

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto De Ciências Exatas

Programa de Pós-Graduação em Química

Gabriela Fernandes Barreto

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE DIFERENTES *CARBON DOTS*
COMO NANOSSENSORES FLUORESCENTES NA DETECÇÃO DE GLIFOSATO**

Belo Horizonte
2025

UFMG/ICEX/DQ. 1.667

D. 907

Gabriela Fernandes Barreto

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE DIFERENTES *CARBON DOTS*
COMO NANOSSENSORES FLUORESCENTES NA DETECÇÃO DE GLIFOSATO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Fabiano Vargas Pereira

Coorientador: Ricardo Mathias Orlando

Belo Horizonte
2025

Ficha Catalográfica

B273s Barreto, Gabriela Fernandes.
2025 Síntese, caracterização e aplicação de diferentes carbon dots como
D nanossensores fluorescentes na detecção de glifosato [manuscrito] / Gabriela
Fernandes Barreto. 2025.
106 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Fabiano Vargas Pereira.
Coorientador: Ricardo Mathias Orlando.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais –
Departamento de Química.
Bibliografia: f. 93-106.

1. Físico-química – Teses. 2. Materiais nanoestruturados – Teses. 3.
Nanopartículas – Teses. 4. Carbono – Teses. 5. Detectores – Teses. 6.
Fotoluminescência – Teses. 7. Fluorescência – Teses. 8. Carbonização – Teses. 9.
Herbicidas – Teses. I. Pereira, Fabiano Vargas, Orientador. II. Orlando, Ricardo
Mathias, Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

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



"Síntese, Caracterização e Aplicação de Diferentes Carbon Dots Como Nanossensores Fluorescentes Na Detecção de Glifosato"

Gabriela Fernandes Barreto

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Fabiano Vargas Pereira - Orientador
UFMG

Prof. Ricardo Mathias Orlando - Coorientador
UFMG

Prof. Marcelo Machado Viana
UFMG

Prof. Luciano Andrey Montoro
UFMG

Belo Horizonte, 16 de julho de 2025.



Documento assinado eletronicamente por **Fabiano Vargas Pereira, Professor do Magistério Superior**, em 16/07/2025, às 15:13, 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 **Ricardo Mathias Orlando, Professor do Magistério Superior**, em 16/07/2025, às 18:07, 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 **Luciano Andrey Montoro, Professor do Magistério Superior**, em 16/07/2025, às 18:58, 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 17/07/2025, às 18:42, 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, informando o código verificador **4385600** e o código CRC **3EFB0BE7**.

Dedico a mim, pelo comprometimento.

AGRADECIMENTOS

Este mestrado é fruto de uma decisão de última hora e de uma vontade enorme de deixar minha terra, Ouro Preto. É uma pequena realização de um sonho de infância de ser cientista, mas que foi sendo deixado de lado ao longo dos anos. Este trabalho é fruto de muita dedicação e, em muitos momentos, de puro desespero. Mas, acima de tudo, é resultado do apoio de várias pessoas que fizeram parte dessa trajetória de alguma forma, mesmo que por um breve instante.

Agradeço à minha mãe pelo apoio e cuidado constantes. Aos meus queridos irmãos, que eu adoro tanto.

À minha tia Luciana e ao meu avô, que sempre me ajudaram muito. À minha prima Larissa, que sempre foi uma grande amiga. À minha falecida avó, que sempre foi tão boa.

Ao meu falecido pai, que, tenho certeza, adoraria ver tudo isso acontecer.

Aos meus melhores amigos da graduação – Elvis, Joyce, Tarciane e Fábio – que me compreendem e com quem compartilho sorrisos e dores, mesmo à distância.

Ao pessoal do meu laboratório, o GPMAP, por me receberem tão bem, pela ajuda, pelos aprendizados e pelas boas conversas.

Ao meu orientador Fabiano, pela paciência, pelos ensinamentos e pela orientação constante. Ao meu coorientador Ricardo por toda ajuda e por fazer parte deste trabalho.

As pessoas que conheci em BH e foram gentis. Aos amigos que fiz por aqui: Herick, pelas fofocas, filmes e amassadas de pão; Diego, pelo acolhimento, conversas e passeios que tornaram tudo mais leve; e à Glenda pela convivência e conhecimentos inusitados.

À CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), e à FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) pelo suporte financeiro que tornou este trabalho possível.

Ao GruTAm do Departamento de Química, ao Centro de Microscopia e LCPnano da UFMG, e ao CTNano pela utilização da infraestrutura para realização das análises necessárias para esse trabalho.

OBRIGADA!

“ Existe uma teoria que diz que, se um dia alguém descobrir exatamente para que serve o Universo e por que ele está aqui, ele desaparecerá instantaneamente e será substituído por algo ainda mais estranho e inexplicável. Existe uma segunda teoria que diz que isso já aconteceu. ”

Douglas Adams

RESUMO

O glifosato, um dos herbicidas mais utilizados no mundo, apresenta possíveis riscos à saúde e ao meio ambiente devido principalmente ao seu uso excessivo, sua persistência no solo e alta solubilidade. Sua detecção por métodos tradicionais, tais como HPLC e GC, apresentam algumas desvantagens, como alto custo instrumental e etapas complexas. Os *carbon dots* (CDs), nanomateriais fluorescentes de carbono (tamanho <10 nm), surgem como uma alternativa promissora para sensoriamento devido à sua síntese simples, baixa toxicidade e sua fotoluminescência. Sensores baseados em CDs permitem análise rápida e com aplicações na detecção de glifosato via *quenching* ou aumento de fluorescência, oferecendo um método simples e acessível para sensoriamento. Este trabalho desenvolveu uma metodologia rápida e simples para detectar glifosato em água, utilizando CDs sintetizados via carbonização hidrotérmica a partir de diferentes precursores de carbono. Foram sintetizados quatro CDs utilizando diferentes ácidos orgânicos: L-ascórbico (CAA), cítrico (CCA), maleico (CMA) e succínico (CSA) como fontes de carbono, mantendo-se o mesmo precursor de nitrogênio (citrato de amônio). Os CDs sintetizados apresentaram fluorescência azul e rendimentos quânticos de 9,3; 12,0; 21,5 e 21,6% para CAA, CMA, CSA e CCA, respectivamente. A espectroscopia no infravermelho permitiu caracterizar os grupos funcionais superficiais dos CDs, revelando a predominância de grupos carboxílicos em suas estruturas. As imagens de MET revelaram partículas sem aglomeração e com morfologia esférica e tamanhos médios entre 1,7 – 2,8 nm. Os sensores foram baseados em CDs que apresentam forte interação com íons Fe^{3+} , o que provocou primeiramente forte extinção da fluorescência, e posterior recuperação da emissão com a adição de glifosato, permitindo a detecção indireta da presença do herbicida. Os limites de detecção obtidos para glifosato em água foram de 1,57 μM (CAA), 4,64 μM (CCA), 11,16 μM (CMA), e 0,59 μM (CSA). Os resultados obtidos com a aplicação do nanossensor em amostra real de água da torneira confirmam que o sensor fluorescente proposto é uma ferramenta promissora para a detecção de glifosato em matrizes aquosas, demonstrando sensibilidade e potencial para uso em condições reais.

Palavras chaves: *Carbon dots*; fluorescência; glifosato; sensor.

ABSTRACT

Glyphosate, one of the most widely used herbicides worldwide, poses potential risks to human health and the environment, mainly due to its excessive use, persistence in soil, and high solubility. Its detection by conventional methods, such as HPLC and GC, presents several drawbacks, including high instrumentation costs and complex procedures. Carbon dots (CDs), fluorescent carbon-based nanomaterials with sizes below 10 nm, have emerged as a promising alternative for sensing applications due to their simple synthesis, low toxicity, and photoluminescent properties. CD-based sensors enable rapid analysis and have been applied to glyphosate detection through fluorescence quenching or enhancement, offering a simple and cost-effective sensing approach. In this study, a fast and straightforward methodology was developed for the detection of glyphosate in water using carbon dots (CDs) synthesized via hydrothermal carbonization from different carbon precursors. Four types of CDs were synthesized using distinct organic acids: L-ascorbic acid (CAA), citric acid (CCA), maleic acid (CMA), and succinic acid (CSA), as carbon sources, while ammonium citrate was used as the nitrogen precursor in all cases. The synthesized CDs exhibited blue fluorescence, with quantum yields of 9.3%, 12.0%, 21.5%, and 21.6% for CAA, CMA, CSA, and CCA, respectively. Infrared spectroscopy was used to characterize the surface functional groups of the CDs, revealing a predominance of carboxylic groups in their structures. TEM images showed non-aggregated, spherical particles with average sizes ranging from 1.7 to 2.8 nm. The sensors were based on CDs that exhibit strong interactions with Fe^{3+} ions, initially leading to significant fluorescence quenching, followed by fluorescence recovery upon the addition of glyphosate. This enabled the indirect detection of the herbicide. The limits of detection for glyphosate in water were 1.57 μM (CAA), 4.64 μM (CCA), 11.16 μM (CMA), and 0.59 μM (CSA). The results obtained from testing the nanosensor with a real tap water sample confirmed that the proposed fluorescent sensor is a promising tool for glyphosate detection in aqueous matrices, demonstrating both sensitivity and potential for application under real-world conditions.

Keywords: Carbon dots; fluorescence; glyphosate; sensor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da estrutura do fulereno. -----	22
Figura 2. Representação da estrutura do grafeno. -----	23
Figura 3. Representação da estrutura de nanotubo de carbono (SWCNT).-----	23
Figura 4. Classificação dos diferentes tipos de CDs. -----	24
Figura 5. Esquema de representação dos percussores dos métodos de síntese top-down e bottom-up.-----	26
Figura 6. Representação esquemática do processo de polimerização e aumento da carbonização na preparação de CDs. -----	29
Figura 7. Esquema da relação entre o espectro de absorção e a transição eletrônica dos CDs.	31
Figura 8. Diagrama de Jablonski. -----	32
Figura 9. (a) Imagens de quatro CDs com diferentes tamanhos iluminadas sob luz natural (superior luz UV (inferior, 365 nm). (b) Distribuição de tamanho dos CDs (da esquerda para direita: CDs com fluorescência azul, verde, amarela e vermelha, respectivamente). (c) Espectros de emissão dos CDs pequenos (1,2 nm, esquerda) e CDs grandes (3,8 nm, direita). -----	34
Figura 10. Esquema da influência da oxidação superficial nas propriedades fluorescentes e no bandgap dos CDs. -----	35
Figura 11. Comparação entre os mecanismos de quenching (a) dinâmico e (b) estático pela influência do aumento da temperatura. -----	37
Figura 12. Distribuição de vendas totais de defensivos agrícolas comercializada no Brasil no ano de 2022. -----	40
Figura 13. Distribuição anual da quantidade, em toneladas, do ingrediente ativo glifosato comercializada no Brasil, 2009 a 2023.-----	41
Figura 14. Moléculas do a) glifosato e seus sais: b) sal de potássio; c) sal de amônio; d) sal de dimetilamina e e) sal de isopropilamina. -----	42
Figura 15. Ilustração das principais vias de degradação do glifosato.-----	43
Figura 16. Reator autoclave de aço inoxidável (a) e recipiente de PTFE (b).-----	48
Figura 17. Fotos das suspensões de CDs filtradas (à esquerda sob luz natural e à direita sob luz UV): a) CAA, b) CCA, c) CMA, d) CSA. -----	54
Figura 18. Espectros de emissão de fluorescência em excitações na faixa de 300 a 400 nm. a) CAA, b) CCA, c) CMA, d) CSA. As inserções mostram os espectros com as intensidades normalizadas. -----	55

Figura 19. Espectros de absorção, de excitação e de emissão do: a) CAA, b) CCA, c) CMA e d) CSA. -----	57
Figura 20. Gráficos da Integral da intensidade da fluorescência em função da absorção.-----	59
Figura 21. Espectros de FTIR das amostras de CDs. -----	60
Figura 22. Curvas de potencial zeta do: a) CAA; b) CCA; c) CMA e d) CSA.-----	62
Figura 23. Imagens MET da amostra CAA.-----	64
Figura 24. Imagens MET da amostra CCA.-----	64
Figura 25. Imagens MET da amostra CMA. -----	64
Figura 26. Imagens MET da amostra CSA. -----	65
Figura 27. Histogramas da distribuição de tamanho dos CDs. -----	65
Figura 28. Espectros de Raman das amostras de CDs. -----	67
Figura 29. Difractogramas das amostras do a) CAA, b) CCA, c) CMA e d) CSA.-----	69
Figura 30. Termogramas com as curvas de TG e DTG das amostras de: a) CAA; b) CCA; c) CMA e d) CSA. -----	71
Figura 31. Relação da intensidade da fluorescência dos CDs em solução de KCl em diferentes concentrações (0 a 3,0 M).-----	72
Figura 32. Comparação das intensidades de fluorescência do a) CAA; b) CCA; c) CMA e d) CSA após a adição de 100 µL de diferentes íons metálicos na concentração de 0,01 M. -----	74
Figura 33. Avaliação da interferência na intensidade da fluorescência ao adicionar diferentes íons metálicos no sistema CDs/ Fe^{3+} ; das amostras a) CAA, b) CCA, c) CMA e d) CSA. -----	75
Figura 34. Extinção da intensidade da fluorescência pela variação da concentração de Fe^{3+} (0 - 500 µM) do a) CAA; b) CCA; c) CMA e d) CSA.-----	76
Figura 35. Relação linear entre F_1/F_0 e baixas concentrações de íons Fe^{3+} (0,083 – 5 µM), onde F_0 e F_1 são as intensidades de fluorescência na ausência e na presença de Fe^{3+} .-----	77
Figura 36. Efeito do tempo de incubação a) da extinção da fluorescência com adição de Fe^{3+} na dispersão de CDs e b) da restauração da fluorescência com adição de glifosato ao sistema CD/ Fe^{3+} . -----	78
Figura 37. Efeito do pH (1-12) na intensidade da fluorescência nos sistemas CDs; CDs/ Fe^{3+} e CDs/ Fe^{3+} + glifosato. -----	80
Figura 38. Espectros de fluorescência dos CDs na presença de Fe^{3+} e de glifosato. -----	82
Figura 39. Esquema do mecanismo de detecção de glifosato usando o sistema CD/ Fe^{3+} . -----	83
Figura 40. Efeito de diferentes concentrações de glifosato (0–1200 µM) na recuperação da intensidade da fluorescência dos sistemas CD/ Fe^{3+} . -----	84

Figura 41. Relação linear de F_2/F_1 <i>versus</i> a concentração de glifosato, onde F_2 e F_1 representam a intensidade de fluorescência do sistema CDs/ Fe^{3+} na presença e na ausência de glifosato.-----	85
Figura 42. Gráfico de Stern-Volmer para CSA na presença de concentrações crescentes de Fe^{3+} em diferentes temperaturas.-----	86
Figura 43. Esquema do mecanismo de extinção da fluorescência dos CDs na presença de íons Fe^{3+} . -----	87
Figura 44. Relação linear entre a Integral da intensidade da fluorescência <i>versus</i> a concentração de glifosato na faixa de 3,3 – 66,7 μ M. -----	89
Figura 45. Mecanismo de degradação do glifosato em AMPA e ácido glioxílico. -----	89
Figura 46. Efeito de diferentes concentrações de glifosato e AMPA (0–1200 μ M) na recuperação da intensidade da fluorescência dos sistemas CSA/ Fe^{3+} .-----	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Precursores utilizados para sínteses de CDs.-----	47
Tabela 2. Dados dos resultados da caracterização óptica dos CDs.-----	54
Tabela 3. Atribuição das bandas de infravermelho (FTIR) para os CDs. -----	60
Tabela 4. Resultados da análise elementar dos CDs. -----	61
Tabela 5. Valores dos pH e resultados do potencial zeta. -----	63
Tabela 6. Dados das análises termogravimétrica dos CDs. -----	70
Tabela 7. Determinação de glifosato em amostras de água da torneira (n=3).-----	88

LISTA DE ABREVIACÕES

AMPA – Ácido aminometilfosfônico

ANVISA – Agência Nacional De Vigilância Sanitária

CD – *Carbon Dots* (Pontos de carbono)

CND – Nanopontos de Carbono

CNTs – Nanotubos de Carbono

CPD – Pontos de Carbono Poliméricos

DRX – Difração de Raio X

EPSPs – Enzima 5-enolpiruvilshiquimato-3-fosfato sintase

FAO – Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura

FRET – Transferência de Energia de Ressonância de Förster

GQD – Pontos Quânticos de Grafeno

HOMO – Orbital Molecular Ocupado Mais Alto

HRTEM – Microscopia Eletrônica De Alta Resolução

IARC – Agência Internacional De Pesquisa Sobre O Câncer

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

IFE – Efeito de Filtro Interno

LUMO – Orbital Molecular Não Ocupado Mais Baixo

MET – Microscopia Eletrônica De Transmissão

OMS – Organização Mundial da saúde

PET – Transferência de Elétrons Fotoinduzida

RQ – Rendimento Quântico

UV-Vis – Ultravioleta - Visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1. NANOMATERIAIS DE CARBONO	21
2.2. <i>CARBON DOTS</i>	23
2.3 METÓDOS DE SÍNTESE	26
2.3.1. Carbonização hidrotérmica	28
2.4. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DOS <i>CARBON DOTS</i>	29
2.5. PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS <i>CARBON DOTS</i>	30
2.5.1. Absorção	30
2.5.2. Fotoluminescência	32
2.6. MECANISMOS DE DETECÇÃO DOS <i>CARBON DOTS</i>	35
2.6.1. Mecanismo estático ou dinâmico	36
2.6.2. Mecanismo PET	37
2.6.3. Mecanismo FRET	38
2.6.4. Mecanismo IFE	38
2.7. DEFENSIVOS AGRÍCOLAS	39
2.8. HERBICIDA GLIFOSATO	40
2.9. ESTRUTURA E CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO GLIFOSATO	41
2.10. COMPORTAMENTO DO GLIFOSATO NO AMBIENTE	42
2.11. LEGISLAÇÃO E EFEITOS DO GLIFOSATO	43
3. OBJETIVOS	46
3.1. Objetivo geral	46
3.2. Objetivos específicos	46
4. METODOLOGIA	47
4.1. Materiais	47

4.2. Equipamentos -----	47
4.3. Preparação dos carbon dots -----	47
4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS <i>CARBON DOTS</i> -----	48
4.4.1. Verificação da fluorescência sob luz UV -----	48
4.4.2. Espectrofotometria de fluorescência -----	48
4.4.3. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível -----	49
4.4.4. Rendimento quântico (Φ)-----	49
4.4.5. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier-----	49
4.4.6. Análise elementar-----	50
4.4.7. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) -----	50
4.4.8. Espalhamento de luz dinâmico (DLS) e Potencial zeta -----	50
4.4.9. Espectroscopia Raman -----	50
4.4.10. Difração de raios X (DRX) -----	50
4.4.11. Análise térmica -----	51
4.5. PREPARO DAS SOLUÇÕES DE GLIFOSATO E AMPA -----	51
4.6. AVALIAÇÃO DOS CDs COMO SENSORES PARA GLIFOSATO -----	51
4.6.1. Efeito da força iônica e presença de diferentes íons metálicos ligantes-----	51
4.6.2. Otimização das condições para detecção de glifosato: estudos de tempo de incubação e do pH da solução -----	51
4.6.3. Estudo da detecção de glifosato em condições otimizadas -----	52
4.6.4. Detecção do AMPA -----	53
4.6.5. Avaliação do sensor em amostra real de água da torneira -----	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO -----	54
5.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CDs -----	54
5.1.1. Propriedades ópticas dos CDs -----	54
5.1.2. Espectroscopia na Região de Infravermelho por Transformada de Fourier-----	59

5.1.3. Análise elementar-----	61
5.1.4. Potencial Zeta -----	61
5.1.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) -----	63
5.1.6. Espalhamento dinâmico de luz (DLS)-----	65
5.1.7. Espectroscopia Raman -----	66
5.1.8. Difração de raio X -----	68
5.1.9. Análise termogravimétrica -----	69
5.2 APLICAÇÃO DO CARBON DOTS COMO SENSOR PARA DETECÇÃO DE GLIFOSATO -----	71
5.2.1. Efeito da força iônica -----	72
5.2.2. Seletividade de íons -----	73
5.2.3. Estudo quantitativo dos íons Fe^{3+} -----	75
5.2.4. Efeito do tempo de incubação -----	77
5.2.5. Efeito do pH -----	78
5.2.6. Detecção do glifosato em condições otimizadas -----	81
5.2.7. Análise do Mecanismo de <i>Quenching</i> -----	85
5.2.8. Aplicação em amostra real -----	88
5.2.9. Avaliação do AMPA -----	89
6. CONCLUSÃO-----	91
REFERÊNCIAS -----	93

1. INTRODUÇÃO

O glifosato [N-(fosfonometil) glicina] é um herbicida pós emergente e não seletivo usado para o controle de ervas daninhas, e um dos mais utilizados no mundo devido ao seu excelente desempenho para o controle das ervas daninhas e também por apresentar uma toxicidade relativamente baixa. Mesmo apresentando toxicidade considerada baixa, o glifosato pode representar uma ameaça à saúde humana, uma vez que com seu uso abusivo pode levar a resíduos de alto nível em amostras ambientais, principalmente devido à sua alta solubilidade em água, forte retenção no solo e longa meia-vida no ambiente (WANG *et al.*, 2016). Na bula do glifosato é apresentado informações médicas citando sintomas cutâneos, oculares, digestivos e respiratórios (GIMENEZ, 2019). Em 2015, a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC), órgão vinculado à Organização Mundial da Saúde (OMS) classificou o glifosato como um provável carcinógeno em humano (IARC, 2023).

O Brasil é o maior consumidor de agrotóxicos do mundo, sendo que a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) decidiu manter o uso do glifosato, mas com restrições (ANVISA, 2023). Em alguns países, principalmente na Europa, já estão se encaminhando para a proibição do glifosato. Em 2024 a União Europeia renovou a autorização do uso de glifosato por mais 10 anos, até dezembro de 2033. Mas os países podem continuar a impor restrições de uso ou proibições adicionais, dependendo das suas próprias avaliações de risco (EUROPEAN COMMISSION, 2024). A legislação europeia limita em apenas 0,1 µg/L a concentração desse herbicida na água destinada ao consumo humano. Já no Brasil o glifosato é aceito em 500 µg/L da água potável, totalizando um valor cinco mil vezes maior em comparação à legislação europeia (DE FREITAS, 2020).

É um composto polar, no qual forma complexos com íons metálicos como Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} , principalmente através de seu grupo fosfonato. O glifosato, por não conter grupos cromóforos, não absorve radiação eletromagnética visível, assim não pode ser detectado por métodos colorimétricos ou de fluorescência, a não ser de forma indireta (AMARANTE JUNIOR, 2002).

Algumas metodologias analíticas são utilizadas para detecção e determinação de glifosato como cromatografia líquida de alta desempenho (HPLC), cromatografia gasosa (GC) e espectrometria de massas. Mas esses métodos apresentam algumas desvantagens como a necessidade de requisitos instrumentais caros, longos tempos de análises, etapas complexas de derivatização, competências e habilidades profissionais, no qual limita sua aplicação na

detecção de glifosato (WANG *et al.*, 2016). Portanto, o desenvolvimento de um método rápido, simples, de baixo custo, sensível e seletivo para a determinação do glifosato em amostras ambientais se torna cada vez mais importante.

Carbon dots (CDs) ou pontos de carbono, são nanomateriais fluorescentes a base de carbono com tamanhos menores que 10 nm (CLERMONT-PAQUETTE *et al.*, 2023) que foram descobertos em 2004, por meio da purificação e separação de nanotubos de carbono (MCENROE *et al.*, 2023). A estrutura desses nanomateriais consiste em carbono sp^2/sp^3 , e também de grupos funcionais em sua superfície contendo oxigênio, nitrogênio, enxofre, fósforo (VAZ *et al.*, 2015), ou da adição de grupos amino, carboxílicos, entre outros, que podem lhe conferir funcionalidades adicionais.

São descritos na literatura diversos procedimentos para a obtenção dos CDs, sendo que um dos principais meios para obtenção dos CDs é pela síntese hidrotérmica, no qual apresenta várias vantagens para a obtenção desses nanomateriais como alta pureza dos materiais finais obtidos, procedimento rápido e em etapa única (MOREIRA, 2017). A composição química dos CDs depende tanto das condições em que foi preparado como também dos precursores utilizados (VAZ *et al.*, 2015).

Suas propriedades ópticas diferem de acordo com o precursor utilizado na sua rota de síntese (SHARMA *et al.*, 2021), e são capazes de emitir fotoluminescência em uma ampla faixa espectral sendo que suas principais propriedades estão relacionadas com os grupos funcionais em sua área superficial (MOREIRA, 2017). Desde sua descoberta, os CDs cresceram muito como um novo nanomaterial fluorescente, devido a seu baixo custo, rota de síntese simples, boa biocompatibilidade, além de suas excelentes propriedades ópticas e baixa toxicidade (MCENROE *et al.*, 2023). Devido suas importantes propriedades ópticas, como forte absorção no UV e fotoluminescência, os CDs são utilizados em várias áreas e com diversas aplicações, como em fotocatalise, bioimagem, células solares e sensores (LIU *et al.*, 2020a).

Há vários tipos de sensores, entre eles aqueles que funcionam por meio da detecção visual, no qual podemos analisar a olho nu as alterações do sinal fotoquímico causados por processos físicos ou químicos. Esse tipo de detecção é baseado na luminescência, e apresenta vantagens de identificação do analito de forma simples e rápida (ZHANG *et al.*, 2023). Muitos materiais fluorescentes são usados como espécies de sensores, como corantes orgânicos, quantum dots e estruturas metal-orgânica. No entanto, alguns desses materiais podem representar riscos ambientais em função de sua composição (LI *et al.*, 2023). Devido à suas

propriedades de fluorescência, os CDs vem sendo utilizados como sensores e apresentam vantagens diante dos demais materiais devido à sua funcionalização conveniente, alta solubilidade em água, baixa toxicidade, boa fotoestabilidade e biocompatibilidade (WANG *et al.*, 2016).

Os CDs podem ser utilizados para a detecção de diferentes substâncias, como corantes, biomoléculas e íons metálicos (SHARMA *et al.*, 2021). Na literatura, são encontrados principalmente CDs aplicados como sensores para detecção de íons metálicos (SILVA JÚNIOR, 2021; MCENROE *et al.*, 2023; MOREIRA, 2017), e aplicação de CDs para detecção de pesticidas (RASHEED, 2023; WANG *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2020, YANG *et al.*, 2023b, YUAN *et al.*, 2017).

A detecção por meio dos CDs pode ser visualizada através do decréscimo (*quenching*) ou acréscimo da fluorescência em contato com o analito. A extinção ou o aumento da fluorescência pode ser explicada por meio de diversos mecanismos, como o mecanismo estático ou dinâmico, a transferência de elétrons, o efeito de filtro interno ou a transferência de energia por ressonância Förster (SILVA JÚNIOR, 2021).

Este trabalho de mestrado tem como foco o desenvolvimento de uma metodologia de detecção de glifosato de baixo custo, rápida e simples. Foram sintetizados diferentes CDs a partir de diversos precursores como fonte de carbono e nitrogênio para obtenção de sensores fluorescentes para detecção seletiva e sensível de glifosato em amostras de água. Foi utilizado principalmente o método de carbonização hidrotérmica em autoclave, para obtenção dos CDs, por ser um método de baixo custo, simples e por não utilizar solventes orgânicos na preparação. Os sensores preparados foram à base de CDs que interagem especificamente com diferentes íons metálicos no qual a detecção do glifosato é realizada por detecção indireta, por meio da recuperação da fluorescência dos sensores CDs/ion após a captura os íons metálicos pelo glifosato (HOU *et al.*, 2020).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. NANOMATERIAIS DE CARBONO

A busca por materiais avançados de baixo custo, por rotas simples e sustentáveis, impulsionada pela necessidade de novas tecnologias e soluções para crises e impactos ambientais, tem levado os nanomateriais a ganhar cada vez mais destaque na ciência e na indústria ao longo dos anos (HIROSE et al., 2002; ABBAS et al., 2018). Dentre os materiais avançados, os materiais à base de carbono despertam grande interesse em diversas áreas devido às suas excelentes propriedades físicas e químicas, e podem apresentar vantagens como baixa toxicidade, durabilidade e estrutura ajustável (ABBAS et al., 2018). Os materiais de carbono desempenham um papel fundamental no avanço da ciência dos materiais. Desde os tradicionais carbonos industriais, como carvão ativado, até os nanomateriais inovadores (LIU et al., 2020a).

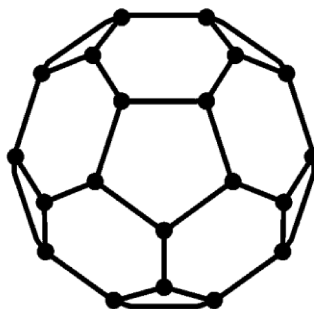
O carbono tem a capacidade de organizar seus elétrons de valência em diferentes estados de hibridização (sp , sp^2 e sp^3) o que resulta em ligações covalentes fortes ou ligações mais fracas do tipo π - π , e faz com que os átomos de carbono assumam diversas formas alotrópicas, formando uma variedade de estruturas, desde moléculas simples até cadeias extensas (GEORGAKILAS, 2015; SPERANZA, 2021). Entre os diversos materiais de carbono explorados, suas nanoestruturas, ou seja, os nanomateriais, vêm chamando muita atenção. Nanomateriais são materiais que possuem dimensões na escala nanométrica, correspondente à faixa de 1 a 100 nanômetros (nm), e que apresentam, pelo menos, uma dimensão externa ou estrutura interna ou de superfície, na nanoescala (ISO 80004-1, 2023). Os nanomateriais apresentam características únicas e diversas propriedades como mecânicas, elétricas, ópticas, magnéticas, catalíticas e até mesmo atividade antimicrobiana (BAIG et al., 2021). Além de apresentarem uma variedade de aplicações em diversas áreas como ambiental, alimentos, agricultura, tecnologia, biomedicina, entre outros (SPERANZA, 2021).

Os nanomateriais de carbono apresentam uma ampla variedade de formas alotrópicas, podendo ser categorizados com base em sua dimensionalidade, indo além da escala nanométrica: 0-D (zero dimensional) referente a nanopartículas como fulerenos C_{60} e carbon dots; 1-D (unidimensional) nanotubos e nanofibras; e 2-D (bidimensional) material em camadas bidimensionais como o grafeno (BAPTISTA et al., 2015). O fulereno foi o primeiro material simétrico identificado, trazendo novas possibilidades para a área de nanomateriais. Esse avanço levou a descoberta de outros materiais nanoestruturados à base de carbono, como o grafeno e

nanotubos de carbono (GEORGAKILAS, 2015; BAIG et al., 2021). Outro nanomaterial que veem ganhando mais espaço são os carbon dots, material de estudo desse trabalho.

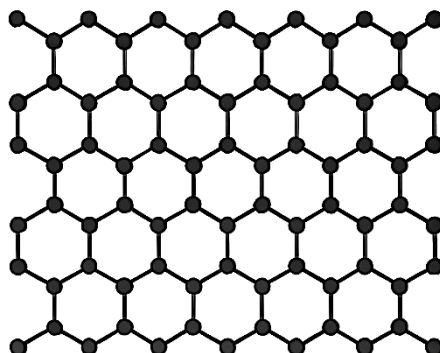
Fulerenos são estruturas altamente simétricas formadas por átomos de carbono com hibridização sp^2 em um sistema de conjugação π . Essas moléculas são únicas, pois consistem em um número específico de átomos de carbono, o que as diferencia de outros alótropos de carbono. Eles podem variar em tamanho, dependendo da quantidade de átomos de carbono, como C_{60} , C_{70} e C_{100} . Dentre esses, o exemplo mais abundante e conhecido é o fullereno C_{60} , no qual sua estrutura é de um icosaedro não regular de 32 faces, sendo 20 hexágonos e 12 pentágonos (Figura 1) (BAIG et al., 2021).

Figura 1. Representação da estrutura do fullereno.



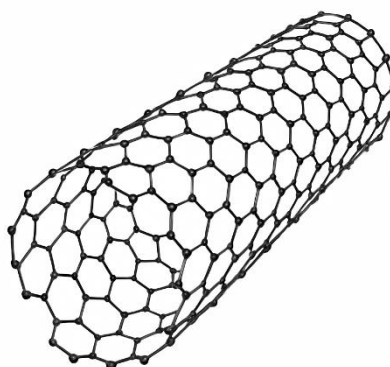
O grafeno é uma forma bidimensional de alótropo de carbono. É uma monocamada de átomos de carbono sp^2 , como ilustrado na Figura 2, formando uma rede hexagonal. Diferentes formas de grafeno incluem óxido de grafeno, nanofitas de grafeno, pontos quânticos de grafeno, entre outros. Camadas gráficas individuais (1 camadas), duplas (2 camadas) e triplas (3 camadas) são denominadas grafeno monocamada, bicamada e tricamada, respectivamente. Estruturas com 5 a 30 camadas são classificadas como grafeno multicamadas ou grafeno espesso (ADENIJI et al., 2019). O grafeno apresenta excelentes propriedades, como alta resistência e rigidez, elasticidade e condutividade térmica (ZHONG et al., 2017).

Figura 2. Representação da estrutura do grafeno.



Os nanotubos de carbono (CNTs) são estruturas tubulares unidimensionais, organizados em um padrão hexagonal, e com diâmetro extremamente pequeno. Esses materiais apresentam três configurações geométricas diferentes (poltrona, zigue-zague e quiral) que determinam suas propriedades físicas e químicas. Quanto à sua estrutura, os CNTs são classificados em nanotubos de parede única (SWCNTs - Single-Walled Carbon Nanotubes), com diâmetro variando de 0,4 a 2 nm (Figura 3), constituído por uma única camada cilíndrica de grafeno. E os nanotubos de paredes múltiplas (MWCNTs - Multi-Walled Carbon Nanotubes) formado por várias camadas concêntricas de folhas de grafeno com diâmetros de 1 a 100 nm (RAHMAN et al., 2019; GUPTA et al., 2019).

Figura 3. Representação da estrutura de nanotubo de carbono (SWCNT).



2.2. CARBON DOTS

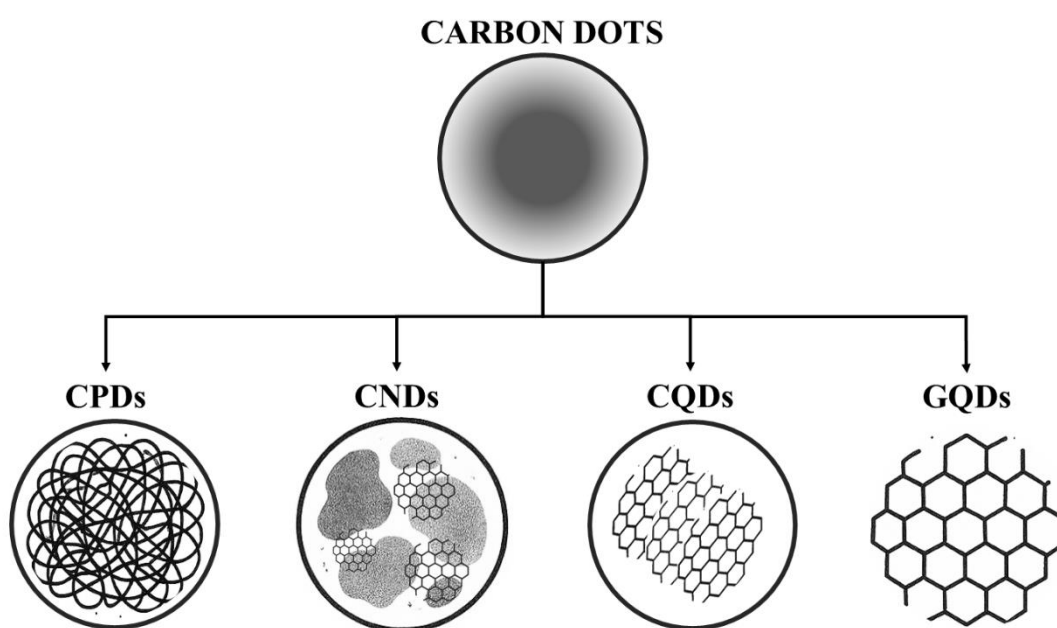
Em 2004, Xu et al., durante a purificação de nanotubos de carbono de parede única por eletroforese, identificaram um novo material fluorescente, partículas de carbono em nanoescala

chamado de carbon dots (CDs) (XU et al., 2004). Contudo, foi somente em 2006, que Sun et al. nomearam essas nanopartículas, trazendo o conceito de "Pontos Quânticos de Carbono", o que despertou um amplo interesse dos pesquisadores por esse nanomaterial.

Os CDs, referem-se a nanomateriais carbonáceos de dimensão zero, com tamanhos inferiores a 10 nm, caracterizados por sua estrutura quase esférica, dispersão homogênea e propriedades fluorescentes. Essas nanopartículas são compostas por um núcleo de carbono sp^2/sp^3 , frequentemente funcionalizados com grupos hidroxila, amino, carboxila em sua superfície, o que lhe confere versatilidade química e aplicações potenciais em diversas áreas. Além dos elementos básicos constituintes (C, H, O), são incorporados elementos dopantes como nitrogênio, enxofre e fósforo em sua estrutura (XIA et al., 2019; LIU et al., 2024).

Os CDs são classificados em quatro categorias com base em sua composição estrutural: Pontos Quânticos de Grafeno (GQDs); Pontos Quânticos de carbono (CQDs); Nanopontos de Carbono (CNDs) e os Pontos de Polímero Carbonizado (CPDs), representados na Figura 4. Essa classificação leva em conta diferentes mecanismos de formação, micro/nanoestruturas e propriedades. Além disso é possível estabelecer relações entre essas categorias por meio de modificações no arranjo das camadas de grafeno e no grau de carbonização, permitindo a transição ou combinação de características entre elas (LIU et al., 2020a, OZYURT et al., 2023).

Figura 4. Classificação dos diferentes tipos de CDs.



Fonte: Elaborada pela autora, 2025.

Os GQDs consistem em estruturas gráficas (2D) de uma ou poucas camadas funcionalizadas com grupos químicos em suas bordas ou defeitos entre camadas. Os GQDs apresentam morfologia anisotrópica (comprimento lateral maior que altura), e suas propriedades ópticas determinadas pelo tamanho dos domínios π -conjugados e pela estrutura das bordas. Os CQDs possuem uma estrutura cristalina bem definida e grupos funcionais em sua superfície. Sua fotoluminescência decorre principalmente de estados eletrônicos intrínsecos, e defeitos de confinamento quântico dependente do tamanho. Os CQDs são sintetizados pelo método “*bottom-up*”, assim como CNDs e CPDs, diferente dos GQDs, que são sintetizados pelo método “*top-down*” (LIU et al., 2020a; LIU et al., 2024).

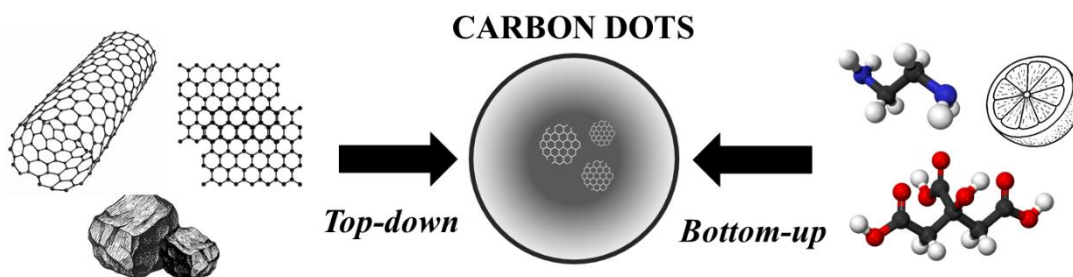
Já os CNDs são partículas altamente carbonizadas com diversos grupos funcionais em sua superfície, mas ao contrário dos GQDs e CQDs, não possuem uma estrutura cristalina organizada. Seu núcleo é composto por carbonos sp^2 e sp^3 formando uma rede amorfa. Podem conter pequenas regiões nanocristalinas com organização sp^2 dispersas na matriz amorfa. Não apresentam o efeito de confinamento quântico, sendo seu principal mecanismo de fotoluminescência os defeitos de superfície (LIU et al., 2020a; ZENG et al., 2021; MKHARI et al., 2023). Já os CPDs são nanoestruturas híbridas esféricas, compostas por polímeros agregados e carbonizados, formados por polímeros altamente desidratados ou núcleos levemente grafitizados, e sua “casca” apresenta grupos funcionais e cadeias poliméricas. Essa configuração confere aos CPDs maior estabilidade e versatilidade de funcionalização, e sua fotoluminescência origina-se principalmente dos estados moleculares e o efeito de emissão aprimorada por reticulação (CEE - *Crosslinking-Enhanced Emission*) (LIU et al., 2020a; LIU et al., 2024).

Para este trabalho, os materiais sintetizados serão genericamente denominados “*Carbon dots* (Pontos de Carbono)”, abrangendo tanto nanopontos de carbono quanto pontos de polímeros carbonizados, sendo este último especificamente quando apresentado em baixo grau de carbonização. Especificamente, o termo pontos de polímeros carbonizados refere-se as nanopartículas produzidas pelo método “*bottom-up*” através de polimerização seguida de carbonização. Ela abrange estruturas levemente carbonizadas até altamente carbonizadas, contendo em sua superfície grupos funcionais, principalmente de nitrogênio e oxigênio e resíduos de cadeias poliméricas (ZENG et al., 2021; DA SILVA PINTO, 2023).

2.3 METÓDOS DE SÍNTESE

A diversidade de CDs está diretamente relacionada à ampla gama de precursores de carbono e estratégias de sínteses. Os métodos de preparação podem ser classificados em duas categorias principais: método *top-down* (de cima para baixo) e *bottom-up* (de baixo para cima) (Figura 5).

Figura 5. Esquema de representação dos percussos dos métodos de síntese *top-down* e *bottom-up*.



Fonte: Elaborado pela autora, 2025.

O método *top-down* envolve a fragmentação de estruturas carbonáceas maiores em nanopartículas, como grafite, carvão, nanotubos de carbono, como ilustrado na Figura 5. As técnicas utilizadas são a oxidação química, ablação a laser, eletrossíntese e descarga de arco.

(i) A descarga por arco foi o primeiro método a ser utilizado para a síntese de CDs, descoberto acidentalmente durante a purificação de nanotubos de carbono. O processo ocorre em uma câmara com gás inerte, onde os precursores de carbono são evaporados e depositados no cátodo. Apesar da boa fluorescência, o rendimento é baixo e o tamanho das partículas é irregular. (ii) A ablação a laser utiliza um laser de alta energia para irradiar um alvo de carbono, gerando plasma que se condensa em CDs. No entanto, requer equipamentos específicos e pode apresentar heterogeneidade no tamanho das partículas. (iii) A oxidação química utiliza ácidos fortes (como HNO_3 e H_2SO_4) para quebrar fontes de carbono (grafite, fibras de carbono) em CDs hidrofílicos, ricos em grupos carboxila e hidroxila. Método simples e escalável, mas gera resíduos químicos. (iv) O método eletroquímico ocorre pela aplicação de voltagem a eletrodos de carbono (nanotubos de carbono ou grafite) em soluções eletrolíticas. Esses métodos tendem a produzir CDs mais cristalinos, com estruturas mais definidas. Mas há limitações, como a dificuldade em controlar o tamanho e a morfologia dos CDs, além da dependência de matérias-primas específicas, como o grafite (HU et al., 2019; YANG et al., 2023a).

Já o método *bottom-up* utiliza moléculas pequenas, biomassa ou polímeros como precursores, sintetizando os CDs por meio de abordagens mais brandas, como tratamento hidrotérmico e solvotérmico, método assistido por micro-ondas, pirólise ou síntese ultrassônica.

(i) O método hidrotérmico é um dos procedimentos mais sustentáveis, utilizando moléculas orgânicas como glicose e ácido cítrico, e até mesmo biomassa como precursores. O solvente mais utilizado é a água, e o processo é submetido a alta temperatura e/ou pressão em reatores autoclaves com revestimento ou recipientes de politetrafluoroetileno (Teflon®). Esse processo permite a carbonização e a funcionalização simultânea dos CDs. (ii) O método solvotérmico é similar ao hidrotérmico, mas emprega solventes orgânicos (como DMF ou formamida) em vez de água, o que proporciona maior versatilidade na funcionalização e propriedades dos CDs. Pequenas moléculas ou biomassa são carbonizadas em reatores selados, com temperatura e tempo de reação críticos. (iii) O método assistido por micro-ondas é uma técnica eficiente e rápida para a síntese de CDs, baseada na carbonização direta de precursores orgânicos (como ácido cítrico, glicose ou biomoléculas) sob radiação de micro-ondas. Esse método destaca-se pela rapidez (minutos), baixo custo e alta eficiência, com reações tipicamente realizadas em fornos domésticos ou industriais (500–800 W). (iv) A pirólise é um método clássico de síntese de CDs que envolve a carbonização de precursores orgânicos (como ácido cítrico, glicose ou biomassa) em altas temperaturas (200–300 °C) sob atmosfera inerte ou vácuo. Esse processo promove a desidratação, degradação térmica e formação de estruturas carbonáceas fluorescentes. Apresenta vantagens como a não utilização de solventes, e produção em larga escala. (v) O método de ultrassonicação ocorre pelo fenômeno de cavitação. O ultrassom produz ondas alternadas de alto e baixa pressão em meio líquido capazes de fragmentar materiais carbonosos por meio da formação e colapso de pequenas bolhas. Esse processo evita agregação e dispensa o uso de altas temperaturas ou pressões externas. No geral, essas técnicas permitem maior controle sobre tamanho e morfologia das partículas, mas frequentemente resultam em núcleos amorfos com abundantes grupos funcionais superficiais (OZYURT et al., 2023; YANG et al., 2023a; LIU et al., 2024).

A composição química e as propriedades ópticas dos CDs dependem não apenas das condições de síntese, mas também do precursor utilizado. Os precursores utilizados para as sínteses podem ser compostos aromáticos, não aromáticos, polímeros (naturais ou sintéticos), moléculas contendo metais e materiais de biomassa. Essa variedade de precursores possibilita o controle das propriedades estruturais e a introdução da funcionalização (ZENG et al., 2021).

Xu et al. (2004) obtiveram CDs por meio de fuligem de descarga de arco, obtendo boa fluorescência, mas tamanho de partícula irregular e baixo rendimento em massa. Raniszewski et al. (2014) também fizeram uso de descarga de arco, mas utilizando eletrodos de grafite em uma câmara de reação de aço contendo hélio sob pressão reduzida. Peng & Travas-Sejdic (2009) sintetizaram CDs pela oxidação de ácido sulfúrico concentrado e ácido nítrico utilizando como precursor carboidratos. LI et al. (2011) trabalharam com material de nanocarbono disperso em diferentes solventes, no qual a suspensão foi colocada em uma célula de vidro para a irradiação a laser. DU et al. (2023) prepararam os CDs por método de oxidação eletroquímica de uma etapa utilizando ácido L-ascórbico. Em sínteses pelo método hidrotérmico ou solvotérmico é comum a utilização de mais de um precursor. Berenguel-Alonso et al. (2019) trabalharam com ácido cítrico como fonte de carbono juntamente com diferentes fontes de nitrogênio (etilenodiamina, dietilenotriamina e polietilenoimina). Também, muitos utilizam fontes renováveis e sustentáveis de carbono para produção de CDs, como casca de melancia (ZHOU et al., 2012), folhas de bambu (LIU et al., 2014), suco de morango (HUANG et al., 2013) e esponja de bucha vegetal (LUO et al., 2020).

A purificação dos CDs também é de grande importância. Diversos métodos são utilizados para esse fim, como cromatografia, eletroforese, centrifugação, filtração e diálise. A cromatografia em coluna permite isolar diferentes frações de CDs, sendo, assim como a eletroforese em gel, útil na separação de CDs com diferentes tamanhos. A separação por membranas, como ultrafiltração e microfiltração, está entre os métodos mais empregados, mostrando-se eficaz na remoção de impurezas maiores. No entanto, impurezas de menor tamanho ainda requerem métodos complementares, como a diálise (KONG et al., 2024).

2.3.1. Carbonização hidrotérmica

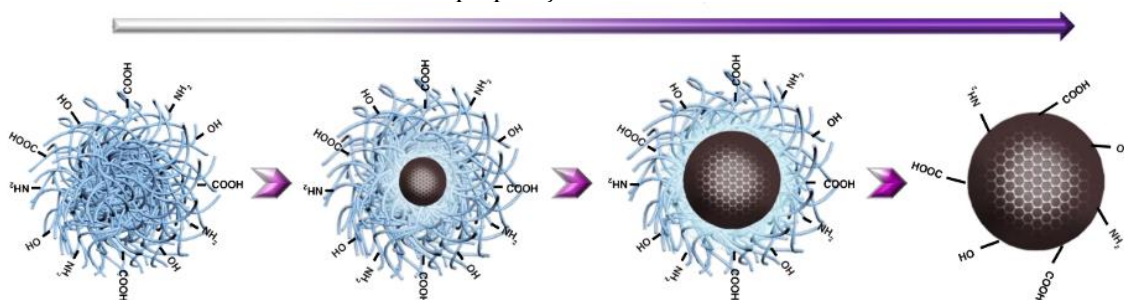
O método hidrotérmico é amplamente empregado na síntese de CDs a partir de diversos precursores, destacando-se por sua simplicidade, baixo custo e baixa toxicidade, uma vez que geralmente se utiliza água como solvente no processo.

Descrito pela primeira vez em 2011 para obtenção de CDs, o método hidrotérmico é uma abordagem *bottom-up* eficiente para sintetizar CDs a partir de um ou mais precursores. Esse método combina carbonização e funcionalização superficial em uma única etapa, permitindo ajustar propriedades ópticas pela variação das condições reacionais (YANG et al., 2023a). A carbonização hidrotérmica é um método relativamente simples e de baixo custo embora apresente limitações no controle preciso do tamanho das nanopartículas. Entretanto,

uma vantagem significativa dessa técnica é a possibilidade de obter materiais com elevados valores de rendimentos quânticos (GAO et al., 2017).

Empregando precursores de baixa massa molar em sínteses por carbonização hidrotérmica, seja assistida por micro-ondas ou realizadas em autoclave, uma compreensão dos mecanismos propostos para formação dessas nanopartículas de carbono é requerida. (DA SILVA PINTO, 2023). Na síntese de CDs pelo método *bottom-up*, o processo começa com a polimerização intermolecular dos precursores, formando oligômeros e cadeias poliméricas reticuladas. Conforme a polimerização progride, as cadeias macromoleculares se entrelaçam formando agregados poliméricos nanométricos com elevada densidade. Paralelamente, ocorre a carbonização, onde reações como desidratação, descarboxilação, desidrogenação e desaminação reduzem progressivamente as estruturas poliméricas, enquanto surgem regiões microcristalinas ou redes organizadas nos CDs. Há um aumento do teor de carbono, uma vez que no avanço do processo de carbonização há o crescimento gradual do núcleo carbonáceo, levando à formação de nanoestruturas de carbono definidas, como ilustrado na Figura 6 (ZENG et al., 2021; TABORDA; FERREIRA; VARGAS, 2022; DA SILVA PINTO, 2023).

Figura 6. Representação esquemática do processo de polimerização e aumento da carbonização na preparação de CDs.



Fonte: ZENG et al., 2021. Adaptado.

2.4. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DOS *CARBON DOTS*

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de raios X (DRX), são umas das principais técnicas para caracterização estrutural e morfológica dos CDs. A estrutura amorfa, ou ocasionalmente cristalina pode ser relevada por essas técnicas. Os CDs são nanopartículas quase esféricas, com tamanho de partícula de até 10 nm (GEORGAKILAS et al., 2015; CHAN et al., 2018). A alta resolução (HRTEM) oferece a identificação de cristalinidade e possibilidade de medição de espaçamentos interplanares, que pode ser

comparada ao do carbono grafítico como material de referência (OZYURT et al., 2023). Por HRTEM, Atchudan e colaboradores obtiveram um espaçamento de rede de 0,21 nm, correspondente a C (100) do grafite e tamanho médio de 8 nm (ATCHUDAN; EDISON; LEE, 2016). A natureza amorfa dos CDs pode ser confirmada por difração de raios X, obtendo halo de difração observado entre 20 a 25° (2 θ) (ESSNER et al., 2016) e espaçamento de rede variando entre 0,18 a 0,24 nm (CHAN et al., 2018). A presença de um pico largo no padrão de DRX e um valor relativamente alto da distância entre camadas (0,34 nm) evidencia uma natureza predominantemente amorfa do nanomaterial, que pode ser atribuído em decorrência da incorporação de grupos funcionais oxigenados à estrutura (OZYURT et al., 2023).

A espectroscopia Raman dos CDs exibe bandas características em torno de 1350 cm⁻¹ (banda D, associada a modos vibracionais de carbonos sp³ e defeitos estruturais) e em torno de 1600 cm⁻¹ (banda G, relacionada a vibrações de carbonos sp² ordenados) (ATCHUDAN; EDISON; LEE, 2016). A razão de intensidades I_D/I_G, é de grande importância, pois quantifica a relação entre as fases ordenada (grafítica) e desordenada do material, servindo como parâmetro fundamental para avaliar seu grau de cristalinidade (OZYURT et al., 2023). Da Silva Souza et al. obtiveram uma razão I_D/I_G de 0,46 de CDs sintetizados a partir de polpa de madeira de eucalipto, sugerindo a presença de defeitos superficiais atribuída principalmente aos grupos oxigenados presentes na superfície dos CDs (DA SILVA SOUZA et al., 2018). Já a espectroscopia na região do infravermelho permite identificar grupos funcionais na superfície dos CDs através de picos característicos, fornecendo informações cruciais sobre a funcionalização química desses nanomateriais (MEWADA et al., 2013; GEORGAKILAS et al., 2015).

Essas técnicas combinadas oferecem uma caracterização abrangente, revelando tanto a estrutura do núcleo carbonáceo quanto a composição química superficial, aspectos fundamentais para entender e controlar as propriedades dos pontos de carbono.

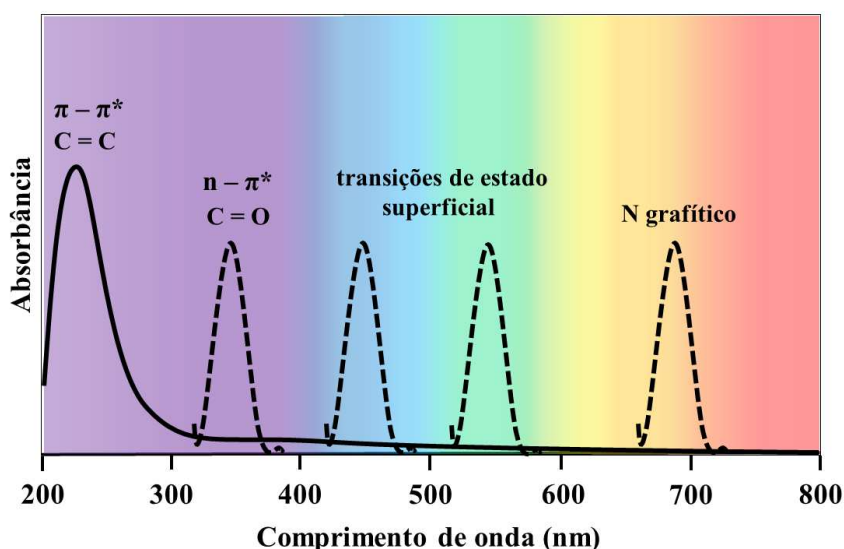
2.5. PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS CARBON DOTS

2.5.1. Absorção

Os CDs apresentam propriedades de absorção óptica características na região do UV-Vis, mostrando uma forte absorção na região do UV. A Figura 7 demonstra um esquema da correlação entre o espectro de absorção e as transições eletrônicas que ocorrem tanto no núcleo quanto na camada superficial dos CDs, esta última constituída por grupos funcionais (LIU, 2020b). Os espectros de absorção dos CDs exibem transições eletrônicas características do tipo

$n - \pi^*$ ($\sim 300 - 400$ nm) e $\pi - \pi^*$ ($\sim 200 - 280$ nm), que está diretamente relacionada à sua estrutura híbrida. Os núcleos grafíticos formados por domínios sp^2 conjugados são responsáveis pela transição $\pi - \pi^*$ e constituem a base da estrutura eletrônica. Enquanto que os grupos funcionais contendo heteroátomos (O, N, S) com pares de elétrons não compartilhados geram as transições $n - \pi^*$ (CHAN; YAP; YONG, 2018; SHARMA et al., 2021). O deslocamento para o vermelho no espectro de ~ 420 nm até a região do infravermelho próximo, está relacionado a introdução de nitrogênio grafítico na estrutura sp^2 do carbono. Esse fenômeno ocorre porque os sítios de nitrogênio grafítico atuam como doadores de elétrons, preenchendo os orbitais π^* . Por consequência há uma redução significativa da diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO, e assim um decréscimo das energias das transições ópticas associadas (LIU, 2020b).

Figura 7. Esquema da relação entre o espectro de absorção e a transição eletrônica dos CDs.



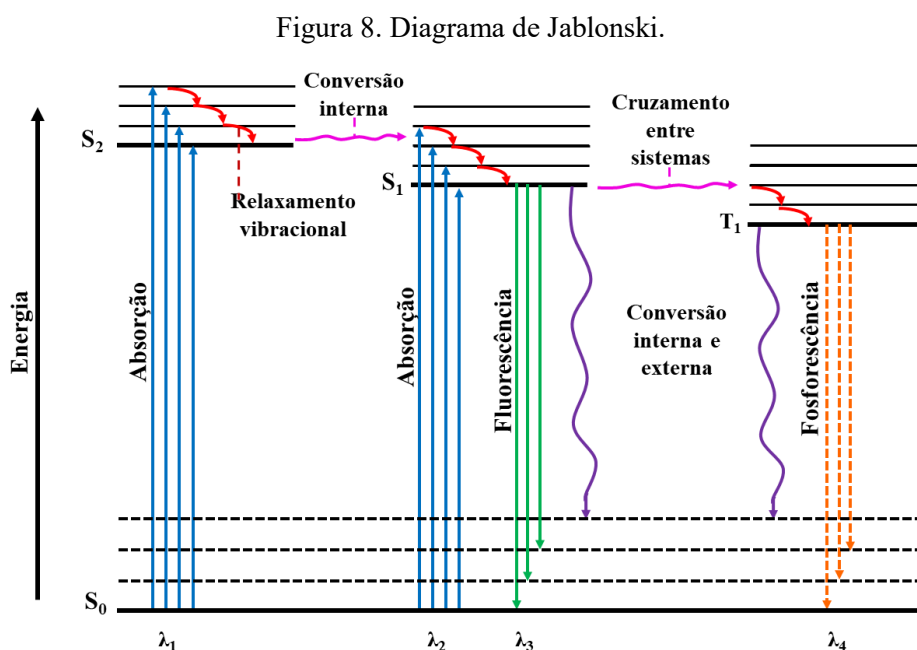
Fonte: Elaborado pela autora, 2025.

Para citar um exemplo, Mintz et al. prepararam diferentes CDs, nomeados de B-CDs (nanopó de carbono misturado com H_2SO_4 e HNO_3 concentrados), CNDs (ácido cítrico e ureia) e Y-CDs (o- fenilenodiamina e ácido cítrico). Os três tipos de pontos de carbono analisados apresentaram características de absorção UV-vis distintas, porém com algumas similaridades. Todos exibiram picos característicos na região de $200 - 300$ nm, típicos de transições $\pi - \pi^*$ em estruturas carbonáceas sp^2 , como observado em materiais grafíticos. Entretanto, houve diferenças significativa nas regiões de maior comprimento de onda: enquanto B-CDs e CNDs mostram absorção entre $300 - 400$ nm (associada a transições $n - \pi^*$ de grupos $C=O$ ou $C=N$),

os Y-CDs praticamente não absorveram nessa faixa, mas sim apresentaram um pico único acima de 400 nm - provavelmente devido à formação de grupos nitro ($-\text{NO}_2$) pela oxidação de grupos amino ($-\text{NH}_2$) durante sua síntese (MINTZ et al., 2021).

2.5.2. Fotoluminescência

A fotoluminescência é um fenômeno óptico no qual uma substância absorve energia (fótons), e depois reemite parte dessa energia na forma de radiação luminosa. Esse processo ocorre quando elétrons, excitados para níveis de energia mais altos pela absorção de luz, retornam ao estado fundamental, liberando energia como emissão. A fotoluminescência é classificada em duas categorias: fluorescência e fosforescência, que são definidas pela natureza do estado excitado, como ilustrado na Figura 8.



Fonte: Elaborado pela autora, 2025.

Na fluorescência, apresenta-se o estado excitado singlete, em que o elétron no orbital excitado é pareado por um segundo elétron de spin oposto proveniente do orbital do estado fundamental, retornando rapidamente ao estado fundamental e emitindo um fóton, com uma razão de emissão entre 10^{-9} e 10^{-6} segundos, podendo ser considerado praticamente instantâneo. Além disso, a fluorescência é emitida em comprimentos de onda maiores em comparação aos comprimentos de onda utilizados para excitar o material. Já a fosforescência é a emissão de luz a partir de um estado excitado de tripleto, onde o elétron no estado orbital de mais alta energia

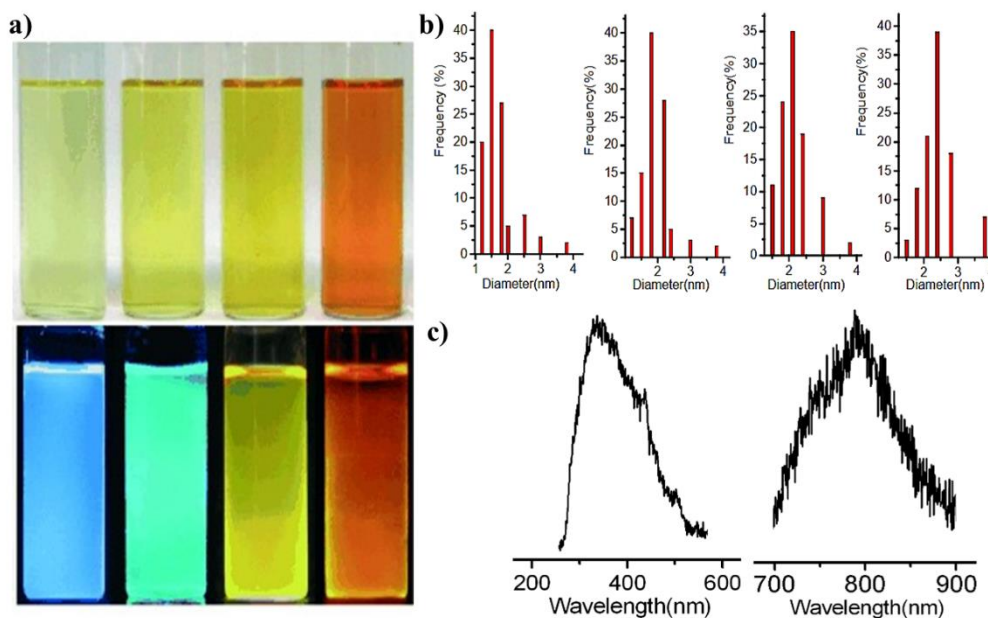
apresenta a mesma orientação de spin daquele que será excitado no estado fundamental, fazendo com que a emissão ocorra mais lentamente, entre 10^{-1} e 10^3 segundos, resultando em tempos de vida maiores, variando de milissegundos a segundos, ou até mais, como em objetos que brilham no escuro (LAKOWICZ, 2006; SOTOMAYOR et al., 2008).

A fluorescência é principal propriedade dos CDs. Em comparação com outros materiais emissores de luz, como os pontos quânticos, que geralmente contém Cd e Pb, nanomateriais de terras raras e corantes orgânicos, os CDs oferecem vantagens como boa fotoestabilidade, elevado rendimento quântico, menor toxicidade, biocompatibilidade e baixo custo com matérias primas abundantes (LIU; LI; YANG, 2020).

O rendimento quântico (RQ), parâmetro que quantifica a eficiência da fotoluminescência, varia significativamente nos CDs, dependendo de três fatores principais: (i) a natureza dos precursores, (ii) a metodologia de síntese empregada, e (iii) os processos de funcionalização. De modo geral, os CDs sintetizados por métodos top-down tipicamente exibem RQs inferiores quando comparados àqueles produzidos por abordagens bottom-up, reflexo direto das diferenças estruturais e de composição superficial resultantes dessas estratégias sintéticas distintas (LIU; LI; YANG, 2020).

Os CDs exibem propriedades fotoluminescentes que são atribuídos principalmente por dois mecanismos distintos: a influência do núcleo grafítico ou a funcionalização superficial. Os CDs com núcleo grafítico conjugado π apresentam fotoluminescência dependente do tamanho, onde a emissão de luz é controlada pelo confinamento do éxciton no núcleo grafítico. Estudos demonstram que, à medida que o tamanho das partículas aumenta, ocorre um deslocamento para o vermelho nas bandas de absorção e emissão, similar ao efeito de confinamento quântico observado em pontos quânticos (BARMAN & PATRA, 2018). Li et al. demonstraram uma correlação direta entre o tamanho dos CDs e suas propriedades de fotoluminescência, revelando que CDs pequenos ($\sim 1,2$ nm) emitem na região do ultravioleta (UV) com pico em ~ 350 nm, CDs médios (1,5-3 nm) cobrem toda a faixa do visível (400-700 nm), e CDs grandes ($\sim 3,8$ nm) apresentam emissão no infravermelho próximo (NIR) em ~ 800 nm (Figura 9) (LI et al., 2010). Ye et al. sintetizaram quatro CDs com dimensões médias de $4,5 \pm 1,2$ nm, $16 \pm 3,3$ nm, $41 \pm 6,4$ nm e 70 ± 15 nm. Foi observado uma redução na banda proibida de $\sim 2,4$ eV para 1,9 eV com o aumento do tamanho das partículas acompanhada por um deslocamento dos máximos de emissão de ~ 520 nm (verde) para ~ 620 nm (vermelho-alaranjado). Esse comportamento foi atribuído ao efeito de confinamento quântico no núcleo grafítico conjugado (YE et al., 2015).

Figura 9. (a) Imagens de quatro CDs com diferentes tamanhos iluminadas sob luz natural (superior luz UV (inferior, 365 nm). (b) Distribuição de tamanho dos CDs (da esquerda para direita: CDs com fluorescência azul, verde, amarela e vermelha, respectivamente). (c) Espectros de emissão dos CDs pequenos (1,2 nm, esquerda) e CDs grandes (3,8 nm, direita).



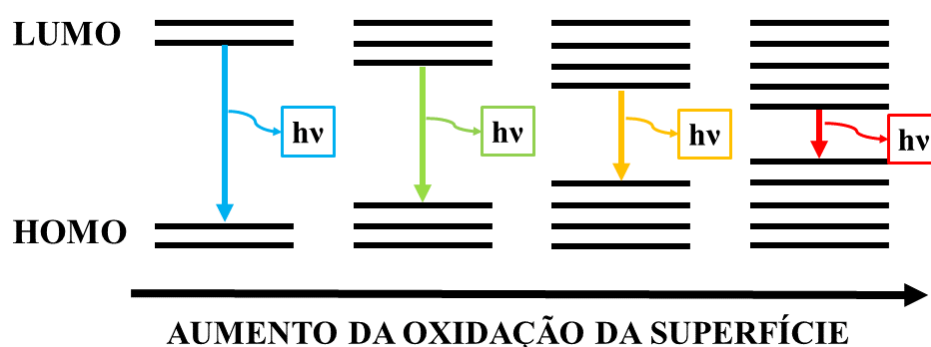
Fonte: LI et al., 2010. Adaptado.

A modificação da superfície dos pontos de carbono é importante para suas propriedades. As alterações superficiais garantem maior estabilidade e funcionalidade ao nanomaterial. É atribuído ao estado de superfície como principal fator responsável pela fotoluminescência dos CDs. O estado de superfície significa que o fenômeno de fotoluminescência está relacionado com os grupos funcionais na superfície dos CDs. Estruturalmente, os CDs possuem um núcleo central de grafeno (carbono sp^2) envolto por uma camada de carbono sp^3 com diversos grupos funcionais oxigenados, como C-O, C=O, C-O-C e -OH ou nitrogenados. Esses grupos na superfície criam estados eletrônicos que determinam a emissão de luz, tornando possível ajustar as propriedades ópticas desses materiais para diferentes aplicações (BARMAN & PATRA, 2018). A fluorescência observada nos CDs, originária dos estados superficiais com defeitos, ocorre devido à formação de pares elétron-buraco localizados nas estruturas π -eletrônicas presentes nos domínios grafíticos (sp^2) do material. Tanto os átomos de C sp^2 e sp^3 , quanto os grupos ligados a superfície contribuem para a fluorescência, que aparece principalmente na região do azul e verde (YANG et al., 2023a; DA SILVA PINTO, 2023).

Ding et al. sintetizaram oito tipos de CDs utilizando ureia e p-fenilenodiamina como precursores, e separados por cromatografia em coluna de sílica. Eles propuseram que a

fluorescência dos CDs estava associada aos átomos de oxigênio ligados e ao sistema conjugados de carbono. Observaram que o gap de energia entre os orbitais HOMO e LUMO diminuiu com o aumento do número de grupos oxigenados, como esquematizado na Figura 10, levando a um deslocamento para o vermelho (DING et al., 2016).

Figura 10. Esquema da influência da oxidação superficial nas propriedades fluorescentes e no *bandgap* dos CDs.



Fonte: Elaborado pela autora, 2025.

A fotoluminescência pode ser induzida por dopagem com heteroátomos, sendo capaz de modular as propriedades intrínsecas dos CDs. Embora não induza diretamente a fluorescência, o processo altera significativamente seu comportamento emissivo, permitindo o ajuste das propriedades ópticas, a obtenção de maiores RQs e a customização para aplicações específicas (BARMAN & PATRA, 2018). O estudo de Tang et al. (2019) revelou que a dopagem de CDs com elementos de N, S e P, promoveu transformações estruturais significativas, reduzindo a quantidade de grupos carboxílico ligados aos domínios π -conjugados sp^2 nos núcleos. Essa modificação estrutural diminui a recombinação não-radiativa e otimiza as transições eletrônicas, levando a uma melhoria na fluorescência. Os resultados experimentais demonstraram que os RQ dos CDs dopados atingiram valores expressivos de 18,7% (N), 29,7% (S) e 10,3% (P), enquanto que CDs sem funcionalização apresentava RQ de 9%.

2.6. MECANISMOS DE DETECÇÃO DOS *CARBON DOTS*

Os CDs se destacam como nanomateriais fluorescentes, e uma de suas características mais exploradas é sua capacidade de alterar sua emissão fluorescente na presença de espécies químicas específicas, tornando-os excelentes materiais para sensoriamento, entre outras aplicações. Em teoria, qualquer modificação nas propriedades fotoluminescentes dos CDs na

presença de analitos específicos tem potencial para aplicação em sensores fluorescentes (CHAN; YAP; YONG, 2018). O tamanho reduzido, a alta área superficial e a presença de diversos grupos funcionais conferem aos CDs uma grande sensibilidade ao ambiente, levando a mudanças detectáveis em seu comportamento óptico. Essa resposta óptica pode ocorrer por meio de diferentes mecanismos, como *quenching* dinâmico ou estático, transferência de elétrons fotoinduzida (PET), efeito de filtro interno (IFE) e transferência de energia por ressonância de Förster (FRET) (LIU; LI; YANG, 2020). Esses mecanismos, frequentemente combinados, determinam a sensibilidade e a seletividade dos CDs na detecção de diferentes espécies químicas, sendo fundamentais para o avanço de diferentes aplicações

2.6.1. Mecanismo estático ou dinâmico

O *quenching* de fluorescência consiste em qualquer processo que reduz a intensidade fluorescente de uma amostra, podendo ocorrer por diferentes mecanismos, como o *quenching* dinâmico (colisões entre fluoróforo e o *quencher*) e o *quenching* estático (formação de complexos não fluorescentes). Ambos os mecanismos exigem contato molecular, sendo o dinâmico dependente da difusão do *quencher* durante o tempo de vida do estado excitado, enquanto o estático envolve a formação prévia de um complexo inativo. O *quenching* dinâmico, ou colisional, ocorre quando o *quencher* entra em contato direto com o material fluorescente durante seu estado excitado, promovendo a dissipação de energia sem emissão de fótons, e consequentemente, reduzindo a intensidade da fluorescência. Esse mecanismo é diretamente influenciado pela temperatura, uma vez que o aumento da agitação térmica eleva a frequência de colisões entre as moléculas, intensificando o efeito de *quenching* (LAKOWICZ, 2006). Esse mecanismo é descrito pela equação 1 de Stern-Volmer:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + k_q\tau_0[Q] = 1 + K_D[Q] \quad (1)$$

Nesta equação, F_0 e F representam as intensidades de fluorescência na ausência e na presença do *quencher*, respectivamente; k_q é a constante bimolecular de *quenching*; τ_0 é o tempo de vida do fluoróforo na ausência do *quencher*; e $[Q]$ é a concentração do *quencher*. A constante de Stern-Volmer é dada por $K_D = k_q\tau_0$.

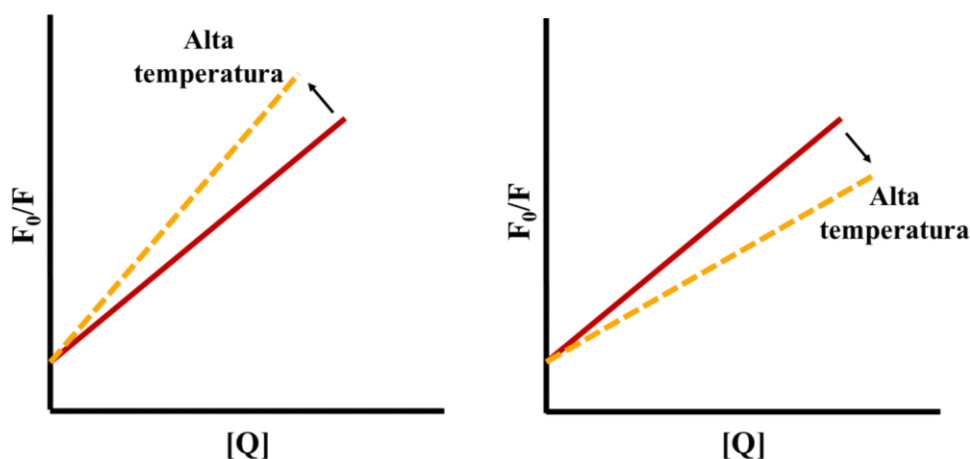
Em contraste, o *quenching* estático ocorrer por meio da formação de um complexo não fluorescente no estado fundamental entre o material fluorescente e o *quencher*. Quando o complexo absorve luz, ele retorna ao estado fundamental sem emissão de fótons. A equação (2)

de Stern-Volmer para o *quenching* estático sendo K_s a constante de associação do complexo (M^{-1}), é (LAKOWICZ, 2006):

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_s[Q] \quad (2)$$

O efeito da temperatura nos mecanismos de *quenching* dinâmico e estático apresenta comportamentos opostos, permitindo sua distinção experimental. No caso do *quenching* dinâmico, o aumento da temperatura intensifica o processo, uma vez que a maior agitação térmica eleva a frequência de colisões entre fluoróforo e *quencher* durante o estado excitado. Como consequência, a constante K_D aumenta proporcionalmente à temperatura, refletindo-se em uma maior inclinação nas curvas de F_0/F versus $[Q]$. Por outro lado, o *quenching* estático, que envolve a formação de complexos não-fluorescentes no estado fundamental, é desfavorecido pelo aumento da temperatura, pois a energia térmica adicional promove a dissociação desses complexos. Assim, tanto a constante de associação (K_s) quanto a inclinação da curva diminuem com o aumento da temperatura (LAKOWICZ, 2006, ZU et al., 2017). A comparação entre os mecanismos de *quenching* dinâmico e estático está ilustrado na Figura 11.

Figura 11. Comparação entre os mecanismos de *quenching* (a) dinâmico e (b) estático pela influência do aumento da temperatura.



Fonte: LAKOWICZ, 2006. Adaptado.

2.6.2. Mecanismo PET

O mecanismo de transferência de elétrons fotoinduzida, chamado de PET (*photoinduced electron transfer*), é um processo em que ocorre a transferência de elétrons que é desencadeado

pela absorção de luz. Ocorre quando uma molécula doadora é excitada e seu elétron passa para um nível de energia mais alto (estado excitado); nesse estado a molécula doadora pode transferir seu elétron excitado para outra molécula (receptora). Esse processo gera espécies reativas ou modula a fluorescência dos CDs, sendo influenciado pelos grupos funcionais em sua superfície. A confirmação do mecanismo ocorre pela redução do tempo de vida dos CDs e pela existência dos gaps energéticos, formando um complexo não emissivo que retorna ao estado fundamental sem emitir fótons, levando ao *quenching* da fluorescência (ZU et al., 2017; CHAN; YAP; YONG, 2018).

O mecanismo de PET explica a resposta fluorescente dos CDs a íons de metais de transição. Isso ocorre porque esses íons metálicos podem se coordenar aos CDs por meio de grupos funcionais superficiais, enquanto seus orbitais não preenchidos atuam como aceptores de elétrons. Quando os CDs são excitados, os elétrons podem ser transferidos para esses orbitais vazios dos íons metálicos, resultando no *quenching* da fluorescência. Esse processo destaca o papel dos metais de transição como *quenchers* eficientes, mediados pela formação de complexos de coordenação e pela facilidade de aceitação eletrônica devido à sua estrutura eletrônica (LI et al., 2018).

2.6.3. Mecanismo FRET

A transferência de energia por ressonância de Förster, o FRET (*Förster Resonance Energy Transfer*), é um mecanismo não radiativo em que a energia é transferida de um doador para um aceptor, dependendo da orientação e a distância ($< 100 \text{ \AA}$) entre eles. Para que ocorra, o espectro de emissão do doador deve sobrepor ao de absorção do aceptor, permitindo a transferência por interação dipolo-dipolo, sem emissão de fótons (DIAC et al., 2015; DONG et al., 2019). É altamente sensível à proximidade molecular, tornando o FRET uma ferramenta interessante para aplicação em sensores (ZU et al., 2017).

Um exemplo é o estudo realizado por Yang et al., usando CDs dopados com N e P, e nanopartículas de ouro para detecção do pesticida Carbendazim. Os N, P-CQDs emitiam luz verde quando excitados. Quando as nanopartículas de ouro foram adicionadas, elas “roubaram” essa luz via FRET, e assim tendo um *quenching* da fluorescência. (YANG et al., 2018)

2.6.4. Mecanismo IFE

O efeito do filtro interno, IFE (*Internal Filter Effect*) é um fenômeno que ocorre em soluções fluorescentes quando a própria absorção da luz interfere na emissão de fluorescência.

Stokes observou o IFE ao perceber que a fotoluminescência azul da solução concentrada de quinino venha apenas da superfície da solução irradiada, devido à alta densidade óptica que absorvia toda luz UV nos primeiros milímetros. Em soluções diluídas, esse efeito é insignificante. O IFE pode ocorrer com a absorção da luz de excitação ou com a absorção da luz emitida, ambos reduzindo a intensidade da fotoluminescência sem alterar o tempo de decaimento (CHAN; YAP; YONG, 2018). O IFE passou a ser explorado para detecção fluorescente, onde a redução da fotoluminescência indica a presença de analitos. O IFE ocorre quando os analitos (absorvedores) presentes no sistema de detecção absorvem a luz de excitação ou a emissão luminescente dos CDs (WANG et al., 2017; LI et al., 2018).

2.7. DEFENSIVOS AGRÍCOLAS

Defensivos agrícolas são produtos químicos ou biológicos utilizados na agricultura para controlar, prevenir ou eliminar pragas, ervas daninhas e doenças que possam afetar o desenvolvimento das lavouras e a qualidade dos alimentos (SILVA, 2012). No Brasil, o termo agrotóxico é amplamente utilizado para se referir aos defensivos agrícolas, sendo considerado um termo negativo pelo setor produtivo. Alguns exemplos de defensivos agrícolas são:

- Herbicidas: Combate ervas daninhas.
- Inseticidas: Controle de insetos.
- Fungicidas: Previne e elimina fungos.
- Acaricidas: Combate ácaros.

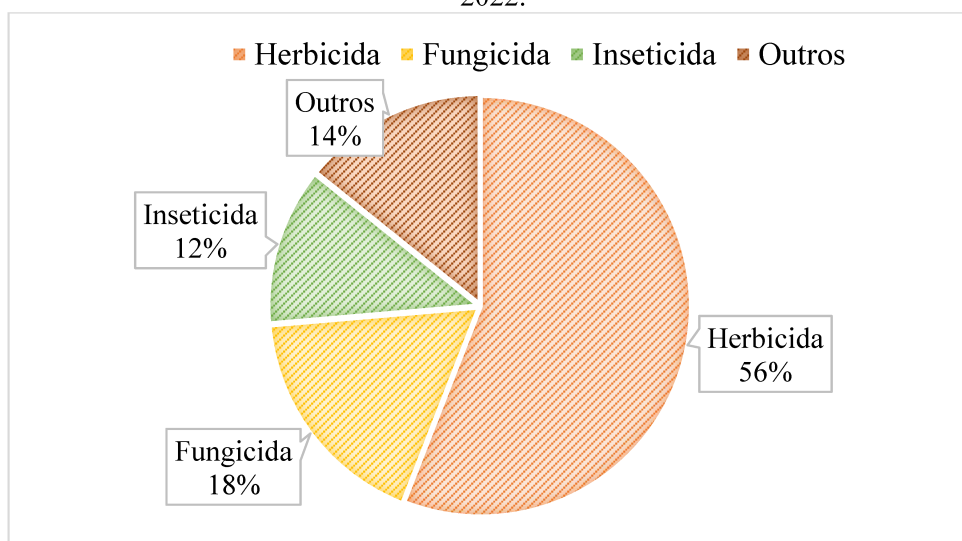
Ao longo do tempo, novas tecnologias para esse setor foram desenvolvidas, trazendo algumas vantagens, como a especificidade de ação e a alta capacidade de degradação no ambiente (SILVA, 2012). Mas ainda há um grande problema em relação a resistência das pragas aos defensivos agrícolas. Deve-se evitar o uso contínuo de uma única forma de manejo, adotando outras técnicas, sendo recomendado a utilização de produtos químicos apenas quando necessário (SINDIVEG, 2017).

No Brasil, esses produtos são regulamentados por órgãos como o Ministério da Agricultura, ANVISA e o IBAMA. O Brasil ocupa a sétima posição mundial no consumo de defensivos agrícolas por hectare de terra e é o décimo terceiro em utilização desses produtos por unidade de produção (SINDIVEG, 2017). De acordo com a ANVISA, quatro em cada dez produtos proibidos em culturas na União Europeia e nos Estados Unidos ainda são comercializados no Brasil. Entre 2010 e 2020, a comercialização de agrotóxicos no Brasil registrou um aumento de 78,3% (HESS & NODARI, 2022). Em 2023, as vendas alcançaram

755.489 toneladas de ingredientes ativos de produtos formulados. Os herbicidas representam a maior parte desses agrotóxicos, correspondendo a 56% das vendas totais, seguido por fungicidas com 18%, inseticidas com 12%, e 14% que correspondem a reguladores de crescimento, algicida e acaricida (Figura 12).

A pesquisa sobre a exposição aos agrotóxicos é essencial para a saúde pública e o meio ambiente, ajudando a identificar riscos, criar políticas de prevenção e adotar práticas mais seguras no uso desses produtos. Embora as características intrínsecas dos defensivos agrícolas atendam aos requisitos de segurança para a saúde humana e ambiental, é fundamental adotar uma série de cuidados durante seu uso (MENTEN et al., 2017).

Figura 12. Distribuição de vendas totais de defensivos agrícolas comercializada no Brasil no ano de 2022.



Fonte: Ibama, Relatório de Comercialização de Agrotóxicos, Boletim 2023.

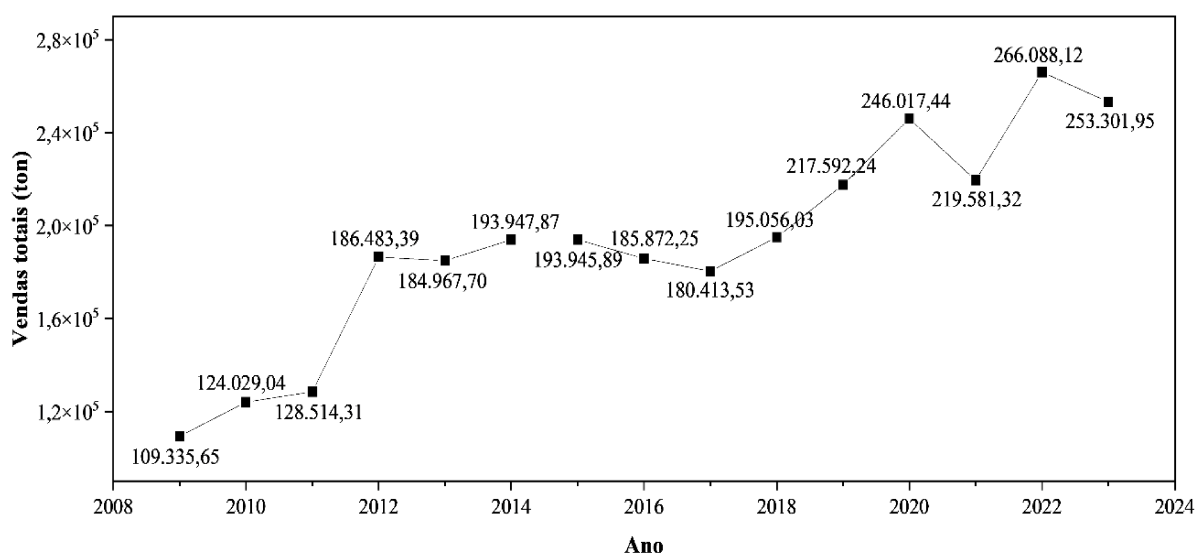
2.8. HERBICIDA GLIFOSATO

O glifosato é um herbicida pós-emergente, aplicado em ervas daninhas já desenvolvidas, após o plantio da cultura. Além disso, é um herbicida sistêmico, no qual é absorvido pela planta por meio de suas folhas ou raízes, e é distribuído por toda a planta (AMARANTE JUNIOR & SANTOS, 2002). Esse agrotóxico consegue eliminar a planta por completo, atuando principalmente como inibidor da enzima 5-enol-piruvil-shiquimato-3-fosfato sintase (EPSPs), essencial para a biossíntese de aminoácidos aromáticos (DE CARVALHO, 2013). Além disso, é um herbicida não seletivo, eliminando a maioria das plantas com as quais entra em contato,

sendo geralmente usado em lavouras geneticamente modificadas que são resistentes a esse ingrediente ativo.

O composto glifosato foi desenvolvido em 1950, mas sua atividade herbicida foi descoberta na década de 1970 pela empresa Monsanto (GONZÁLEZ-MOSCOSO et al., 2023), que lançou o primeiro herbicida à base de glifosato no mercado com o nome Roundup. As vendas da companhia aumentaram nos anos 1990, após o lançamento da linha de sementes transgênicas Roundup, no qual a soja, o milho e o algodão resistentes ao herbicida possibilitaram ao setor agrícola aumentar o uso do glifosato nas plantações (FIOCRUZ, 2019). Já no Brasil, o glifosato foi comercializado pela primeira vez em 1978, e em 1984 começou a ser produzido (SILVA, 2012). O glifosato é um dos herbicidas mais utilizados no mundo, sendo o mais utilizado no Brasil, com 253.301,95 toneladas comercializadas em 2023 (IBAMA, 2024), tendo uma queda de 4,81% em relação ao ano anterior (Figura 13).

Figura 13. Distribuição anual da quantidade, em toneladas, do ingrediente ativo glifosato comercializada no Brasil, 2009 a 2023.



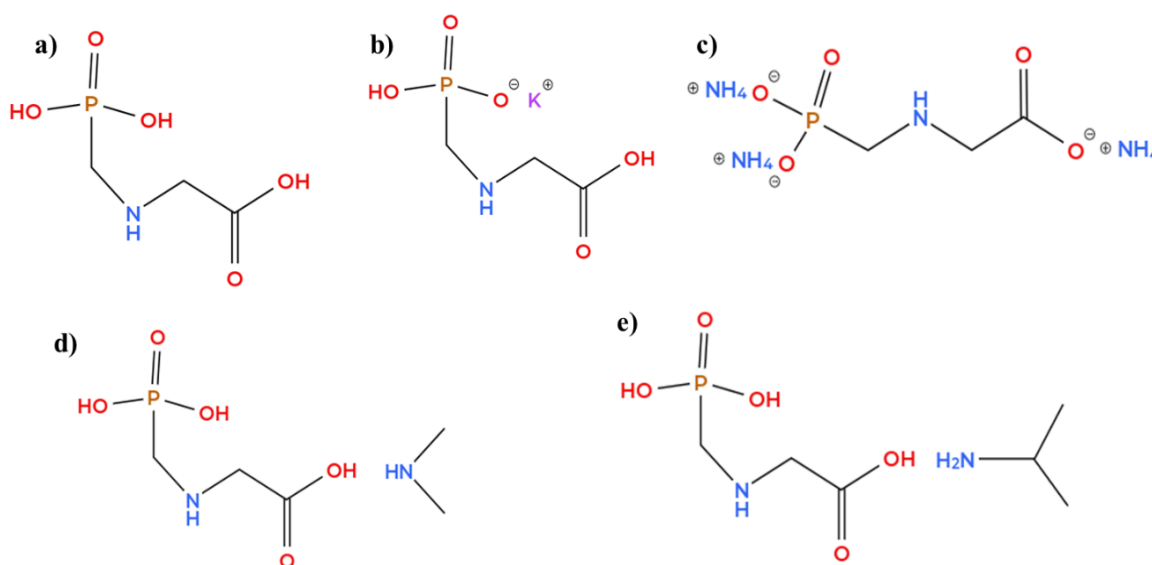
Fonte: IBAMA, Relatório de Comercialização de Agrotóxicos, Boletim 2023.

2.9. ESTRUTURA E CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO GLIFOSATO

O glifosato é o n-(fosfonometil)glicina, e tem fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$ e com massa molar igual a $169,07 \text{ g mol}^{-1}$. Trata-se de um organofosforado com densidade aparente

de $0,5 \text{ g/cm}^3$ e ponto de fusão de 200°C (HERINGER, 2019). Em condições ambientais, apresenta-se como sólido cristalino, altamente solúvel em água (12 g/L a 25°C) e quase insolúvel em solventes orgânicos comuns (AMARANTE JUNIOR & SANTOS, 2002). Além do composto em sua forma ácida, é comercializado na forma de sal de isopropilamina, sal de dimetilamina, sal de potássio ou sal de amônio (Figura 14).

Figura 14. Moléculas do a) glifosato e seus sais: b) sal de potássio; c) sal de amônio; d) sal de dimetilamina e e) sal de isopropilamina.

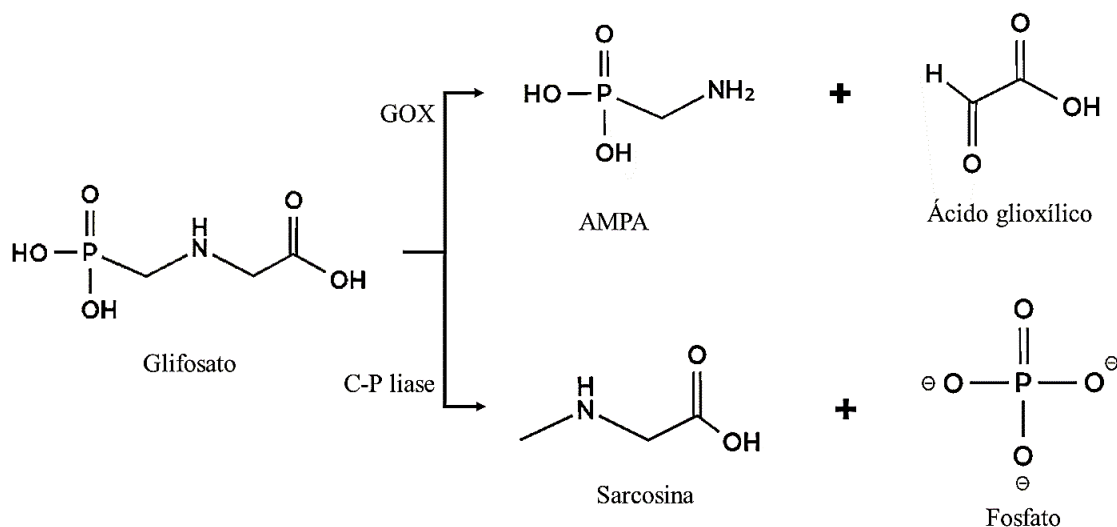


Por apresentar em sua molécula grupos funcionais fosfonato, ácido carboxílico e amina, é possível a geração de diferentes cargas iônicas dependendo do pH do ambiente (COUTINHO; MAZO, 2005), o que faz com que apresente um comportamento zwitteriônico.

2.10. COMPORTAMENTO DO GLIFOSATO NO AMBIENTE

As ervas daninhas, ao entrarem em contato com o glifosato, absorvem uma parte do produto aplicado, enquanto a outra parte é transferida para o solo (HERINGER, 2019). Ao atingir o solo, o herbicida pode passar por processos de degradação ou de adsorção, de acordo com suas propriedades químicas. Quando adsorvido, pode ser lixiviado para camadas subsuperficiais do solo ou absorvido por outras plantas. A degradação e retenção dos herbicidas no ambiente são influenciados pela temperatura, pH, umidade, matéria orgânica, entre outros fatores (TONI et al., 2006).

Figura 15. Ilustração das principais vias de degradação do glifosato.



Fonte: Cicilinski *et al.*, 2024. Adaptado.

A principal via de dissipação do glifosato em água é pela degradação, por meio de ação microbiológica, e pela adsorção por sedimentos. Os microrganismos usam nitrogênio, carbono e fósforo como fonte de energia por meio de duas rotas catabólicas, como mostra a Figura 15, produzindo AMPA e sarcosina (DICK & QUINN, 1995; MORAES & ROSSI, 2010). O ácido aminometilfosfônico (AMPA) é o principal metabólito do glifosato, no qual sua produção envolve a clivagem oxidativa que ocorre na ligação entre o carbono (grupo fosfonometil), e o nitrogênio (grupo amino), pela presença da enzima glifosato oxidorreductase (GOX) (REDDY *et al.*, 2004; CICILINSKI *et al.*, 2024). Embora seja classificado como de baixa toxicidade, o AMPA apresenta maior persistência no ambiente em comparação ao glifosato (SOUZA *et al.*, 2006).

O glifosato forma complexos estáveis com metais presentes no solo ou na água, o que pode prejudicar sua mobilidade, além de poder alterar sua eficácia. A presença de íons metálicos pode alterar os processos de adsorção e biodegradação devido à formação de complexos, tanto solúveis quanto insolúveis. O grupo fosfonato forma complexos estáveis com íons metálicos. Da mesma forma, os grupos amino e carboxila também apresentam uma elevada capacidade de coordenação com esses íons (COUTINHO, 2005).

2.11. LEGISLAÇÃO E EFEITOS DO GLIFOSATO

Embora relatado com toxicidade relativamente baixa, o uso de glifosato e sua toxicidade ainda é muito debatido. Alguns autores sugerem que o herbicida, quando administrado em doses

elevadas por longos períodos de tempo, podem causar defeitos crônicos no nascimento de determinadas espécies de animais (AMARANTE JUNIOR & SANTOS, 2002). Em 2013 a Fundação Oswaldo Cruz (Fiocruz) fez uma reavaliação do glifosato, sendo feitas diversas recomendações, incluindo a reclassificação dos produtos técnicos de glifosato como classe I (extremamente tóxico), mas não considerou o glifosato como carcinogênico, mutagênico ou tóxico para a reprodução ou desenvolvimento embriofetal.

Em 2015, a IARC, órgão vinculado a OMS, classificou o glifosato como “provável carcinogênico para humanos”. A FAO afirmou que o risco cancerígeno para seres humanos devido à exposição por meio de dieta, seja improvável, incluindo exposições alimentares e da água (FAO/OMS, 2016). Já em 2018, a ANVISA publicou uma nota técnica de nº23, da revisão toxicológica do glifosato, motivada pelo amplo uso do herbicida no Brasil e por relatos de intoxicação ocupacional e acidental, no qual houve a solicitação de revisão da Ingestão Diária Aceitável e os possíveis efeitos adversos à saúde associados a esse ingrediente ativo.

A ANVISA estabelece limites para a presença de resíduos de glifosato em alimentos e água. De acordo com a Portaria MS nº 888/2021, o valor máximo permitido (VMP) de glifosato na água potável, somando com seu metabólito AMPA, é de $500 \mu\text{g L}^{-1}$. Essa regulamentação leva em conta a Ingestão Diária Aceitável (IDA) para o glifosato, estabelecida pela ANVISA em $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ de peso corporal, com base em estudos toxicológicos. Nos Estados Unidos, o limite estabelecido é de $700 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto no Japão a concentração máxima permitida é de $2000 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto na China é equivalente ao padrão dos EUA. Já a legislação europeia define que o limite máximo tolerável para pesticidas individuais, incluindo o glifosato, em água potável é de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, totalizando um valor de 5000 vezes menor que o valor permitido no Brasil. De acordo com o Ministério da Saúde (2019), para avaliação inicial de pacientes com suspeita de exposição aguda a produtos à base de glifosato, podem ser observados os sintomas, como: desconforto oral ou nasal, lesões e ulcerações na mucosa oral, hemorragia digestiva, bradicardia ou taquicardia, irritação cutânea, entre outros.

Um estudo de 2024 conduzido pela Arizona State University revelou que a exposição ao glifosato pode causar inflamação cerebral significativa em camundongos, levando a sintomas semelhantes aos da doença de Alzheimer, incluindo alterações comportamentais e morte prematura. Esses efeitos persistiram mesmo após a interrupção da exposição, sugerindo danos duradouros ao cérebro (SCIENCE DAILY, 2024).

O uso excessivo de agrotóxicos impacta principalmente as populações rurais e comunidades próximas. Os riscos ainda pouco conhecidos, o uso inadequado de EPI's, o desrespeito às legislações e os problemas sociais contribuem para o aumento das intoxicações e da contaminação ambiental (BASSANI et al., 2018). Deve-se respeitar os procedimentos relacionados à aquisição, transporte, armazenamento, aplicação e descarte adequado de embalagens e resíduos. Alguns componentes das formulações comercializadas apresentam toxicidade superior à do glifosato. As formulações geralmente contêm surfactantes, que podem ser também irritantes graves e tóxicos para alguns sistemas (AQUINO NETO, 2009).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Preparação de diferentes carbon dots para obtenção de sensores fluorescentes para detecção de glifosato.

3.2. Objetivos específicos

- Preparar CDs utilizando o método de carbonização hidrotérmica com diferentes precursores de carbono;
- Caracterizar os CDs com: espectrofotometria de fluorescência, espectroscopia na região ultravioleta-vísivel; espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, análise elementar, microscopia eletrônica de transmissão, potencial zeta, espalhamento de luz dinâmico, espectroscopia Raman, difração de raios X e análise térmica.
- Estudar a interação dos CDs preparados com diferentes íons metálicos;
- Estudar a capacidade de sequestro dos íons metálicos da superfície dos diferentes CDs pelos grupos fosfonato do glifosato;
- Desenvolver sensores à base de CDs seletivo e sensível (para baixas concentrações de glifosato em ambientes aquosos).

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais

Ácido maleico, ácido ascórbico, nitrato de chumbo, nitrato de cobre, nitrato de manganês foram adquiridos da Neon. Ácido succínico, citrato de amônio, cloreto de cálcio e o óleo de silicone foram obtidos pela Synth. Ácido cítrico, sulfato de quinino, nitrato de magnésio hexahidratado, glifosato ((N-fosfonometil) glicina), AMPA (ácido (aminometil)fosfônico) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Hidróxido de sódio e nitrato de ferro (III) nona-hidratado foram obtidos da FMaia. Ácido sulfúrico concentrado (98 % P.A.), nitrato de níquel (II) e cloreto de cobalto (II) hexa-hidratado foram adquiridos da Vetec. O sulfato de ferro (II) foi obtido da Sulfal enquanto que o cloreto de mercúrio (II) e sulfato de zinco hepta-hidratado foram adquiridos da Merck. Cloreto de crômio (III) foi obtido da Dinâmica. Todos os reagentes foram adquiridos em pureza P.A. (puro para análise) ou superior.

4.2. Equipamentos

Os reagentes sólidos foram pesados em balança analítica Shimadzu Ax200. Para as medições de pH foi utilizado um pHmetro da marca Kasvi. Para centrifugação foi utilizado centrífuga da marca Daiki de até 4000 rpm. A agitação das amostras foi feita em agitador magnético da marca Thelga. Para as sínteses foi empregada uma chapa da marca IKA, modelo C-MAG HS 7. Para a secagem dos CDs foi empregada uma estufa Sterilifer SXCR 100, e estufa a vácuo Marconi, modelo MA 030/12. Para a iluminação em luz ultravioleta foi empregada a uma lâmpada de emissão de radiação UV-A de 365 nm, de 6 watts.

4.3. Preparação dos carbon dots

Os CDs foram sintetizados a partir dos precursores de carbono (C) e de nitrogênio (N), descritos na Tabela 1.

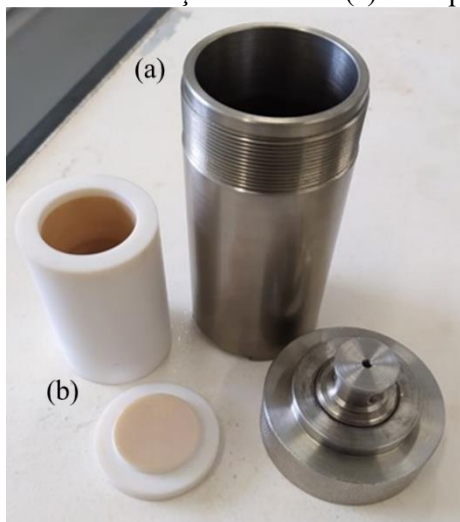
Tabela 1. Precursores utilizados para sínteses de CDs.

Sigla	Precursor de C	Precursor de N
CAA	Ácido L-ascórbico	Citrato de amônio
CCA	Ácido cítrico	
CMA	Ácido maleico	
CSA	Ácido succínico	

Após a pesagem das massas, equivalente a 15 mmol de cada precursor em um bequer, os reagentes foram dissolvidos em 30 mL de água deionizada com auxílio de um agitador

magnético por 5 minutos. O método de síntese realizado foi a carbonização hidrotérmica, empregando uma autoclave de aço composta por um recipiente de PTFE com capacidade de 60 mL. A solução foi transferida para o recipiente de PTFE que, e em seguida, foi inserido dentro do reator autoclave (Figura 1). O conjunto foi aquecido em um banho de silicone a uma temperatura de 180°C por 8 horas em uma chapa de aquecimento. Ao término desse período, o reator autoclave foi resfriado até alcançar a temperatura ambiente, para que a dispersão final de CDs fosse então filtrada. Parte das dispersões foi armazenada em frasco de vidro âmbar, e outra parte foram submetidos à secagem à 100°C, em uma placa de PTFE, em estufa convencional por um dia, seguida de secagem adicional por 3 a 5 dias em estufa a vácuo.

Figura 16. Reator autoclave de aço inoxidável (a) e recipiente de PTFE (b).



4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS *CARBON DOTS*

4.4.1. Verificação da fluorescência sob luz UV

Para visualização da fluorescência dos CDs sob lâmpadas de luz UV com comprimento de onda de 365 nm, foram diluídos em água deionizada uma pequena quantidade da dispersão de CDs obtidas das sínteses.

4.4.2. Espectrofotometria de fluorescência

Os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos em um Espectrofluorímetro Varian Cary Eclipse – Agilent, da infraestrutura do Departamento de Química da UFMG. Os CDs obtidos foram analisados utilizando-se uma cubeta de quartzo com 1 cm de caminho ótico,

volume de 3,0 mL e com quatro faces polidas. Para determinação do comprimento de onda de excitação de máxima emissão de fluorescência, os CDs foram excitados em diferentes comprimentos de onda na faixa de 300 a 400 nm, variando de 10 em 10 nm, em temperatura de 25 °C. As larguras das fendas empregadas foram de 10 nm tanto para excitação e emissão para CCA, CMA e CSA e de 5 nm para CAA. Para as demais análises utilizou-se os melhores comprimentos de onda de excitação para cada CDs obtido.

4.4.3. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

Para obtenção da absorção dos CDs no UV-Vis utilizou-se cubetas de quartzo, com 1 cm de caminho óptico e duas faces polidas, em um intervalo de 200-800 nm. Foi empregado o espectrofotômetro UV-Vis da marca Shimadzu, modelo UV-2550, gentilmente cedido pelo Grupo de Tecnologias Ambientais (GruTAm) do Departamento de Química da UFMG.

4.4.4. Rendimento quântico (Φ)

Para obtenção do rendimento quântico é feita uma comparação com o rendimento quântico de 54% de uma solução padrão de sulfato de quinino, que é feito dissolvendo uma ponta de espátula de sulfato de quinino em 100 mL de H₂SO₄ na concentração de 0,01 M (LIANG *et al.*, 2013). A análise foi realizada em duas etapas: a primeira etapa por meio das medidas UV-Vis, no qual foram preparadas cinco concentrações diferentes de cada amostra de CDs e da solução de sulfato de quinino. As absorções obtidas foram entre 0,01 e 0,1 no comprimento de onda de 340 nm. Em seguida, foram obtidos espectros de emissão de fluorescência utilizando-se também o comprimento de onda de excitação de 340 nm (DA SILVA PINTO *et al.*, 2024).

Foram obtidas curvas de absorbância *versus* integral da intensidade da fluorescência, dais quais foram obtidos os coeficientes angulares para o cálculo de rendimento quântico utilizando a Equação 4 (LIANG *et al.*, 2013). Nessa equação, “I” é a integral da área da banda do espectro de emissão de fluorescência, “A” é a absorção, “n” o índice de refração, e o sub índice “q” é referente ao rendimento quântico da solução de sulfato de quinino.

$$\Phi = \Phi_q \cdot \frac{I}{I_q} \cdot \frac{A_q}{A} \cdot \frac{n^2}{n_q^2} \quad (4)$$

4.4.5. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

Para a caracterização dos grupos funcionais presentes nos CDs, os espectros de infravermelho foram obtidos na região de 4000-500 cm⁻¹, empregando um Espectrômetro FTIR

BX – Perkim Elmer, do Departamento de Química da UFMG. As análises foram realizadas a partir do preparo de pastilhas de KBr.

4.4.6. Análise elementar

Para a determinação do teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, foi utilizado um analisador CHNS/O 2400 Series II Perkin-Elmer, da infraestrutura do Departamento de Química da UFMG.

4.4.7. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens MET foram registradas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-20 - FEI SuperTwin 200 kV do Centro de Microscopia da UFMG. As amostras foram preparadas pela deposição da dispersão dos CDs em grades de cobre contendo filme ultrafino (3 nm) de carbono.

4.4.8. Espalhamento de luz dinâmico (DLS) e Potencial zeta

Para medida da carga elétrica, tamanho e distribuição dos CDs em suspensão, foram realizadas análises de DLS e Potencial Zeta em um analisador de partículas LiteSizer 500 com sistema de dosagem automática acoplado da Metrohm – Anton Paar, cedido pelo Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno (CTNano).

4.4.9. Espectroscopia Raman

A análise por espectroscopia Raman foi realizada em um Espectrômetro micro-Raman Witec Alpha300RA, do Laboratório de Caracterização e Processamento de Nanomateriais (LCPnano) da UFMG, com um laser de comprimento de onda de 532 nm como fonte de excitação.

4.4.10. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro Anton Paar XRDymanic-500, utilizando uma fonte de radiação Cu-K α ($\lambda = 0,154$ nm). As análises foram realizadas com tensão de 40 kV e corrente de 50 mA. O ângulo de incidência variou de 5 a 80° 2 θ .

4.4.11. Análise térmica

As análises térmicas foram realizadas em um equipamento DTG-60H Shimadzu, da infraestrutura do Departamento de Química da UFMG, sob as seguintes condições: cadinho de alumina; atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1}) e razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

4.5. PREPARO DAS SOLUÇÕES DE GLIFOSATO E AMPA

As soluções de glifosato e AMPA foram preparadas a partir da pesagem dos padrões sólidos, dissolvidos em 50 mL de água deionizada em balão volumétrico, resultando em uma concentração final de 0,01 M. As soluções foram armazenadas em frascos âmbar sob refrigeração.

4.6. AVALIAÇÃO DOS CDs COMO SENSORES PARA GLIFOSATO

4.6.1. Efeito da força iônica e presença de diferentes íons metálicos ligantes

Inicialmente, a intensidade de fluorescência dos CDs sintetizados foi avaliada em soluções aquosas de KCl com concentrações variando de 0 a 3,0 M. Em seguida, para avaliar a seletividade dos CDs frente a diferentes íons ligantes, foi realizado um experimento com 12 soluções de íons metálicos individuais: Ca^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , todas na concentração de 0,01 M. Em cada ensaio, foram adicionados 100 μL da solução do íon metálico a 2,5 mL de uma dispersão de CDs a 20 mg L^{-1} , sendo as misturas analisadas após um tempo de incubação de 3 minutos. A intensidade de fluorescência foi então medida, e o íon metálico que promoveu o maior *quenching* da fluorescência foi selecionado para o desenvolvimento do sensor. Posteriormente, para avaliar a seletividade na presença de íons interferentes, a análise foi repetida com a adição dos demais íons metálicos à amostra contendo o íon previamente selecionado. Para investigar a sensibilidade à detecção do íon Fe^{3+} , foram realizados estudos quantitativos da resposta da intensidade de fotoluminescência dos CDs à adição de concentrações crescentes desse íon, em dois intervalos distintos de concentração: de 20 a 500 μM e de 0,083 a 5 μM .

4.6.2. Otimização das condições para detecção de glifosato: estudos de tempo de incubação e do pH da solução

As condições ideais para o nanosensor baseado em CDs foram determinadas por meio da análise do tempo de resposta e do efeito do pH. Os processos de *quenching* da fluorescência por Fe^{3+} e de recuperação da fluorescência na presença de glifosato foram estudados separadamente.

Para o estudo do tempo de resposta, considerando a etapa de *quenching*, 100 μL de uma solução de Fe^{3+} (0,01 M) foram adicionados a 2,5 mL de uma dispersão de CDs (20 mg L^{-1}), sendo a intensidade de fluorescência medida em diferentes intervalos de tempo (1, 3, 5, 7 e 9 min). Na etapa de recuperação, 100 μL de uma solução de glifosato (0,01 M) foram adicionados ao sistema CD/ Fe^{3+} que sofreu *quenching*, e a fluorescência foi monitorada ao longo do tempo (2, 4, 6, 8, 10, 12 e 14 min) para avaliar a restauração do sinal.

Para avaliar o efeito do pH, 2,5 mL de dispersões de CDs (20 mg L^{-1}) foram preparadas e ajustadas a diferentes valores de pH mediante adição de volumes apropriados de HCl ou NaOH (0,1 M). Em seguida, foram adicionados 100 μL de solução de Fe^{3+} e 100 μL de solução de glifosato (ambas a 0,01 M) às dispersões. A influência do pH sobre o *quenching* da fluorescência (adição de Fe^{3+}) e sobre a recuperação da fluorescência (adição de glifosato) foi avaliada por meio da medida da intensidade de fotoluminescência nas diferentes condições.

4.6.3. Estudo da detecção de glifosato em condições otimizadas

A fim de avaliar quantitativamente a restauração da intensidade da fluorescência, foi analisado a influência do glifosato no sistema CDs/ Fe^{3+} em diferentes concentrações. Para esta análise foram definidos para montagem do sensor: 2,5 mL de dispersão de CDs (20 mg L^{-1}), e pH ajustado para cada CD. Em seguida, 50 μL da solução de Fe^{3+} (0,01 M) foram adicionados, e a mistura foi incubada durante o tempo previamente determinado como ótimo. Diferentes quantidades de glifosato (0,01 M) foram então adicionadas, e a mistura foi novamente incubada pelo tempo ideal estabelecido, e a intensidade de fluorescência foi então medida.

Para avaliar a sensibilidade e calcular o limite de detecção dos sensores, foram utilizados diferentes volumes de soluções de glifosato em baixas concentrações para cada sensor. As faixas de concentração foram de: 1,2 – 16,3 μM (CAA); 6,0 – 30,0 μM (CCA); 8,0 – 60,0 μM (CMA); e 0,08 – 1,3 μM (CSA). O cálculo do limite de detecção foi realizado pela Equação 5 (QI *et al.*, 2019), utilizando o desvio padrão (δ) dividido pelo coeficiente angular (S) da curva de calibração.

$$LD = \frac{3\delta}{S} \quad (5)$$

4.6.4. Detecção do AMPA

Para detecção do AMPA foi escolhido somente o CSA para a análise, no qual foi realizada seguindo o mesmo procedimento utilizado para a detecção de glifosato, tanto em relação às concentrações de CDs, Fe^{3+} e AMPA, como em relação ao valor de pH e ao de tempo incubação.

4.6.5. Avaliação do sensor em amostra real de água da torneira

Para avaliar a aplicabilidade do sensor em matrizes reais, foi preparada uma dispersão de 3,0 mL de uma amostra de CDs a 20 mg L^{-1} , ajustada ao pH 4 previamente determinado. Em seguida, foram adicionados $30 \mu\text{L}$ de uma solução de Fe^{3+} (0,01 M), e a mistura foi agitada por 3 minutos para garantir a adequada homogeneização e interação entre os componentes. As amostras de água da torneira, coletada no laboratório do Grupo de Pesquisa de Materiais Avançados e Poliméricos (GPMAP), no anexo III do DQ, foram filtradas em membrana de $0,22 \mu\text{m}$, enriquecidas com diferentes volumes de uma solução de glifosato (0,01 M) e incubadas por 10 minutos antes da análise de fluorescência.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CDs

5.1.1. Propriedades ópticas dos CDs

Para investigar as propriedades ópticas dos CDs, as suspensões foram expostas à luz UV, e em seguida, foram realizadas análises de absorção UV-Vis, espectroscopia de fluorescência e a determinação do rendimento quântico.

Três dos CDs obtidos (CCA, CMA e CSA) não apresentaram precipitação após a síntese. Somente o CAA apresentou pequena quantidade de precipitado, que foi eliminado por centrifugação. Todos os CDs foram filtrados com filtro de poro de 0,22 μm , conforme descrito na parte experimental. Após a purificação da suspensão, foi avaliada a fluorescência dos CDs com uma lâmpada ultravioleta de 365 nm. A suspensão aquosa dos quatro CDs exibiu emissão azul, como pode ser observado nas imagens da Figura 17. Na luz natural os CDs apresentaram variações de cores apresentadas na Figura 17 e na Tabela 2.

Figura 17. Fotos das suspensões de CDs filtradas (à esquerda sob luz natural e à direita sob luz UV): a) CAA, b) CCA, c) CMA, d) CSA.

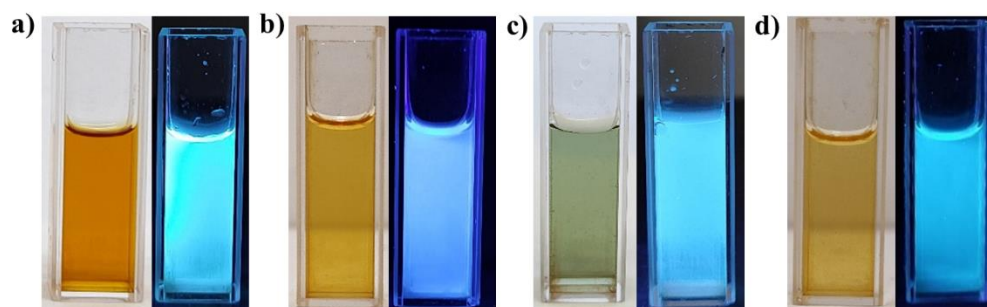


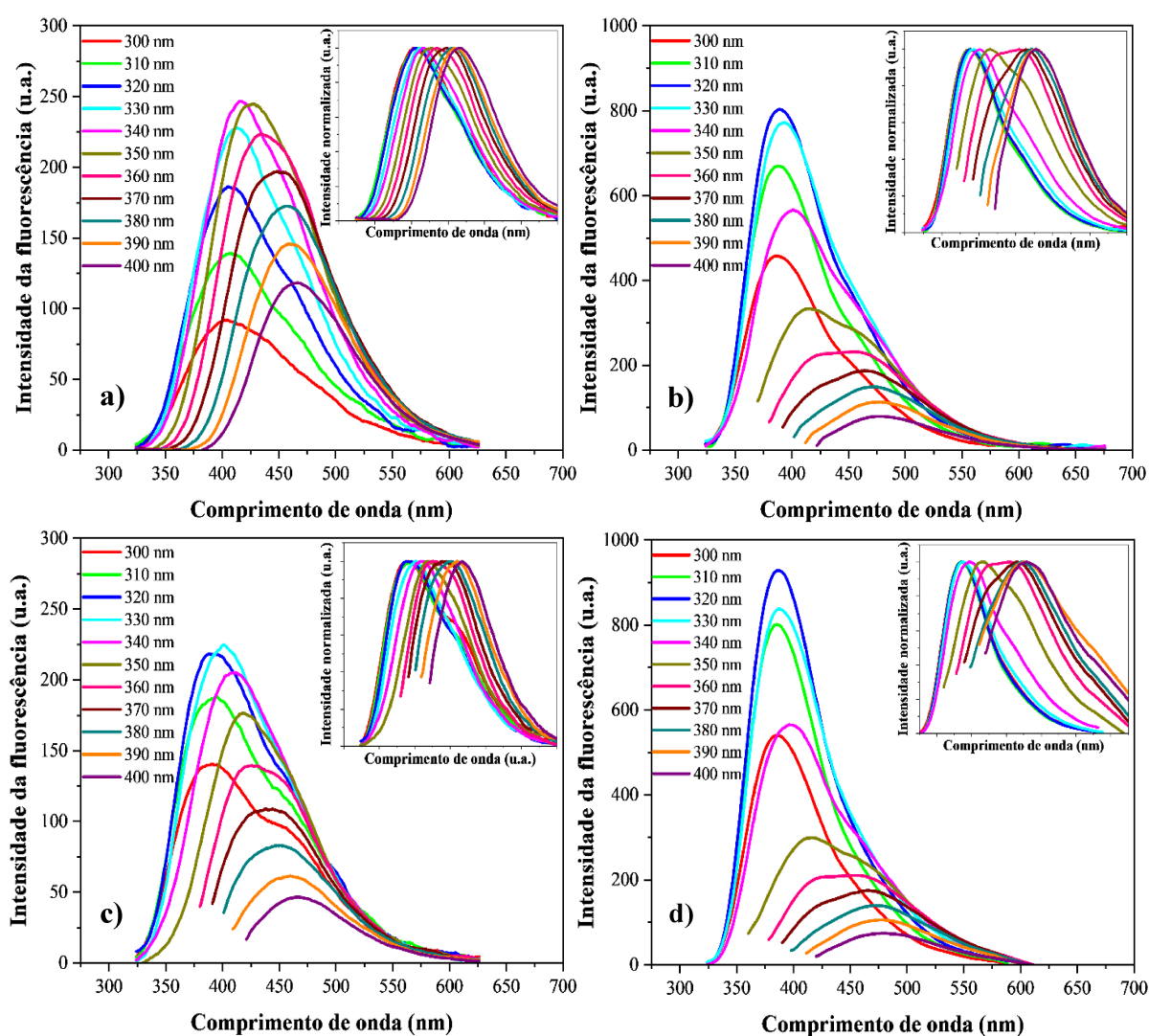
Tabela 2. Dados dos resultados da caracterização óptica dos CDs.

Sigla	Coloração Luz natural	Coloração Luz UV	λ (nm) EX	λ (nm) EM Máxima	Faixa/Pico de Abs (nm)	RQ (%)
CAA	Castanho	Azul	340	416	273 – 286	9,3
CCA	Amarelo	Azul	320	391	296 – 348	21,6
CMA	Verde	Azul	330	401	289 – 334	12,0
CSA	Amarelo	Azul	320	386	275 – 348	21,5

EX = Excitação; EM = Emissão; Abs = Absorção e RQ = rendimento quântico.

Na Figura 18, são apresentados os espectros de emissão de fluorescência dos CDs, obtidos ao variar o comprimento de onda de excitação de 300 a 400 nm em intervalos de 10 nm. Os comprimentos de onda de excitação que resultaram máxima emissão de fluorescência foram: 340, 320, 330 e 320 nm, para CAA, CCA, CMA e CSA, respectivamente. Esses valores de comprimento de onda de excitação foram usados para as análises posteriores. Os picos de máxima emissão foram de 416 nm (CAA), 391 nm (CCA), 401 nm (CMA) e 386 nm (CSA).

Figura 18. Espectros de emissão de fluorescência em excitações na faixa de 300 a 400 nm. a) CAA, b) CCA, c) CMA, d) CSA. As inserções mostram os espectros com as intensidades normalizadas.



Ainda na Figura 18, pode ser observado que os CDs exibiram variação tanto na banda de emissão quanto na intensidade de fluorescência. Essa mudança na emissão de fluorescência é uma propriedade óptica bastante relatada para os CDs, e se dá em função da dependência da

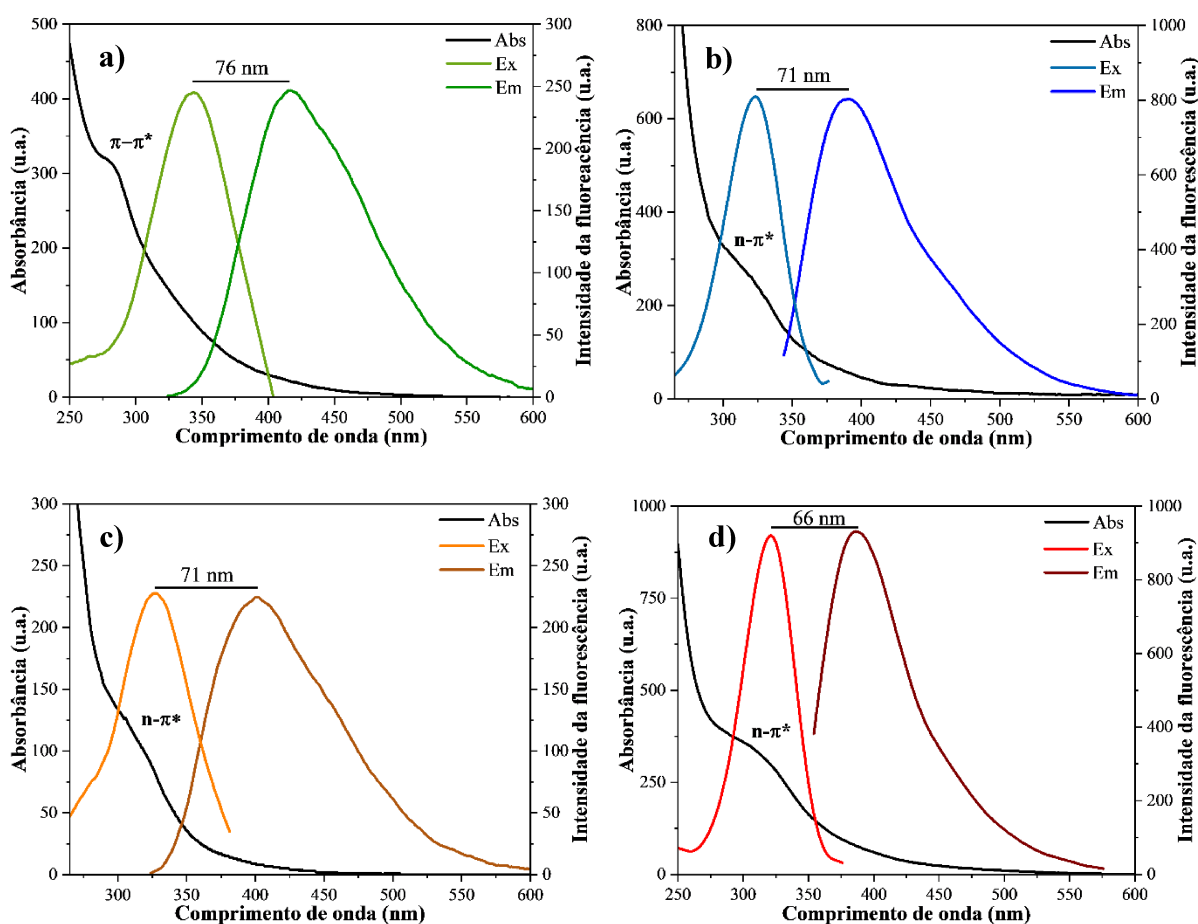
emissão com a excitação (TANG *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2018). Para uma melhor visualização dessa relação de dependência os espectros foram normalizados (quadros com os espectros inseridos no canto superior direito na Figura 3). À medida que aumenta o comprimento de onda de excitação a curva de emissão se desloca em direção a região do vermelho. Esse fenômeno se deve principalmente aos estados de superfície (LI *et al.*, 2018, ZATTAR *et al.*, 2022) e a distribuição de tamanho dos CDs (TANG *et al.*, 2013). A redução na intensidade da fluorescência pode ser atribuída a uma menor absorção em comprimentos de onda maiores (FU *et al.*, 2015). Os CDs geralmente possuem uma distribuição heterogênea de tamanhos. Partículas menores tendem a emitir na região do azul (menores comprimentos de onda), já partículas maiores emitem na região do vermelho (maiores comprimentos de onda) (SARKAR, *et al.*, 2016; DA SILVA PINTO, 2023). Os estados de superfície estão diretamente relacionados aos defeitos de superfície e aos grupos funcionais presentes na superfície dos CDs (LIANG *et al.*, 2013; ZATTAR *et al.*, 2022). A superfície dos CDs funcionalizados e os defeitos de superfície podem criar estados eletrônicos adicionais, os quais, dependendo do comprimento de onda de excitação, influenciam na emissão da fotoluminescência (SARKAR, *et al.*, 2016; ANUAR, *et al.*, 2021; ZATTAR *et al.*, 2022).

Conforme mostrado na Figura 19, os espectros de absorção no UV-Vis exibiram bandas em torno das faixas descritas para cada CDs na Tabela 2. As faixas de absorções do CCA, CMA e CSA podem ser atribuídas a absorção típica da transição $n-\pi^*$ da ligação C=O e/ou C=N, que envolve a promoção de um elétron não ligante do oxigênio ou do nitrogênio para um orbital antiligante (WANG *et al.*, 2016a; LIANG *et al.*, 2024). Já o CAA apresentou uma banda em torno de 280 nm que é atribuído à absorção típica de um sistema π aromático (domínios sp^2) de ligações C=C. O precursor ácido L-ascórbico apresenta uma conjugação em sua estrutura, o que pode ter contribuído para que o CAA apresentasse uma estrutura mais aromática e/ou conjugada (LIANG *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2016b, ZATTAR *et al.*, 2022).

É apresentado também na Figura 19 os espectros de excitação e de emissão máxima obtidos com os valores apresentados na Tabela 2. Como pode ser observado, a emissão de fluorescência geralmente ocorre em um comprimento de onda maior (energia menor) do que a energia de excitação, devido ao deslocamento de Stokes. O deslocamento de Stokes é calculado pela diferença entre o comprimento de onda da luz absorvida por um material e o comprimento de onda da luz emitida por ele (LAKOWICZ, 2006). Cada composto fluorescente possui um comprimento de onda de excitação e de emissão característicos (MOURÃO *et al.*, 2024). Os deslocamentos de Stokes obtidos foram: 76, 71, 71 e 66 nm, para CAA, CCA, CMA e CSA,

respectivamente. Em todos os CDs não houve uma sobreposição espectral significativa, mesmo obtendo deslocamentos de Stokes não muito altos, indicando assim que houve pouca perda de energia. O deslocamento de Stokes pode ser causado pelo rápido decaimento para nível vibracional mais baixo do estado S_1 , pois resulta na perda de energia vibracional antes da emissão de fluorescência. Além disso, após a emissão de fluorescência, pode ocorrer o decaimento para níveis vibracionais mais altos do estado fundamental (S_0), o que resulta em perda de energia adicional dissipada na forma de calor (LAKOWICZ, 2006). É importante a atenção ao deslocamento de Stokes para o desenvolvimento de sistemas de detecção, uma vez que, quando muito pequenos, esses deslocamentos podem causar alto ruído de fundo, autoextinção da fluorescência e, consequentemente, baixa sensibilidade (AN et al., 2021).

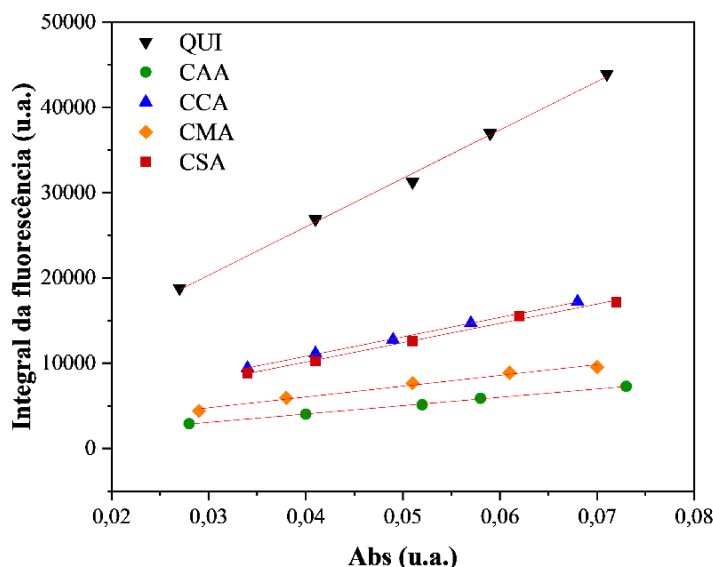
Figura 19. Espectros de absorção, de excitação e de emissão do: a) CAA, b) CCA, c) CMA e d) CSA.



O rendimento quântico (RQ) é a relação do número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos (ZHU et al., 2015). Os RQ dos CDs foram calculados com base na literatura

pelo rendimento quântico relativo (LIU et al., 2023), utilizando uma solução sulfato de quinino preparada em ácido sulfúrico 0,1 M, como foi descrito na metodologia. Para essa avaliação, as dispersões de CDs foram diluídas de modo que a absorbância ficasse entre 0,01 e 0,1 (LIU et al., 2023; DA SILVA PINTO et al., 2024). Os coeficientes angulares para o cálculo do RQ foram obtidos por gráficos da absorbância *versus* a integral da intensidade da fluorescência, como mostradas nas Figura 20. Os RQ obtidos foram de 9,3; 12,0; 21,6 e 21,5% para CMA, CAA, CCA e CSA, respectivamente. Os percussores de C utilizados apresentam somente C, H e O, em suas estruturas. A presença de grupos que contêm oxigênio controla, em parte, as propriedades de fotoluminescência, funcionando como pontos de captura de pares elétron-lacuna que emitem luz. Quanto maior for o grau de oxidação da superfície dos CDs, mais defeitos são gerados, logo mais centros de emissão de fluorescência (ALAFEEF et al., 2024). A relação entre o RQ e a estrutura dos precursores ainda é alvo de discussões na literatura, sendo complexa a interpretação dos rendimentos obtidos com diferentes compostos. Em geral, tem sido relatado que as reações iniciais são cruciais para determinar as propriedades finais dos CDs. O uso de ácidos carboxílicos tem sido reconhecido como uma estratégia eficaz para produzir CDs com altos valores de RQ. O ácido cítrico contém três grupos carboxílicos e um grupo hidroxila, que promovem a nucleação e a formação de estruturas conjugadas durante a síntese dos CDs, além de contribuir para uma passivação superficial eficiente. Essa passivação melhora a eficiência radiante da emissão fotoluminescente. Esse é o caso da amostra CCA, que atingiu um valor de RQ de 21,6%. Além disso, para o CD sintetizado a partir de ácido succínico e citrato de amônio, o mesmo valor de RQ foi observado. Esse resultado pode ser atribuído à alta acessibilidade dos grupos carboxílicos no ácido succínico, devido ao seu baixo impedimento estérico, o que pode facilitar as reações iniciais com grupos contendo nitrogênio (como a amidação), levando a uma incorporação mais eficiente de nitrogênio e, conseqüentemente, aumentando o RQ. O citrato de amônio utilizado participa como um precursor de nitrogênio. Grupos contendo N funcionam como doadores de elétrons, o que pode melhorar a conjugação eletrônica em CDs (CHEN et al., 2019). De modo geral, o RQ depende da rota de síntese e da química da superfície dos percussores (ZHU et al., 2015).

Figura 20. Gráficos da Integral da intensidade da fluorescência em função da absorção.



5.1.2. Espectroscopia na Região de Infravermelho por Transformada de Fourier

Para análise dos grupos funcionais presentes na estrutura dos CDs foram realizadas análises por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier. Os diferentes grupos oxigenados e nitrogenados relacionados aos CDs podem ser evidenciados por espectros de FTIR como pode ser observado na Figura 21, no qual os grupos presentes nesses materiais dependem dos percussores e do método de preparação (TUCUREANU; MATEI; AVRAM, 2016).

As análises revelaram a presença de grupos funcionais oxigenados e nitrogenados nos CDs, apresentados na Tabela 3. Em geral, observou-se uma banda larga entre $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ atribuída aos alongamentos O-H e N-H, característica comum às quatro amostras. As bandas próximas a 2930 cm^{-1} indicam estiramentos C-H, típicos de carbono sp^3 . Os sinais entre $1700\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$ foram atribuídos ao estiramento C=O de ácidos carboxílicos, enquanto bandas entre $1650\text{--}1682\text{ cm}^{-1}$ são associadas ao C=O de amidas, com possível contribuição de C=C na amostra CMA.

Além disso, a região entre $1400\text{--}1407\text{ cm}^{-1}$ indicou o estiramento simétrico da ligação C-O de grupos carboxilato, e bandas entre $1196\text{--}1232\text{ cm}^{-1}$ foram atribuídas aos estiramentos C-O e C-N, sugerindo a incorporação de grupos aminados à superfície dos CDs. A amostra CMA também apresentou um sinal em 1042 cm^{-1} característico de álcoois.

Os espectros de infravermelho confirmam que os CDs sintetizados apresentam uma superfície funcionalizada com grupos oxigenados (O-H, C=O, C-O) e a presença de bandas associadas a ligações C-N sugerem a incorporação de grupos aminados a estrutura dos CDs.

Figura 21. Espectros de FTIR das amostras de CDs.

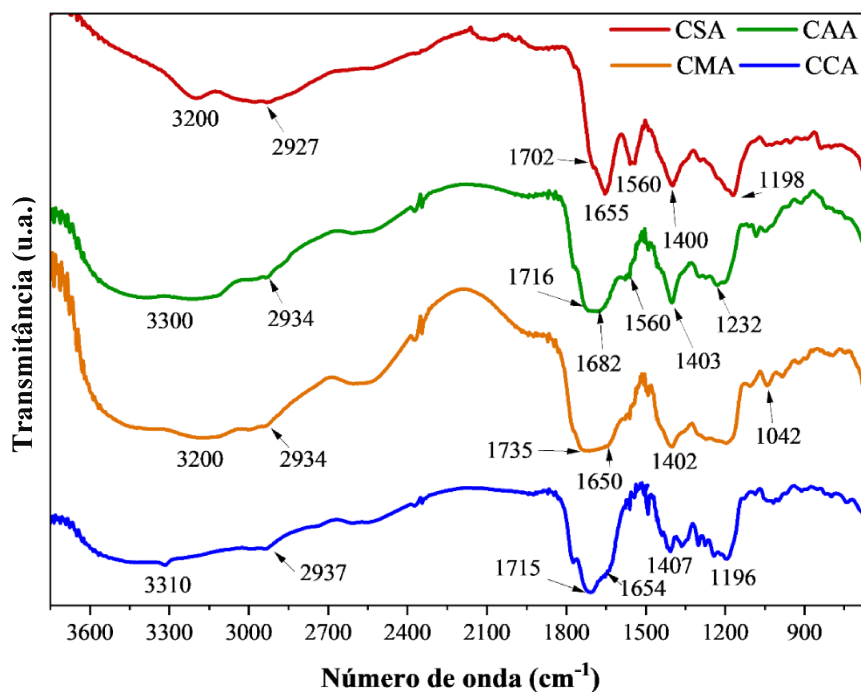


Tabela 3. Atribuição das bandas de infravermelho (FTIR) para os CDs.

Número de onda (cm ⁻¹)				Modo vibracional / Grupo funcional
CAA	CCA	CMA	CSA	
3000 – 3500	3000 - 3400	3000 – 3500	3000-3400	Estiramento O-H e N-H
2934	2937	2934	2927	Estiramento C-H
1716	1715	1735	1700	C=O (ác. carboxílico)
	1654		1655	C=O (amidas)
1682		1650		Estiramento C=C
1560			1560	Dobramento N-H
1403	1407	1402	1400	Estiramento simétrico C-O (carboxilato)
1232	1196	1192	1198	Estiramento C-N
		1042		Alongamento C-O (álcoois)

5.1.3. Análise elementar

A composição dos CDs foi determinada por meio de análise elementar, no qual as quantidades relativas de C, H, N foram medidas em duplicata. Os resultados obtidos, expressos em porcentagem de massa, são apresentados na Tabela 4. Os resultados da análise elementar revelaram que a quantidade de carbono presente na estrutura dos CDs foi inferior a 50%, enquanto foram detectadas quantidades significativas de nitrogênio entre 6,87 a 8,68 %. Pela diferença foi calculada a quantidade de oxigênio resultando nos teores de 36,81% (CAA); 38,13% (CCA); 42,42% (CMA) e 43,03% (CSA). Esses valores indicam uma presença significativa desse elemento no material e deve ser analisada com cautela pois, devido à alta absorção de água desses materiais, esses teores podem estar superestimados.

Tabela 4. Resultados da análise elementar dos CDs.

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
CAA	48,67 ± 0,11	5,85 ± 0,25	8,68 ± 0,07	36,81 ± 0,29
CCA	48,27 ± 0,07	5,15 ± 0,08	8,46 ± 0,08	38,13 ± 0,08
CMA	44,72 ± 0,04	5,22 ± 0,44	7,85 ± 0,03	42,22 ± 0,43
CSA	44,87 ± 0,04	5,24 ± 0,18	6,87 ± 0,00	43,03 ± 0,22

5.1.4. Potencial Zeta

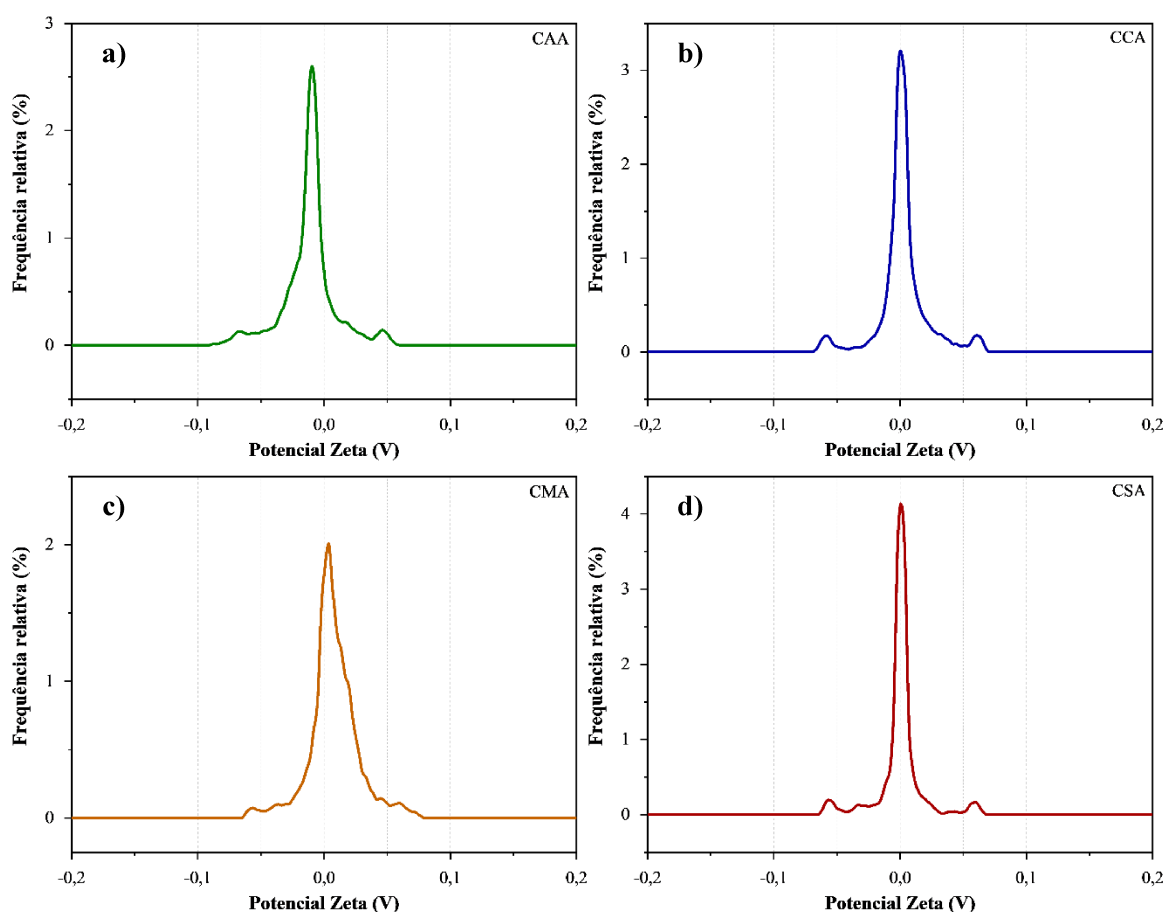
A estabilidade coloidal dos CDs desempenha um papel essencial em suas aplicações. Verificar e entender essa estabilidade é fundamental para verificar problemas como agregação e precipitação (ZAINI et al., 2024). Para isso, foram realizadas análises de potencial zeta para todos os CDs obtidos.

Como pode ser observado na Figura 22, as amostras CAA, CCA e CSA apresentaram potencial zeta ligeiramente negativos com valores de -0,95, -0,40 e -0,60 mV, respectivamente, indicando baixa repulsão eletrostática. Já o CMA apresentou potencial zeta de +0,70 mV. A variação dos valores de potencial zeta está relacionada com a presença dos grupos funcionais com diferentes constantes de acidez ou basicidade. As análises de potencial zeta foram realizadas nas condições de pH em que se encontravam os CDs logo após a síntese.

Na Tabela 5 é apresentado os valores de pH medidos para todos os CDs preparados em água deionizada. Mesmo em pH ácidos o potencial zeta se manteve negativo para CAA, CCA e CSA, o que se deve pela presença de grupos desprotonados. Como pode ser observado nos resultados de FTIR, os CDs apresentam grupos oxigenados, principalmente grupos carboxilatos

e também grupos aaminados em sua superfície. O potencial zeta negativo pode ser devido a presença dos grupos ácidos, em especial os carboxílicos (DE ALMEIDA ALVES, 2016), uma vez que ácidos dicarboxílicos apresentam pK_{a1} 1-5, e ácidos monocarboxílicos apresentam pK_a entre 3-5 (PERRIN; DEMPSE; SERJEANT, 1981). Isto é, podem apresentar pK_a 's abaixo do valor do pH, sendo possível a desprotonação desses grupos. Já grupos hidroxila e amina sofrem protonação em meio ácido, promovendo uma compensação de cargas, o que pode justificar os valores levemente negativos do potencial zeta para CCA e CSA. O potencial zeta de -0,95 mV pode indicar uma maior quantidade de grupos carboxílicos desprotonados. Por outro lado, o potencial zeta positivo observado para o CMA sugere a presença de uma maior proporção de grupos protonados em comparação aos demais.

Figura 22. Curvas de potencial zeta do: a) CAA; b) CCA; c) CMA e d) CSA.



Nelson *et al.* (2024) sintetizaram N-CDs a partir de ácido cítrico e ureia, obtendo potencial zeta de -18,2 mV em pH 7,0. Esse resultado está de acordo com a presença predominante de grupos carboxilatos derivados do ácido cítrico em pH neutro, e uma compensação de cargas devido a presença de grupos amino protonados. O estudo realizado por

Bayati *et al.* (2018) observou que os CDs preparados de glicerol em solução NaH_2PO_4 apresentavam carga de superfície negativa, com potencial zeta de $-11,4 \pm 3,5$ mV, em pH 5,7. Indicando que, mesmo em pH ácido, existe uma quantidade significativa de grupos desprotonados contribuindo para a carga superficial.

A variação do potencial zeta entre as amostras reflete diretamente a natureza química de sua superfície. CAA, CCA e CSA apresentaram carga negativa mesmo em pH ácido, provavelmente devido à presença de uma maior quantidade de grupos carboxílicos. O CAA apresentou a carga negativa, indicando uma concentração mais elevada de grupos ácidos desprotonados, ou uma menor compensação por grupos básicos protonados com uma maior estabilidade eletrostática resultante. O CMA destaca-se pela dominância de cargas positivas.

Tabela 5. Valores dos pH e resultados do potencial zeta.

AMOSTRAS	pH	POTENCIAL ZETA (mV)
CAA	4,59	- 0,95
CCA	4,23	- 0,40
CMA	4,10	+ 0,70
CSA	4,31	- 0,60

5.1.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica essencial para caracterização morfológica e estrutural de nanomateriais. As análises foram realizada com as dispersões de CDs pós síntese, sem diluições. As Figuras 23, 24, 25 e 26 mostram as imagens MET dos CDs resultantes. Foi obtido partículas bem dispersas, sem agregação aparente e com morfologia predominantemente esférica. O tamanho médio de aproximadamente 2,2 nm para CAA, 1,7 nm para CCA, 2,8 nm para CMA e 2,7 nm para CSA, conforme mostrado pelo histogramas de distribuição de tamanhos (Figura 27). O histograma do CSA apresentou uma dispersão relativamente estreita, com cerca de 79% das partículas variando de 2 e 3 nm. Já o CCA apresentou cerca de 58% das partículas variando o tamanho entre 1,5 a 1,9 nm. O CMA 65% das partículas variando entre 2,5 e 3,5 nm. E o CAA 46% variando em torno de 2 nm. Esses resultados estão em concordância com dados reportados na literatura, como os trabalhos de da Silva Souza *et al.* (2018), que obtiveram tamanho médio de 2 nm; Ferjani *et al.* (2024), com partículas de 2,9 nm; e Algethami & Abdelhamid (2024), que reportaram média de 2,5 nm.

Figura 23. Imagens MET da amostra CAA.

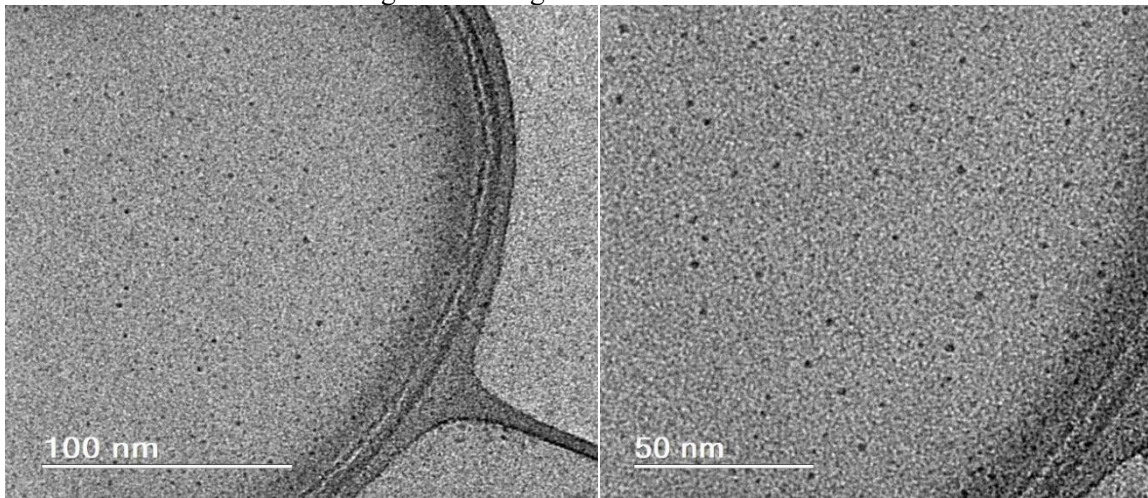


Figura 24. Imagens MET da amostra CCA.

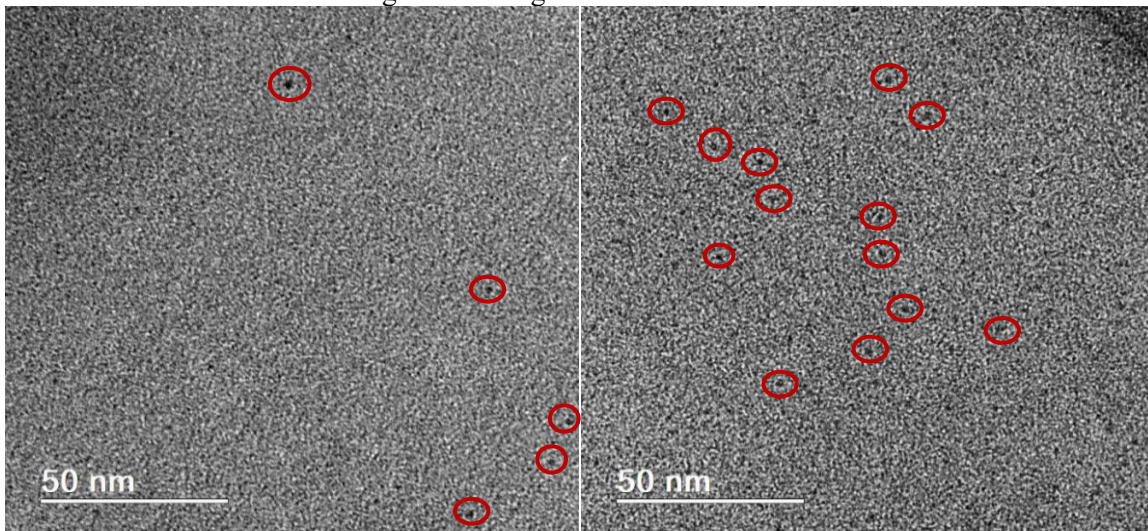


Figura 25. Imagens MET da amostra CMA.

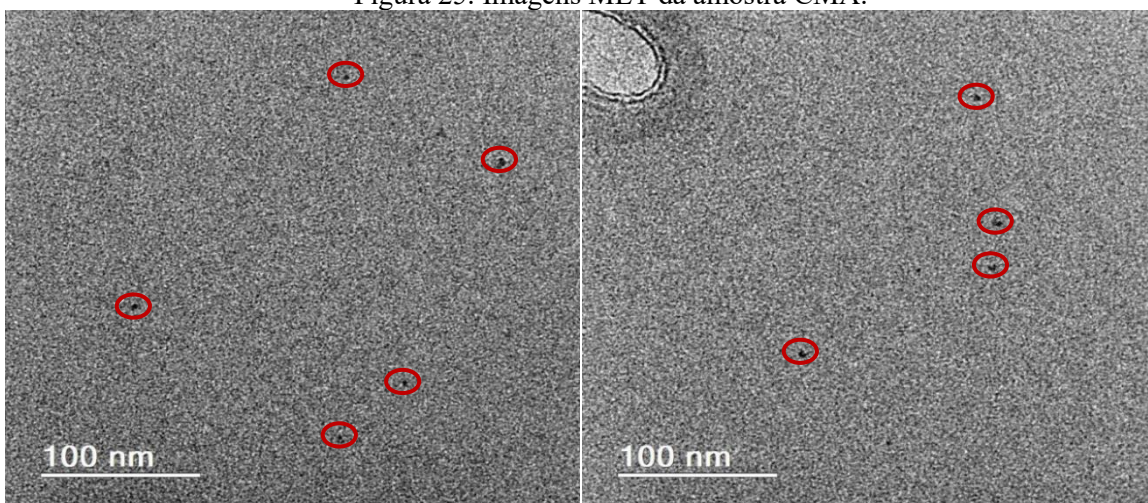


Figura 26. Imagens MET da amostra CSA.

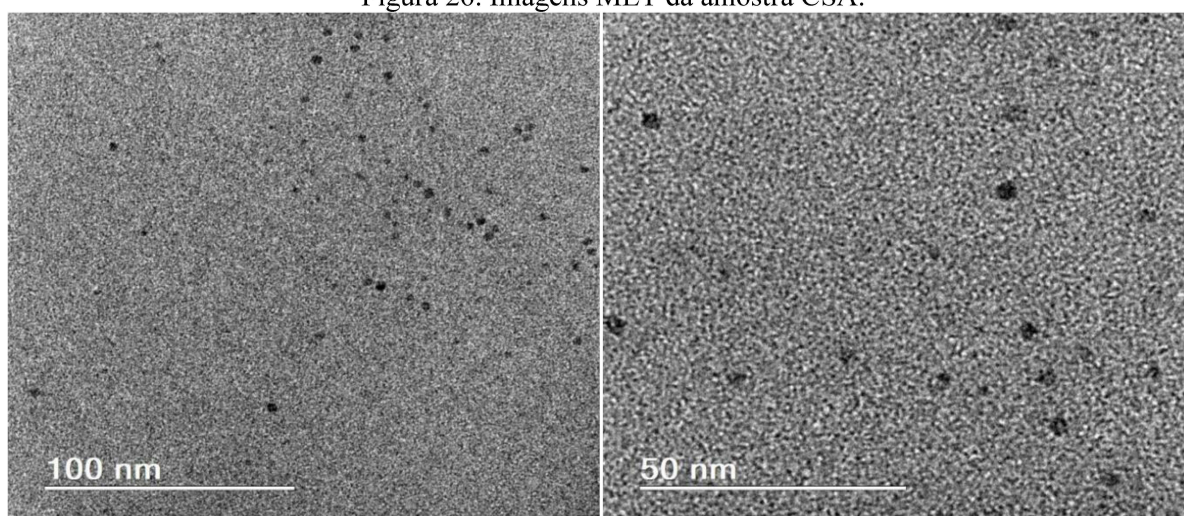
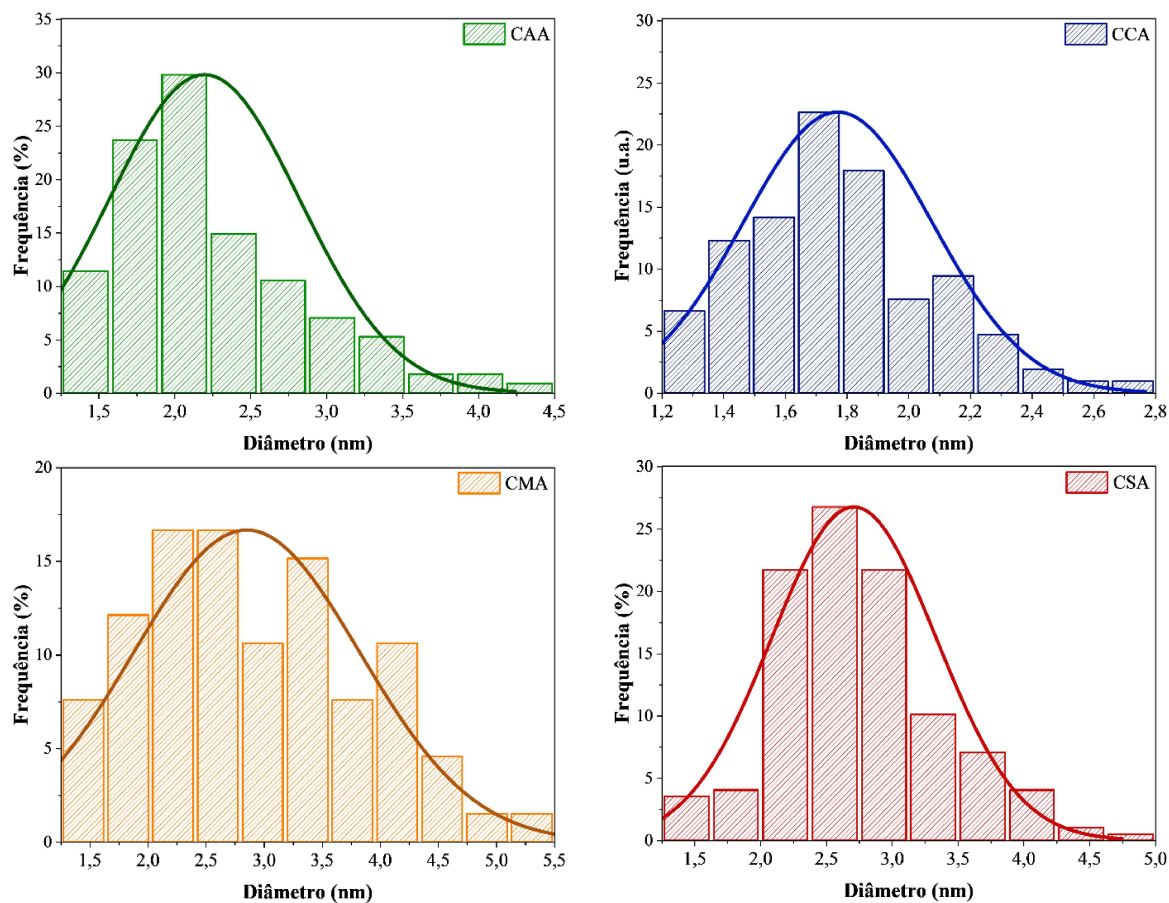


Figura 27. Histogramas da distribuição de tamanho dos CDs.



5.1.6. Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

Para a caracterização da distribuição de tamanho dos CDs dispersos em água, utilizou-se a técnica de DLS. Os resultados revelaram um diâmetro médio de $1,97 \pm 0,66$; $1,25 \pm 0,31$ e

2,03 $\pm$ 0,80 nm, para CAA, CCA e CSA, respectivamente. Não foi possível a obtenção de um resultado para amostra de CMA, devido a um sinal de espalhamento insuficiente. Alguns fatores podem ser atribuídos a isso e que interferem nos resultados de DLS, como a preparação da amostra, a concentração, a fluorescência, o efeito da aglomeração, formato das nanopartículas e/ou a instrumentação. A fluorescência da amostra pode interferir na análise, pois as amostras podem absorver a luz do laser, reduzindo a intensidade da luz espalhada. Como consequência, podem ser obtidos valores menores para o tamanho das nanopartículas. Em relação a concentração, as amostras muito diluídas, a luz dispersa pode ser insuficiente para uma análise adequada. Por outro lado, em maiores concentrações, a luz dispersa de uma partícula interage com outras antes de ser detectada e assim perder a intensidade (BHATTACHARJEE, 2016). Além disso, pode ocorrer a agregação das nanopartículas, o que também interfere nos resultados (BHATTACHARJEE, 2016; ZAINI, 2024). É importante também salientar que o pequeno tamanho dos CDs está quase no limite que a técnica de DLS permite detectar, devido ao baixo sinal de espalhamento.

Os resultados das análises por MET e DLS apresentam valores consistentes, principalmente para as amostras CAA e CSA. No caso do CAA, ambas as técnicas indicaram tamanhos próximos de 2 nm (2,2 nm por MET e 1,97 $\pm$ 0,66 nm por DLS), enquanto o CSA apresentou diâmetros entre 2-3 nm (2,7 nm por MET e 2,03 $\pm$ 0,80 nm por DLS). A amostra CCA destacou-se por exibir os menores tamanhos em ambas as técnicas, com 1,7 nm na MET e 1,25 $\pm$ 0,31 nm no DLS. Embora os valores de MET e DLS não sejam idênticos, as tendências são consistentes, com diferenças explicáveis pelas limitações intrínsecas de cada técnica, sendo a MET mais precisa para análise morfológica e o DLS mais adequado para avaliação do comportamento do material em meio dispersante.

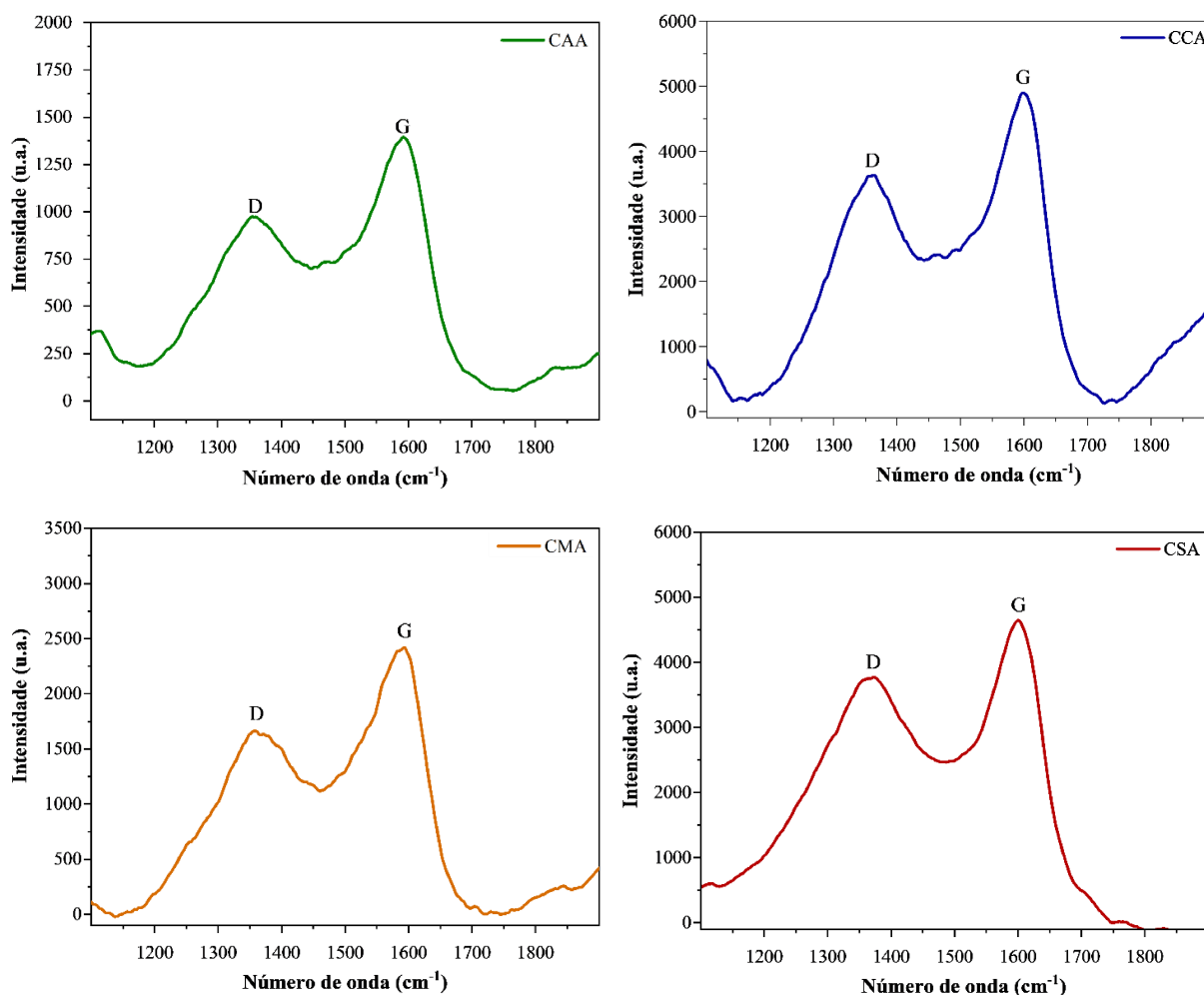
5.1.7. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para caracterizar a estrutura dos CDs. Nessa análise, basicamente duas bandas específicas podem ser detectadas em amostras desse tipo, bandas D e G. A visualização dessas bandas e a razão entre seus valores de intensidade possibilitam explicar a natureza grafitica desses nanomateriais. A banda D está frequentemente relacionada ao grau de desordem da estrutura, resultante de ligações de carbono sp^3 , defeitos estruturais ou desorganização em domínios sp^2 . Já a banda G ocorre devido aos modos vibracionais das ligações C=C (sp^2), relacionada a estruturas grafiticas, mais ordenadas (FERRARI, 2007).

Os espectros Raman dos CDs apresentados na Figura 28 apresentaram bandas largas características: a banda D, associada ao carbono desordenado, foi observada em 1356 cm^{-1} (CAA), 1362 cm^{-1} (CCA), 1359 cm^{-1} (CMA) e 1369 cm^{-1} (CSA). Já a banda G, relacionada ao carbono gráfico, foi identificada em 1592 cm^{-1} (CAA), 1598 cm^{-1} (CCA), 1593 cm^{-1} (CMA) e 1599 cm^{-1} (CSA).

As intensidade relativas das bandas, isto é, as razões entre as bandas G e D (I_D / I_G) foram de 0,70; 0,74; 0,69 e 0,81 para CAA, CCA e CMA e CSA, respectivamente, no qual todos obtiveram uma baixa razão de intensidade da banda D para G ($I_D < I_G$), o que pode indicar uma estrutura gráfica moderada (NELSON et al., 2024). No geral, as amostras possuem uma estrutura parcialmente ordenada com domínios gráficos sp^2 , mas ainda com regiões desordenadas referente a carbono sp^3 e a presença de grupos funcionais. Um valor mais próximo de 1 da relação I_D / I_G pode indicar uma maior funcionalização na superfície do CSA.

Figura 28. Espectros de Raman das amostras de CDs.



5.1.8. Difração de raio X

A técnica de difração de raio X (DRX) é um método que permite caracterizar a estrutura dos materiais através do padrão de difração gerado pela interação dos raios X com a amostra. No caso de materiais amorfos, ocorre um espalhamento difuso dos raios X. Esse fenômeno se manifesta no difratograma como um halo largo, distribuído em uma ampla faixa de ângulos 2θ , em contraste com os picos bem definidos de materiais cristalinos.

Os CDs exibiram um padrão DRX, como apresentado na Figura 29, picos largos de baixa intensidade, em torno de $20,6$; $20,0$; $20,2$ e $19,7^\circ$ (2θ) para CAA, CCA, CMA e CSA, respectivamente, indicando uma estrutura parcialmente cristalina. O espaçamento entre camadas (d) foi calculado utilizando a equação de Bragg (equação 6):

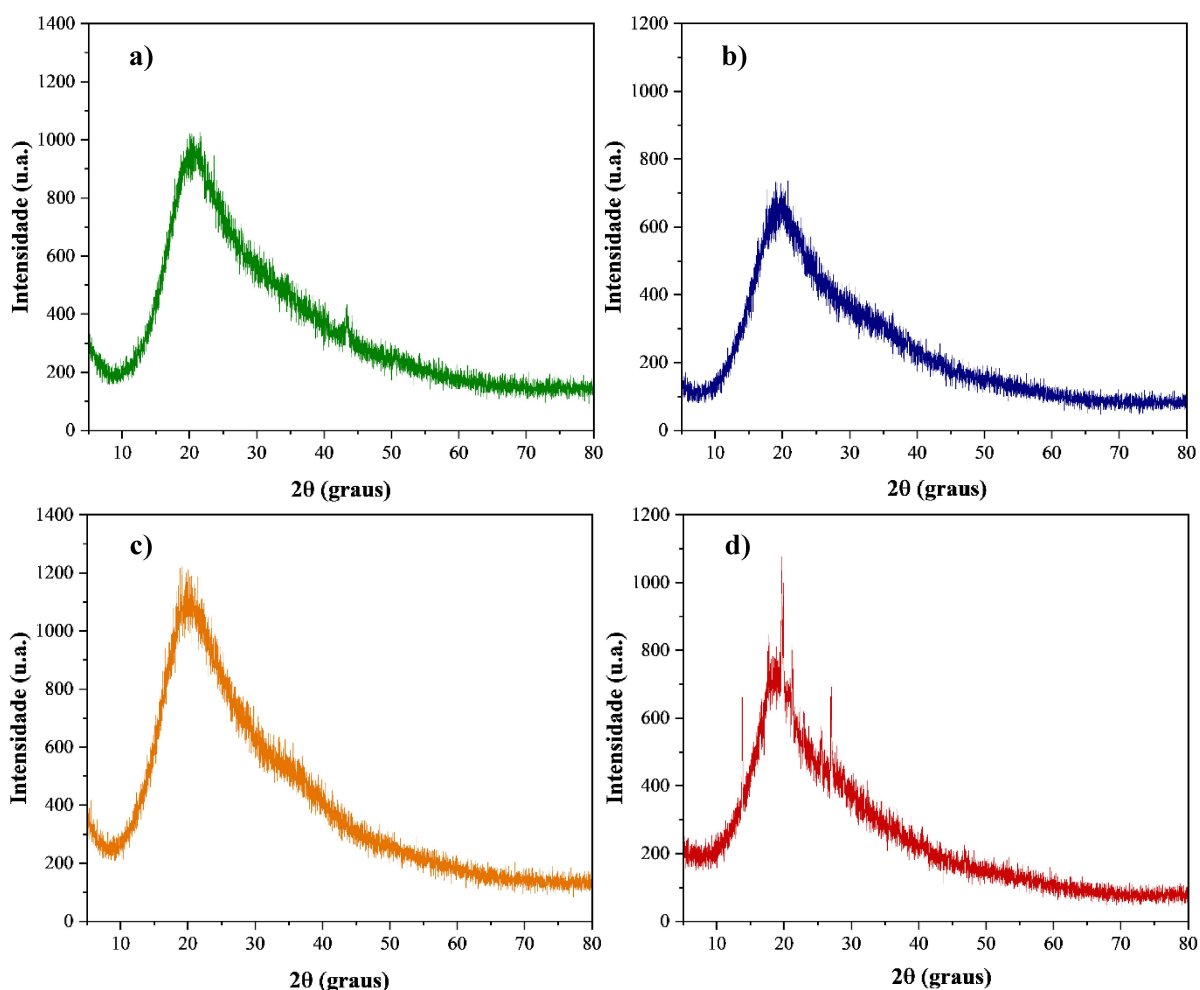
$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (6)$$

Onde n é um número inteiro positivo (ordem de difração), λ corresponde ao comprimento de onda da radiação X incidente ($0,154$ nm) e θ é o ângulo de difração do pico. Os valores da distância entre camadas obtidas foram de $0,430$; $0,443$; $0,439$ e $0,450$ nm, valores maiores que a distância entre planos (002) do carbono grafítico ($0,334$ nm) com pico em torno de 26° (2θ) (MAHMOUD et al., 2015; ATCHUDAN et al., 2016; DA SILVA SOUZA, et al., 2018). A funcionalização e a desordem estrutural dos CDs explicam o alargamento do pico (002) e seu deslocamento para ângulos menores (ATCHUDAN et al., 2016; NELSON et al., 2024).

Os resultados de DRX, juntamente com os resultados do Raman revelam uma estrutura que combina domínios grafíticos com uma matriz amorfa. Os difratogramas apresentam picos alargados em torno de 20° (2θ) com distância entre camadas maiores que o valor do carbono grafítico, indicando a presença de grupos funcionais (DA SILVA SOUZA, et al., 2018) ou empilhamentos turboestrático entre as camadas de carbono, o que pode ocasionar maiores distâncias entre camadas devido ao desalinhamento das camadas (PUVVADA et al., 2012; MEWADA et al., 2013). Esse comportamento também pode ser atribuído ao tamanho dos CDs, em torno de 2 a 3 nm, de acordo com os resultados da MET, no qual o arranjo atômico não é suficiente para formar uma estrutura cristalina bem ordenada em escala longa. Em escalas tão pequenas pode haver cristalinidade local, mas não o suficiente o que pode resultar em baixa ou nenhuma difração coerente detectável pela técnica.

A estrutura parcialmente cristalina está de acordo com os espectros Raman obtidos, que exibiram bandas D intensas ($1356 - 1368 \text{ cm}^{-1}$) associados a defeitos, e bandas G ($1592 - 1599 \text{ cm}^{-1}$), obtendo razões I_D / I_G entre 0,69 - 0,81, que confirmam a presença de domínios grafíticos em uma estrutura amorfa. Particularmente, a amostra CSA se destaca como mais desordenada, apresentando maior espaçamento d (0,450 nm) e maior razão I_D / I_G (0,81), que pode ser atribuída a uma maior funcionalização superficial. Em contraste as amostras CAA e CMA apresentaram os menores valores do espaçamento entre camadas e razão I_D / I_G .

Figura 29. Difratomogramas das amostras do a) CAA, b) CCA, c) CMA e d) CSA.



5.1.9. Análise termogravimétrica

Para a caracterização do perfil de degradação do material foi realizada análise térmica empregando as técnicas de TG e DTG. A Tabela 6 apresenta as principais faixas de temperatura

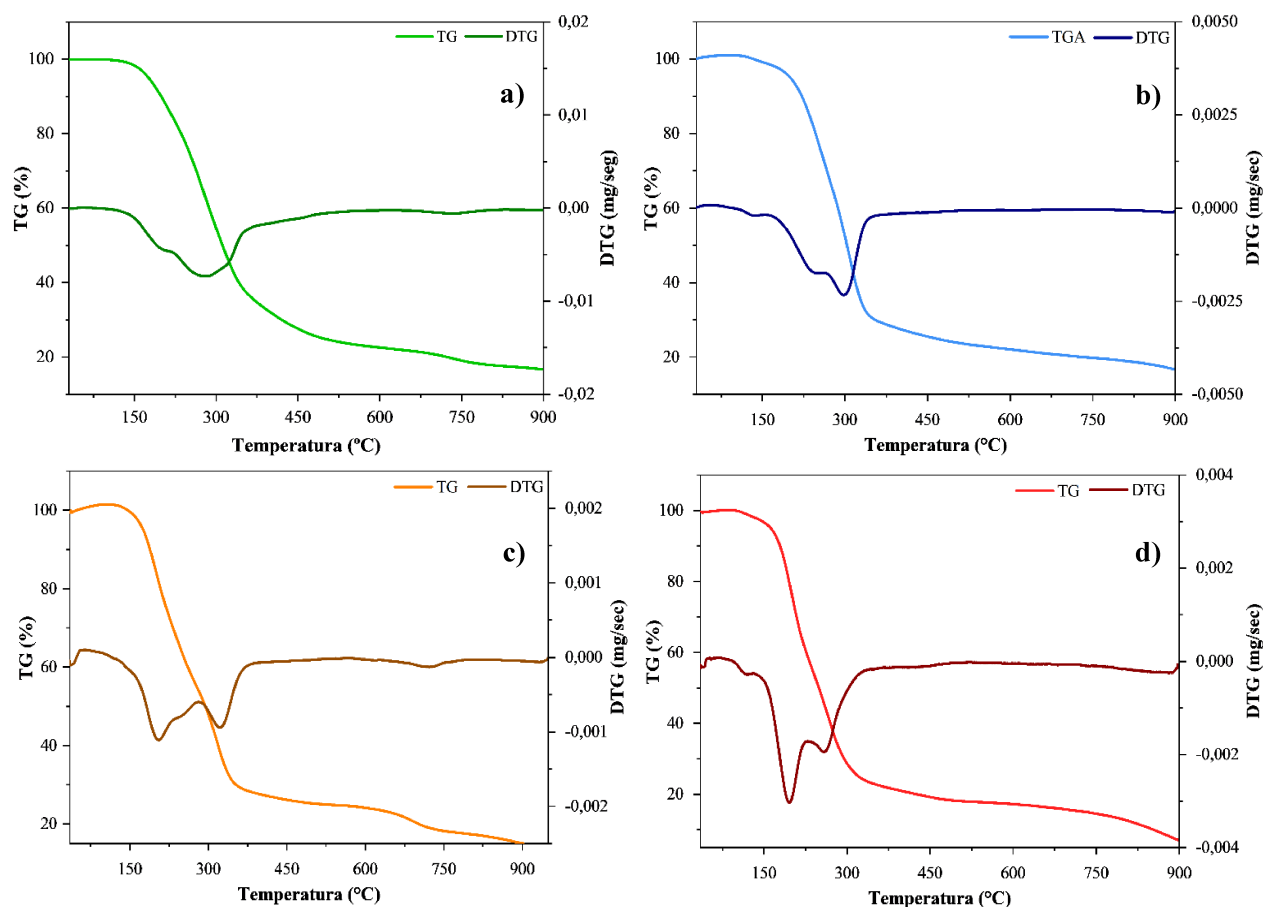
referente a cada estágio. A Figura 30 mostra as curvas termogravimétricas, de perda de massa e derivada, das amostras de CDs.

Tabela 6. Dados das análises termogravimétrica dos CDs.

Amostra	Faixa de temperatura (°C)			Perda massa total (%)
	Estágio 1	Estágio 2	Estágio 3	
CAA	0 – 150	150 – 400	400 – 900	82,7
CCA				83,1
CMA				83,5
CSA				92,4

As amostras de CDs apresentaram três estágios principais. O primeiro estágio é caracterizado pela perda de água adsorvida devido a condições externas (RIMAL; SHISHODIA; SRIVASTAVA, 2020). Na faixa de temperatura entre 150 a 400°C houve perdas de massas significativas indicando a degradação do material e a liberação, principalmente de CO₂ e H₂O, resultante da ruptura das ligações dos grupos funcionais presentes na superfície dos CDs. As principais perdas de massas nessa faixa de temperatura foram de 51,9% para CAA; 27,1 e 43,2% para CCA; 32,2 e 44,0% para CSA. Já para a CMA, os dois primeiros estágios, também dentro dessa faixa, apresentaram perdas de 28,2 e 53,1%. Perdas de massas na faixa de temperatura observada são atribuídos a remoção de grupos oxigenados como carboxílico, hidroxila, lactona, e de grupos amidas e aminas (NALLAYAGARI et al., 2022; ŞENEL et al., 2019). Em maiores temperaturas (> 400°C) há presença de massa residual de material carbonáceo. As perdas de massas totais foram de 82,7; 83,1; 83,5 e 92,4%, para CAA, CCA, CMA e CSA, respectivamente. Com a DTG podemos diferenciar etapas de decomposição que podem aparecer sobrepostas na curva de TG. As taxas máximas de perda de massa ocorreram em 287°C (CAA); 305°C (CCA); 207 e 315°C (CMA); e 198 e 260°C (CSA).

Figura 30. Termogramas com as curvas de TG e DTG das amostras de: a) CAA; b) CCA; c) CMA e d) CSA.



5.2 APLICAÇÃO DO CARBON DOTS COMO SENSOR PARA DETECÇÃO DE GLIFOSATO

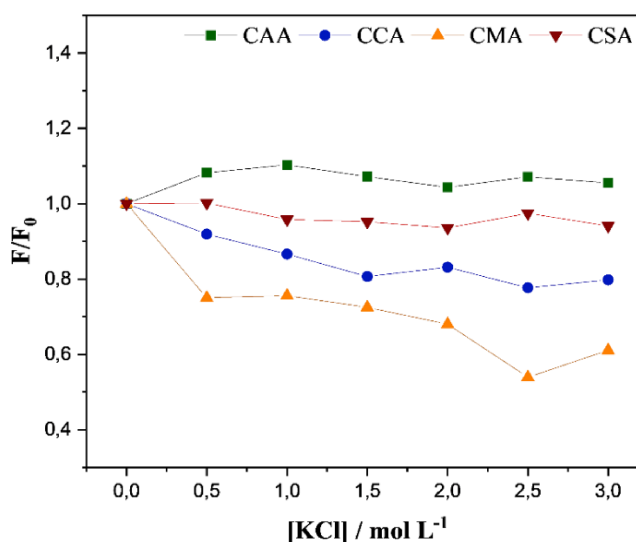
Entre as diversas estratégias possíveis para sensoriamento com CDs, os sistemas do tipo “desliga-liga” são particularmente interessantes devido à propriedade de fluorescência dos CDs, pois permite que o sensor na presença do analito alvo possa “desligar” (*quenching*) ou “ligar” (recuperação da fluorescência). Essa seção aborda a construção e aplicação de um sensor baseado em CDs juntamente com íon metálico para detecção de glifosato em água. E para estabelecer as condições ideais de detecção de glifosato, investigaram-se separadamente os principais fatores que afetam as propriedades ópticas dos CDs: pH, força iônica, interferências de íons, e tempo de incubação. Para as análises de fluorescência os comprimentos de onda (λ s) de excitação utilizados foram de 340, 320, 330 e 320 nm para CAA, CCA, CMA e CSA, respectivamente.

5.2.1. Efeito da força iônica

A força iônica do meio pode exercer influência direta nas propriedades ópticas dos CDs; por isso, a estabilidade desses nanomateriais constitui um fator importante para determinar sua viabilidade em aplicações reais (SUN et al., 2018). Neste estudo, foi investigado o comportamento da intensidade da fluorescência dos quatro CDs obtidos em diferentes concentrações de KCl. Para essa análise, foram adicionados 100 μL da dispersão concentrada de CDs a 3 mL de solução de KCl, com concentrações variando de 0,5 a 3,0 M.

Conforme mostrado na Figura 31, a amostra CAA apresentou um pequeno aumento da intensidade da fluorescência ao se adicionar 0,5 M, após isso a fluorescência manteve sua intensidade mesmo em maiores concentrações de KCl. O CSA também obteve um comportamento sem variações significativas da intensidade da fluorescência. Já o CCA e CMA obtiveram maiores variações na intensidade, no qual o CCA teve uma queda mais sutil após adição de 0,5 M, e obtendo estabilidade considerável a partir da adição de 1,0 M. Já o CMA a queda foi mais significativa após adição de 0,5 e 2,0 M da solução do sal.

Figura 31. Relação da intensidade da fluorescência dos CDs em solução de KCl em diferentes concentrações (0 a 3,0 M).



Os resultados mostram que a fluorescência das amostras reagiu de formas diferentes ao aumento da concentração de KCl. As amostras CAA e CSA apresentaram pouca variação, mantendo a fluorescência estável. Já o CCA e CMA apresentaram variações mais acentuadas, especialmente o CMA, que obteve reduções mais significativas. Essa queda da fluorescência

pode indicar agregação das nanopartículas (BAYATI et al., 2018), ou a interação dos íons K^+ com os grupos funcionais dos CDs (CHEN et al., 2019).

5.2.2. Seletividade de íons

A seletividade é um parâmetro importante no desenvolvimento de sensores baseados em CDs na detecção de analitos, especialmente em matrizes complexas (WANG, et al, 2016). A interação entre CDs e íons metálicos, resultando na extinção da fluorescência, constitui em processos com diferentes mecanismos envolvidos. Estudos demonstram que essa extinção pode ocorrer através de agregação induzida pelos íons (KAILASA et al, 2019), ou sua interação com os grupos funcionais na superfície dos CDs que atuam como centros de coordenação (CHEN, et al., 2019).

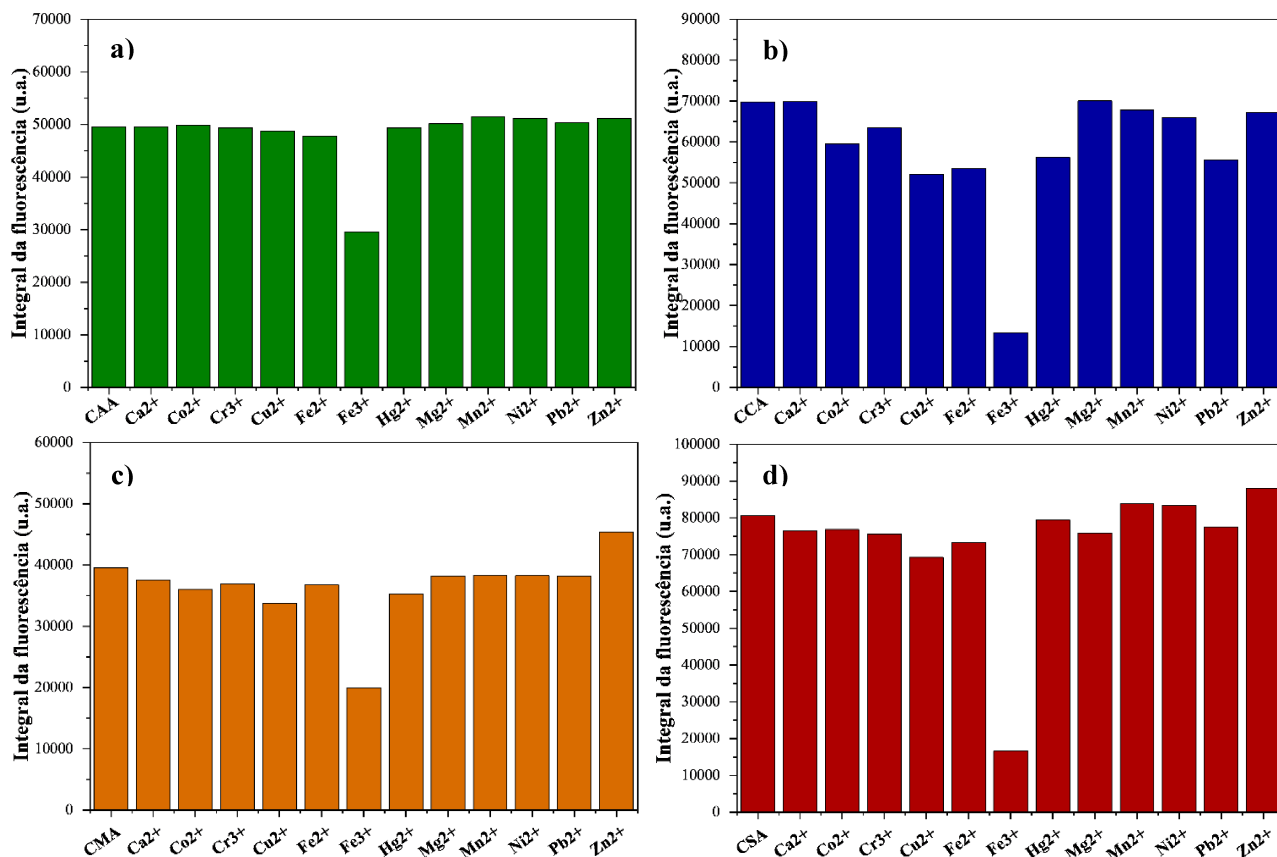
Para avaliar a seletividade dos CDs, foram testados doze íons metálicos distintos: Ca^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , na concentração de 0,01 M. Uma quantidade de 100 μ L da solução de cada íon metálico foi adicionada à 2,5 mL de CDs (20 ppm), e em seguida foram agitados por 3 minutos. A eficiência de extinção foi calculada utilizando a seguinte equação (7) (MCENROE et al., 2023):

$$EQ = \frac{F_0 - F}{F_0} \times 100 \quad (7)$$

Sendo EQ é a eficiência de extinção (*quenching*), F_0 é a intensidade de fluorescência inicial, F é a intensidade de fluorescência correspondente na presença de várias concentrações de íons metálico.

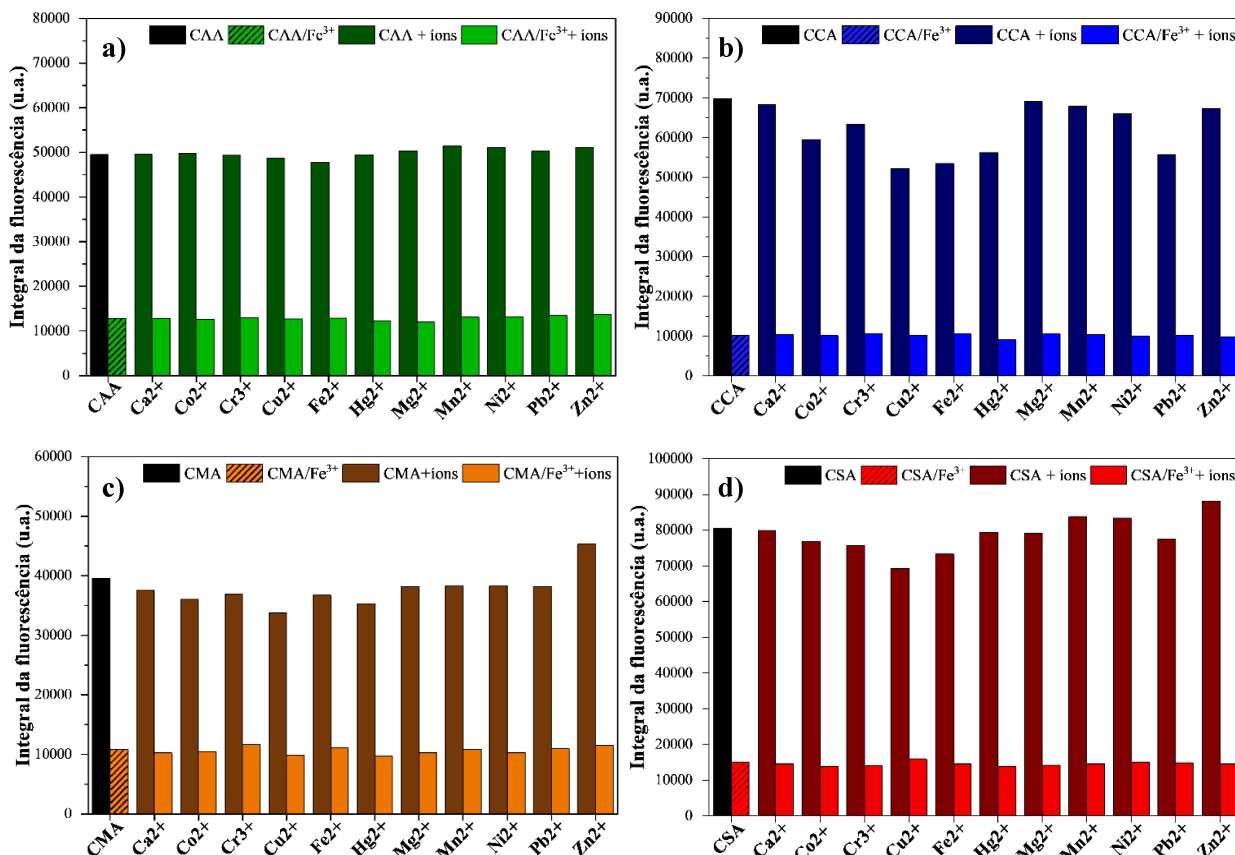
Como mostrado na Figura 32, os CDs demonstraram seletividade considerável para íons Fe^{3+} , apresentando reduções significativas na intensidade de fluorescência. Entre os quatro CDs, o CAA e CMA exibiram os menores efeitos de *quenching* para Fe^{3+} , com extinção da fluorescência de aproximadamente 40 e 50%, respectivamente, conforme a equação 2. Já para o CSA, foi obtida uma redução da fluorescência mais pronunciada, em torno de ~79% na presença desse íon. Para os demais íons metálicos testados, não se verificou uma variação significativa na emissão da fluorescência para estes três CDs. O CCA mostrou pequenas reduções na fluorescência para os íons Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} e Pb^{2+} , porém nenhum desses resultados foi comparável à resposta altamente seletiva observada para o Fe^{3+} , que produziu uma queda da fluorescência de ~81%. Assim, as amostras CCA e CSA apresentaram quedas similares da fluorescência para Fe^{3+} (81 e 79%, respectivamente), porém o CSA apresentou maior seletividade para o Fe^{3+} .

Figura 32. Comparação das intensidades de fluorescência do a) CAA; b) CCA; c) CMA e d) CSA após a adição de 100 μL de diferentes íons metálicos na concentração de 0,01 M.



Os ácidos succínico, cítrico e maleico possuem grupos carboxílicos em suas estruturas. Como todos os CDs utilizam o mesmo precursor de nitrogênio (citrato de amônio), a combinação dos grupos $-\text{COOH}$ com grupos nitrogenados gerados na síntese podem criar um ambiente de coordenação adequado para o íon Fe^{3+} (GONG, et al., 2015; ZATTAR et al., 2022). Em contraste, o ácido L-ascórbico não contém grupos carboxílicos em sua estrutura, o que pode ocasionar uma menor interação com o Fe^{3+} e, consequentemente, menor *quenching*. A extinção da fluorescência pode estar associada a transferência não radiativa de elétrons no estado excitado para o orbital do Fe^{3+} (GONG, et al., 2015; CHAKRADHAR et al., 2025), ou a formação de complexos entre os grupos superficiais dos CDs e o íon Fe^{3+} (DA SILVA PINTO et al., 2024; CHAKRADHAR et al., 2025). A configuração eletrônica $3d^5$ do Fe^{3+} confere maior estabilidade ao íon e facilita a transferência de elétrons, além de atuar como ácido de Lewis (ATKINS et al., 2018; ZATTAR et al., 2022), favorecendo sua interação com os grupos doadores de elétrons ($-\text{COOH}$ e $-\text{NH}_2$) presentes nos CDs.

Figura 33. Avaliação da interferência na intensidade da fluorescência ao adicionar diferentes íons metálicos no sistema CDs/ Fe^{3+} ; das amostras a) CAA, b) CCA, c) CMA e d) CSA.



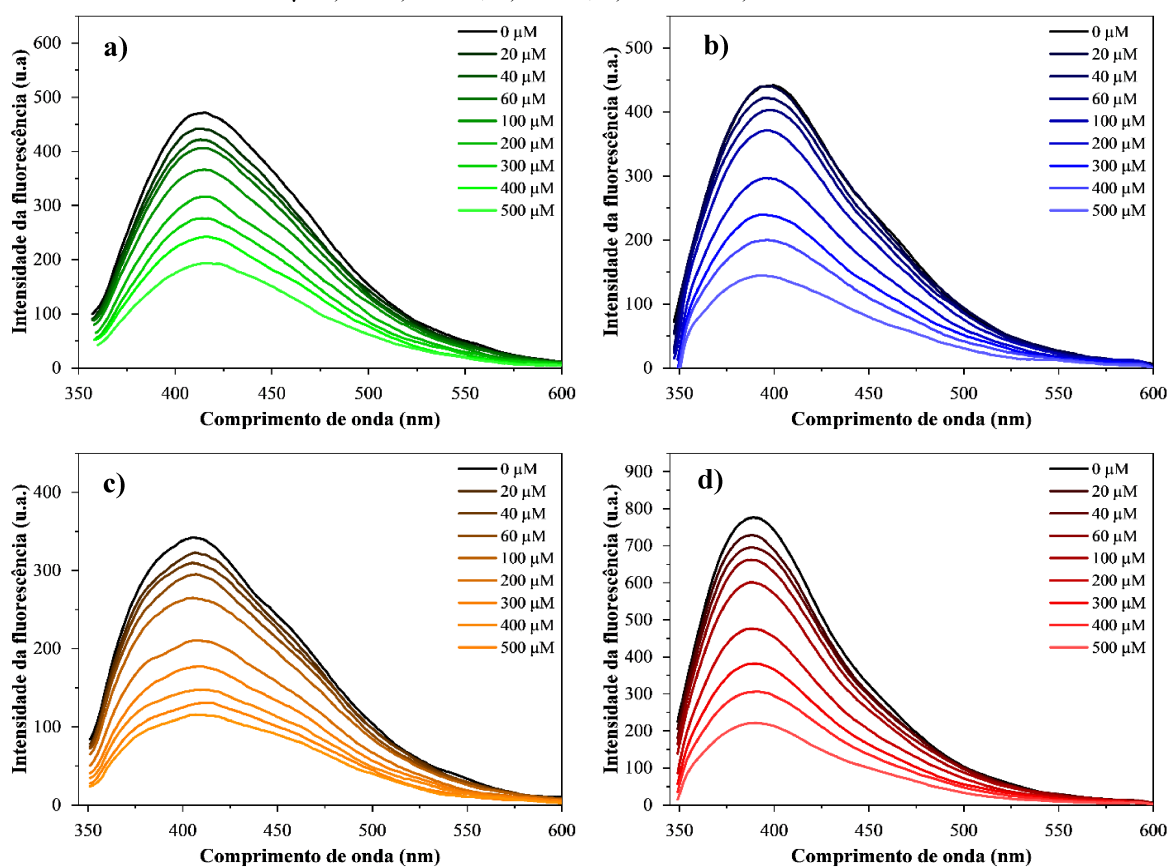
A fim de avaliar possíveis interferências ao sistema CD/Fe^{3+} , foi realizada análise comparando o sistema CD/Fe^{3+} com adição de outros íons metálicos ($\text{CD}/\text{Fe}^{3+} + \text{íon}$). Como demonstrado na Figura 33, ao se adicionar outros íons ao sistema CD/Fe^{3+} não foram observadas alterações na intensidade da fluorescência, indicando que não houve interferência competitiva entre os íons pelos CDs e o sistema conseguiu manter sua seletividade mesmo na presença de potenciais interferentes. Assim, as análises demonstraram que todos os CDs exibem alta seletividade para íons Fe^{3+} em relação a outros íons metálicos, assim este íon foi escolhido para compor os sensores.

5.2.3. Estudo quantitativo dos íons Fe^{3+}

Um estudo quantitativo da resposta dos CDs ao Fe^{3+} foi realizado mediante a adição de crescentes de Fe^{3+} (0,01 M; 5–125 μL). Como demonstrado na Figura 34 foi observado uma redução gradual na intensidade de fluorescência das bandas de emissão máxima à medida que as concentrações de Fe^{3+} aumentaram, caracterizando um típico comportamento de *quenching* dependente da concentração, mostrando a eficiência de extinção pelos íons Fe^{3+} . A análise

demonstrou que a concentração de 200 μM de Fe^{3+} (0,01 M; 50 μL) é alcançado um *quenching* eficiente em todas as amostras de CDs. E em concentrações mais elevadas de Fe^{3+} podem dificultar a recuperação da intensidade da fluorescência com baixas concentrações de glifosato, comprometendo a sensibilidade do sistema. Portanto a concentração de 200 μM de Fe^{3+} foi escolhido para desenvolvimento do sensor CD/ Fe^{3+} .

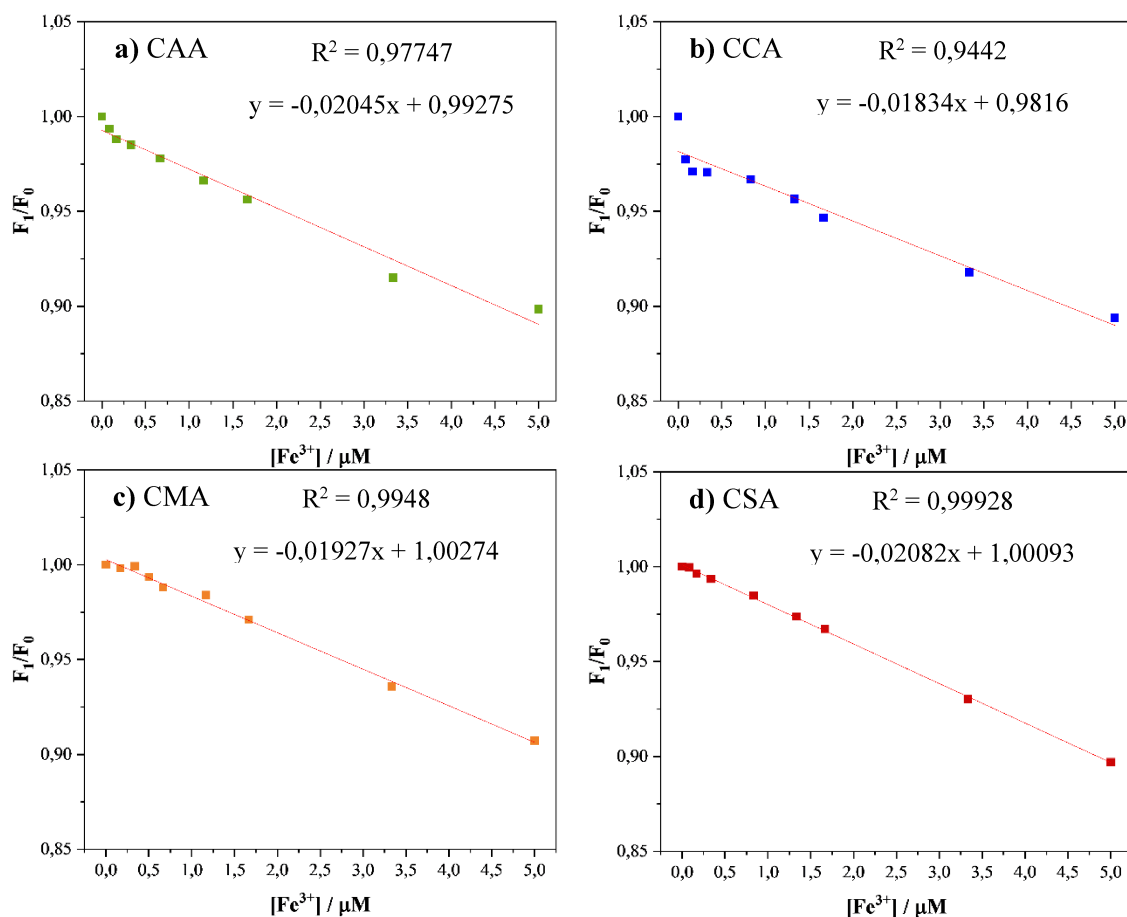
Figura 34. Extinção da intensidade da fluorescência pela variação da concentração de Fe^{3+} (0 - 500 μM) do a) CAA; b) CCA; c) CMA e d) CSA.



As curvas apresentadas nas Figura 35 mostram uma relação linear de F_1/F_0 versus a concentração de Fe^{3+} em uma faixa de baixas concentrações, de 0,083 – 5 μM , no qual o CSA e CMA se destacam apresentando uma melhor relação linear, obtendo R^2 igual a 0,99928 e 0,9948, respectivamente. Já CAA obteve um R^2 igual a 0,97747, e 0,9442 para o CCA. Foi possível o cálculo do limite de detecção de Fe^{3+} pela relação $3\delta/S$, onde δ representa o desvio padrão do CD puro, e S a inclinação da curva de calibração. Os valores obtidos de LD foram: 1,07 (CAA); 0,60 (CCA); 0,55 (CMA) e 0,37 μM (CSA). Os resultados demonstram que os sensores baseados em CSA e CMA apresentaram melhor desempenho, destacando CSA como

material com boa sensibilidade apresentando o melhor LD ($0,37 \mu\text{M}$), seguido por CMA, CCA e CAA.

Figura 35. Relação linear entre F_1/F_0 e baixas concentrações de íons Fe^{3+} ($0,083 - 5 \mu\text{M}$), onde F_0 e F_1 são as intensidades de fluorescência na ausência e na presença de Fe^{3+} .



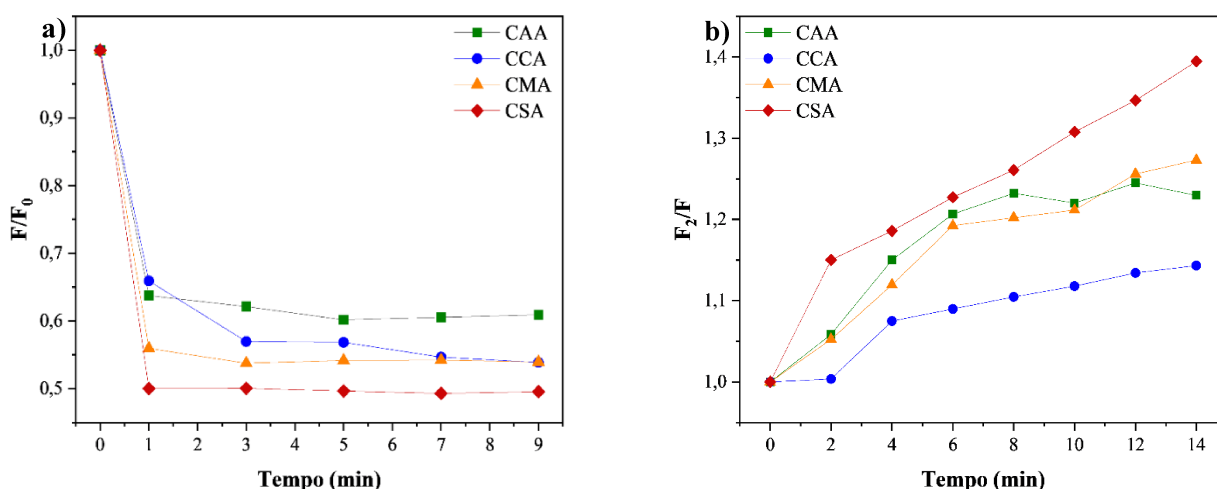
5.2.4. Efeito do tempo de incubação

Para o estudo e determinação das melhores condições de funcionamento do nanosensor à base de CDs, foi investigado o tempo de incubação. O nanosensor tem, inicialmente, sua fluorescência suprimida na presença de íons Fe^{3+} , que, em seguida, é recuperada na presença de glifosato. Para análise de extinção da fluorescência foram adicionados $30 \mu\text{L}$ da solução de Fe^{3+} ($0,01 \text{ M}$) em $2,5 \text{ mL}$ da dispersão de CDs (20 mg L^{-1}), e o tempo de análise foi de 1, 3, 5, 7, e 9 minutos. Já para análise da recuperação da fluorescência foram adicionados $30 \mu\text{L}$ da solução de glifosato ($0,01 \text{ M}$) ao sistema CD/Fe^{3+} com as mesmas quantidades de Fe^{3+} e de CDs da análise de extinção. O tempo de análise foi de 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 14 minutos. Conforme demonstrado na Figura 36a, no primeiro minuto ocorre uma queda significativa da fluorescência ao se adicionar Fe^{3+} para todos os CDs. Após esse tempo a fluorescência se

mantém praticamente estável para CAA, CMA e CSA. Já para o CCA há uma queda da fluorescência evidente após um minuto, tendo um *quenching* máximo em 7 minutos.

Na Figura 36b, os resultados demonstraram que a adição de glifosato induziu um aumento gradual da intensidade da fluorescência em todos os sistemas avaliados. O CSA demonstrou a recuperação mais intensa e progressiva durante todo o período de análise. O CCA, a partir dos 4 minutos, não apresentou um aumento tão significativo na recuperação da fluorescência. O CAA e o CMA, por outro lado, mostraram comportamento similar até 10 minutos e, após esse tempo, somente o CMA exibiu uma recuperação significativa. Assim, para as análises de detecção foi determinado tempo de incubação de 3 minutos para o sistema CD/Fe³⁺, e de 10 minutos para o glifosato.

Figura 36. Efeito do tempo de incubação a) da extinção da fluorescência com adição de Fe³⁺ na dispersão de CDs e b) da restauração da fluorescência com adição de glifosato ao sistema CD/Fe³⁺.



5.2.5. Efeito do pH

Os CDs podem ser influenciados pelo pH do meio, no qual podem mudar sua estrutura molecular ou eletrônica (EHTESABI, et al., 2020). Assim foi realizado o estudo do efeito do pH sobre o sistema CD/Fe³⁺. Foram utilizados HCl e NaOH na concentração de 0,1 M para ajuste do pH. Para análise somente com CD puro foram utilizados 2,5 mL de CD (20 mg L⁻¹). Para análise do sistema com Fe³⁺, foram adicionados 100 µL de Fe³⁺ (0,01 M). E também foi avaliado o efeito do pH ao se adicionar glifosato, utilizando 100 µL de glifosato (0,01 M).

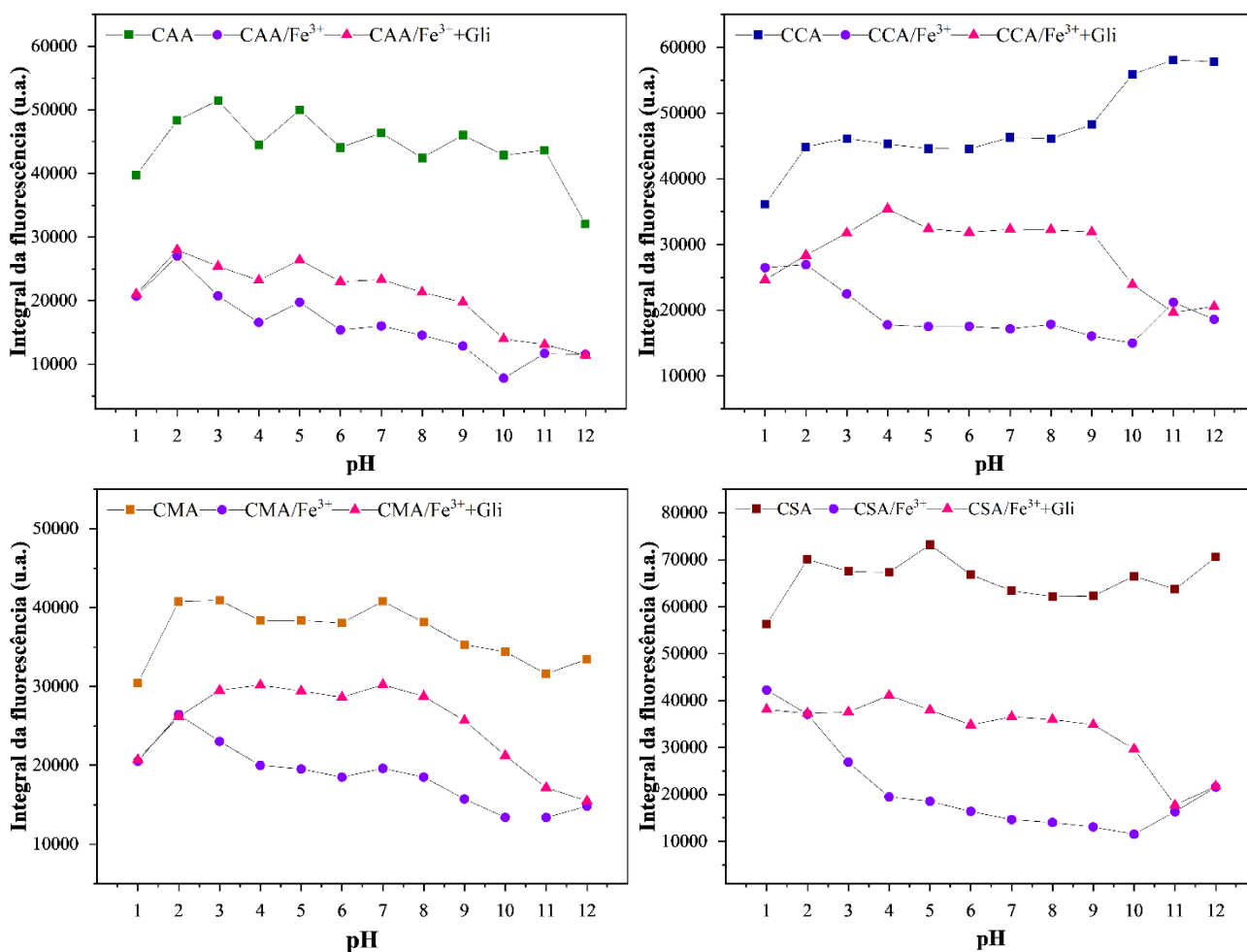
Muitos mecanismos são propostos para explicar as diferentes respostas dos CDs à variação de pH. Em condições ácidas ou alcalinas, os grupos funcionais na superfície dos CDs sofrem protonação ou desprotonação. Essa alteração química modifica a distribuição eletrônica na estrutura do nanomaterial. A redistribuição eletrônica afeta as propriedades de emissão, podendo deslocar o comprimento de onda de emissão (alteração da cor da fluorescência), ou obter variações na intensidade da fluorescência (aumento ou extinção da emissão) (EHTESABI et al., 2020). Em condições de pH mais alcalinos alteram os níveis de energia dos CDs, modificando suas transições eletrônicas. Esse efeito pode ser causado pela desprotonação de grupos oxigenados superficiais, como -COO^- , e de grupos aminas ($\text{-NH}_2/\text{-NH}^-$) que pode contribuir com a conjugação eletrônica (DUTTA CHOUDHURY et al., 2017; YUAN et al., 2017). A supressão da fluorescência em pH mais ácidos pode ser atribuída a outro mecanismo de respostas ao pH, a agregação dos CDs, induzidas pela protonação dos grupos superficiais, principalmente de grupos carboxílicos (EHTESABI et al., 2020).

Como pode ser observado na Figura 37, para o efeito do pH somente no CD puro, foi obtido uma boa estabilidade de fluorescência na faixa de pH entre 3 a 10 para CSA e CCA. Na faixa de pH 3 ao 8, o CCA manteve sua fluorescência tendo pequenas variações, e a partir do $\text{pH} > 8$ ocorreu um aumento significativo da fluorescência. No caso do CSA, foram observadas apenas variações mínimas na intensidade de fluorescência, sem alterações significativas. Na faixa de pH 2 a 9, o CMA manteve a intensidade da fluorescência sem mudanças óbvias. Já em pH mais alcalinos (> 8) a intensidade da fluorescência diminuiu gradualmente. Para todos os CDs, em pH muito ácido (< 2) houve uma queda da fluorescência. Já o CAA obteve um comportamento mais distinto, tendo variações na fluorescência ao longo do pH 2 até o 11, e tendo uma queda da intensidade em pH 12.

O íon Fe^{3+} pode apresentar comportamento distinto em função do pH também, afetando sua solubilidade e capacidade de interação com os CDs e o glifosato. Para a otimização do sensor o efeito do pH nas amostras de CDs com íons Fe^{3+} também está apresentado na Figura 37. Para o sistema CAA/Fe^{3+} , na faixa de 3 – 10, houve uma queda gradual da intensidade da fluorescência, obtendo eficiência de extinção mais alta em pH mais alcalinos. Esse comportamento também foi observado no sistema CMA/Fe^{3+} . No CSA/Fe^{3+} ocorreu uma queda da intensidade mais significativa em $\text{pH} > 7$. Já o CCA/Fe^{3+} manteve sua intensidade, sem grandes variações na faixa de pH 4 ao 10. Em pH 11 e 12 houve um aumento da intensidade da fluorescência para os sistemas com as amostras CAA, CCA e CSA. Em pH muito ácidos foram obtidas as piores supressões da fluorescência, no qual com a protonação pode induzir a

agregação dos CDs, como já mencionado, e agregação pode encobrir sítios ativos impedindo o acesso do íon Fe^{3+} , além da alta concentração de H^+ que compete com o Fe^{3+} (EHTESABI et al., 2020). Já em pH muito alcalino ocorre a hidrólise e precipitação do Fe^{3+} , e assim redução da concentração de Fe^{3+} livre em solução (WANG, et al., 2016).

Figura 37. Efeito do pH (1-12) na intensidade da fluorescência nos sistemas CDs; CDs/ Fe^{3+} e CDs/ Fe^{3+} + glifosato.



Como já mencionado, o pH pode interferir na ionização e, por consequência, na interação dos CDs com íons Fe^{3+} e também com o glifosato, devido a protonação e desprotonação de seus grupos. Em $\text{pH} < 2$ o glifosato fica em sua forma protonada pelo grupo amina. Em pH acima de 2,6, o glifosato encontra-se predominantemente na forma neutra, enquanto o aumento do pH promove a desprotonação progressiva dos grupos carboxilato e fosfonato, que podem se coordenar fortemente com íons metálicos. Já em pH muito alcalino o glifosato se encontra em sua forma trianiônica. (AMARANTE JUNIOR et al., 2002;

COUTINHO & MAZO, 2005). Assim também foi analisado a variação do pH no sistema CD/Fe³⁺ mais glifosato. A eficiência de recuperação da fluorescência (%) foi calculada utilizando a seguinte relação (equação 8):

$$ER = \frac{F_2 - F_1}{F_2} \times 100 \quad (8)$$

Sendo ER a eficiência de recuperação da fluorescência, F₁ é a intensidade de fluorescência na presença de Fe³⁺, e F₂ é a intensidade da fluorescência após adição do glifosato. Como evidenciado na Figura 37, todos os CDs avaliados apresentaram baixa recuperação da fluorescência em condições extremas de pH, tanto muito ácidas (pH < 3) quanto muito alcalinas (pH > 10). Esses valores extremos de pH comprometem tanto a estabilidade do sistema, quanto a eficiência do processo de recuperação (EHTESABI et al., 2020). Entretanto, em faixas de pH moderadas, observou-se uma resposta significativa, tanto CCA e CSA exibiram uma melhor recuperação da intensidade da fluorescência na faixa de pH 4 a 9, com destaque para pH 4, onde atingiram recuperações de até ~49%, pela equação 3. O CAA obteve uma recuperação da fluorescência razoável na faixa de pH de 4 a 9, obtendo uma melhor recuperação (~33%) em pH 6. O CMA, por sua vez, mostrou uma faixa de resposta mais ampla (pH 4 a 10), porém com recuperação de até 38%.

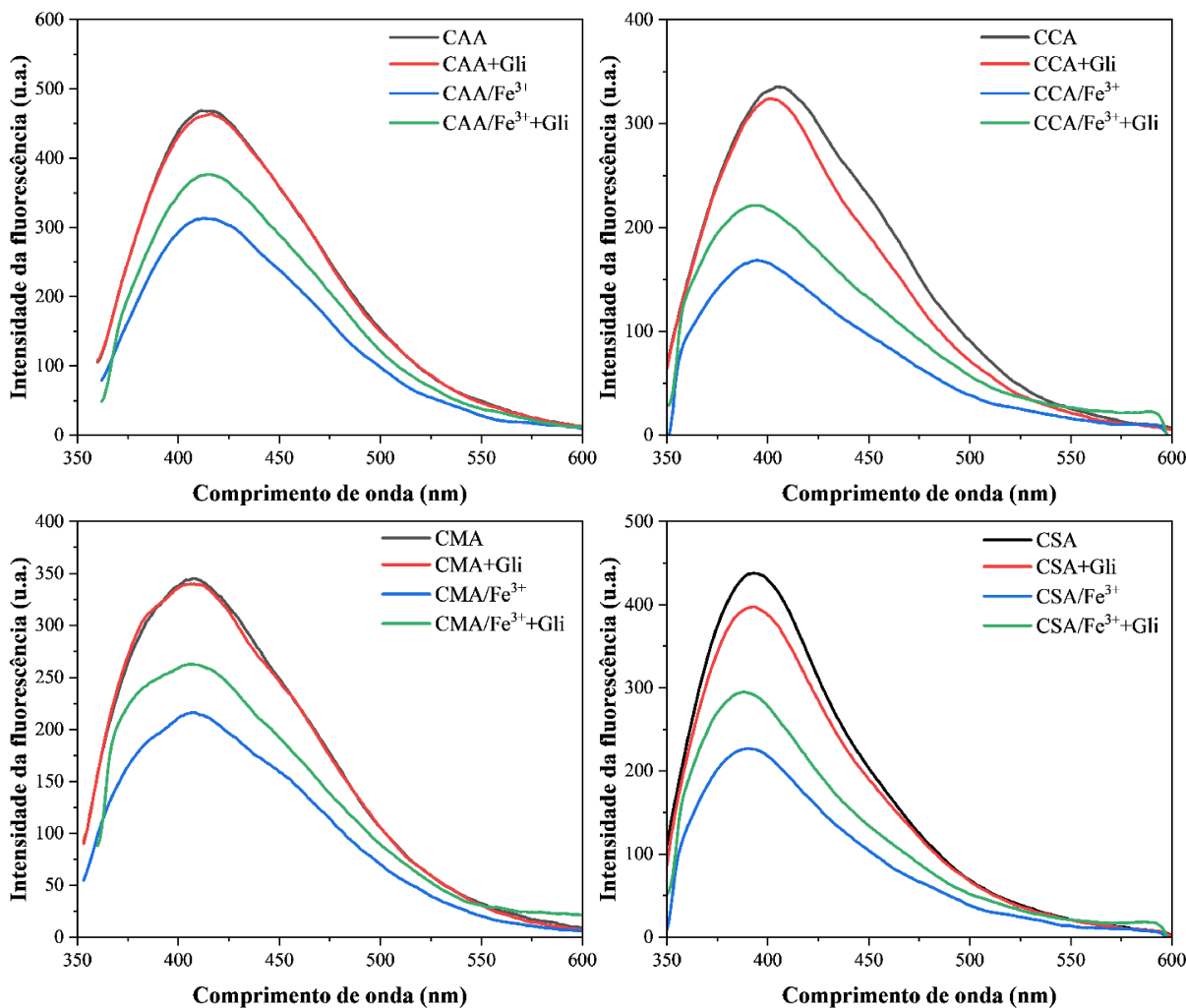
O sistema CAA/Fe³⁺ não apresentou uma recuperação significativa na intensidade de fluorescência na presença de glifosato. Por outro lado, os sistemas contendo Fe³⁺ com as amostras CCA, CMA e CSA apresentaram queda e recuperação significativa da intensidade de fluorescência para um intervalo relativamente largo de pH (em torno de pH=4 até pH=9). Esse resultado mostra uma vantagem na possível utilização dos nanosensores pois, apresentando resultados em uma faixa de pH relativamente larga, a sua utilização não necessita de cuidados especiais em relação a ajuste de pH. Tendo como base a estabilidade da fluorescência dos CDs, e a melhor eficiência de extinção e recuperação da fluorescência os seguintes pH foram escolhidos para otimização dos sensores: 6 para CAA e CMA, e pH 4 para CCA e CSA.

5.2.6. Detecção do glifosato em condições otimizadas

O sistema CD/Fe³⁺ representa um candidato promissor para detecção de glifosato pelo método “*turn-on*”. Para elucidar o mecanismo de detecção proposto, foi realizado uma investigação da interação glifosato com o sistema CD/Fe³⁺, como pode ser observado na Figura 38. Para esta análise foram utilizados dispersão de CDs (20 mg L⁻¹) em um volume total de 2,5 mL, com pH ajustado para 4 (CCA e CSA) e 6 (CAA e CMA). As quantidades utilizadas das

soluções de Fe^{3+} e glifosato foram de 50 μL cada na concentração de 0,01 M. Tempo de incubação foi de 3 minutos para Fe^{3+} e 10 minutos para glifosato.

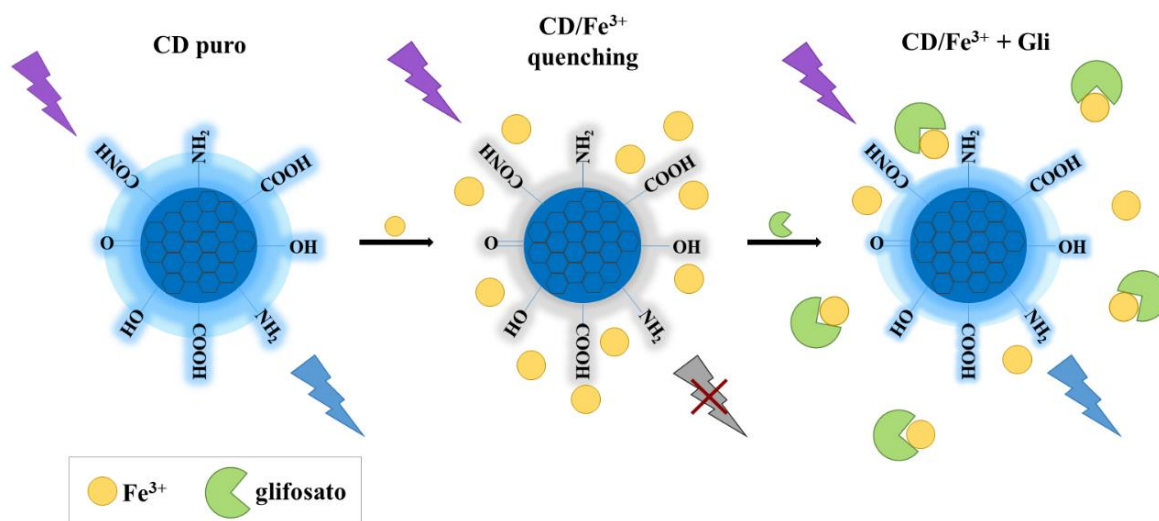
Figura 38. Espectros de fluorescência dos CDs na presença de Fe^{3+} e de glifosato.



A banda em preto representa o espectro dos CDs. As curvas em vermelho, quando adicionado o glifosato diretamente à dispersão de CDs, não foram observadas alterações evidentes na fluorescência para CAA e CMA. No entanto, CSA e CCA apresentaram uma leve redução na intensidade, embora a adição de glifosato não tenha alterado significativamente a fluorescência, sugerindo a ausência de interação direta entre glifosato e CDs. A banda em azul demonstra a redução significativa da intensidade fluorescente dos CDs na presença de Fe^{3+} . Por fim, a banda em verde indica a recuperação da fluorescência após a adição de glifosato ao sistema CD/ Fe^{3+} . Alguns estudos já relataram a forte interação entre o íon Fe^{3+} e o glifosato

(COUTINHO & MAZO, 2005; HOU et al., 2020; LIANG et al., 2024). Os grupos funcionais carboxila ($-\text{COOH}$) e fosfonato ($-\text{PO}(\text{OH})_2$) do glifosato podem formar complexos com íons Fe^{3+} e o remover os íons férrico do sistema CD/Fe^{3+} (HOU et al., 2020). Essa interação pode diminuir o efeito de *quenching* exercido pelo Fe^{3+} sobre a fluorescência dos CDs restaurando parcialmente sua emissão fluorescente, como ilustrado na Figura 39 (LIANG et al., 2024; WU et al., 2022).

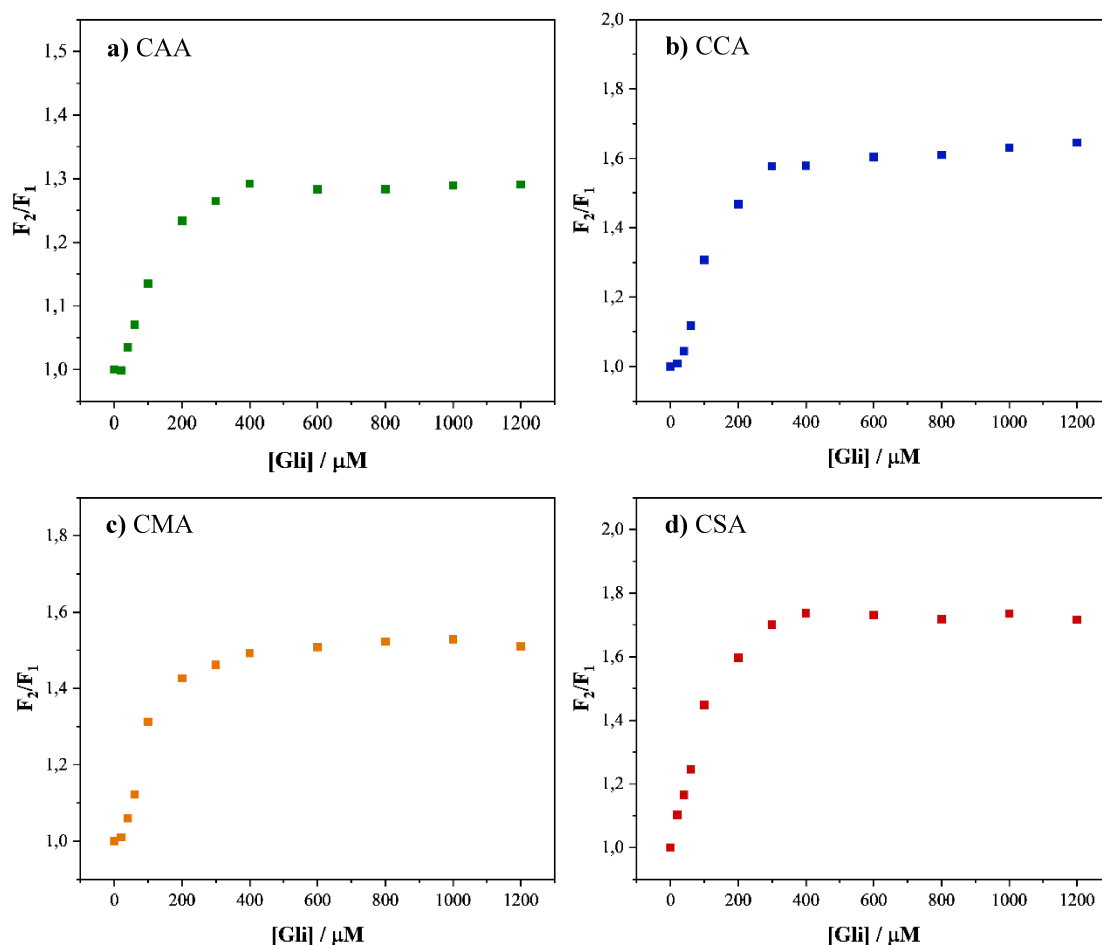
Figura 39. Esquema do mecanismo de detecção de glifosato usando o sistema CD/Fe^{3+} .



Fonte: Elaborado pela autora, 2025.

A fim de avaliar quantitativamente a restauração da intensidade da fluorescência, foi analisado a influência do glifosato no sistema $\text{CDs}/\text{Fe}^{3+}$ em diferentes concentrações. A Figura 40 mostra a relação o efeito de diferentes concentrações de glifosato na recuperação da fluorescência pela relação F_2/F_1 , onde F_1 e F_2 correspondem a intensidade da fluorescência do sistema CD/Fe^{3+} na ausência e presença de glifosato, respectivamente. Como pode ser observado todos os quatro CDs apresentaram comportamento similar. A intensidade da fluorescência obteve um aumento progressivo com concentrações crescentes de glifosato, até $400 \mu\text{M}$ para $\text{CAA}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{CMA}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{CSA}/\text{Fe}^{3+}$; e $300 \mu\text{M}$ para $\text{CCA}/\text{Fe}^{3+}$. Dentre os quatro sensores o sistema $\text{CSA}/\text{Fe}^{3+}$ apresentou melhor relação linear. Após essas concentrações houve uma estabilização do efeito, no qual ocorreu uma saturação em concentrações maiores.

Figura 40. Efeito de diferentes concentrações de glifosato (0–1200 μM) na recuperação da intensidade da fluorescência dos sistemas CD/Fe^{3+} .

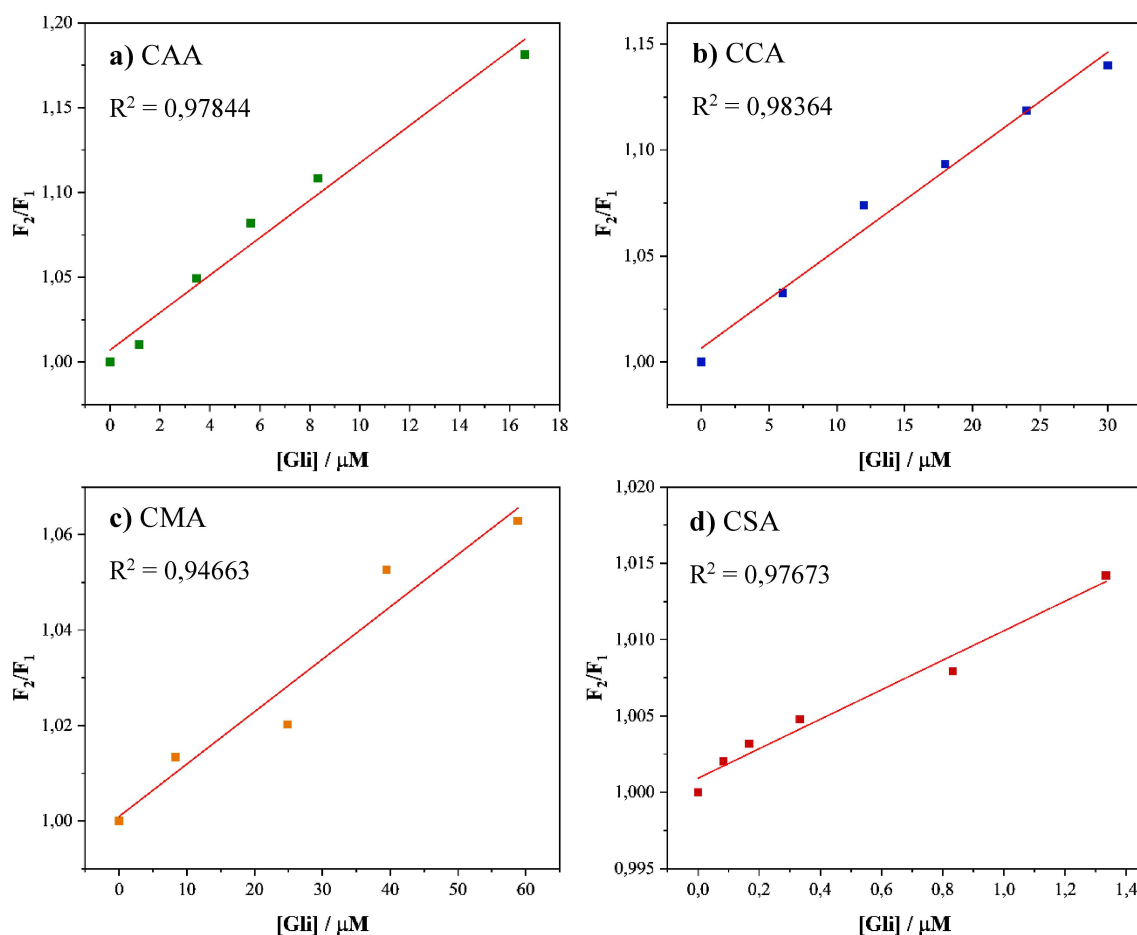


Para avaliar a sensibilidade dos sensores foi realizado análise em baixas concentrações de glifosato. As Figuras 41 mostram a relação linear entre a recuperação da fluorescência (F_2/F_1) versus a concentração de glifosato, no qual foram utilizadas diferentes concentrações devido ao comportamento singular de cada sistema CD/Fe^{3+} em baixas concentrações. Os LD foram calculados utilizando a relação $3\delta/S$, onde δ representa o desvio padrão do branco (CD/Fe^{3+}) e S a inclinação da curva de calibração. Os LDs obtidos neste trabalho foram de 1,57; 4,64 e 11,16 μM para CAA, CCA e CMA respectivamente, no qual apresentaram limites de detecção elevados. O sistema CSA, por sua vez, exibiu um LD significativamente menor de 0,59 μM . O valor de LD obtido do sistema $\text{CSA}/\text{Fe}^{3+}$ para o glifosato com o método proposto é cinco vezes inferior ao valor do Limite Máximo Permitido de 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ (2,94 μM) de glifosato mais AMPA em água potável estabelecido pela Portaria GM/MS nº 888/2021 no Brasil. Os Estados Unidos permitem 700 $\mu\text{g L}^{-1}$ (4,12 μM) e o Canadá 280 $\mu\text{g L}^{-1}$ (1,65 μM). A legislação japonesa permite 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$ (11,76 μM), um valor quatro vezes maior que a

legislação brasileira. Já a União europeia apresenta o menor valor para glifosato de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ($0,00059 \mu\text{M}$) (DE OLIVEIRA et al., 2021).

O método de detecção baseado em CDs apresentado nesse trabalho é eficaz para monitorar glifosato conforme permitido em países como Estados Unidos, Brasil e Japão, apenas não atendendo aos requisitos da União Europeia, que exige limites de detecção muito mais baixos ($0,00059 \mu\text{M}$). Para atingir esses padrões rigorosos, seria necessário aprimorar a sensibilidade do método, seja através de melhorias na preparação das amostras, técnicas de pré-concentração ou ajustes nas propriedades dos CDs.

Figura 41. Relação linear de F_2/F_1 versus a concentração de glifosato, onde F_2 e F_1 representam a intensidade de fluorescência do sistema CDs/ Fe^{3+} na presença e na ausência de glifosato.



5.2.7. Análise do Mecanismo de *Quenching*

Alguns estudos relatam a extinção da fluorescência por agregação dos CDs induzidas pelo íon Fe^{3+} (KAILASA et al., 2019). Mas muitos atribuem a extinção da fluorescência pela

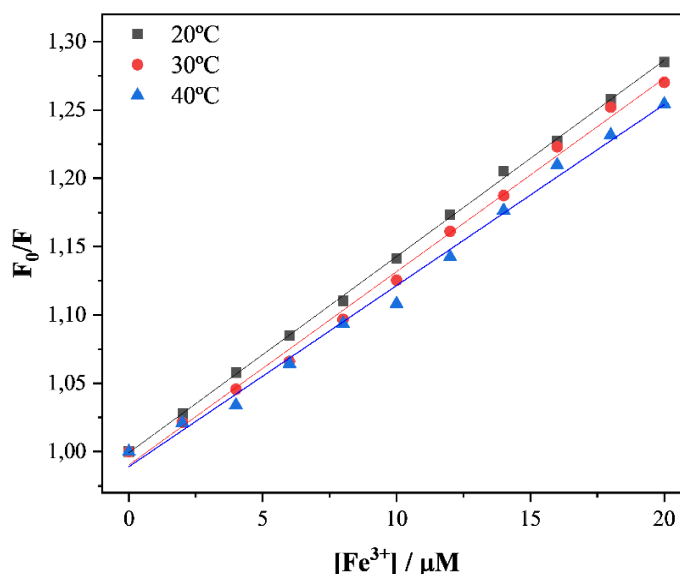
coordenação dos íons Fe^{3+} a diferentes grupos funcionais (CHEN et al., 2019; ZATTAR et al., 2022). Para entender qual mecanismo de *quenching* ocorre nos CDs na presença de íons Fe^{3+} , foi realizado um estudo envolvendo a variação de temperatura (20, 30 e 40°C), com a adição de concentrações de Fe^{3+} (faixa de 0 – 20 μM) na amostra CSA. Conforme mostrado na Figura 42, o gráfico de Stern-Volmer construído para a amostra CSA revela a relação linear descrita pela equação (9) (LAKOWICZ, 2006):

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{SV} \times [Q] \quad (9)$$

F_0/F é a razão entre as intensidades de fluorescência na ausência (F_0) e presença (F) de Fe^{3+} ; K_{SV} é a inclinação da reta correspondente a constante de Stern-Volmer, e $[Q]$ a concentração de íons Fe^{3+} .

Essa análise permite quantificar a eficiência do processo de *quenching* e distinguir a natureza do mecanismo de extinção da fluorescência. O fenômeno de extinção da fluorescência pode ocorrer através de dois mecanismos distintos, a extinção dinâmica e a estática. A extinção dinâmica ocorre quando o fluoróforo em estado excitado interage com moléculas extintoras através de colisões difusivas durante seu tempo de vida. Já a extinção estática ocorre através da formação de um complexo não-fluorescente no estado fundamental, constituído pelo fluoróforo e pelo agente extintor (LAKOWICZ, 2006).

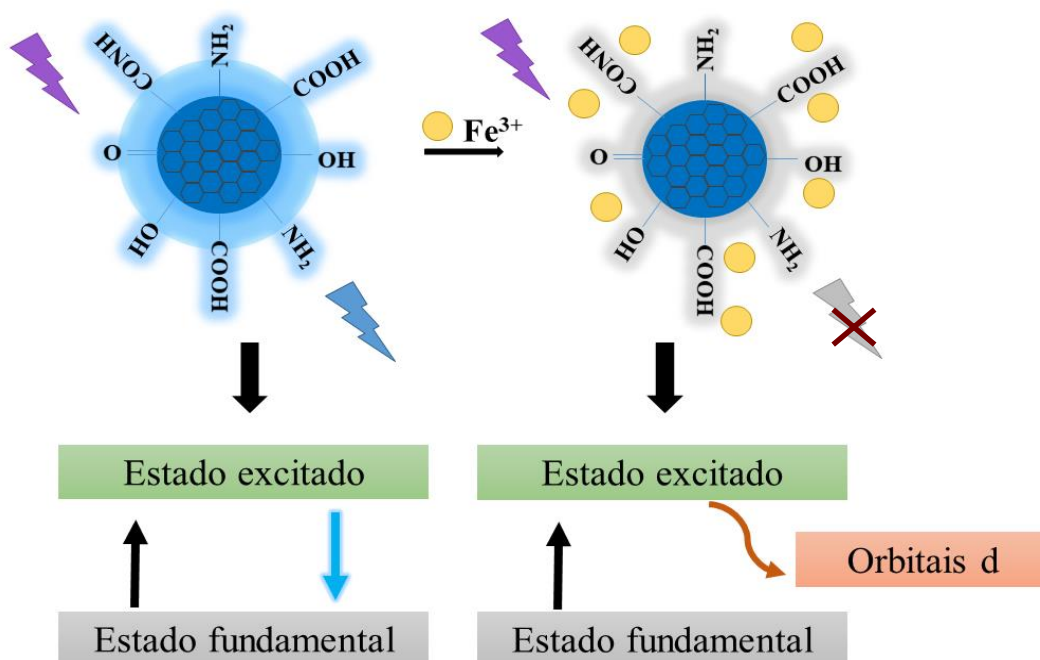
Figura 42. Gráfico de Stern-Volmer para CSA na presença de concentrações crescentes de Fe^{3+} em diferentes temperaturas.



Os valores da constante de Stern-Volmer obtidos para CSA foram $1,436 \times 10^4$, $1,415 \times 10^4$, $1,325 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$ para 20, 30 e 40°C, respectivamente. Essa diminuição gradual de K_{sv} com o aumento da temperatura indica um mecanismo estático de *quenching*. Isso se deve ao fato de os íons Fe^{3+} formarem complexos com os grupos funcionais na superfície dos CDs no estado fundamental. Os grupos amino e carboxila dos CDs atuam como doadores de elétrons para o orbital 3d semipreenchido do Fe^{3+} . Esse efeito está associado a quebra da degenerescência dos orbitais d do Fe^{3+} na presença de grupos funcionais, no qual gera novos estados eletrônicos com energias alinhadas aos níveis dos CDs.

Dessa forma, quando os íons Fe^{3+} estão coordenados na superfície dos CDs, o elétron excitado da nanopartícula de carbono é transferido para o nível eletrônico do Fe^{3+} , resultando em uma recombinação não radiativa entre elétron e lacuna, nos quais o elétron excitado dos CDs é capturado pelo orbital d do Fe^{3+} , como representado na Figura 43. (CHEN et al., 2019; ZATTAR et al., 2022). O complexo formado não contribui com a emissão, no qual ao absorver luz, o complexo sofre relaxação rápida para o estado fundamental via processos não-radiativos. Nesse processo, o aumento da temperatura desestabiliza esses complexos o que reduz o valor de K_{sv} (LAKOWICZ, 2006; PINTO et al., 2023).

Figura 43. Esquema do mecanismo de extinção da fluorescência dos CDs na presença de íons Fe^{3+} .



Fonte: Elaborado pela autora, 2025.

5.2.8. Aplicação em amostra real

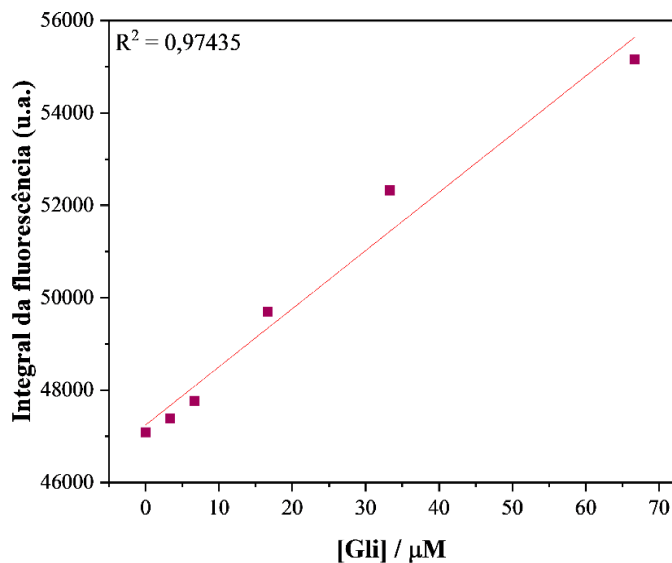
Para a avaliação da aplicabilidade do sensor em amostras reais, foi utilizada uma dispersão de CSA a 20 mg L^{-1} em um volume de $3,0 \text{ mL}$, com o pH ajustado para 4. Posteriormente, foram adicionados $30 \text{ }\mu\text{L}$ de solução de Fe^{3+} ($0,01 \text{ M}$), e o sistema foi agitado por 3 minutos para garantir a homogeneização e interação adequada entre os componentes do sensor. As amostras reais de água foram coletadas diretamente da torneira do laboratório 304, localizado no Anexo III do Departamento de Química da UFMG. Para garantir a qualidade analítica e evitar interferências, as amostras foram previamente filtradas utilizando membrana de $0,22 \text{ }\mu\text{m}$, com o objetivo de remover sólidos em suspensão. As amostras filtradas foram então fortificadas com diferentes concentrações conhecidas de solução padrão de glifosato ($0,01 \text{ M}$), conforme descrito na Tabela 7, e deixadas em incubação foi de 10 minutos.

A quantificação do analito foi realizada com base na curva de calibração (Figura 43), com equação $y = 125,91x + 47244,47$, na faixa de concentração de $3,3$ a $66,7 \text{ }\mu\text{M}$. A análise foi realizada em triplicata ($n = 3$). Conforme resumido na Tabela 6, as taxas de recuperação obtidas para as amostras de água de torneira fortificadas foram de 95,7%; 97,9%; 107,7% e 90,0%, demonstrando boa precisão e exatidão do método. O desvio padrão relativo (DPR) máximo observado foi de apenas 2,64%. Esses resultados confirmam que o sensor fluorescente proposto é uma ferramenta promissora para detectar glifosato em amostras de água, mostrando que ele é sensível para uso em ambientes aquosos.

Tabela 7. Determinação de glifosato em amostras de água da torneira ($n=3$).

Quantidade adicionada (μM)	Quantidade encontrada (μM)	DPR (%)	Recuperação (%)
0	-	0,46	-
6,7	6,2	1,93	95,7
16,7	16,2	2,64	97,9
33,3	35,7	2,58	107,7
66,7	59,7	2,62	90,0

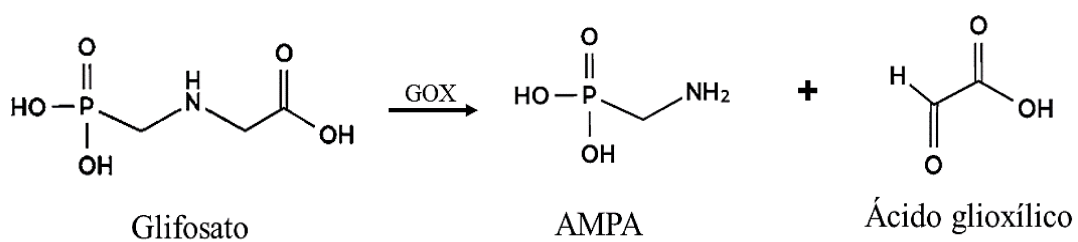
Figura 44. Relação linear entre a Integral da intensidade da fluorescência versus a concentração de glifosato na faixa de 3,3 – 66,7 μM .



5.2.9. Avaliação do AMPA

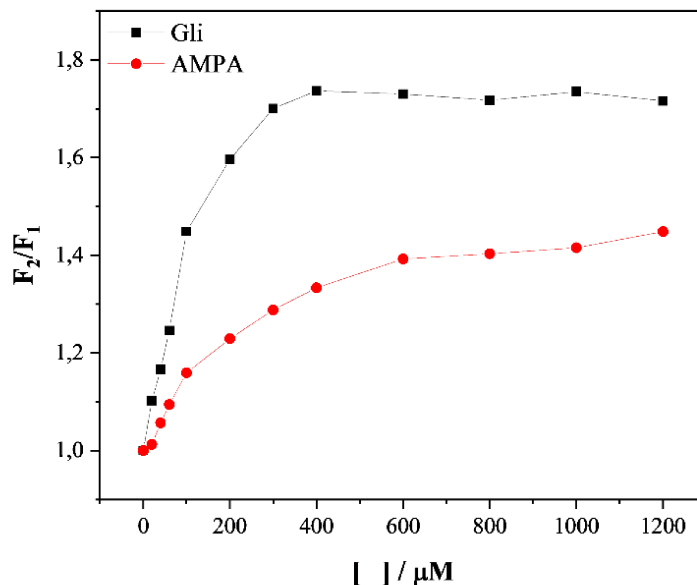
O AMPA é o principal produto da degradação do glifosato, como pode ser observado na Figura 45. E junto ao próprio glifosato, constitui um dos resíduos mais decorrentes do uso desse herbicida, especialmente em vegetais e águas. (FENG et al., 2020).

Figura 45. Mecanismo de degradação do glifosato em AMPA e ácido glicólico.



Fonte: Cicilinski et al., 2024. Adaptado.

Figura 46. Efeito de diferentes concentrações de glifosato e AMPA (0–1200 μM) na recuperação da intensidade da fluorescência dos sistemas CSA/ Fe^{3+} .



Para avaliar o comportamento do AMPA no sistema CD/ Fe^{3+} , a análise foi conduzida seguindo a mesma metodologia utilizada para o glifosato. Conforme mostrado na Figura 46, o AMPA exibiu um aumento gradual da intensidade da fluorescência, obtendo uma recuperação menor comparada ao que foi obtida pelo glifosato no Tópico 5.5. Na formação do AMPA, o glifosato perde o grupo glicina ($\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$), restando apenas o grupo CH_2-NH_2 ligado ao fosfonato (MORAES & ROSSI, 2010). Assim como o glifosato, o AMPA possui grupos amino e fosfonato capazes de se coordenar a íons Fe^{3+} . No entanto, a ausência do grupo carboxilato no AMPA faz com que sua interação ao íon Fe^{3+} dependa principalmente do fosfonato, o que reduz sua eficiência de restauração da fluorescência em comparação ao glifosato.

6. CONCLUSÃO

Neste estudo, diferentes *carbon dots* (CDs) foram sintetizados a partir de distintos precursores de carbono, utilizando o método de carbonização hidrotérmica em reator autoclave. Os CDs obtidos exibiram fluorescência na região do azul do espectro quando irradiados com luz UV (365 nm). Um deslocamento dependente do comprimento de onda de excitação foi observado nos máximos de emissão, atribuído à presença de diversos grupos funcionais superficiais nos CDs. Esse comportamento indica uma distribuição heterogênea de defeitos superficiais com diferentes níveis de energia. Os rendimentos quânticos de fluorescência foram determinados como 9,3%, 12,0%, 21,5% e 21,6% para CAA, CMA, CSA e CCA, respectivamente.

A análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR) permitiu a identificação de grupos funcionais superficiais, destacando-se a presença de grupos carboxila e amina. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) revelou nanopartículas quase esféricas e bem dispersas, com diâmetros médios de 2,2 nm (CAA), 1,7 nm (CCA), 2,8 nm (CMA) e 2,7 nm (CSA). Os padrões de difração de raios X (DRX), em conjunto com espectros Raman, indicaram uma estrutura híbrida, composta por domínios grafíticos dispersos em uma matriz amorfa.

Os CDs obtidos foram avaliados como nanosensores fluorescentes para glifosato. Primeiramente, todos os sistemas apresentaram seletividade para íons Fe^{3+} , os quais promoveram *quenching* significativo da fluorescência. O CCA e CSA demonstraram os maiores efeitos de *quenching*, com supressão de 81% e 79%, respectivamente. Estudos utilizando o CSA indicaram que o *quenching* ocorre predominantemente por um processo estático, no qual os íons Fe^{3+} formam complexos não fluorescentes com os grupos funcionais superficiais dos CDs no estado fundamental. Após excitação, esses complexos sofrem relaxação não-radiativa, inibindo a emissão. Os valores obtidos de limite de detecção (LD) para os íons Fe^{3+} foram de 1,07 μM , 0,60 μM , 0,55 μM e 0,37 μM para as amostras CAA, CCA, CMA e CSA, respectivamente.

Para a investigação da detecção de glifosato no sistema CD/ Fe^{3+} , foi conduzida uma análise minuciosa das condições mais adequadas para a recuperação da fluorescência, contemplando o tempo de incubação e a influência do pH. Os tempos ideais encontrados foram de 3 minutos para o Fe^{3+} e 10 minutos para o glifosato, enquanto o intervalo de pH mais favorável situou-se entre 4 e 9.

A subsequente adição de glifosato ao sistema CD/ Fe^{3+} nas condições otimizadas resultou em considerável recuperação da fluorescência para a maior parte das amostras. Esse efeito é atribuído à formação de complexos mais estáveis entre o glifosato (via grupos carboxila e fosfonato) e os íons Fe^{3+} , removendo-os da superfície dos CDs e reduzindo o *quenching*. Os valores de LD obtidos foram 1,57 μM (CAA), 4,64 μM (CCA) e 11,16 μM (CMA). Em contraste, o sistema CSA apresentou um LD significativamente menor (0,59 μM), demonstrando maior sensibilidade na detecção de glifosato.

A aplicação do sistema em amostras reais, utilizando água da torneira fortificada, demonstrou boa precisão e exatidão do método empregado, com desvio padrão relativo (DPR) máximo de apenas 2,64%. Esses resultados confirmam a eficácia do nanossensor fluorescente à base de CDs para a detecção de glifosato em meios aquosos. Destaca-se, ainda, o derivado CSA, que apresentou a melhor sensibilidade entre os materiais testados, reforçando o potencial de uso dos CDs como sondas fluorescentes para monitoramento em sistemas ambientais.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, Aumber et al. Biomass-waste derived graphene quantum dots and their applications. **Carbon**, v. 140, p. 77-99, 2018.
- ADETAYO, Adeniji et al. Synthesis and fabrication of graphene and graphene oxide: a review. **Open journal of composite materials**, v. 9, n. 02, p. 207, 2019.
- Agência Nacional de Segurança Sanitária da Alimentação, Meio Ambiente e Trabalho (ANSES). Glyphosate: ANSES reviews monitoring data. França, 2023. Disponível em: <https://www.anses.fr/en/content/glyphosate-anses-reviews-monitoring-data>. Acesso em maio de 2025.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA) – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Alertas glifosato. Disponível em: <https://antigo.anvisa.gov.br/alertas?tagsName=glifosato> . Acesso em 01 out. 2023.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Monografias de agrotóxicos. 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/acessoinformacao/dadosabertos/informacoes-analiticas/monografias-de-agrotoxicos> . Acesso em: 21 de out de 2024.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Nota Técnica Preliminar sobre as conclusões da reavaliação do Glifosato com as respectivas recomendações e proposta de minuta de RDC a ser submetida à consulta pública. Nota Técnica n.º 23/2018. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/centraisdeconteudo/publicacoes/agrotoxicos/notas-tecnicas/nota-tecnica-23-de-2018-glifosato.pdf/view> . Acesso em: 21 out. 2024.
- ALAFEEF, Maha et al. Carbon dots: from synthesis to unraveling the fluorescence mechanism. **Small**, v. 20, n. 4, p. 2303937, 2024.
- ALGETHAMI, Faisal K.; ABDELHAMID, Hani Nasser. Heteroatoms-doped carbon dots as dual probes for heavy metal detection. **Talanta**, v. 273, p. 125893, 2024.
- AMARANTE JUNIOR, Ozelito Possidônio de et al. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química nova**, v. 25, p. 589-593, 2002.
- AN, Qingxiao et al. Electrochemical synthesis of carbon dots with a Stokes shift of 309 nm for sensing of Fe³⁺ and ascorbic acid. **Dyes and Pigments**, v. 185, p. 108878, 2021.

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.

AQUINO NETO, Sidney de. **Degradação do herbicida glifosato e suas formulações comerciais: uma comparação entre processos eletroquímicos**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

ASHRAFI, Fatemeh T. et al. Ultrasensitive fluorescent detection of pesticides in real sample by using green carbon dots. **Plos one**, v. 15, n. 3, p. e0230646, 2020.

ATCHUDAN, Raji; EDISON, Thomas Nesakumar Jebakumar Immanuel; LEE, Yong Rok. Nitrogen-doped carbon dots originating from unripe peach for fluorescent bioimaging and electrocatalytic oxygen reduction reaction. **Journal of colloid and interface science**, v. 482, p. 8-18, 2016.

BAIG, Nadeem et al. Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. **Materials advances**, v. 2, n. 6, p. 1821-1871, 2021.

BAPTISTA, Frederico R. et al. Recent developments in carbon nanomaterial sensors. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 13, p. 4433-4453, 2015.

BARMAN, Monoj Kumar; PATRA, Amitava. Current status and prospects on chemical structure driven photoluminescence behaviour of carbon dots. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 37, p. 1-22, 2018.

BASSANI, Danielly et al. Pesticides in Brazil: a viewpoint about the poison law. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 66, n. 46, p. 12153-12154, 2018.

BAYATI, Mohamed et al. Effect of water chemistry on the aggregation and photoluminescence behavior of carbon dots. **Journal of Environmental Sciences**, v. 65, p. 223-235, 2018.

BERENGUEL-ALONSO, M. et al. An LTCC monolithic microreactor for the synthesis of carbon dots with photoluminescence imaging of the reaction progress. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 296, p. 126613, 2019.

BHATTACHARJEE, Sourav. DLS and zeta potential—what they are and what they are not?. **Journal of controlled release**, v. 235, p. 337-351, 2016.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 7 maio 2021. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562> . Acesso em: 21 out. 2024.

BRASIL. Ministério da saúde. Portaria nº 5, de 18 de fevereiro de 2019. Diretrizes brasileiras para diagnóstico e tratamento das intoxicações por agrotóxicos: Capítulo 3 - Abordagem do paciente intoxicado por produtos comerciais formulados à base de glifosato. Brasília, 2019. Disponível em: https://www.gov.br/conitec/pt-br/midias/protocolos/resumidos/ddt_resumido_intoxicacoes_por_agrotoxicos_cap3.pdf . Acesso em: 03 de nov. de 2024.

CHAN, Kok Ken; YAP, Stephanie Hui Kit; YONG, Ken-Tye. Biogreen synthesis of carbon dots for biotechnology and nanomedicine applications. **Nano-micro letters**, v. 10, p. 1-46, 2018.

CHEN, Bin Bin et al. Funcionalização de pontos de carbono fluorescentes. **Advances in colloid and interface science**, v. 270, p. 165-190, 2019.

CICILINSKI, Alana Deduck; MELO, Vander de Freitas; PERALTA-ZAMORA, Patricio. Transporte mediado por coloides e o seu efeito na dinâmica dos poluentes no solo. **Química Nova**, v. 48, n. 1, p. e-20250003, 2024.

CLERMONT-PAQUETTE, Adryanne et al. Ratiometric Sensing of Glyphosate in Water Using Dual Fluorescent Carbon Dots. **Sensors**, v. 23, n. 11, p. 5200, 2023.

COUTINHO, C. F. B; MAZO, L. H. Complexos metálicos com o herbicida glifosato: revisão. **Química Nova**, v. 28, p. 1038-1045, 2005.

DA SILVA PINTO, Tarciane et al. Structure-property relationship between different molecular precursors and the final properties of carbon dots: Preparation, characterization and applications as sensors for metal ions. **Optical Materials**, v. 156, p. 115999, 2024.

DA SILVA PINTO, Tarciane. **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 - Departamento de química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2023.

DA SILVA SOUZA, Débora Rosa et al. Luminescent carbon dots obtained from cellulose. **Materials Chemistry and Physics**, v. 203, p. 148-155, 2018.

DA SILVA, M. D., PERALBA, M. D. C. R., & MATTOS, M. L. T. (2003). Determinação de glifosato e ácido aminometilfosfônico em águas superficiais do arroio passo do pilão. **Pesticidas: Revista De Ecotoxicologia E Meio Ambiente**, p. 13.

DE ALMEIDA ALVES, Larissa. **Carbon dots como fotossensibilizadores em reações de polimerização**. Dissertação – Programa de pós-graduação em química, Universidade Federal dos Vales Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2016.

DE CARVALHO, Leonardo Bianco. **Herbicidas**. 1ª Edição. Lages – SC. Edição do Autor. 2013.

DE FREITAS, André Devecchi; REGINO, Josueh Estevão Bartolomeu. A legislação para a quantidade permitida de agrotóxicos na água: os casos do Brasil e da União Europeia. **Cadernos do PET Filosofia**, v. 41, n. 2, 2020.

DE OLIVEIRA, Dinoraide Mota; AGOSTINETTO, Lenita; SIEGLOCH, Ana Emilia. Glifosato nas portarias de potabilidade da água dos dez países mais consumidores de agrotóxicos: glifosato nas portarias de potabilidade da água. **Revista Interdisciplinar de Estudos em Saúde**, v. 10, n. 1, p. 43-51, 2021.

DIAC, Andreea et al. Covalent conjugation of carbon dots with Rhodamine B and assessment of their photophysical properties. **RSC Advances**, v. 5, n. 95, p. 77662-77669, 2015.

DICK, R. E.; QUINN, J. P. Glyphosate-degrading isolates from environmental samples: occurrence and pathways of degradation. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 43, p. 545-550, 1995.

DING, Hui et al. Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism. **ACS nano**, v. 10, n. 1, p. 484-491, 2016.

DONG, Wenjuan et al. An efficient turn-on fluorescence biosensor for the detection of glutathione based on FRET between N, S dual-doped carbon dots and gold nanoparticles. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 411, p. 6687-6695, 2019.

DU, Xin et al. Size-dependent antibacterial of carbon dots by selective absorption and differential oxidative stress of bacteria. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 634, p. 44-53, 2023.

ESSNER, Jeremy B. et al. Pee-dots: biocompatible fluorescent carbon dots derived from the upcycling of urine. **Green Chemistry**, v. 18, n. 1, p. 243-250, 2016.

EUROPEAN COMMISSION. Food Safety – Glyphosate. 2024. Disponível em: https://food.ec.europa.eu/plants/pesticides/approval-active-substances-safeners-and-synergists/renewal-approval/glyphosate_en#what-is-glyphosate. Acesso em 15 abril de 2025.

FERJANI, Hela et al. Facile synthesis of carbon dots by the hydrothermal carbonization of avocado peels and evaluation of the photocatalytic property. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 160, p. 111866, 2024.

FERRARI, Andrea C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid state communications*, v. 143, n. 1-2, p. 47-57, 2007.

FIOCRUZ. Entenda o que é o glifosato, o agrotóxico mais vendido do mundo. 2019. Disponível em: <https://cee.fiocruz.br/?q=node/987> . Acesso em: 21 de out de 2024.

FU, Ming et al. Carbon dots: a unique fluorescent cocktail of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Nano letters**, v. 15, n. 9, p. 6030-6035, 2015.

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.

GEORGAKILAS, Vasilios et al. Broad family of carbon nanoallotropes: classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures. **Chemical reviews**, v. 115, n. 11, p. 4744-4822, 2015.

GIMENEZ, Maíse Pastore. **Determinação do glifosato e ácido aminometilfosfônico (AMPA) em solo via HPLC-MS/MS**. Tese - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

GONZÁLEZ-MOSCOSO, Magín et al. GLYPHOSATE IMPACT on human health and the environment: Sustainable alternatives to replace it in Mexico. **Chemosphere**, p. 139810, 2023.

GUPTA, Nikita et al. Carbon nanotubes: Synthesis, properties and engineering applications. **Carbon Letters**, v. 29, n. 5, p. 419-447, 2019.

HERINGER, Andreia Azevedo. **Degradação do herbicida glifosato por processo oxidativo avançado H₂O₂/UV**. Dissertação – Programa de pós-graduação em engenharia de processos químicos e bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.

HESS, Sonia Corina; NODARI, Rubens O. Agrotóxicos no Brasil: Panorama dos produtos aprovados entre 2019 e 2022. **Ambientes em Movimento**, v. 2, n. 2, 2022.

HIROSE, Takashi et al. Effect of carbonization temperature on the structural changes of woodceramics impregnated with liquefied wood. **Carbon**, v. 40, n. 5, p. 761-765, 2002.

HOU, Jingzhou et al. A turn-on fluorescent sensor based on carbon dots from Sophora japonica leaves for the detection of glyphosate. **Analytical Methods**, v. 12, n. 33, p. 4130-4138, 2020.

HU, Chao et al. Design and fabrication of carbon dots for energy conversion and storage. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 8, p. 2315-2337, 2019.

IARC - Internacional Agency for Research on Cancer. Monograph on Glyphosate. 2018. Disponível em: <https://www.iarc.who.int/featured-news/media-centre-iarc-news-glyphosate/> . Acesso em: 21 de out de 2024.

Instituto Brasileiro Do Meio Ambiente E Dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). Relatório de Comercialização de Agrotóxicos, Boletim 2023. 2024. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#:~:text=Boletim%202022&text=Para%20os%20produtos%20classificados%20como,vendas%20foram%20de%20720.870%20toneladas> . Acesso em: 23 de out. de 2024.

Instituto Brasileiro Do Meio Ambiente E Dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). 2022b. Avaliação ambiental para registro de agrotóxicos, seus componentes e afins de uso agrícola. Disponíveis em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/avaliacao-ambiental> . Acesso em: 02 de nov. de 2024.

International Organization For Standardization. **ISO 80004-1. Nanotechnologies** – Vocabulary — Part 1: Core vocabulary. 2023.

JAVED, Nasir; O'CARROLL, Deirdre M. Long-term effects of impurities on the particle size and optical emission of carbon dots. **Nanoscale Advances**, v. 3, n. 1, p. 182-189, 2021.

KONG, Jichuan et al. Carbon quantum dots: properties, preparation, and applications. **Molecules**, v. 29, n. 9, p. 2002, 2024.

LAKOWICZ, Joseph R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3^o ed. New York: Springer, 2006.

LI, Chun et al. Excitation dependent emission combined with different quenching manners supports carbon dots to achieve multi-mode sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 263, p. 1-9, 2018.

LI, Xiangyou et al. Preparation of carbon quantum dots with tunable photoluminescence by rapid laser passivation in ordinary organic solvents. **Chemical Communications**, v. 47, n. 3, p. 932-934, 2011.

LI, Ziqiang et al. A Turn-On Fluorescence Sensor Based on Nitrogen-Doped Carbon Dots and Cu²⁺ for Sensitively and Selectively Sensing Glyphosate. **Foods**, v. 12, n. 13, p. 2487, 2023.

LIANG, Le et al. Fluorescent carbon dots based on nitrogen doped dialdehyde starch for highly selective Fe³⁺/glyphosate detection and its applications. **Microchemical Journal**, v. 204, p. 111084, 2024.

LIANG, Qinghua 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.

LIU, Huaxin et al. A review of carbon dots in synthesis strategy. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 498, p. 215468, 2024.

LIU, Junjun; LI, Rui; YANG, Bai. Carbon dots: A new type of carbon-based nanomaterial with wide applications. **ACS Central Science**, v. 6, n. 12, p. 2179-2195, 2020.

LIU, Mengli. Optical properties of carbon dots: a review. **Nanoarchitectonics**, p. 1-12, 2020.

LIU, Yingshuai; ZHAO, Yanan; ZHANG, Yuanyuan. One-step green synthesized fluorescent carbon nanodots from bamboo leaves for copper (II) ion detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 196, p. 647-652, 2014.

LIU, Yuting et al. Primary amine functionalized carbon dots for dead and alive bacterial imaging. **Nanomaterials**, v. 13, n. 3, p. 437, 2023.

LUO, Binhua et al. Facile synthesis of luffa sponge activated carbon fiber based carbon quantum dots with green fluorescence and their application in Cr (VI) determination. **ACS omega**, v. 5, n. 10, p. 5540-5547, 2020.

MAHMOUD, Waleed E.; AL-HAZMI, Farag S.; AL-HARBI, Ghada H. Wall by wall controllable unzipping of MWCNTs via intercalation with oxalic acid to produce multilayers graphene oxide ribbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 192-198, 2015.

MCENROE, Allora et al. Bright, green fluorescent carbon dots for sensitive and selective detection of ferrous ions. **Talanta Open**, v. 7, p. 100236, 2023.

MENTEN, José Otávio Machado et al. Legislação ambiental e uso de defensivos agrícolas. **Citrus Research & Technology**, v. 32, n. 2, p. 109-120, 2017.

MEWADA, Ashmi et al. Green synthesis of biocompatible carbon dots using aqueous extract of *Trapa bispinosa* peel. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, n. 5, p. 2914-2917, 2013.

MINTZ, Keenan J. et al. A deep investigation into the structure of carbon dots. **Carbon**, v. 173, p. 433-447, 2021.

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

MORAES, Pedro Valério Dutra de; ROSSI, Patrícia. Comportamento ambiental do glifosato. **Scientia Agraria Paranaensis**, v. 9, n. 3, 2010.

MOREIRA, Vinícius Azevedo. **Síntese e caracterização de carbon dots funcionalizados com cuprizona e sua aplicação na determinação de Cu (II) em águas pela atenuação da intensidade fluorescente**. Dissertação – Pós-graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, 2017.

MOURÃO, Rafael S. et al. Espectroscopia de fluorescência: dos fundamentos à influência dos parâmetros instrumentais para análises de corantes orgânicos e nanopartículas inorgânicas. **Química Nova**, v. 47, n. 2, p. e-20230095, 2024.

NALLAYAGARI, A. R. et al. Tuneable properties of carbon quantum dots by different synthetic methods. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, p. 1-16, 2022.

NELSON, D. James et al. On-off-on fluorometric detection of Hg (II) and L-cysteine using red emissive nitrogen-doped carbon dots for environmental and clinical sample analysis. **Journal of Fluorescence**, p. 1-12, 2024.

Organização Das Nações Unidas Para A Alimentação E A Agricultura (FAO); Organização Mundial Da Saúde (OMS). Relatório do Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues – JMPR. 2016. Disponível em: https://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/2016_JMPR_Summary_Special.pdf . Acesso em: 23 out. 2024.

OZYURT, Derya et al. Properties, synthesis, and applications of carbon dots: A review. **Carbon Trends**, v. 12, p. 100276, 2023.

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

PENG, Hui; TRAVAS-SEJDIC, Jadranka. Simple aqueous solution route to luminescent carbogenic dots from carbohydrates. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 23, p. 5563-5565, 2009.

PERMATASARI, Fitri Aulia et al. New insight into pyrrolic-N site effect towards the first NIR window absorption of pyrrolic-N-rich carbon dots. **Nano Research**, v. 16, n. 4, p. 6001-6009, 2023.

PERRIN, D. D.; DEMPSEY, B.; SERJEANT, E. P. **pKa Prediction for Organic Acids and Bases**. Londres: Chapman and Hall, 1981.

PUVVADA, Nagaprasad et al. Synthesis of biocompatible multicolor luminescent carbon dots for bioimaging applications. **Science and technology of advanced materials**, v. 13, n. 4, p. 045008, 2012.

QI, H., et al. Biomass-derived nitrogen-doped carbon quantum dots: highly selective fluorescent probe for detecting Fe³⁺ ions and tetracyclines. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 539, p. 332-341, 2019.

RAHMAN, Gul et al. An overview of the recent progress in the synthesis and applications of carbon nanotubes. **C**, v. 5, n. 1, p. 3, 2019.

RANISZEWSKI, Grzegorz; PYC, Marcin; KOLACINSKI, Zbigniew. Optimization of magnetic field-assisted synthesis of carbon nanotubes for sensing applications. **Sensors**, v. 14, n. 10, p. 18474-18483, 2014.

RASHEED, Tahir. Carbon dots as robust class of sustainable and environment friendlier nano/optical sensors for pesticide recognition from wastewater. **Trends in Analytical Chemistry**, p. 116957, 2023.

REDDY, Krishna N.; RIMANDO, Agnes M.; DUKE, Stephen O. Aminomethylphosphonic acid, a metabolite of glyphosate, causes injury in glyphosate-treated, glyphosate-resistant soybean. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 52, n. 16, p. 5139-5143, 2004.

RIMAL, Vishal; SHISHODIA, Shubham; SRIVASTAVA, P. K. Novel synthesis of high-thermal stability carbon dots and nanocomposites from oleic acid as an organic substrate. **Applied Nanoscience**, v. 10, n. 2, p. 455-464, 2020.

SANTOS JÚNIOR, Walter Muniz dos et al. **Luminescência de Carbon Dots derivados de Cloreto de Dansil: efeitos térmicos e geração de oxigênio reativo**. Dissertação – Programa de pós-graduação em física, Universidade Federal de Alagoas, Alagoas, 2021.

SARKAR, Sourav et al. Size dependent photoluminescence property of hydrothermally synthesized crystalline carbon quantum dots. **Journal of Luminescence**, v. 178, p. 314-323, 2016.

SCIENCE DAILY. Lasting effects of common herbicide on brain health. 4 dezembro de 2024. Disponível em: <https://www.sciencedaily.com/releases/2024/12/241204113640.htm>. Acesso em: 3 jun. 2025.

ŞENEL, Behiye et al. Graphene quantum dots: Synthesis, characterization, cell viability, genotoxicity for biomedical applications. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 27, n. 6, p. 846-858, 2019.

SHARMA, Vinay et al. Optical nanosensors based on fluorescent carbon dots for the detection of water contaminants: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, p. 3229-3241, 2021.

SILVA JÚNIOR, Afonso Henrique da. **Síntese de materiais baseados em carbon dots a partir do fruto cambuci e sua aplicação como sensores de íons metálicos**. Dissertação –

Programa de pós-graduação em engenharia química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2021.

SILVA, Aline Santana da. **Desenvolvimento de métodos quantitativos e de sistemas de screening para a determinação de glifosato**. Tese – Programa de pós-graduação em química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara. 2012.

SINDIVEG. O que você precisa saber sobre defensivos agrícolas. p. 27, 2017. Disponível em: <https://sindiveg.org.br/wp-content/uploads/2021/11/bxresolucao.pdf>. Acesso em 10 de nov. de 2024.

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, Carlos A. G. de et al. Encapsulação do ácido l-ascórbico no biopolímero natural galactomanana por spray-drying: preparação, caracterização e atividade antioxidante. **Química Nova**, v. 38, n. 7, p. 877-883, 2015.

SOUZA, Tomaz Alves de et al. Estudo de recuperação de glifosato e AMPA derivados em solo utilizando-se resinas nacionais. **Química Nova**, v. 29, p. 1372-1376, 2006.

SPERANZA, Giorgio. Carbon nanomaterials: Synthesis, functionalization and sensing applications. **Nanomaterials**, v. 11, n. 4, p. 967, 2021.

SUN, Ya-Ping et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 24, 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.

TANG, Huang et al. Nitrogen-doped carbon dots based on arginine and maleic acid for fabrication of PVA composite films and iron fluorescence probes. **Journal of molecular structure**, v. 1251, p. 132034, 2022.

TANG, Ju et al. Influence of group modification at the edges of carbon quantum dots on fluorescent emission. **Nanoscale Research Letters**, v. 14, p. 1-10, 2019.

TANG, Libin et al. Size-dependent structural and optical characteristics of glucose-derived graphene quantum dots. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 30, n. 6, p. 523-531, 2013.

TAUHATA, Sinji Borges Ferreira et al. The glyphosate controversy: an update. **Arquivos do Instituto Biológico**, v. 87, 2020.

TONI, Luís RM; SANTANA, Henrique de; ZAIA, Dimas AM. Adsorção de glifosato sobre solos e minerais. **Química Nova**, v. 29, p. 829-833, 2006.

ȚUCUREANU, Vasilica; MATEI, Alina; AVRAM, Andrei Marius. FTIR spectroscopy for carbon family study. **Critical reviews in analytical chemistry**, v. 46, n. 6, p. 502-520, 2016.

UNIÃO EUROPEIA. Diretiva 98/83/CE, de 3 de novembro de 1998. Relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX:31998L0083> . Acesso em: 21 de out. 2024.

VAZ, Roberto et al. Preparação de pontos de carbono e sua caracterização óptica: um experimento para introduzir nanociência na graduação. **Química Nova**, v. 38, p. 1366-1373, 2015.

WANG, Long et al. Carbon dots based turn-on fluorescent probes for the sensitive determination of glyphosate in environmental water samples. **RSC advances**, v. 6, n. 89, p. 85820-85828, 2016a.

WANG, Long et al. Facile, green and clean one-step synthesis of carbon dots from wool: application as a sensor for glyphosate detection based on the inner filter effect. **Talanta**, v. 160, p. 268-275, 2016b.

WANG, Ting-Yi et al. Multicolor functional carbon dots via one-step refluxing synthesis. **ACS sensors**, v. 2, n. 3, p. 354-363, 2017.

WANG, Xianfeng et al. A turn-on fluorescent nanoprobe based on N-doped silicon quantum dots for rapid determination of glyphosate. **Microchimica Acta**, v. 187, p. 1-9, 2020.

XIA, Chunlei et al. Evolution and synthesis of carbon dots: from carbon dots to carbonized polymer dots. **Advanced Science**, v. 6, n. 23, p. 1901316, 2019.

XU, Dong; et al. Recent advances and sensing applications of carbon dots. **Small Methods**, v. 4, n. 4, p. 1900387, 2020.

- 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.
- YANG, Hai-Li et al. Carbon quantum dots: Preparation, optical properties, and biomedical applications. **Materials Today Advances**, v. 18, p. 100376, 2023a.
- YANG, Yangyu et al. A dual-emission carbon dots-based nonenzymatic fluorescent sensing platform for simultaneous detection of parathion-methyl and glyphosate. **Food Chemistry**, v. 403, p. 134346, 2023b.
- YANG, Yixia et al. N, P-doped carbon quantum dots as a fluorescent sensing platform for carbendazim detection based on fluorescence resonance energy transfer. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 274, p. 296-303, 2018.
- YE, Ruquan et al. Bandgap engineering of coal-derived graphene quantum dots. **ACS applied materials & interfaces**, v. 7, n. 12, p. 7041-7048, 2015.
- YUAN, Yusheng et al. Fluorescent carbon dots for glyphosate determination based on fluorescence resonance energy transfer and logic gate operation. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 242, p. 545-553, 2017.
- ZAINI, Muhammad Safwan et al. Impact of carbon concentration on optical and zeta potential properties of carbon quantum dots. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 32, n. 11, p. 1039-1049, 2024.
- ZATTAR, Alessandra Pires Passos; DE MESQUITA, João Paulo; PEREIRA, Fabiano Vargas. Luminescent carbon dots obtained from cellulose and their applications as sensors for metal ions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 290, p. 126633, 2022.
- ZENG, Qingsen et al. Precursor-dependent structural diversity in luminescent carbonized polymer dots (CPDs): the nomenclature. **Light: Science & Applications**, v. 10, n. 1, p. 142, 2021.
- ZHANG, Cheng et al. Luminescence and photosensitization performances of carbon dots for ratiometric fluorescent sensing of glyphosate. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 51, n. 6, p. 100257, 2023.
- ZHONG, Yujia et al. Graphene: Fundamental research and potential applications. **FlatChem**, v. 4, p. 20-32, 2017.

ZHOU, Jiaojiao et al. Facile synthesis of fluorescent carbon dots using watermelon peel as a carbon source. **Materials Letters**, v. 66, n. 1, p. 222-224, 2012.

ZHU, Shoujun et al. Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 14, 2013.

ZHU, Shoujun 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, p. 355-381, 2015.

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