes de carbono. As Tabelas 10 e 11 apresentam os valores de pKa e as respectivas quantidades de cada grupo funcional presentes nas amostras de PCs.

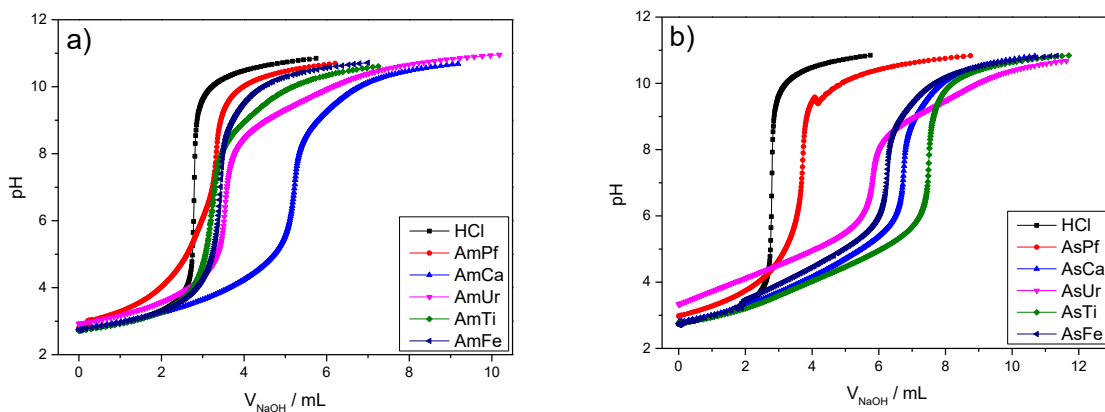


Figura 40: Curvas de titulação potenciométrica para as amostras preparadas a partir de: (a) ácido maleico e (b) ácido succínico como fontes de carbono.



De acordo com os resultados de titulação potenciométrica dos PCs (Tabelas 10 e 11), as amostras AmCa, AsCa, AsFe, AsTi e AcCa apresentaram quantidades de grupos ácidos carboxílicos de 70 %, sendo a amostra AsTi a que obteve o maior valor (94,4 %). Para os grupos lactonas, a amostra AmPf foi a que obteve a maior quantidade (30,3 %), sendo que as nanopartículas AsCa, AsFe, AsUr e AcCa não indicaram a presença destes grupos funcionais pela TP. Todos os PCs submetidos à TP apresentaram grupos funcionais com pKa's referentes a grupos fenólicos e aminas, sendo os que apresentaram quantidades acima de 50 % foram AmTi (77,2 %), AmUr (59 %), AaFe (64,3) e AaTi (79,28 %).

**Tabela 10: Valores de pKa, seus respectivos grupos funcionais e quantidades para amostras obtidas a partir de ácido maleico e ácido succínico como fontes de carbono.**

<b>Amostra</b>	<b>Valores de pKa</b>	<b>Grupos superficiais</b>	<b>Quantidade de grupos funcionais (%)</b>
<b>AmCa</b>	3,39	Ácidos carboxílicos	44,32
	4,60	Ácidos carboxílicos	26,35
	6,48	Lactonas	2,99
	9,11	Fenólicos/aminas	26,34
<b>AmFe</b>	4,17	Ácidos carboxílicos	39,5
	6,22	Lactonas	8,8
	9,26	Fenólicos/aminas	51,7
<b>AmPf</b>	4,36	Ácidos carboxílicos	58,6
	6,24	Lactonas	30,3
	9,15	Fenólicos/aminas	11,1
<b>AmTi</b>	4,74	Ácidos carboxílicos	14,6
	6,78	Lactonas	8,2
	9,16	Fenólicos/aminas	77,2
<b>AmUr</b>	3,89	Ácidos carboxílicos	37,7
	7,03	Lactonas	3,30
	9,27	Fenólicos/aminas	59,0
<b>AsCa</b>	3,82	Ácidos carboxílicos	45,3
	4,96	Ácidos carboxílicos	35,2
	5,72	Ácidos carboxílicos	4,5
	9,19	Fenólicos/aminas	15,1
<b>AsFe</b>	4,41	Ácidos carboxílicos	52,3
	5,33	Ácidos carboxílicos	18,7
	9,14	Fenólicos/aminas	16,5
	10,7	Fenólicos/aminas	12,5
<b>AsPf</b>	3,63	Ácidos carboxílicos	36,7
	5,11	Ácidos carboxílicos	11,2
	6,52	Lactonas	2,9
	10,4	Fenólicos/aminas	49,1
<b>AsTi</b>	4,06	Ácidos carboxílicos	55,8
	5,09	Ácidos carboxílicos	38,6
	7,31	Lactonas	0,5
	9,30	Fenólicos/aminas	5,2
<b>AsUr</b>	4,07	Ácidos carboxílicos	37,6
	5,11	Ácidos carboxílicos	28,0
	9,14	Fenólicos/aminas	34,4

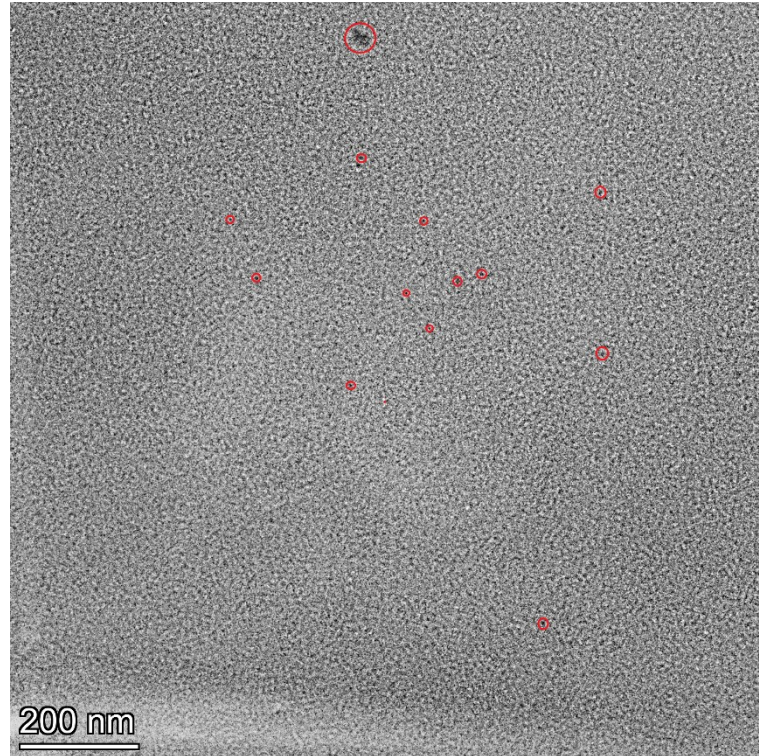
**Tabela 11: Valores de pKa, seus respectivos grupos funcionais e quantidades para amostras obtidas a partir de ácido ascórbico e ácido cítrico como fontes de carbono.**

<b>Amostra</b>	<b>Valores de pKa</b>	<b>Grupos superficiais</b>	<b>Quantidade de grupos funcionais (%)</b>
<b>AaCa</b>	3,92	Ácidos carboxílicos	56,8
	5,73	Ácidos carboxílicos	7,75
	9,12	Fenólicos/aminas	35,45
<b>AaFe</b>	4,26	Ácidos carboxílicos	24,8
	6,19	Lactonas	10,9
	9,12	Fenólicos/aminas	64,3
<b>AaTi</b>	4,89	Ácidos carboxílicos	12,1
	6,90	Lactonas	8,62
	9,29	Fenólicos/aminas	79,28
<b>AaUr</b>	4,15	Ácidos carboxílicos	35,1
	6,52	Lactonas	11,5
	9,03	Fenólicos/aminas	53,4
<b>AcCa</b>	3,63	Ácidos carboxílicos	55,5
	4,97	Ácidos carboxílicos	19,8
	6,37	Lactonas	2,91
	9,12	Fenólicos/aminas	21,79
<b>AcFe</b>	4,04	Ácidos carboxílicos	57,3
	6,30	Lactonas	8,41
	9,02	Fenólicos/aminas	34,29
<b>AcUr</b>	4,05	Ácidos carboxílicos	45,9
	6,39	Lactonas	5,47
	9,24	Fenólicos/aminas	48,6

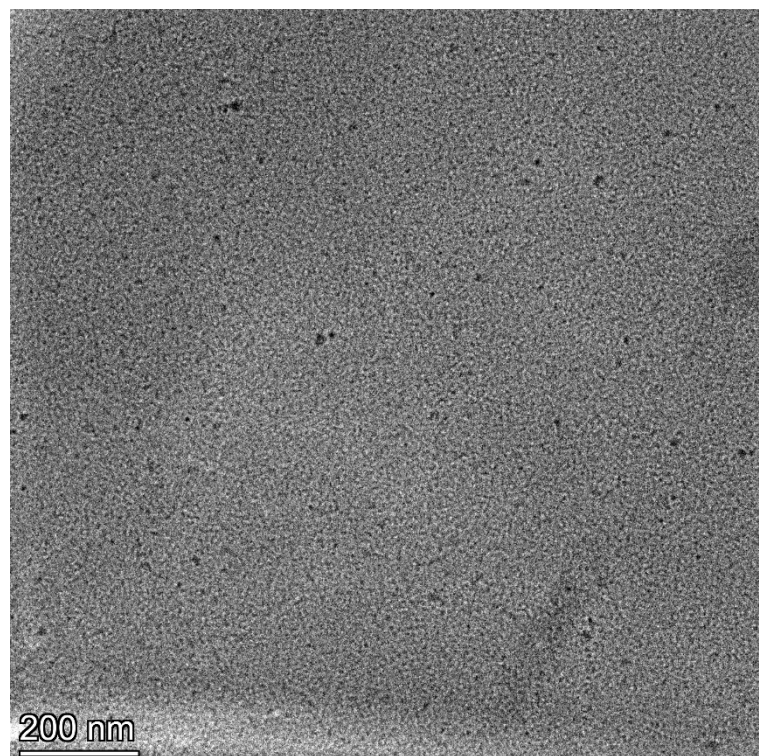
A fim de obter o tamanho médio e morfologia das nanopartículas, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens obtidas por esta técnica (Figuras 41-44) mostram as nanopartículas de carbono para as amostras AmFe, AmPf, AmUr e AsCa.

As imagens foram obtidas a partir de suspensões diluídas das nanopartículas que foram secas à temperatura ambiente sobre um filme de carbono ultrafino (3 nm de espessura), apoiado em uma grade de carbono mais espesso. As imagens de MET das amostras (Figura 40) revelam nanopartículas dispersas de morfologia quase esférica, com uma distribuição de tamanho relativamente monodispersa. Observa-se igualmente a presença de alguns aglomerados, o que é esperado, devido às fortes interações de ligações de hidrogênio que estão presentes entre as nanopartículas, principalmente devido à grande quantidade de hidroxila (de grupos carboxílicos e fenólicos) (ZATTAR; MESQUITA; PEREIRA, 2022). Alguns PCs isolados e alguns agregados estão marcados com círculos vermelhos nas imagens das amostras

AmFe e AmUR para facilitar a visualização devido ao baixo contraste das nanopartículas contra o filme de carbono utilizado como substrato.

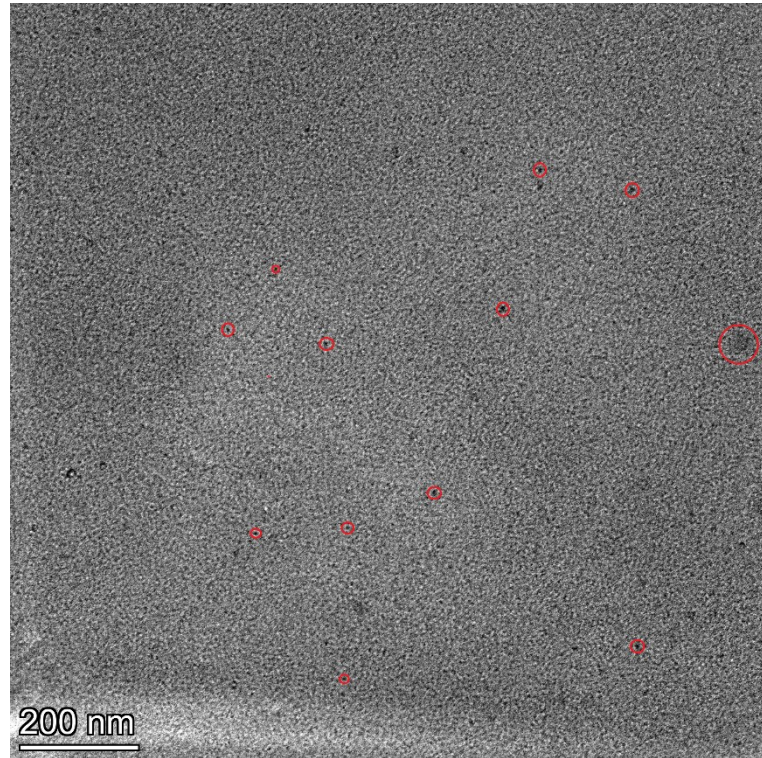


**Figura 41: Imagem de MET da amostra AmFe.**

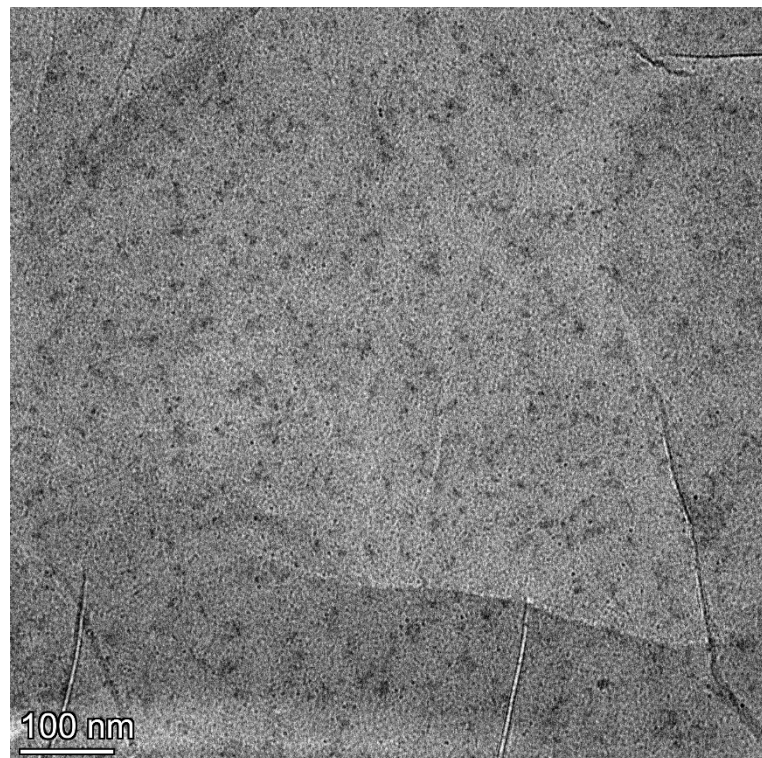


**Figura 42: Imagem de MET da amostra AmPf.**





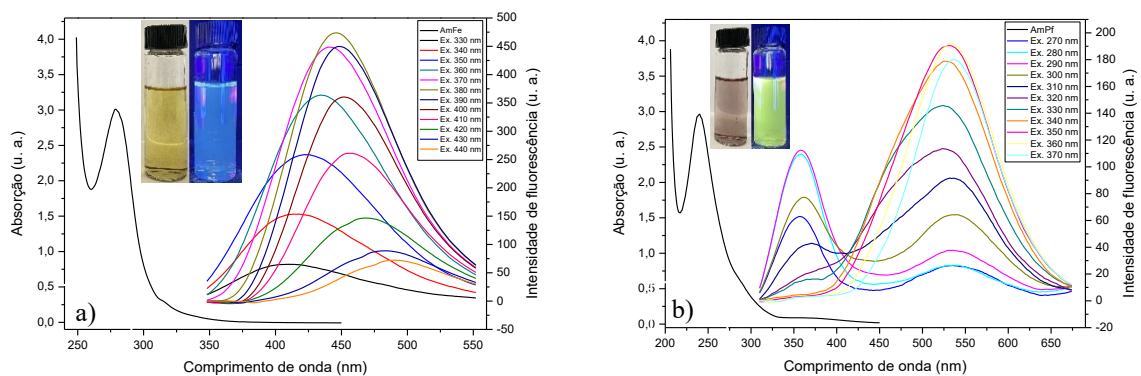
**Figura 43: Imagem de MET da amostra AmUr.**

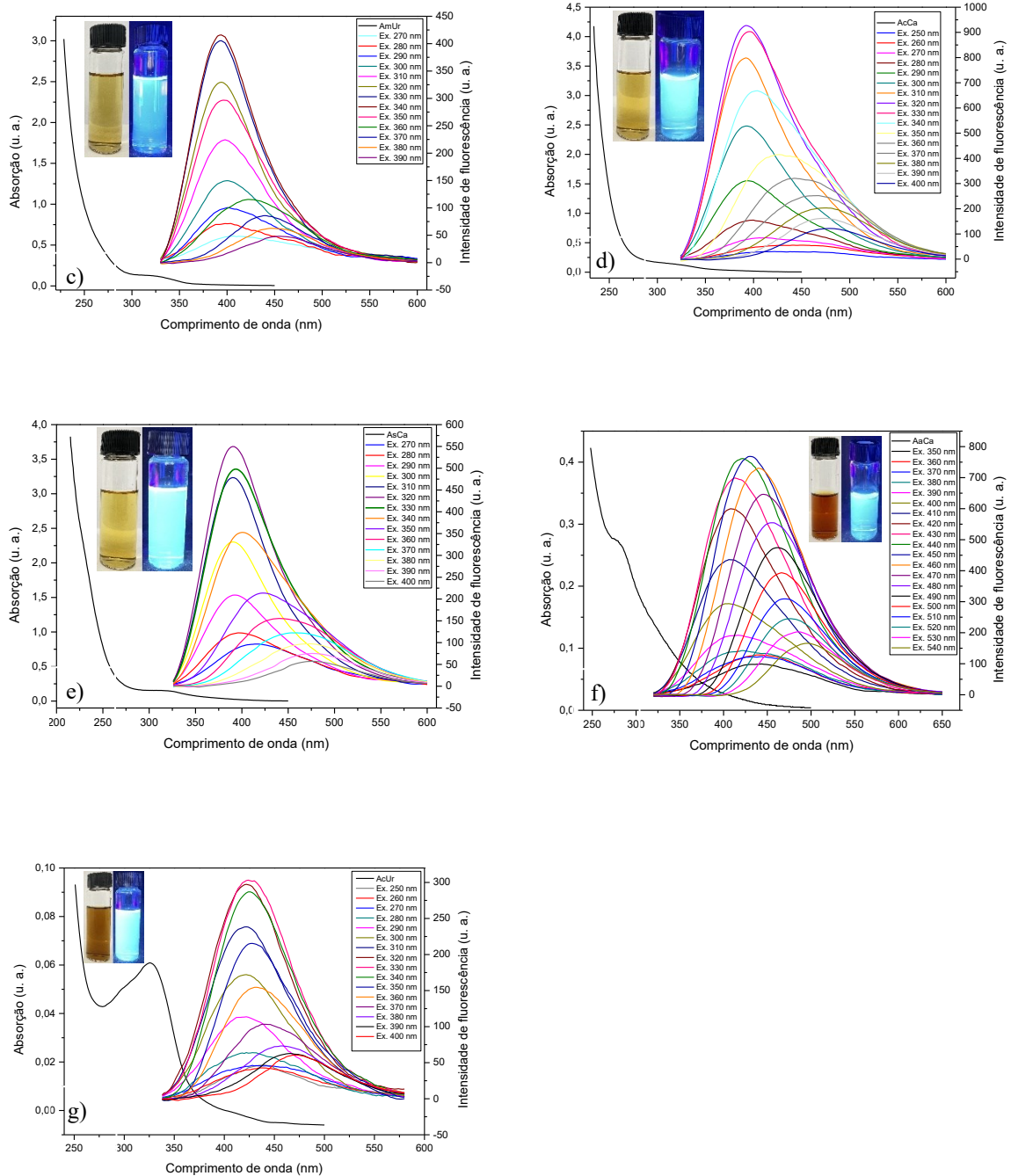


**Figura 44: Imagem de MET da amostra AsCa.**

Utilizando as imagens obtidas por MET, foi possível determinar que as nanopartículas AmFe, AmPf, AmUr e AsCa apresentaram tamanhos entre 1,5 e 3,5 nm, sendo o tamanho médio de 2,7 nm. Estes valores encontram-se de acordo com o esperado para PCs obtidos a partir de precursores de baixa massa molar preparados por uma via *bottom-up* (YANG *et al.*, 2017; WEI, *et al.*, 2015; RIGODANZA *et al.*, 2021).

A fim de avaliar as propriedades dos diferentes PCs obtidos, foram realizadas análises de absorção UV-Vis e fotoluminescência. A Figura 45 mostra as absorções UV-Vis e os espectros de fotoluminescência em diferentes comprimentos de onda de excitação para as amostras que apresentaram os maiores valores de RQ (AmFe, AmUr, AcCa, AsCa, AaCa e AcUr) juntamente com a amostra que apresentou emissão de fluorescência na região amarela do espectro eletromagnético (AmPf). As inserções em cada figura mostram as fotografias das amostras dispersas em água em luz natural (à esquerda) e com uma fonte de luz ultravioleta,  $\lambda = 365$  nm (à direita). Quando as amostras estavam iluminadas sob luz natural apresentaram uma cor amarelo-amarronzada transparente (AmFe, AmUr, AcCa, AsCa, AaCa e AcUr) e arroxeadada transparente (AmPf), esta transparência deve-se à concentração dos PCs ser consideravelmente baixa para a realização deste experimento. Na presença de radiação UV, as amostras apresentaram forte fluorescência variando entre azul, ciano e amarelo.





**Figura 45:** Espectros de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência em água de (a) AmFe; (b) AmPf; (c) AmUr; (d) AcCa; (e) AsCa; (f) AaCa; e (g) AcUr. Inserção: Imagem fotográfica da dispersão de PCs em água sob luz natural e luz UV.

Os espectros de absorção UV-Vis para as amostras AmUr, AcCa e AsCa apresentam bandas de absorção com um máximo em aproximadamente 320 nm e a amostra AcUr apresentou uma banda em torno de 330 nm, devido a transições  $n \rightarrow \pi^*$  de C=O de diferentes grupos funcionais. As amostras preparadas com feniltioureia (AmFe) e p-fenilenodiamina (AmPf) apresentaram uma forte banda de absorção em torno de 280 nm e 240

nm respectivamente. Já a amostra AaCa também apresentou uma banda em 280 nm. Essas bandas de absorção estão associadas às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  de C=C de anéis aromáticos conjugados. Além dessa forte banda de absorção em baixos comprimentos de onda, as amostras AmFe e AmPf também apresentaram uma absorção fraca em torno de 320 nm e 370 nm respectivamente, associadas a transições  $n \rightarrow \pi^*$  de C=O (MUKHERJEE *et al.*, 2022).

Os espectros de fotoluminescência das amostras (Figura 45) foram obtidos utilizando-se diferentes comprimentos de onda de excitação, que são especificados em cada figura. As amostras AmFe, AmUr, AcCa e AsCa apresentam apenas uma banda de emissão de fluorescência, na faixa de comprimento de onda de aproximadamente 390 a 480 nm. Os PCs AaCa e AcUr também apresentaram apenas uma banda de emissão entre de 400 a 500 nm e 410 a 480 nm, respectivamente. Em ambos os casos, as bandas de emissão se deslocam ao vermelho em função do aumento do comprimento de onda de excitação. Essa emissão dependente do comprimento de onda de excitação pode ser justificada em termos de uma distribuição mais ampla de defeitos de superfície com diferentes níveis de energia, devido aos diferentes grupos funcionais presentes em sua estrutura (ANUAR *et al.*, 2021).

Por outro lado, a amostra AmPf apresentou duas bandas de emissão de fluorescência centradas em duas regiões diferentes. Quando esta amostra é excitada com comprimentos de onda menores (270-330nm) essa amostra apresenta duas bandas de emissão: uma centrada em 350 nm e outra em 530 nm, na região amarela do espectro. Em adição, quando esta mesma amostra é irradiada com comprimentos de onda maiores (340-370 nm), evidencia-se apenas a banda de emissão na região amarela (aproximadamente 530 nm). Além disso, em comparação com as outras amostras, uma menor mudança do comprimento de onda de emissão dependente do comprimento de onda de excitação pode ser observada para a amostra AmPf, principalmente para a banda de emissão em torno de 530 nm.

A emissão de fluorescência da maioria dos PCs relatados na literatura está entre a faixa azul e verde do espectro eletromagnético com a o comprimento de onda de excitação no UV ou luz azul, o que restringe suas aplicações em algumas áreas, principalmente em campos biológicos devido à interferência da sobreposição dos sinais de fluorescência entre a faixa azul e verde e fluorescência de tecidos biológicos, além da matriz poder sofrer danos induzidos pela irradiação de luz ultravioleta (LV, *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2021). Na literatura recente houve um aumento na discussão de como se obter PCs que emitem no vermelho, e, de maneira geral, os trabalhos indicam que para a obtenção dos nanomateriais com essas características é importante a presença de conjugações de elétrons  $\pi$  e carbonos grafíticos (LV, *et al.*, 2021). A maioria dos trabalhos encontrados na literatura que descrevem a obtenção de PCs que emitem em regiões



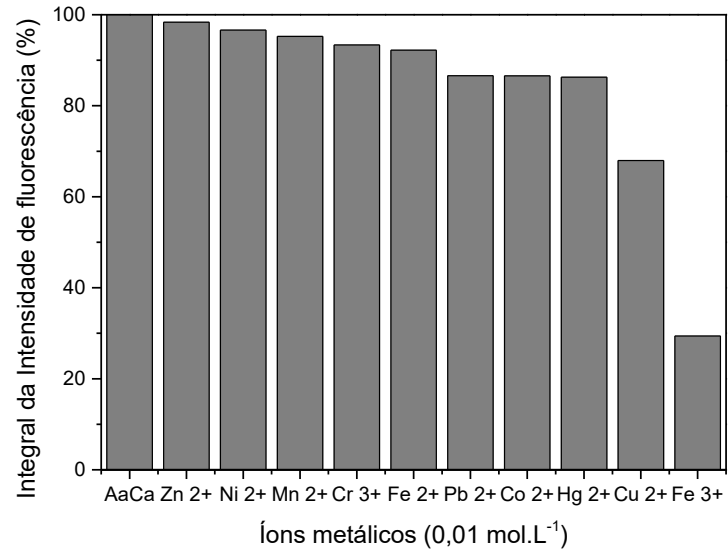
de comprimentos de onda maiores relatam a utilização de diferentes solventes, porém, neste trabalho foram obtidos PCs que emitem na região do amarelo utilizando-se água como solvente.

### **5.2.2. Pontos de Carbono como sensores fluorescentes**

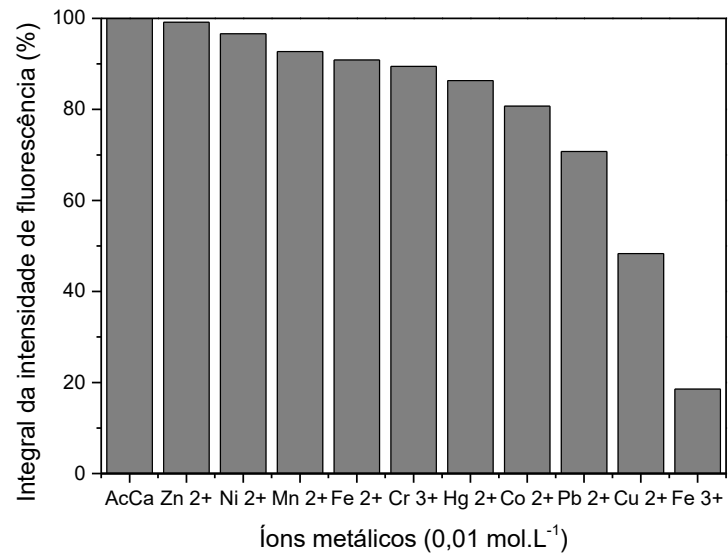
Todos os PCs preparados a partir da combinação das quatro diferentes fontes de carbono e cinco diferentes fontes de nitrogênio (Tabela 8) que apresentaram  $RQ \geq 5\%$  foram estudados como possíveis materiais sensores para íons metálicos. Normalmente um valor mínimo de RQ é necessário para possibilitar as medidas de fluorescência para sensores, por isso esse valor de RQ foi escolhido para permitir as medidas.

Inicialmente, foi realizado o estudo de seletividade pelo efeito de extinção de fluorescência para os diferentes íons metálicos ( $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ ), incluindo-se todas as amostras de PCs com  $RQ \geq 5\%$ . As medidas de fluorescência foram realizadas adicionando-se uma quantidade de solução de cada íon metálico na concentração de  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  em 2,5 mL das suspensões de PCs na concentração de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ . Em seguida, as medidas foram feitas após 2 minutos em agitação magnética, a fim de se estabilizar o sistema.

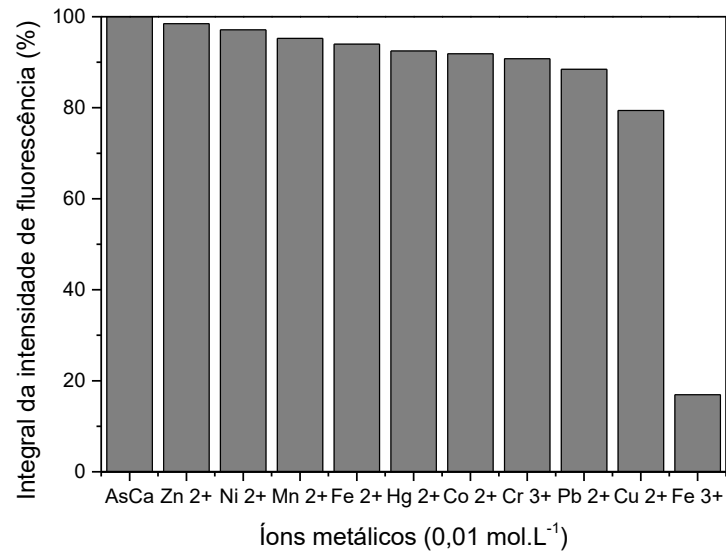
Após o estudo preliminar como as treze amostras que apresentaram  $RQ \geq 5\%$ , estudadas como possíveis nanosensores, verificou-se que quatro das nanopartículas estudadas apresentaram considerável seletividade para um dos íons metálicos analisados, ao contrário das outras amostras que não apresentaram extinção de fluorescência e/ou seletividade para os íons em questão. Nas Figuras 46-49, observam-se os efeitos de extinção de fluorescência das amostras AaCa, AcCa, AsCa e AmTi para os diversos íons metálicos.



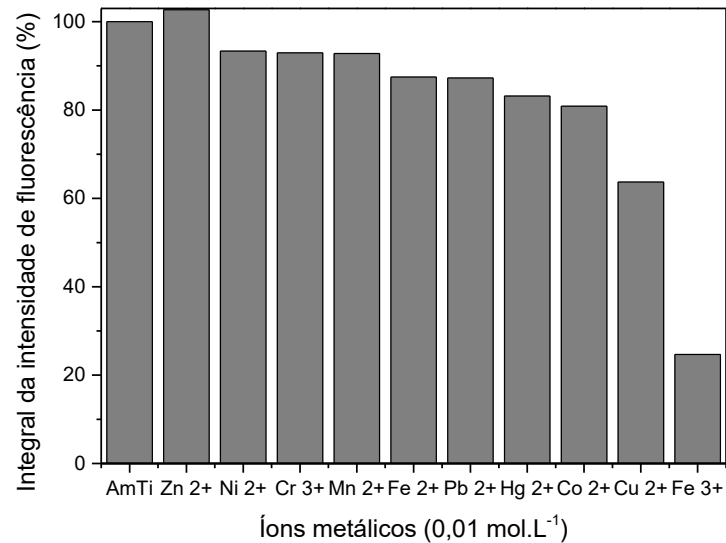
**Figura 46: Intensidade de fluorescência da amostra AaCa após a adição de diferentes íons metálicos.**



**Figura 47: Intensidade de fluorescência da amostra AcCa após a adição de diferentes íons metálicos.**



**Figura 48: Intensidade de fluorescência da amostra AsCa após a adição de diferentes íons metálicos.**



**Figura 49: Intensidade de fluorescência da amostra AmTi após a adição de diferentes íons metálicos.**

De acordo com os estudos de seletividade para os quatro PCs que apresentaram resposta como sensor houve um efeito de extinção de fluorescência significativo para o íon  $\text{Fe}^{3+}$  em comparação com os outros íons analisados.

Na presença dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ , a amostra AaCa registrou uma diminuição da intensidade de aproximadamente 70 %, enquanto para os outros íons metálicos a intensidade de

fluorescência não apresentou uma queda significativa indicando que estes PCs não são consideravelmente seletivos para outros íons além dos férricos.

O estudo das nanopartículas AcCa apresentou uma diminuição de fluorescência para íons  $\text{Fe}^{3+}$  em torno de 81 %, apesar de os íons  $\text{Cu}^{2+}$  também apresentarem uma queda na intensidade de fluorescência do nanomaterial indicando certa seletividade, este valor não é significativo quando comparado aos valores encontrados para os íons férricos. Por este motivo, neste estudo, esta amostra pode ser considerada seletiva e sensível apenas para os íons  $\text{Fe}^{3+}$ .

Os PCs AsCa apresentaram uma extinção de fluorescência de 83 % na presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$ , um valor significativo quando comparado aos outros íons analisados. Quando comparada as outras nanopartículas sensíveis e seletivas aos íons férricos deste estudo, esta foi a que se mostrou com maior sensibilidade e seletividade devido aos valores de extinção de fluorescência encontrados entre os íons de interesse.

Os nanomateriais AmTi se comportaram de modo semelhante às outras amostras, obtendo uma diminuição de fluorescência de aproximadamente 82 %, se mostrando sensível e seletiva à íons  $\text{Fe}^{3+}$ . Porém, diferentemente das outras nanopartículas, pode-se observar que estes PCs apresentam uma pequena elevação de fluorescência para os íons  $\text{Zn}^{2+}$ . Este aumento não foi significativo, mas pode ocorrer em diferentes nanomateriais de carbono devido às interações dos diferentes grupos funcionais formados em sua superfície dependendo dos precursores utilizados para a preparação das amostras (BATOOL *et al.*, 2022).

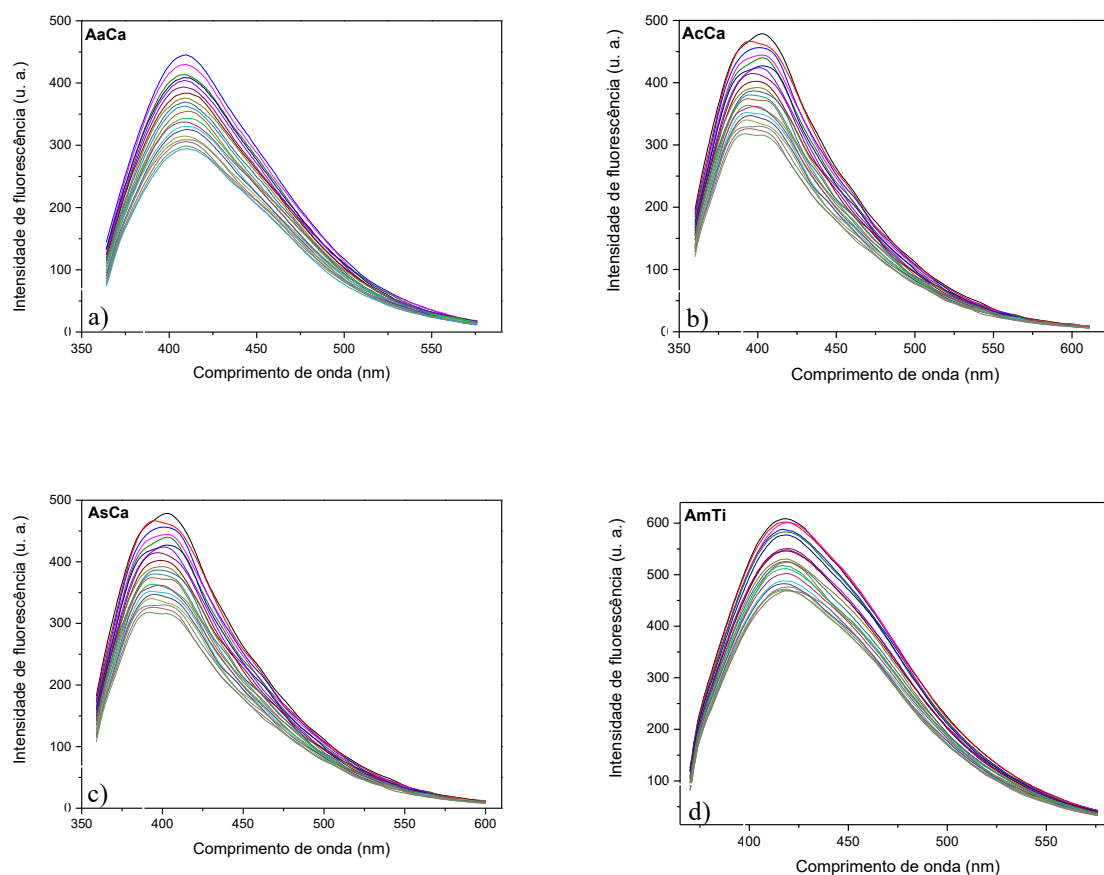
Esta característica de extinguir ou aumentar a intensidade de fluorescência dos PCs pela interação com diferentes analitos é o que os tornam interessantes para a detecção de íons metálicos, sendo que o aumento de fluorescência raramente é observado durante o processo fazendo com que a maioria das nanopartículas apresentem o efeito *quenching* (BATOOL *et al.*, 2022).

Como descrito anteriormente, a extinção de fluorescência ocorre devido a interações entre moléculas fluorescentes e moléculas inibitórias por meio de diferentes mecanismos, sendo que para os PCs utilizados na detecção de íons metálicos o mecanismo de extinção pode ser atribuído ao alinhamento do nível de energia entre os diferentes centros fotoluminescentes presentes nestas nanopartículas e os estados dos orbitais d dos diferentes íons metálicos por meio do processo de extinção estática. Este processo ocorre quando os grupos presentes na superfície dos PCs interagem com os íons metálicos pela formação de um complexo de coordenação, o que pode gerar a transferência de elétrons dos centros fotoluminescentes das nanopartículas para os orbitais d destes íons (WANG; CHANG; HU, 2017; QI *et al.*, 2019; CHEN *et al.*, 2019).

A seletividade relativamente alta dos PCs estudados para os íons  $\text{Fe}^{3+}$  em relação aos outros íons metálicos pode ser atribuída ao orbital 3d semipreenchido destes íons, que apresentam maior afinidade e cinética para a formação efetiva de um complexo com os grupos funcionais presentes na superfície das nanopartículas (PU *et al.*, 2020; ZULFAJRI *et al.*, 2019).

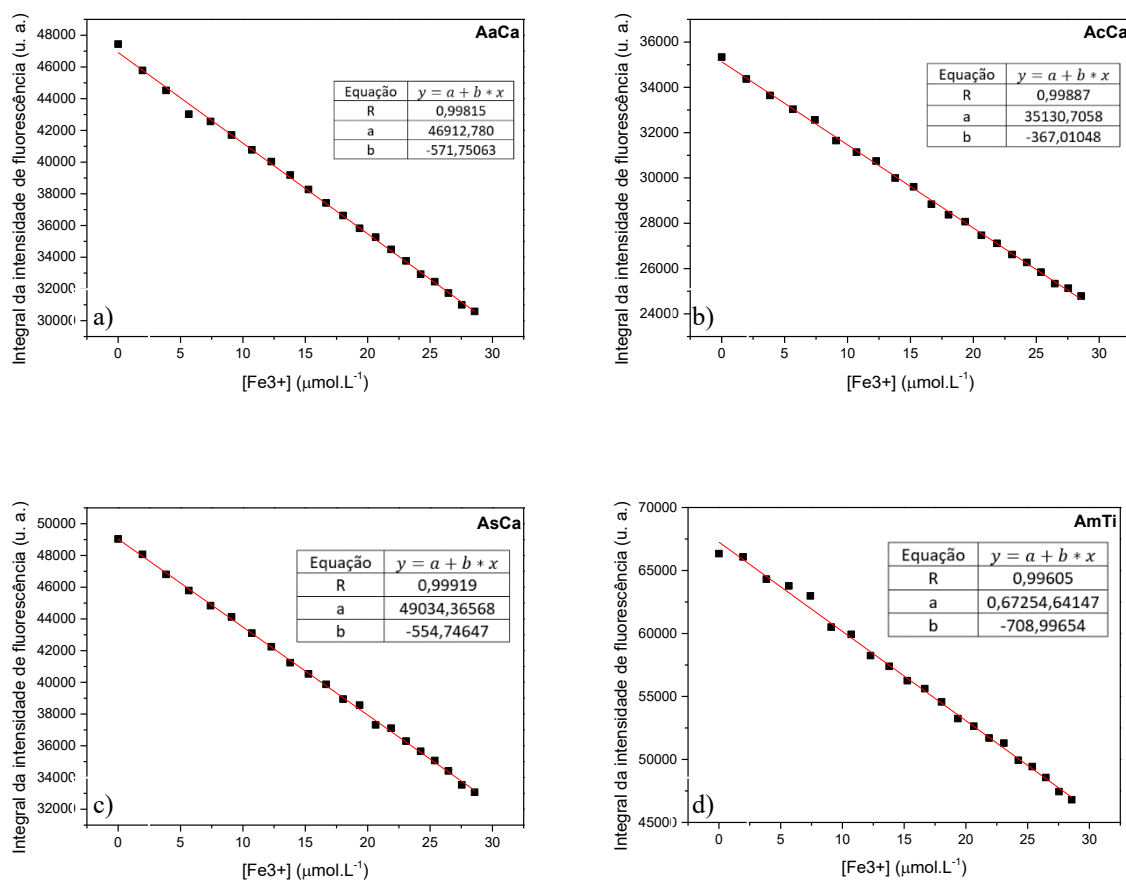
Deste modo, para os estudos realizados, pode-se dizer que a extinção de fluorescência ocorre devido à interação eletrostática entre os íons e a superfície dos nanomateriais, que apresentam grupos oxigenados (hidroxila e carbonila) e nitrogenados, que formam um complexo de coordenação com os íons  $\text{Fe}^{3+}$  (QI *et al.* 2019, PU *et al.*, 2020). Sabendo-se que a estrutura eletrônica do íon  $\text{Fe}^{3+}$  é  $3d^5$ , os elétrons excitados de grupos oxigenados e nitrogenados não ligantes presentes na superfície dos PCs podem ficar disponíveis para realizar a transição eletrônica do elétron excitado para o orbital d do  $\text{Fe}^{3+}$ , o que leva a uma recombinação não radiativa resultando na extinção de fluorescência destes nanomateriais (LI *et al.* 2018).

A fim de se avaliar a sensibilidade das amostras na presença de íons férricos, um estudo do comportamento da fotoluminescência em função da concentração de íons  $\text{Fe}^{3+}$  foi realizado. Adições sequenciais de 50  $\mu\text{L}$  de uma solução de íons  $\text{Fe}^{3+}$  de concentração de 100  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  foram realizadas à uma suspensão de PCs de concentração 20  $\text{mg.L}^{-1}$ . A Figura 50 apresenta as curvas de adição de íons férricos na suspensão dos PCs.



**Figura 50:** Curvas de adição de 50  $\mu\text{L}$  de solução de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $100\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) em suspensão de PCs ( $20\text{ mg.L}^{-1}$ ) para as amostras: (a) AaCa; (b) AcCa; (c) AsCa; e (d) AmTi.

A partir dos gráficos de intensidade de fluorescência, foram realizados os gráficos da diminuição da intensidade de fluorescência dos PCs a partir de sua integral com a variação da concentração de íons férricos para as amostras AaCa, AcCa, AsCa e AmTi (Figura 51).

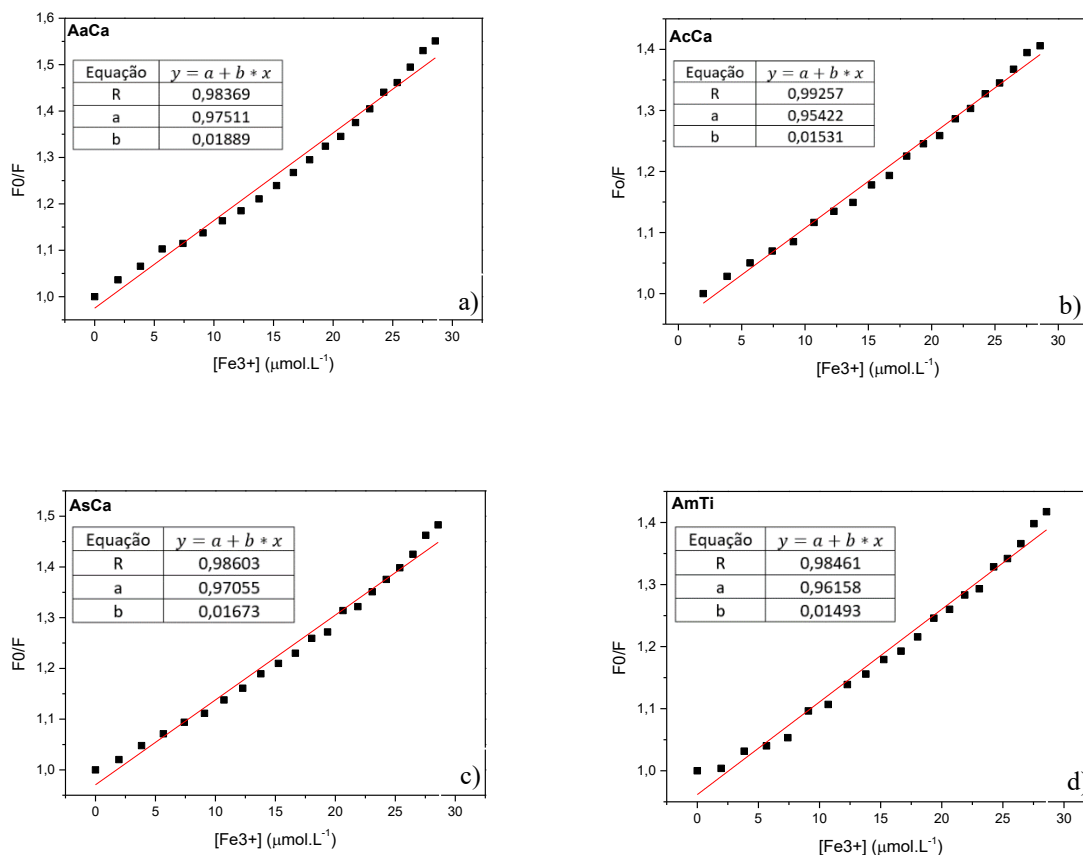


**Figura 51:** Gráfico de concentração de íons  $\text{Fe}^{3+}$  versus integral da intensidade de fluorescência para as amostras: (a) AaCa; (b) AcCa; (c) AsCa; e (d) AmTi.

A relação entre a diminuição de intensidade de fluorescência para as amostras analisadas com a concentração de íons férricos é linear ( $R^2 = 0,99$ ) na faixa de concentração estudada (de 0 a  $29 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ). A partir do estudo da concentração dos íons férricos nas suspensões de PCs, foi possível calcular o limite de detecção (LOD) para as amostras utilizando-se o valor de desvio padrão ( $\delta$ ) da integral da intensidade de fluorescência pela inclinação da curva de calibração (S), como apresentado na Equação 1 (QI *et al.* 2019).

O LOD encontrado para as amostras AaCa, AcCa, AsCa e AmTi foram  $0,44 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ,  $3,92 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ,  $0,55 \mu\text{mol.L}^{-1}$  e  $0,58 \mu\text{mol.L}^{-1}$ , respectivamente. Estes valores indicam que os PCs preparados apresentam uma boa sensibilidade para serem utilizados como sensores fluorescentes para o íon  $\text{Fe}^{3+}$ . O comportamento da fluorescência pode ser descrito pela equação de Stern-Volmer, representada na Equação 9 (QI *et al.* 2019).

Na Figura 52 são apresentados os gráficos de Stern-Volmer para o íon  $\text{Fe}^{3+}$  em que se pode observar uma relação linear para a faixa de concentração de 0 a  $29 \mu\text{mol.L}^{-1}$ .



**Figura 52:** Razão da intensidade de fluorescência ( $F_0/F$ ) dos PCs para as amostras: (a) AaCa; (b) AcCa; (c) AsCa; e (d) AmTi.

De acordo com a Figura 52, o decaimento da fluorescência para os quatro PCs estudados apresentou sensibilidade e linearidade entre 0 e 29  $\mu mol.L^{-1}$ , com limites de detecção conforme apresentado na Tabela 11.

**Tabela 11:** Valores de LOD e linearidade para as amostras AaCa, AcCa, AsCa e AmTi utilizados para detecção de íons  $Fe^{3+}$ .

Amostra	LOD ( $\mu mol.L^{-1}$ )	Linearidade ( $\mu mol.L^{-1}$ )
AaCa	0,44	0 a 29
AcCa	3,92	0 a 29
AsCa	0,55	0 a 29
AmTi	0,58	0 a 29

Os dados apresentados na Tabela 11 mostram que os valores de LOD encontrados para os PCs são inferiores à concentração máxima permitida de íons férricos em água potável



pela Organização Mundial da Saúde (OMS), que é de  $5,36 \mu\text{mol.L}^{-1}$  (KANG *et al.*, 2022), o que torna esses nanomateriais promissores para aplicações como sensores para íons férricos.

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, diferentes pontos de carbono foram obtidos usando diferentes métodos *bottom-up* e precursores para investigar as propriedades físico-químicas e ópticas das nanopartículas obtidas e determinar as vantagens e desvantagens de cada abordagem experimental e de seus respectivos precursores.

Na primeira etapa do estudo, descrita no capítulo 5.1, a análise dos PCs preparados por diferentes técnicas demonstrou que quando comparados com o método MO, os nanomateriais obtidos por AC apresentaram maiores valores de RQ, demonstrando que existe uma vantagem em se utilizar a carbonização hidrotérmica sobre a carbonização assistida por micro-ondas. Por outro lado, o método de RF apresentou os menores valores de RQ devido a reações incompletas que são importantes para a formação das nanopartículas de carbono. Em relação aos precursores, as amostras preparadas a partir de etilenodiamina como precursor de nitrogênio apresentaram maiores valores de RQ do que aquelas que utilizaram L-alanina como fonte de nitrogênio, devido à maior quantidade de nitrogênio no precursor etilenodiamina.

O tamanho médio de partícula das diferentes amostras obtidas por AC foi determinado como sendo de 1,2 a 2,2 nm, e esses baixos valores de diâmetro foram associados aos densos nanoaglomerados de polímeros reticulados formados nos primeiros estágios de formação das nanopartículas. As curvas de fluorescência dos diferentes PCs mostraram fortes emissões na região azul/verde do espectro quando excitadas com luz UV, e o máximo das bandas de emissão se deslocam em função do comprimento de onda de excitação devido à distribuição de diferentes grupos funcionais de superfície presentes nos PCs, gerando uma distribuição mais ampla dos defeitos de superfície com diferentes níveis de energia.

Além disso, os PCs obtidos foram estudados como sensores de íons metálicos, e a amostra que apresentou maior quantidade de grupos de ácidos carboxílicos na superfície (obtida a partir de ácido cítrico e L-alanina como precursores) apresentou alta seletividade e sensibilidade para detecção de íons  $\text{Fe}^{3+}$  com  $\text{LOD} = 0,89 \mu\text{mol.L}^{-1}$ .

A segunda parte do estudo, descrita no capítulo 5.2, se deu a partir da preparação e caracterização de vinte amostras de PCs obtidas por diversas fontes de carbono e nitrogênio com precursores de baixa massa molar. De acordo com a análise destes nanomateriais pode-se observar que os valores de RQ encontrados foram variados. Dentre as vinte amostras estudadas seis obtiveram um valor de RQ superior a 15 %, sendo que duas destas nanopartículas que apresentaram os maiores valores utilizaram citrato de amônio como fonte precursora de nitrogênio. Valores iguais ou inferiores a 2 % também foram encontrados, sendo que para as

nanopartículas AsPf este valor não pode ser identificado devido ao baixo rendimento quântico de fluorescência. Estes resultados indicam que utilizando-se as mesmas condições experimentais para todas as amostras os valores de RQ podem ser consideravelmente diferentes devido as composições estruturais dos precursores.

Em relação aos tamanhos destes nanomateriais, os valores encontrados foram entre 1,5 e 3,5 nm, sendo o tamanho médio 2,7 nm para as amostras AmFe, AmPf, AmUr e AsCa preparadas a partir do método de AC. De um modo geral, as curvas de fluorescência dos diversos PCs apresentaram emissões na região azul/verde do espectro eletromagnético quando excitadas com luz UV, sendo que o máximo das bandas de emissão se deslocam em função do comprimento de onda de excitação devido à distribuição de diferentes grupos funcionais de superfície presentes nos PCs. Diferentemente da maior parte dos PCs obtidos, a amostra AmPf apresentou uma emissão na região amarela do espectro e, em comparação com as outras nanopartículas, apresentou uma menor mudança do comprimento de onda de emissão dependente do comprimento de onda de excitação.

Em adição, os PCs obtidos que apresentaram valores de RQ  $\geq 5\%$  foram estudados como possíveis nanosensores de íons metálicos. Dentre as treze amostras estudadas, as nanopartículas AaCa, AcCa, AsCa e AmTi apresentaram considerável seletividade e sensibilidade para o íon metálico  $\text{Fe}^{3+}$ , sendo os valores determinados de LOD iguais a  $0,44 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ,  $3,92 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ,  $0,55 \mu\text{mol.L}^{-1}$  e  $0,58 \mu\text{mol.L}^{-1}$ , respectivamente.

Os resultados obtidos nesse trabalho indicam que a abordagem utilizada pode ser estendida para desenvolver diferentes sensores seletivos e sensíveis para diferentes íons metálicos, como Hg e Pb, variando os precursores e, portanto, os grupos funcionais na superfície das nanopartículas.

## REFERÊNCIAS

- ABALAMURUGAN, A.; LIU, J.; LIU, B. A review of recent developments in fluorescent sensors for the selective detection of palladium ions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 376, p. 196-224, 2018.
- ALVES, L. A. *et al.* 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.
- ANILKUMAR, P., *et al.* Crosslinked Carbon Dots as Ultra-Bright Fluorescence Probes. **Small**, v. 9, No. 4, p. 545-551, 2013.
- ANUAR, K. *et al.* A Review on Multifunctional Carbon-Dots Synthesized from Biomass Waste: Design/Fabrication, Characterization and Applications. **Frontiers in Energy Research**, v. 9, 626549, 2021.
- ANZAR, N., *et al.* Carbon nanotube - A review on Synthesis, Properties and plethora of applications in the field of biomedical science. **Sensors International**, v. 1, artigo 100003, 2020.
- ARAGAY, G., *et al.* Rapid and highly sensitive detection of mercury ions using a fluorescence-based paper test strip with an N-alkylaminopyrazole ligand as a receptor. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, artigo 13, p. 5983-5983, 2012.
- BACON, M.; BRADLEY, S. J.; NANN, T. Graphene Quantum Dots. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 31, p. 415-428, 2014.
- BAKER, S. N.; BARKER, G. A. Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, p. 6726-6744, 2010.
- BATOOL, M. *et al.* Metal Ion Detection by Carbon Dots - A Review. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 52, n. 4, p. 756-767, 2022.
- BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A.; HEER, W. A. de. Carbon Nanotubes - the Route Toward Applications. **Science's Compass**, v. 297, p. 787-792, 2002.
- BORGES, J., MANO, J.F. Molecular Interactions Driving the Layer-by-Layer Assembly of Multilayers. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 8883-8942, 2014.
- BOURLINOS, A. B., *et al.* Green and simple route toward boron doped carbon dots with significantly enhanced non-linear optical properties. **Carbon**, v. 83, p. 173-179, 2015.
- CAO, L., *et al.* Photoluminescence Properties of Graphene versus Other Carbon Nanomaterials. **Accounts of chemical research**, v. 46, n. 1, p. 171-180, 2013.
- CASAS, C. de las; LI, W. A review of application of carbon nanotubes for lithium lithium ion battery anode material. **Journal of Power Sources**, v. 208, p. 74-85, 2012.

CASTRO, H. P. S., *et al.* Synthesis and Characterisation of Fluorescent Carbon Nanodots Produced in Ionic Liquids by Laser Ablation. **Chemistry - A European Journal**, v. 22, p. 138-143, 2016.

CAYUELA, A. *et al.* Semiconductor and carbon-based fluorescent nanodots: the need for consistency. **Chemical Communication**, v. 52, p. 1311-1326, 2016.

CHAPRA, S. C., CANALE, R.P., **Numerical methods for engineers: with programming and software applications**. 1998: WCB/McGraw-Hill.

CHEN, X.; *et al.* Multifunctional sensing applications of biocompatible N-doped carbon dots as pH and Fe<sup>3+</sup> sensors. **Microchemical Journal**, v. 149, p. 103981, 2019.

CICHOSZ, S.; MASEK, A.; ZABORSKI, M. Polymer-based sensors: A review. **Polymer Testing**, v. 67, p. 342-348, 2018.

CORO, J., *et al.* Fullerene applications in fuel cells: A review. **International journal of hydrogen energy**, v. 41, p. 17944-17959, 2016.

DANG, H., *et al.* Large-Scale Ultrasonic Fabrication of White Fluoresce Carbon Dots. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, p. 5335-5341, 2016.

DEMCHENKO, A. P.; DEKALIUK, M. Novel fluorescent carbonic nanomaterials for sensing and imaging. **Methods and applications in fluorescence**, v. 1, p. 1-17, 2013.

DENG, J., *et al.* Electrochemical Synthesis of Carbon Nanodots Directly from Alcohols. **Chemistry - A European Journal**, v. 20, p. 4993-4999, 2014.

DIAS, G. H. M. Fulereo-60 e Derivados Platinafulereo-60. **Química Nova**, v. 18, p. 592-596, 1995.

DONG, Y., *et al.* Natural carbon-based dots from humic substances. **Scientific reports**, v. 5, p. 1-8, 2015.

DOWELL, M., JARRATT, P., The "Pegasus" method for computing the root of an equation. **BIT**, v. 12, p. 503-508, 1972.

DU, F., *et al.* Economical and green synthesis of bagasse derived fluorescent carbon dots for biomedical applications. **Nanotechnology**, v25, artigo 315702, 2014.

EDISON, T. N. J. I., *et al.* Microwave assisted green synthesis of fluorescent N-doped carbon dots: Cytotoxicity and bio-imaging applications. **Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology**, v. 161, p. 154-161, 2016.

GAO, F., *et al.* Rational design of high quality citric acid-derived carbon dots by selecting efficient chemical structure motifs. **Carbon**, v. 112, p. 131-141, 2017.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p. 183-191, 2007.

GOMES, M. F., *et al.* Design of carbon quantum dots via hydrothermal carbonization synthesis from renewable precursors. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 9, p. 689-694, 2019.

GONÇALVES, H. M. R.; DUARTE, A. J.; SILVA J. C. G. E. da. Optical fiber sensor for Hg(II) based on carbon dots. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, p. 1302-1306, 2010.

GORGULHO, H.F. *et al.* Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. **Carbon**, v. 46, p. 1544-1555, 2008.

GUO, Y., *et al.* Fluorescent carbon nanoparticles for the fluorescent detection of metal ions. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 63, p. 61-71, 2015.

HAN, S., *et al.* A dual-response ratiometric fluorescent sensor by europium-doped CdTe quantum dots for visual and colorimetric detection tetracycline. **Journal of Hazardous Materials**, v. 398, artigo 122894, 2020.

HE, H., *et al.* Carbon Nanotubes: Applications in Pharmacy and Medicine. **BioMed Research International**, v. 2013, artigo 578290, 2013.

HE, J., *et al.* Carbon dots-based fluorescent probe for “off-on” sensing of Hg(II) and I<sup>-</sup>. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 79, p. 531-535, 2016.

HEBBAR, A. *et al.* A critical review on the environmental applications of carbon dots. **Chemosphere**, v. 313, p. 137308, 2023.

HERBST, M. H. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química nova**, v. 27, No. 6, p. 986-992, 2004.

HOSSAIN, S. M. Z., BRENNAN, J. D.  $\beta$ -Galactosidase-Based Colorimetric Paper Sensor for Determination of Heavy Metals. **Analytical Chemistry**, v. 83, p. 8772–8778, 2011.

HU, S., *et al.* One-step synthesis of fluorescent carbon nanoparticles by laser irradiation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p. 484-488, 2009.

IQBAL, A., *et al.* Carbon dots prepared by solid state method via citric acid and 1,10-phenanthroline for selective and sensing detection of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup>. **Sensors and Actuators B**, v. 237, p. 408-415, 2016.

JELINEK, R. Characterization and Physical Properties of Carbon-Dots. **Springer International Publishing**, Cham, 2017.

JESUS, H. C. de. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória-ES. **Química nova**, v. 27, n. 3, p. 378-386, 2004.

JIA, P., *et al.* Molecular and Biomolecular Spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 230, p., 118084, 2020

JIANG, Y., *et al.* Microwave-assisted preparation of N-doped carbon dots as a biosensor for electrochemical dopamine detection. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 452, p. 199-202, 2015.

JIANG, Z., *et al.* Fullerenes for rechargeable battery applications: Recent developments and future perspectives. **Journal of Energy Chemistry**, v. 55, p. 70-79, 2020.

JUNIOR, J. V. **Estudo da fluorescência de ácidos hidróxi-naftóicos**. Orientador: Haidi Dália Lentz Fiedler; Faruk José Nome Aguilera. 2008. TCC (Graduação) – Curso de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2008.

JÚNIOR, L. C. D., NOVO, J. B. M. Software para simulação de mecanismo de supressão da luminescência: modelo cinético de Stern-Volmer. **Química Nova**, v. 37(2), p. 361-366, 2014.

KANG, S.; *et al.* Ultrasensitive Detection of Fe<sup>3+</sup> Ions Using Functionalized Graphene Quantum Dots Fabricated by a One-Step Pulsed Laser Ablation Process. **ACS Omega**, v. 7, p. 2024-2081, 2022.

KURIAN, M., PAUL, A. Recent trends in the use of green sources for carbon dot synthesis—A short review. **Carbon Trends**, v. 3, p. 100032, 2021.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**, 2nd ed., Plenum Press: New York, 1998.

LI, D., *et al.* Optical properties of carbon dots in the deep-red to near-infrared region are attractive for biomedical applications. **Small**, v. 17, p. 2102325, 2021.

LI, F., *et al.* Mg/N double doping strategy to fabricate extremely high luminescent carbon dots for bioimaging. **RSC Advances**, v. 4, p. 3201-3205, 2014.

LI, H., *et al.* Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design. **Angewandte Chemie**, v. 122, p. 4532-4536, 2010.

LI, H.; *et al.* Nucleic acid detection using carbon nanoparticles as a fluorescent sensing platform. **Chemical Communications**, v. 47, p. 961–963, 2011.

LI, X.; *et al.* Pyrolytic synthesis of carbon quantum dots, and their photoluminescence properties. **Research on Chemical Intermediates**, v. 41, p. 813–819, 2015.

LI, Y., *et al.* Highly sensitive and selective detection of Fe<sup>3+</sup> by utilizing carbon quantum dots as fluorescent probes. **Chemical Physics Letters**, v. 705, p. 1-6, 2018.

LI, Z.; *et al.* Frontiers in carbon dots: design, properties and applications. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 3, p. 2571-2601, 2019.

LIANG, Q., *et al.* Easy synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from gelatin and their luminescent properties and applications. **Carbon**, v. 60, p. 421-428, 2013.

LIM, S. Y.; SHEN, W.; GAO, Z. Carbon quantum dots and their applications. **Chemical Society Reviews**, v. 44, p. 362-381, 2015.

LIU, J., *et al.* Molecularly engineered graphene surfaces for sensing applications: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 859, p. 1-19, 2015.

LIU, J.; KONG, T.; XIONG, H-M. Mulberry-Leaves-Derived Red-Emissive Carbon Dots for Feeding Silkworms to Produce Brightly Fluorescent Silk. **Advanced Materials**, v. 34, p. 2200152, 2022.

LIU, J.; LI, R.; YANG, B. Carbon Dots: A New Type of Carbon-Based Nanomaterial with Wide Applications. **ACS Central Science**, v. 6, p. 2179–2195, 2020.

LIU, R. *et al.* Ultra-sensitive and selective Hg<sup>2+</sup> detection based on fluorescent carbon dots. **Materials Research Bulletin**, v. 48, p. 2529-2534, 2013.

LIU, R., *et al.* An Aqueous Route to Multicolor Photoluminescent Carbon Dots Using Silica Spheres as Carriers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, p. 4598-4601, 2009.

LIU, Y.; *et al.* Advances in carbon dots: from the perspective of traditional quantum dots. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 4, p. 1586-1613, 2020.

LU, W., *et al.* Economical, green synthesis of fluorescent carbon nanoparticles and their use as probes for sensitive and selective detection of mercury(II) ions. **Analytical Chemistry**, v. 84, artigo 12, p. 5351-5357, 2012.

LV, A. *et al.* Long-wavelength (red to near-infrared) emissive carbon dots: Key factors for synthesis, fluorescence mechanism, and applications in biosensing and cancer theranostics. **Chinese Chemical Letters**, v. 32, p. 3653-3664, 2021.

MACHADO, C. E., *et al.* Pontos Quânticos de Carbono: Síntese Química, Propriedades e Aplicações. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1306-1346, 2015.

MANISCALCO, M. P.; VOLPE, M.; MESSINEO, A. Hydrothermal Carbonization as a Valuable Tool for Energy and Environmental Applications: A Review. **Energies**, v. 13, artigo 4098, 2020.

MASINI, J. C., GODINHO, O. E. S., ALEIXO, L. M., Determination of ionizable groups of proteins by potentiometric titration in concentrated solutions of guanidine hydrochloride. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 360, p. 104-111, 1998.

MINTZ, K.J.; ZHOU, Y.; LEBLANC, R.M. Recent development of carbon quantum dots regarding their optical properties, photoluminescence mechanism, and core structure. **Nanoscale**, v. 11, p. 4634-4652, 2019.

MKHARI, O. *et al.* Supported carbon-dots: A review. **Journal of Luminescence**, v. 255, p. 119552, 2023.

MOGERA, U.; KULKARNI, G. U. A new twist in graphene research: Twisted graphene. **Carbon**, v. 156, p. 470-487, 2020.



MOKOLOKO, L. L., FORBES, R. P., COVILLE N.J. The transformation of 0-D carbon dots into 1-, 2-and 3-D carbon allotropes: a minireview. **Nanomaterials**, v. 12, p. 2515, 2022.

MUKHERJEE, P. *et al.* Carbon Dot – An Updated Review. **International Journal of Pharmaceutical Investigation**, v. 12, n. 2, p. 136-140, 2022.

NAIK, V.M.; BHOSALE, S.V.; KOLEKAR, G.B. A brief review on the synthesis, characterisation and analytical applications of nitrogen doped carbon dots. **Analytical Methods**, v. 14, p. 877-891, 2022.

NALEPA, P., *et al.* A fullerene nanoconjugate with gemcitabine: synthesis, biophysical properties and biological evaluation for treating pancreatic cancer. **Cancer Nanotechnology**, v. 11, artigo 2, 2020.

NAMDARI, P.; NEGAHDARIB, B.; EATEMADIB, A. Synthesis, properties and biomedical applications of carbon-based quantum dots: An updated review. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 87, p. 209–222, 2017.

NAZRI, N. A. A.; *et al.* Carbon quantum dots for optical sensor applications: A review. **Optics & Laser Technology**, v. 139, p. 106928, 2021.

NETO, A. H. C., *et al.* The electronic properties of graphene. **Reviews of modern Physics**, v. 81, n. 1, p. 109-162, 2009.

NIZAMUDDIN, S., *et al.* Advanced Nanomaterials Synthesis from Pyrolysis and Hydrothermal Carbonization: A Review. **Current Organic Chemistry**, v. 22, p. 446-461, 2018.

NOVOSELOV, K. S., *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, p. 666-669, 2004.

OMAR, N. A. S., *et al.* A Review on Carbon Dots: Synthesis, Characterization and Its Application in Optical Sensor for Environmental Monitoring. **Nanomaterials**, v. 12, p. 2365, 2022.

PAVIA, D. L. *et al.* **Introdução à Espectroscopia**. Tradução da 4ª edição norte-americana. Cengage Learning, 2010.

PHAM-TRUONG, T., *et al.* Microwave assisted synthesis of carbon dots in ionic liquid a metal free catalyst for highly selective production of hydrogen peroxide. **Carbon**, v. 130, p. 544-552, 2018.

PINTO, T. da S., *et al.* Layer-by-layer self-assembly for carbon dots/chitosan-based multilayer: Morphology, thickness and molecular interactions. **Materials Chemistry and Physics**. v. 186, p. 81-89, 2017.

PU, Z.-F. *et al.* Fluorescent carbon quantum dots synthesized using phenylalanine and citric acid for selective detection of Fe<sup>3+</sup> ions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 229, p. 117944, 2020.

QI, H., *et al.* Biomass-derived nitrogen-doped carbon quantum dots: highly selective fluorescent probe for detecting Fe<sup>3+</sup> ions and tetracyclines. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 539, p. 332-341, 2019.

QIAN, Z., *et al.* Si-Doped Carbon Quantum Dots: A Facile and General Preparation Strategy, Bioimaging Application, and Multifunctional Sensor. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, p. 6797-6805, 2014.

QU, Z-b., *et al.* Boronic acid functionalized graphene quantum dots as a fluorescent probe for selective and sensitive glucose determination in microdialysate. **Chemical Communications**, v. 49, artigo 84, p. 9830-9832, 2013.

RANI, U. A., *et al.* A review of carbon quantum dots and their applications in wastewater treatment. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 278, p. 102-124, 2020.

RASAL, A. S., *et al.* Carbon Quantum Dots for Energy Applications: A Review. **ACS Applied Nano Materials**, v. 4, p. 6515–6541, 2021.

RAY, S. C., *et al.* Fluorescent Carbon Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Bioimaging Application. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 18546-18551, 2009.

RIGODANZA, F. *et al.* Snapshots into carbon dots formation through a combined spectroscopic approach. **Nature Communications**, v. 12, p. 2640, 2021.

ROCHA-FILHO, R. C. Os fulerenos e sua espantosa geometria molecular. **Revista Química Nova na Escola**, v. 4, p. 7-11, 1996.

ROY, P., *et al.* Photoluminescent carbon nanodots: synthesis, physicochemical properties and analytical applications. **Materials Today**, v. 18, p. 447-458, 2015.

SAHU, S.; *et al.* Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents. **Chemical Communications**, v. 48, p. 8835-8837, 2012.

SANTOS, L. J. dos, *et al.* FULERENO [C<sub>60</sub>]: QUÍMICA E APLICAÇÕES. **Química nova**, v. 33, No. 3, p. 680-693, 2010.

SEGUNDO, J. E. D. V.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, N. 2, p. 54-57, 2016.

SHAMSIPUR, M. *et al.* Resolving the Multiple Emission Centers in Carbon Dots: From Fluorophore Molecular States to Aromatic Domain States and Carbon-Core States. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, p. 4189-4198, 2018.

SHARMA, A.; DAS, J. Small molecules derived carbon dots: synthesis and applications in sensing, catalysis, imaging, and biomedicine. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 19(92), p. 1-24, 2019.

SHEN, J., *et al.* Graphene quantum dots: emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices. **Chemical Communications**, v. 48, p. 3686-3699, 2012.

SHEN, L. M., LIU, J. New development in carbon quantum dots technical applications. **Talanta**, v. 156, p. 254-256, 2016.

SHIRANIA, M. P., *et al.* Development of an eco-friendly fluorescence nanosensor based on molecularly imprinted polymer on silica-carbon quantum dot for the rapid indoxacarb detection. **Food Chemistry**, v. 339, artigo 127920, 2020.

SILVA, J. C. G. E. da; GONÇALVES, H. M. R. Analytical and bioanalytical applications of carbon dots. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, No. 8, p. 1327-1336, 2011.

SINGH, R. K., *et al.* Progress in microwave-assisted synthesis of quantum dots (graphene/carbon/semiconducting) for bioapplications: a review. **Materials Today Chemistry**, v. 12, p. 282-314, 2019.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª edição norte-americana, São Paulo-SP: Editora Thomson 2006.

SONG, Y.; ZHU, S.; YANG, B. Bioimaging based on fluorescent carbon dots. **RSC Advances**, v. 4, p. 27184– 27200, 2014.

SOTOMAYOR, M. D. P. T., *et al.* Aplicação e Avanços da espectroscopia de luminescência em análises farmacêuticas. **Química Nova**, v. 31, p. 1755–1774, 2008.

SOUZA, D. R. da S., *et al.* Luminescent carbon dots obtained from cellulose. **Materials Chemistry and Physics**, v. 203, p. 148-155, 2018.

SUN, X.; LEI, Y. Fluorescent carbon dots and their sensing applications. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 89, p. 163-180, 2017.

SUN, X.; WANG, Y.; LEI, Y. Fluorescence based explosive detection: from mechanisms to sensory materials. **Chemical Society Reviews**, v. 44, p. 8019-8061, 2015.

SUN, Y., *et al.* Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p. 7756-7757, 2006.

TABORDA, N. C.; FERREIRA, A. H.; PEREIRA, F. V. Luminescent carbon dots obtained from different precursors and methods and their applications as sensors for metal ions. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 31, p. 231-240, 2022.

TAJIK, S. *et al.* Carbon and graphene quantum dots: a review on syntheses, characterization, biological and sensing applications for neurotransmitter determination. **RSC Advances**, v. 10 n. 26, p. 15406-15429, 2020.

TAO, S. Y. *et al.* Carbonized polymer dots: a brand new perspective to recognize luminescent carbon-based nanomaterials. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 10, p. 5182-5188, 2019.

TEPLIAKOV, N.V.; *et al.*  $sp^2$ - $sp^3$ -Hybridized Atomic Domains Determine Optical Features of Carbon Dots. **ACS Nano**, v. 13, p. 10737-10744, 2019.

TIAN, L. *et al.* Nanosized Carbon Particles from Natural Gas Soot. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 13, p. 2803–2809, 2009.

TUCUREANU, V.; MATEI, A.; AVRAM, A. M. FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. **Analytical Chemistry**, v.46:6, p. 502-520, 2016.

TUERHONG, M., YANG, X. U., XUE-BO, Y. I. N. Review on carbon dots and their applications. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 45, p. 139-150, 2017.

TURRO, N. J. **Modern Molecular Photochemistry**, University Science Books: California, 1991.

WANG, B. *et al.* Carbon Dots in Bioimaging, Biosensing and Therapeutics: A Comprehensive Review. **Small Science**, v. 2, p. 2200012, 2022.

WANG, M., *et al.* Sensitivity fluorescent switching sensor for Cr (VI) and ascorbic acid detection based on orange peels-derived carbon dots modified with EDTA. **Food Chemistry**, v. 318, artigo 126506, 2020.

WANG, Q., *et al.* Microwave–hydrothermal synthesis of fluorescent carbon dots from graphite oxide. **Carbon**, v. 49, p. 3134-3140, 2011.

WANG, X.; *et al.* A Mini Review on Carbon Quantum Dots: Preparation, Properties, and Electrocatalytic Application. **Frontiers in Chemistry**, v. 7 (671), 2019.

WANG, Y.; CHANG, Q.; HU, S. Carbon Dots with Concentration-Tunable Multicolored Photoluminescence for Simultaneous Detection of  $Fe^{3+}$  and  $Cu^{2+}$  Ions. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 253, p. 928–933, 2017.

WANG, Y.; HU, A. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, p. 6921-6939, 2014.

WEI, W. *et al.* Non-Enzymatic-Browning-Reaction: A Versatile Route for Production of Nitrogen-Doped Carbon Dots with Tunable Multicolor Luminescent Display. **Scientific Reports**, v. 4, p. 3564, 2015.

WOJNAROWICZ, J.; CHUDOBA, T.; LOJKOWSKI, W. A Review of Microwave Synthesis of Zinc Oxide Nanomaterials: Reactants, Process Parameters and Morphologies. **Nanomaterials**, v. 10(6), p. 1086, 2020.

WU, X-F. *et al.* The First ZnII-Catalyzed Oxidative Amidation of Benzyl Alcohols with Amines under Solvent-Free Conditions. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 14, p. 2783–2787, 2013.

XIAO, L.; SUN, H.; Novel properties and applications of carbon nanodots. **Nanoscale Horizons**, v. 3, p. 565-597, 2018.

XIE, W. *et al.*, Stable zinc metal-organic framework as efficient bifunctional fluorescent probe for selective detection of nitrobenzene and Fe(III). **Journal of Solid State Chemistry**, Journal of Solid State Chemistry, v. 310, 123093, 2022.

XU, D.; *et al.* Easy formation of nitrogen-doped carbon dots towards Hg<sup>2+</sup> fluorescent measurement and multicolor intracellular imaging. **Materials Chemistry and Physics**, v. 266, p. 124547, 2021.

XU, J., *et al.* A dual spectroscopic fluorescence probe based on carbon dots for detection of 2,4,6-trinitrophenol/Fe (III) ion by fluorescence and frequency doubling scattering spectra and its analytical applications. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 200, p. 150-157, 2018.

XU, X., *et al.* Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. **Journal of American Chemical Society**, v. 126, p. 12736-12737, 2004.

YAN F., *et al.* Surface modification and chemical functionalization of carbon dots: a review. **Microchimica Acta**, v. 185, artigo 424, 2018.

YAN, Z., *et al.* Fluorescent sensor arrays for metal ions detection: A review. **Measurement**, v. 187, p. 110355, 2022.

YANG, J. *et al.* Hydrothermal synthesis and photoluminescent mechanistic investigation of highly fluorescent nitrogen doped carbon dots from amino acids. **Materials Research Bulletin**, v. 89, p. 26-32, 2017.

YANG, J.; *et al.* Optimized preparation of nitrogen-doped carbon dots by response surface methodology and application in Cd<sup>2+</sup> detection. **Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 27, p. 233-239, 2019.

YANG, Y., *et al.* One-step synthesis of amino-functionalized fluorescent carbon nanoparticles by hydrothermal carbonization of chitosan. **ChemComm**, v. 48, p. 380-382, 2012.

YU, H.; *et al.* Preparation of carbon dots by non-focusing pulsed laser irradiation in toluene. **Chemical Communications**, v. 52, p. 819-822, 2016.

YU, J., *et al.* Green preparation of carbon dots by Jinhua bergamot for sensitive and selective fluorescent detection of Hg<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup>. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 214, p. 29-35, 2015.

YUAN, F., *et al.* Shining carbon dots: synthesis and biomedical and optoelectronic applications. **Nano Today**, v. 11, n. 5, p. 565-586, 2016.

ZATTAR, A. P. P., MESQUITA, J. P DE, PEREIRA, F. V. Luminescent carbon dots obtained from cellulose and their applications as sensors for metal ions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 290, 126633, 2022.

ZENG, Q., *et al.* Precursor-dependent structural diversity in luminescent carbonized polymer dots (CPDs): the nomenclature. **Light: Science & Applications**, v.10, p. 1-13, 2021.

ZHANG, B., *et al.* Polymer dots compartmentalized in liposomes as a photocatalyst for in situ hydrogen therapy. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 58, p. 2744-2748, 2019.

ZHANG, L. *et al.* A review on carbon quantum dots: Synthesis, photoluminescence mechanisms and applications. **Luminescence**, v. 37, p. 1612-1638, 2022.

ZHANG, X., *et al.* Carbon-dots derived from nanodiamond: photoluminescence tunable nanoparticles for cell imaging. **Journal of colloid and interface science**, v. 397, p. 39-44, 2013.

ZHAO, Y., *et al.* High-Temperature Luminescence Quenching of Colloidal Quantum Dots. **ACS Nano**, v. 6, No. 10, p. 9058-9067, 2012.

ZHAO, Y.; *et al.* Carbon Dots: From Intense Absorption in Visible Range to Excitation-Independent and Excitation-Dependent Photoluminescence. **Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 23, p. 922-929, 2015.

ZHU, A., *et al.* Carbon-Dot-Based Dual-Emission Nanohybrid Produces a Ratiometric Fluorescent Sensor for In Vivo Imaging of Cellular Copper Ions. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, p. 7185-7189, 2012.

ZHU, S., *et al.* Highly Photoluminescent Carbon Dots for Multicolor Patterning, Sensors, and Bioimaging. **Angewandte Chemie international edition**, v. 52, p. 3953 –3957, 2013.

ZHU, S., *et al.* The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): Current state and future perspective. **Nano Research**, v. 8, No. 2, p. 355-381, 2015.

ZU, F., *et al.* The quenching of the fluorescence of carbon dots: A review on mechanisms and applications. **Microchimica Acta**, v. 184, p. 1899-1914, 2017.

ZULFAJRI, M. *et al.* Cranberry beans derived carbon dots as a potential fluorescence sensor for selective detection of Fe<sup>3+</sup> ions in aqueous solution. **ACS Omega**, v. 4, n. 13, p. 15382-15392, 2019.

ZUO, D., *et al.* UV protection from cotton fabrics finished with boron and nitrogen co-doped carbon dots. **Cellulose**, v. 26, p. 4205-4212, 2019.

ZUO, P., *et al.* A review on syntheses, properties, characterization and bioanalytical applications of fluorescent carbon dots. **Microchimica Acta**, v. 183, p. 519-542, 2016.