



Universidade de Brasília - PPGCIMA
Mestrado em Ciências de Materiais

**SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO E SEU
USO NA FABRICAÇÃO DE SENSORES BASEADOS NA
RESSONÂNCIA PLASMÔNICA DE SUPERFÍCIE**

Autor: Údine Rodrigues de Oliveira
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Artemis Marti Ceschin

Brasília, DF

2023



ÚDINE RODRIGUES DE OLIVEIRA

**SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO E SEU USO NA
FABRICAÇÃO DE SENSORES BASEADOS NA RESSONÂNCIA
PLASMÔNICA DE SUPERFÍCIE**

Dissertação submetida ao curso de Mestrado em Ciências de Materiais da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciências de Materiais – Área de Concentração: Materiais Nanoestruturados Avançados.

Orientadora: Professora Doutora Artemis Marti Ceschin

Brasília, DF

2023

CIP – Catalogação Internacional da Publicação*

Oliveira, Ú. R.

Síntese de Pontos Quânticos de Carbono e seu uso na Fabricação de Sensores Baseados na Ressonância Plasmônica de Superfície/ Údine Rodrigues de Oliveira. Brasília: UnB, 2022,. 63 p. : il. ; 29,5 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Brasília
2022. Orientação: Artemis Marti Ceschin.

1. Pontos Quânticos de Carbono. 2. Dispositivos.
 3. Ressonância Plasmônica de Superfície.
- Ceschin, Artemis. Dra.

CDU Classificação

**SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO E SEU USO NA
FABRICAÇÃO DE SENSORES BASEADOS NA RESSONÂNCIA
PLASMÔNICA DE SUPERFÍCIE**

ÚDINE RODRIGUES DE OLIVEIRA

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciências de Materiais, da Universidade de Brasília, em 17/02/2023 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Prof. Dra.: Artemis Marti Ceschin, UnB

Orientadora

Prof^a. Roseany Vasconcelos Vieira Lopes,

Membro Interno

Prof. Franciscarlos Gomes da Silva

Membro Externo

Prof. Paulo Eduardo de Brito

Membro Suplente

Brasília, DF

2023

AGRADECIMENTOS

A minha família, em especial a meus pais, Maria da Conceição Rodrigues da Costa e Jonas Epifânio de Oliveira, por me darem todo o apoio necessário ao longo da pesquisa, e por me incentivarem a perseverar mesmo apesar de todos os percalços;

Aos amigos, que sempre apostaram em minha capacidade de desenvolver as tarefas com qualidade;

À minha orientadora, prof.^a Dra. Artemis Marti Ceschin, pelos diversos ensinamentos e orientações prestados ao longo do projeto de Mestrado, que contribuíram enormemente para minha formação pessoal e profissional;

À professora Nizamara Simenremis Pereira pela disponibilidade e auxílio nas caracterizações de Espectroscopia FTIR e Espectroscopia de Fotoluminescência nos laboratórios do IFB – Campus Gama, de grande valor nesta pesquisa;

Ao Laboratório de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) da Universidade Federal de Goiás pela disponibilidade de equipamentos para realização de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução;

Ao Instituto de Química da UnB e seu corpo técnico – pelo auxílio e disponibilidade na realização das caracterizações por difração de raios-x;

Ao professor Daniel Orquiza de Carvalho por fornecer os sensores de Ressonância Plasmônica de Superfície (SPR) junto à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo;

Ao colega Matheus Rota Ribeiro pelo grande auxílio para montagem e disponibilização do aparato experimental para os ensaios SPR no laboratório LEMON – UnB.

*É necessário sempre acreditar que o sonho é possível
Que o céu é o limite e você, truta, é imbatível.*

Edy Rock

RESUMO

Ao longo desta pesquisa, foi realizada a síntese de Pontos Quânticos de Carbono (CQDs) tendo como precursor a Turfa, um material de origem vegetal parcialmente decomposto encontrado em camadas superficiais do solo, altamente disponível e acessível. A microestrutura e morfologia do precursor e do nanomaterial foram analisados através das técnicas de Difração de Raios-X, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia UV-Vis, Espectroscopia de Fotoluminescência (FL), e Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM). Os pontos quânticos foram depositados sobre um substrato de Ouro/Vidro Óptico BK7 através da técnica de *Spin Coating* a fim de utilizá-lo como dispositivo sensorial baseado na Ressonância Plasmônica de Superfície (SPR). O *setup* adotado para a elaboração do aparato experimental foi a configuração de *Kretschmann*. Em seguida, foram geradas as curvas de Intensidade de Reflexão em função do Ângulo de Incidência características do dispositivo, chamadas de curvas SPR. As mesmas curvas foram também geradas para os dispositivos na presença de amônia. Da mesma forma, gerou-se as curvas SPR, com e sem amônia, para o dispositivo com deposição de CQDs, e os gráficos foram então comparados. A partir desta comparação, foi possível observar uma melhora expressiva na resposta do sensor com CQDs na detecção da amônia.

Palavras-chave: Pontos Quânticos de Carbono, Dispositivos, Sensores, Ressonância Plasmônica de Superfície, Nanomateriais, Nanomateriais de Carbono.

ABSTRACT

The synthesis of Carbon Quantum Dots using Peat as precursor was performed in this research. Peat is a highly available low-cost material composed of partially decomposed vegetal matter. The microstructure and morphology of the nanomaterial were studied through X-Ray Diffractometry, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), UV-Vis Spectroscopy, Photoluminescence Spectroscopy, and High-Resolution Transmission Electronic Microscopy (HRTEM) techniques. A thin CQD layer was deposited on Au/BK7 Optic Glass substrate through Spin Coating method, on purpose of using it as a Surface Plasmon Resonance (SPR) based sensing device. The experimental setup applied was the Kretschmann configuration. Then, the Reflection Intensity versus Incidence Angle curves, called SPR curves, were generated for this sensing device. The SPR curves were also generated for this sensor in presence of ammonia. Likewise, the SPR curves for the device coated with CQD were made, and all graphs were compared. From that comparison, it was possible to notice an expressive improvement in the response for the CQD-coated device for ammonia detection.

Keywords: Carbon Quantum Dots, Devices, Sensors, Surface Plasmon Resonance, Nanomaterials, Carbon-based Nanomaterials

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	V
RESUMO.....	VII
ABSTRACT	VIII
LISTA DE ABREVIACÕES.....	XIV
1 INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVO GERAL	18
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
1.3 ORGANIZAÇÃO DO TEXTO	18
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1 SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO (CQDs)	20
2.2 SENSORES BASEADOS EM PONTOS QUÂNTICOS.....	30
2.3 SENSORES BASEADOS EM RESSONÂNCIA PLASMÔNICA DE SUPERFÍCIE (SPR)	35
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	40
3.1 MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.2 SÍNTESE DOS PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO.....	41
3.3 DEPOSIÇÃO DO FILME DE CQD NO SENSOR SPR	43
3.4 APARATO EXPERIMENTAL PARA ENSAIO SPR	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO TALCO DE TURFA	45
4.1.1 Difratograma do Talco de Turfa Calcinado a 1000°C	45
4.1.2 Espectroscopia RAMAN do Talco de Turfa Calcinado a 1000°C..	46
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CQDs.....	48
4.2.1 Espectroscopia de Absorção UV-Vis.....	48
4.2.2 Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)	49
4.2.3 Espectroscopia de absorção FTIR.....	50

4.2.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM).....	51
4.3	DETECÇÃO QUALITATIVA DE NH ₃ UTILIZANDO O SENSOR SPR	53
5	CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS	56
6	REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Publicações envolvendo Nanomateriais de carbono para fins ambientais na última década.....	16
Figura 2 - Exemplos de Nanomateriais de Carbono.....	17
Figura 3 - a – Esquema de passivação de superfície do CQD, b – Espectro de absorção e de emissão da amostra.....	21
Figura 4 - a – Imagem HRTEM dos CQDs sintetizados, b – Espectro de absorção UV-Vis em preto e emissão em azul.....	22
Figura 5 - Aparato experimental utilizado na síntese por laser Nd:YAG.....	22
Figura 6 - Espectro de Absorção UV-Vis para (a) – 10% de água, b – 30% de água, c – 90% de água.....	24
Figura 7 - Síntese de CQDs utilizando Sílica/F127 como precursor.....	24
Figura 8 - Espectros de Absorção: a – UV-Vis indicando forte absorção abaixo de 300 nm; b – FTIR mostrando as principais bandas de absorção em 3419, 1384 e 1641 cm^{-1}	25
Figura 9 – a - Esquemático do processo de síntese; b - Amostras A, B e C são CQDs em água antes da diálise, e, quanto amostras A', B' e C' são após a diálise, em concentrações crescentes.....	26
Figura 10 – Esquemático da rota de síntese de CQDs o pré-produto da produção de Piche Mesofásico.....	27
Figura 11 - Esquema de produção do CQDs a partir de RLP.....	28
Figura 12 – Esquema para produção de CQDs a partir de Ácido Cítrico e Glicose.....	29
Figura 13 – Sinais de eletroquimioluminescência do sensor de trombina para diferentes concentrações do analito.....	31
Figura 14 – Voltamograma do biosensor para concentrações crescentes de dopamina.....	31
Figura 15 – Espectro de fotoluminescência da mistura NCQD/solução tampão fostato-salina para concentrações de NO_2^- variando entre 0 e 80 μM	32
Figura 16 – Espectro de fotoluminescência da solução S,N/CQD com diferentes concentrações de Ag^+ , variando de 0 a 50 μM	33
Figura 17 – Esquema de detecção de glicose utilizando sensor de fibra óptica de quartzo com revestimento de CQD/GOD.....	33

Figura 18 – a - Esquemático do método de detecção utilizando microfibrila óptica revestida por S,N/CQD; b – Curvas SPR antes e depois da ligação com Fe^3	34
Figura 19 – Configuração de Kretschmann ilustrando o feixe de luz sendo emitido por uma fonte, atravessando o prisma, refletindo no sensor e sendo anteparado pelo fotodetector.....	35
Figura 20 – a - Esquemático da configuração SPR de Kretschmann; b - O ângulo SPR varia conforme é adicionado um material à superfície de ouro, e varia novamente quando exposto à um composto químico que interaja com este material; c - Em análises dinâmicas pode-se observar a variação em tempo real do ângulo SPR, permitindo estudar a dinâmica da interação.....	36
Figura 21 – Variação no θ_{SPR} em função da concentração de halotano.....	37
Figura 22 – Esquemático do aparato sensorial para detecção de Pb^{2+}	28
Figura 23 – Esquemático do aparato utilizado na detecção de DA que utiliza uma célula de fluxo, possuindo uma entrada e saída de analito para que se mantenha concentração constante de dopamina.....	39
Figura 24 - Turfa <i>in-natura</i>	41
Figura 25 – a – Turfa em processo de peneiração e moagem por pistilo e almofariz; b – Peneiração granulométrica para fabricação do <i>Talco de Turfa</i> ; c – <i>Talco de Turfa</i> calcinado a 1000 °C; d – Material sobrenadante contendo CQDs.....	42
Figura 26 – Sensor SPR.....	43
Figura 27 – <i>Setup</i> empregado para reproduzir configuração de Kretschmann.....	44
Figura 28 – Difratoograma do <i>Talco de Turfa</i> obtido das amostras de: a - Turfa 1; b – Turfa 2; c - Turfa 3.....	45
Figura 29 – Espectroscopia RAMAN das amostras de <i>Talco de Turfa</i> calcinadas a 1000 °C provenientes da Turfa 2 (a) e da Turfa 3 (b), mostrando fortes picos próximos de 1370 e 1600 cm^{-1}	46
Figura 30 – Espectro de Absorção UV-Vis do CQD mostrando forte absorção abaixo dos 250 nm.....	48
Figura 31 – Espectro de fotoluminescência dos CQDs sintetizados mostrando o pico de emissão máxima ocorrendo em 380 nm para um comprimento de onda de excitação de 280 nm.....	49

Figura 32 – Espectro FTIR dos CQDs mostrando fortes bandas de absorção em 3300 cm^{-1} (OH) e 1638 cm^{-1} (C-O-C), além de uma banda com intensidade moderada em 2100 cm^{-1}	50
Figura 33 – Imagem HRTEM dos CQDs dispersos em NaOH.....	51
Figura 34 – Histograma do tamanho das partículas de CQD obtidas na síntese mostrando uma distribuição normal com média em 4,39 nm.....	52
Figura 35 – Nanopartícula de CQD ampliada.....	52
Figura 36 – Curvas SPR do sensor sem deposição de CQD mostrando variação praticamente nula no θ_{SPR}	53
Figura 37 – Curvas SPR do sensor com deposição de CQD mostrando uma variação no θ_{SPR} de $1,0^\circ$	54

LISTA DE ABREVIACÕES

Au - Ouro

AuNPs – Nanopartículas de Ouro

CNF – Carbon Nanoflowers (Nanoflores de carbono)

CNR – *Carbon Nanoribbons* (Nanofitas de Carbono)

CNT – *Carbon Nanotubes* (Nanotubos de Carbono)

CQD – *Carbon Quantum Dots* (Pontos Quânticos de Carbono)

DA – Dopamina

DPV – Voltametria de Pulso Diferencial

DRX – Difractometria de Raios-X

EP – Embolia Pulmonar

FCS – *Fullerene Carbon-soot* (Foligem Carbônica de Fullereno)

FL – Fotoluminescência

FT-IR – *Fourier-Transform Infrared* (Infravermelho por Transformada de Fourier)

GCE – *Glassy-Carbon Electrode* (Eletrodo de Carbono Vítreo)

GO – *Graphene Oxide* (Óxido de Grafeno)

GOD – Glicose Oxidase

GQD – *Graphene Quantum-Dots* (Pontos Quânticos de Grafeno)

IL – *Ionic-Liquid* (Líquido Iônico)

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MWCNT – *Multi-walled Carbon Nanotubes* (Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas)

NCQD – *Nitrogen-doped Carbon Quantum Dots* (Pontos Quânticos de Carbono dopados com Nitrogênio)

PM – Piche Mesofásico

QS – Quitosana

RLP – Resíduo Lignocelulósico gerado na indústria de papéis

S-CQD – *Sulfur-doped Carbon Quantum Dots* (Pontos Quânticos de Carbono Dopados com Enxofre)

S,N/CQDs – Pontos Quânticos de Carbono co-dopados com Enxofre e Nitrogênio

SPR – *Surface Plasmon Resonance* (Ressonância Plasmônica de Superfície)

SWCNT – *Single-walled Carbon Nanotubes* (Nanotubos de Carbono de Parede Única)

TEV – Tromboembolismo Venoso

UV-Vis – Ultravioleta e Visível

θ_c – Ângulo crítico de reflexão total

θ_{SPR} – Ângulo SPR

1 INTRODUÇÃO

Nos tempos atuais é evidente a intensa atividade industrial voltada para produção de bens de consumo. Uma consequência direta deste fato é o enorme volume de resíduos poluentes produzido diariamente. Outra característica que ainda pode ser observada na atualidade é a forte dependência de meios de transportes que utilizam combustíveis fósseis, o que gera uma grande demanda para a produção de novas tecnologias no setor energético. Todas estas questões levantam uma necessidade de se desenvolver soluções voltadas à amenizar os efeitos ambientais relacionados. Nesse contexto, os Nanomateriais surgem como uma solução para implementar tecnologias voltadas a questões do meio ambiente. Dentre este grupo, destacam-se os nanomateriais de carbono.

Estes materiais possuem excelente resistência térmica, são bastante estáveis em meios ácidos, além de possuírem uma elevada área específica superficial. Devido às suas características físico-químicas, estes materiais têm recebido bastante atenção da comunidade científica no campo de tratamento de poluentes [1]. Ao longo da última década, o número de publicações e de citações envolvendo os Nanomateriais de Carbono e envolvendo soluções ambientais vêm crescendo expressivamente [2] conforme mostrado na Fig. (1).

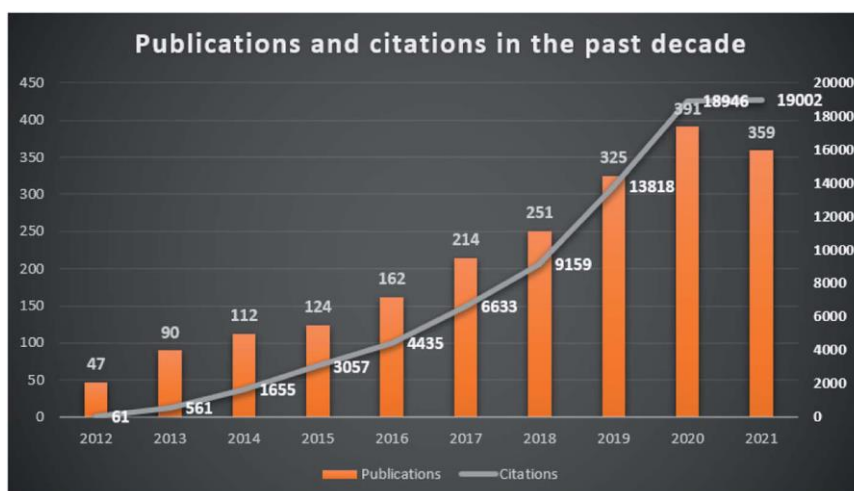


Figura (1) - Publicações envolvendo Nanomateriais de carbono para fins ambientais na última década. Fonte: [2]

Esta classe de material se mostrou eficiente na remoção de ácidos, metais pesados, sulfeto de hidrogênio e fármacos, e também apresenta alta eficiência na adsorção de poluentes e na fotocatalise das reações de degradação destes [3].

Os nanomateriais de carbono podem ser classificados quanto à sua disposição geométrica e quanto às suas dimensões. Dessa forma, pode-se classifica-los em:

Zerodimensionais (0D): materiais que são nanométricos em todas suas dimensões, como por exemplo temos o *Buckminsterfullereno*, os Pontos Quânticos de Carbono (CQD), os Pontos Quânticos de Grafeno (GQD), os Nanodiamantes;

Unidimensionais (1D): possuem dimensões não nanométricas em apenas uma direção, a exemplo dos nanotubos de carbono, e das nanofibras de carbono.

Bidimensionais (2D): são maiores que a escala nanométrica em duas dimensões, como é o caso do Grafeno.

Tridimensionais (3D): suas 3 dimensões são maiores que a escala nanométrica, como na Nanoespuma de Carbono.

A Figura (2) ilustra alguns destes Nanomateriais:

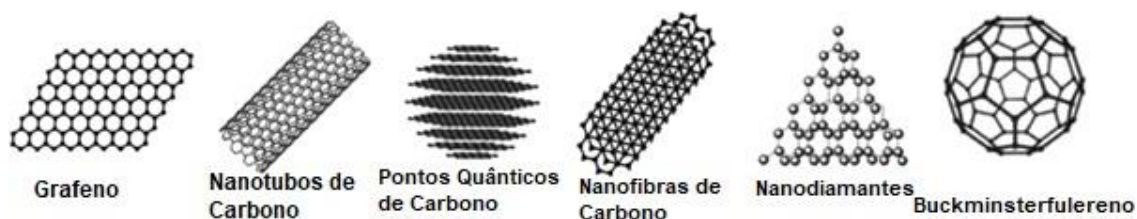


Figura (2) - Exemplos de Nanomateriais de Carbono.

Pode-se afirmar então a importância do estudo aprofundado desta classe de materiais, para obter domínio a respeito de suas principais técnicas de síntese, e das aplicações destes nanomateriais para que se possa encontrar soluções para os mais diversos problemas no meio tecnológico. Nesse sentido, é sensato destacar a aplicabilidade desta classe de nanomateriais para o desenvolvimento de dispositivos sensoriais a fim de atender a estas demandas.

1.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo sintetizar Pontos Quânticos de Carbono e utilizar o nanomaterial na fabricação de um dispositivo sensorial baseado na Ressonância Plasmônica de Superfície.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar pontos quânticos de carbono a partir da turfa;
2. Realizar a caracterização morfológica e microestrutural da turfa e dos CQDs;
3. Depositar o Ponto Quântico sobre um substrato de Ouro/Vidro Óptico BK7;
4. Preparar o aparato experimental na configuração de Kretschman;
5. Gerar as curvas SPR do dispositivo, na ausência e na presença de amônia, sem deposição de CQDs;
6. Gerar as curvas SPR do dispositivo, na ausência e na presença de amônia, com deposição de CQDs.
7. Comparar as curvas obtidas e discutir os resultados.

1.3 ORGANIZAÇÃO DO TEXTO

O Capítulo 1 da Dissertação faz uma breve introdução ao tema de Ciências de Materiais Nanoestruturados.

No Capítulo 2, é apresentado o estado da arte dos CQDs, tanto no que se refere à síntese quanto nas suas aplicações para fabricação de dispositivos sensoriais diversos. Ainda neste capítulo, são apresentados os principais trabalhos que envolvem o uso de dispositivos baseados na Ressonância Plasmônica de Superfície para fins de sensoriamento.

Já o Capítulo 3 explica as etapas, materiais e métodos envolvidos na síntese dos CQDs. Este capítulo também explica como é feita a deposição do material sobre o substrato de Ouro/Vidro Óptico BK7.

O Capítulo 4 apresenta os diversos resultados obtidos nas caracterizações empregadas ao longo da pesquisa. A partir deste capítulo são extraídas as principais informações a respeito da microestrutura da turfa e da

morfologia dos CQDs sintetizados. Também são apresentados as curvas características dos sensores baseados na Ressonância Plasmônica de Superfície (SPR).

Por fim, o Capítulo 5 sintetiza as principais conclusões observadas por meio do trabalho no que se refere às técnicas de síntese, características do nanomaterial, e do dispositivo SPR proposto.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO (CQDs)

Desde sua descoberta, os CQDs têm gerado bastante interesse dentro do meio científico. Além de sua síntese ser bastante versátil e de possuir propriedades intrigantes, os CQDs têm estrutura majoritariamente carbônica, com uma grande quantidade de grupos orgânicos contendo oxigênio, o que o torna facilmente dispersável em meios aquosos. O material foi originado em 2004, durante uma pesquisa que tinha como objetivo a purificação de Nanotubos de Carbono de Parede Única (SWCNTs) através de eletroforese. Nesta síntese, foram gerados como resíduos 2 novos nanomateriais, dentre eles, os CQDs, descrito como “uma mistura de nanopartículas fluorescentes derivadas dos SWCNTs” [4]. Um fato observado foi que diferentes porções destes resíduos de SWCNTs apresentavam fluorescências em comprimentos de onda diferentes.

Em 2006, foram produzidos CQDs a partir da ablação a laser de uma amostra carbônica em atmosfera de vapor d'água e argônio. A amostra foi preparada a partir da compressão em alta temperatura de uma mistura de cimento e grafite em pó, que em seguida foi levada ao forno, seguido de cura e então recozimento em fluxo de argônio. A princípio as amostras recém sintetizadas não apresentaram fotoluminescência. O autor atribuiu este fator à grande reatividade da superfície das nanopartículas produzidas. Dessa forma, procedeu com a passivação de sua superfície levando-a em reação com ácido nítrico, em concentração de 2.6 M, por um período de 12 h. Em seguida, a passivação se deu com a reação das nanopartículas tratadas em meio ácido com polietilenoglicol 1500 (PEG₁₅₀₀), aquecidos a 120 °C por 72 h. Em seguida, a amostra foi centrifugada a 1400 G por 30 min, e após esta etapa foi possível observar a formação de um sobrenadante contendo CQDs [5]. O autor afirma que resultados semelhantes podem ser obtidos na passivação utilizando-se outros tipos de moléculas orgânicas com estruturas semelhantes. A Fig. (3) mostra o esquema da passivação realizada, e também o espectro de absorção e fotoluminescência do nanomaterial obtido.

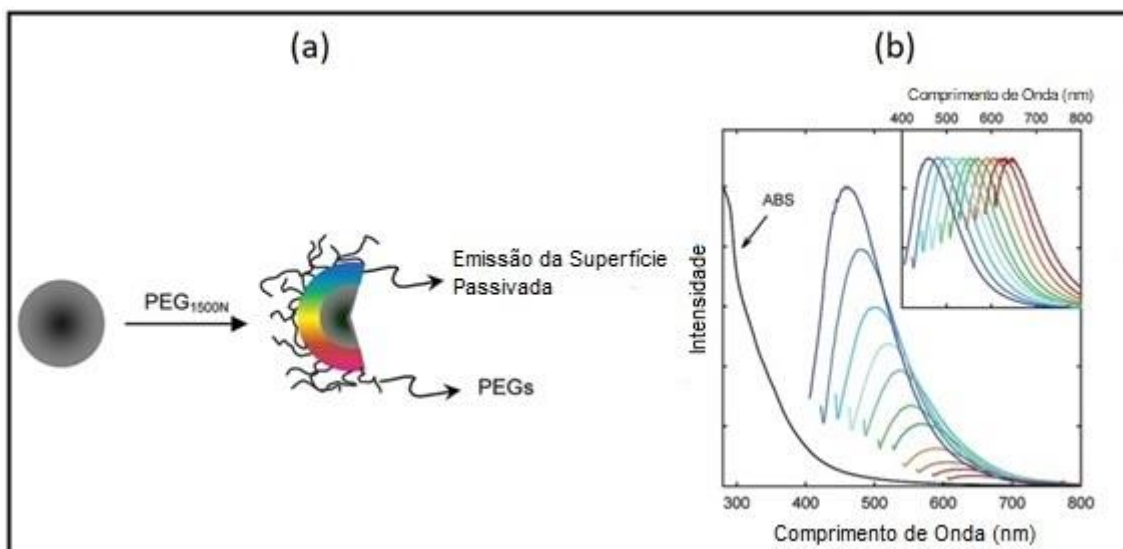


Figura (3) - a – Esquema de passivação de superfície do CQD, b – Espectro de absorção e de emissão da amostra. Fonte: [5]

Estes primeiros trabalhos desencadearam um forte interesse de pesquisadores em todo mundo em explorar as características desse novo nanomaterial, e também em desenvolver novas técnicas para sua síntese.

No ano seguinte, uma equipe de pesquisadores da *University of Western Ontario – Canada* sintetizou CQDs, chamados de “Nanocristais de Carbono” em sua pesquisa, através de um tratamento eletroquímico em Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (MWCNTs). Zhou et al. (2007) utilizaram como eletrólito uma solução de perclorato de tetrabutilamônio a 0,1M de concentração. Os eletrodos utilizados consistiam em um papel carbônico coberto por MWCNTs, revestidos em *Teflon*, um contra eletrodo feito de Ag, e um eletrodo de referência de Ag/AgClO₂. Foi empregada uma tensão alternada entre -2.0V e 2.0V. Neste procedimento, sugere-se que a formação dos CQDs ocorre devido à fragmentação do eletrodo contendo MWCNTs, auxiliada pelas moléculas do meio eletrolítico, que interage com pontos ativos na superfície dos Nanotubos. Presume-se que os ciclos de voltagem aplicados contribuem no rompimento de ligações C-C, produzindo hidroxilas e ácidos carboxílicos no meio aquoso, reagindo com os CNTs e provocando sua desintegração [6]. As partículas geradas são esféricas, e possuem diâmetro médio de 2.8nm. O primeiro pico de absorção UV-Vis ocorreu em cerca de 270nm, mostrados na Fig. (4).

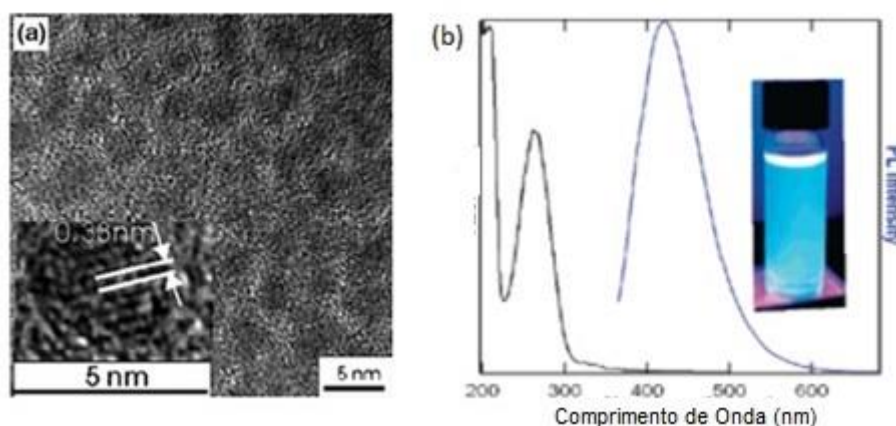


Figura (4) - a – Imagem HRTEM dos CQDs sintetizados, b – Espectro de absorção UV-Vis em preto e emissão em azul. Fonte: [6]

Outra rota de síntese utilizando ablação a laser foi demonstrada por [7]. No trabalho, os autores utilizaram tolueno como precursor, o qual foi irradiado por um laser Nd:YAG pulsado não focado. A formação de pontos quânticos foi monitorada medindo-se a fluorescência da solução em tempo real. A Fig. (5) ilustra o aparato instrumental utilizado.

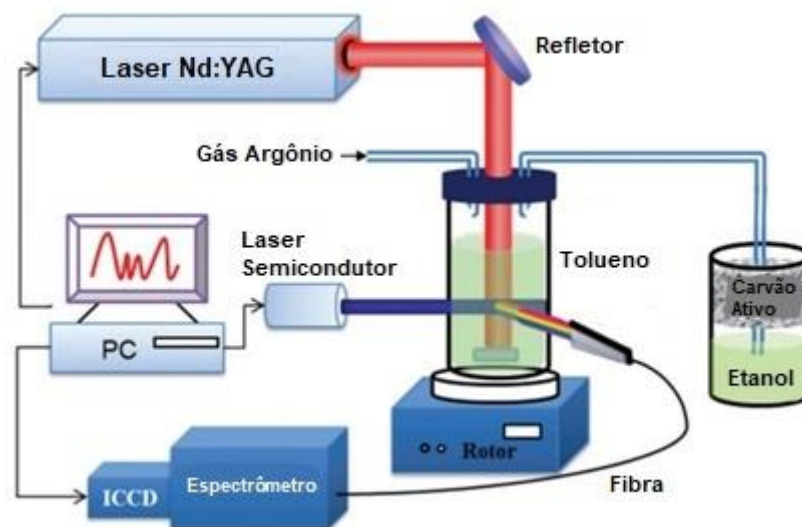


Figura (5) - Aparato experimental utilizado na síntese por laser Nd:YAG. Fonte: [7]

Através deste método, o carbono proveniente do precursor foi gradualmente transformado em folhas de grafeno, que por sua vez, foram convertidas em pontos quânticos de carbono. Na pesquisa foi observado que o tamanho dos pontos quânticos gerados era inversamente proporcional à potência do laser irradiado.

Outro método com abordagem eletroquímica foi empregado em 2010 por uma equipe de pesquisadores na China. Em sua pesquisa, foram utilizados bastões de grafite como anodo e catodo, e o meio eletrolítico foi uma solução de NaOH/etanol. As nanopartículas geradas não eram uniformemente esféricas e possuíam tamanho entre 1.2 e 3.8nm. Uma observação interessante foi a dependência entre o tamanho das nanopartículas e seu espectro de emissão. Os autores concluíram que as estruturas carbônicas do grafite em formato de colmeia foram fragmentadas em nanopartículas ainda menores, gerando CQDs. Os mesmos também propuseram realizar a síntese utilizando ácidos como meio eletrolítico e não obtiveram sucesso, concluindo que o meio alcalino é fundamental para a formação de íons OH^- e para o êxito da síntese [8].

Também utilizando eletrodos de grafite, mas utilizando um líquido iônico (IL) como eletrólito, pesquisadores da *National University of Singapore* realizaram em 2009 a síntese de Nanofitas de Carbono (CNR), CQDs e Grafeno. Estes cientistas adotaram o IL como meio eletrolítico por conta deste tipo de eletrólito possuir boa estabilidade térmica, ampla janela de potencial, baixa viscosidade, boa condutividade iônica, além de serem facilmente recicláveis. Estes líquidos também promovem maior estabilidade para reações de empilhamento devido às interações de van der Waals, tornando-os adequados para dispersão de nanopartículas [9]. Os CQDs gerados nesta síntese tiveram tamanhos entre 2 e 4 nm utilizando apenas IL como meio eletrolítico, enquanto as partículas geradas ao misturar água em IL tiveram entre 8 e 10 nm, medidas através de HRTEM. A Fig. (6) ilustra o espectro de absorção das partículas geradas para diferentes quantidades de água misturadas no meio eletrolítico.

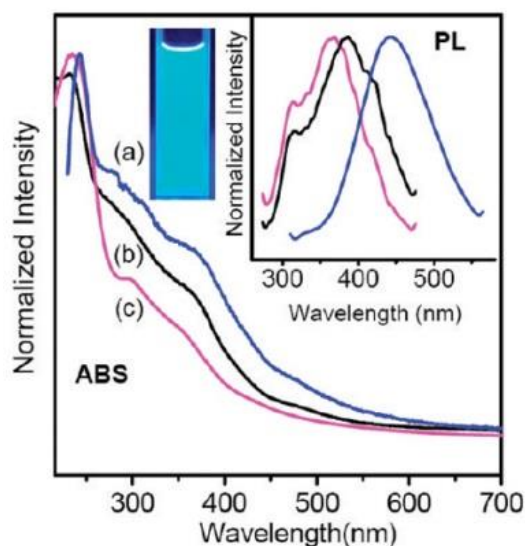


Figura (6) - Espectro de Absorção UV-Vis para (a) – 10% de água, b – 30% de água, c – 90% de água. Fonte: [9]

Também em 2009 a equipe de pesquisadores da *Max-Planck Institut Für Polymerforschung* utilizou como precursor um compósito formado pelo polímero Pluronic® e esferas de sílica modificadas com surfactante. Através de pirólise, seguido da remoção da sílica por dissolução, lavagem em ácido, e passivação da superfície, foram geradas as partículas de CQDs com diâmetros entre 1,5 e 2,5nm, possuindo estrutura majoritariamente amorfa [10]. A Fig. (7) ilustra o procedimento de síntese.

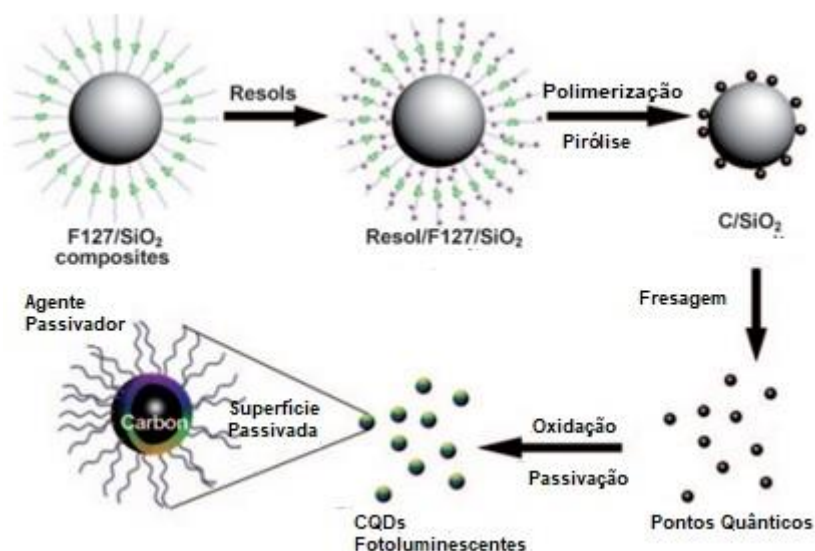


Figura (7) - Síntese de CQDs utilizando Sílica/F127 como precursor. Fonte: [10]

Em 2013 foi apresentado um método de síntese de Pontos Quânticos de Carbono dopados com Nitrogênio (NCQDs) que utilizou glicose e amônia em meio aquoso como precursores carbônicos. Foi feita uma suspensão coloidal dos precursores, que receberam tratamento ultrassônico por 24h, seguido de diálise para a obtenção do produto final. O nanomaterial sintetizado apresentou forte fluorescência, e excelente dispersibilidade em água. Ademais, as nanopartículas apresentaram tamanho aproximado de 10 nm. A partir da espectroscopia UV-Vis os autores observaram um pico de absorção na região entre 250-300 nm, atribuído aos sistemas conjugados presentes nas estruturas carbônicas que compõem os CQDs [11]. Os autores também observaram através da espectroscopia UV-Vis bandas de absorção em 3419 cm^{-1} e 1641 cm^{-1} , atribuídos a O-H e C=O respectivamente. A Fig. (8) apresenta os espectros de absorção UV-Vis e FTIR dos NCQDs obtidos na pesquisa.

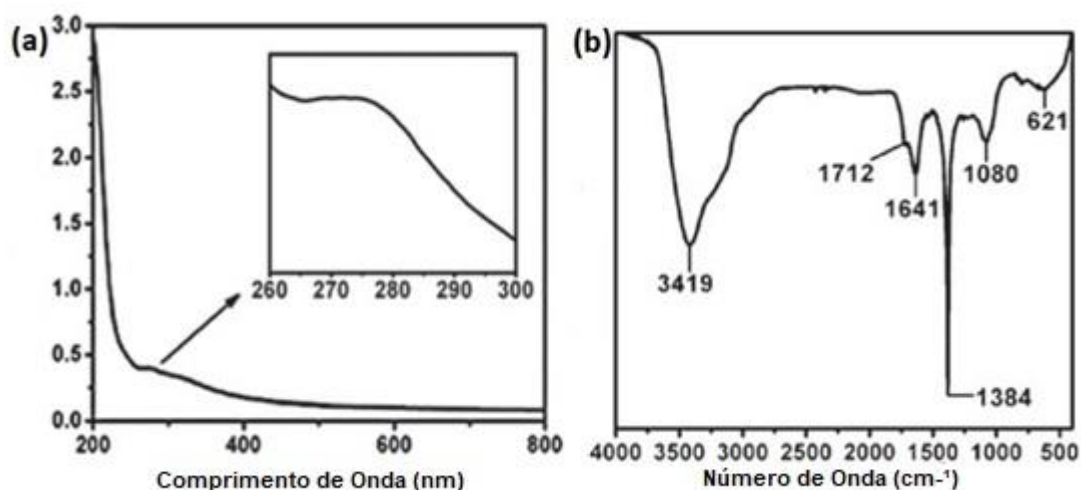


Figura (8) - Espectros de Absorção: a – UV-Vis indicando forte absorção abaixo de 300 nm; b – FTIR mostrando as principais bandas de absorção em 3419 , 1384 e 1641 cm^{-1} . Fonte: [11]

O método ultrassônico também foi empregado por pesquisadores da *Nanjing Tech University*, que utilizaram resina de poliamida como precursor carbônico, e etilenodiamina (EDA) como agente apassivante. No procedimento, a poliamida e a EDA foram misturadas em água deionizada, e em seguida levados a banho ultrassônico, formando o nanomaterial. Nesta síntese, os autores conseguiram gerar partículas com tamanhos entre 2 e 4 nm. Esta é uma forma simples, barata, e pode ser aplicada para fabricação em larga escala de CQDs com características bastante homogêneas [12].

Uma abordagem diferente para a síntese de CQDs envolve o uso de ácidos fortes para promover a oxidação de compostos diversos. Nesse tipo de procedimento, geralmente os ácidos causam a separação de moléculas orgânicas em pequenas folhas carbônicas através de oxidação controlada. Sínteses envolvendo uso de fortes oxidantes costumam gerar nanomateriais com ótima solubilidade em água, e fluorescência intensa [13]. Um exemplo desta abordagem foi aplicado por Zhang e sua equipe, que utilizaram como precursor da síntese de CQDs a Foligem Carbônica de Fulereno (FCS), um subproduto gerado na síntese de fulereno. Esse subproduto costuma chegar a mais de 85% da massa total envolvida na síntese do fulereno [14]. Neste procedimento, HNO_3 e H_2SO_4 , em concentrações de 65% e 95% respectivamente, foram misturados através de sonicação por 40 minutos, na qual 250mg de FCS foi adicionada. A mistura foi então sonicada por 1h, aquecida a 120°C , e após reagir por 36h foi deixada em repouso e resfriada naturalmente. Após, K_2CO_3 foi adicionado para neutralizar os ácidos, seguido de centrifugação e diálise, resultando no produto final. A Fig. (9) ilustra o processo e mostra os CQDs obtidos.

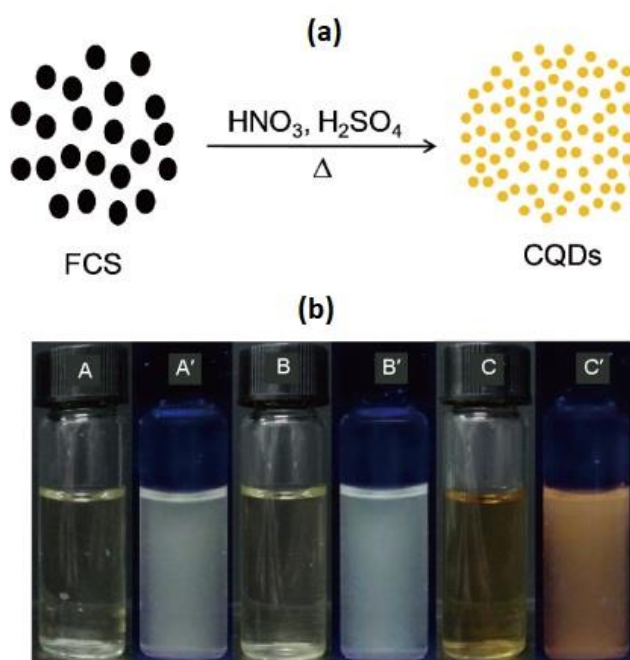


Figura (9) – a - Esquemático do processo de síntese; b - Amostras A, B e C são CQDs em água antes da diálise, enquanto amostras A', B' e C' são após a diálise, em concentrações crescentes. Fonte: [14]

Os pontos quânticos obtidos tiveram entre 2 e 3 nm de diâmetro, e obtiveram forte absorção abaixo dos 300 nm.

Existe também uma forma de produzir o nanomaterial que consiste na pirólise ou na carbonização de precursores carbônicos. H. Wang et al. (2018) utilizaram como fonte carbônica para a produção do CQD microcristais carbônicos gerados na fase de nucleação do asfalto durante a produção de Piche Mesofásico (PM). Para a produção dos CQDs, foi gerada uma dispersão dos microcristais em xileno, a uma concentração de $1,25 \text{ mg L}^{-1}$. Logo depois, a solução foi depositada sobre um wafer de SiO_2/Si . Logo após, o material foi calcinado a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos em atmosfera de argônio, gerando o nanomaterial [15]. Esta rota de síntese gerou pontos quânticos com os seguintes tamanhos: 2,2 nm, 3,3 nm e 4,5 nm, variando de forma diretamente proporcional à temperatura empregada na fase de nucleação do PM. O procedimento é ilustrado na Fig. (10).

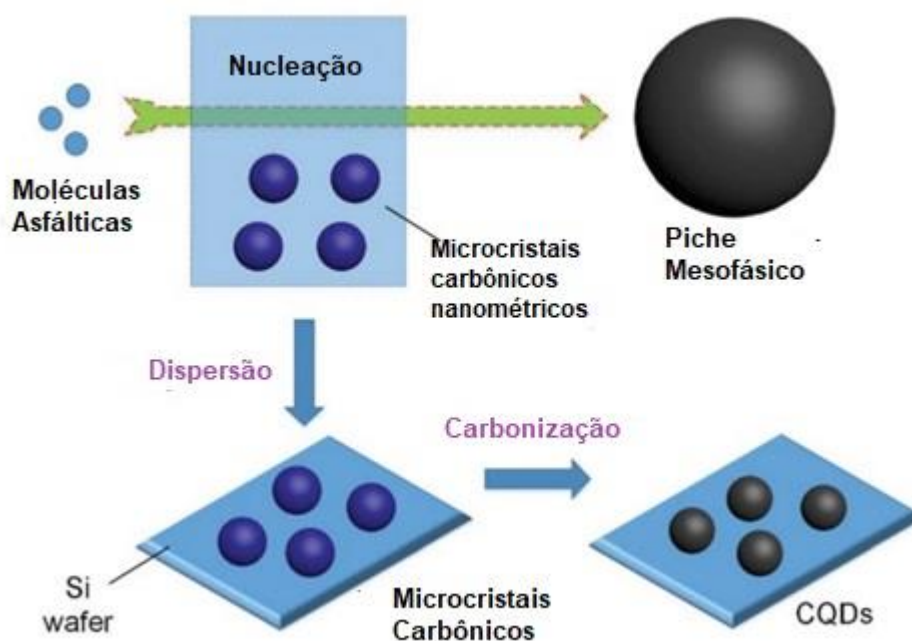


Figura (10) – Esquemático da rota de síntese de CQDs utilizando o pré-produto da produção de Piche Mesofásico. Fonte: [15]

Uma forma distinta para a fabricação dos pontos quânticos envolve o auxílio de micro-ondas. Este tipo de técnica pode reduzir consideravelmente a duração das sínteses, é acessível, e pode auxiliar na formação de partículas com distribuição morfológica homogênea [16]. Rodríguez-Padrón et al. utilizaram esta abordagem na fabricação de CQDs. A equipe empregou como precursor carbônico o Resíduo Lignocelulósico gerado na indústria de papéis (RLP). Para tal, o resíduo foi moído num moinho de esferas por 10 minutos a 900 rpm, que foi misturado em dimetilformamida e em um catalisador, sendo exposto a micro-ondas a 100°C por 120 minutos. Finalizada esta etapa, a solução foi resfriada à temperatura ambiente, centrifugada, filtrada e levada a secagem à vácuo por 24h, o que resultou na formação dos CQDs, ilustrado pela Fig. (11).

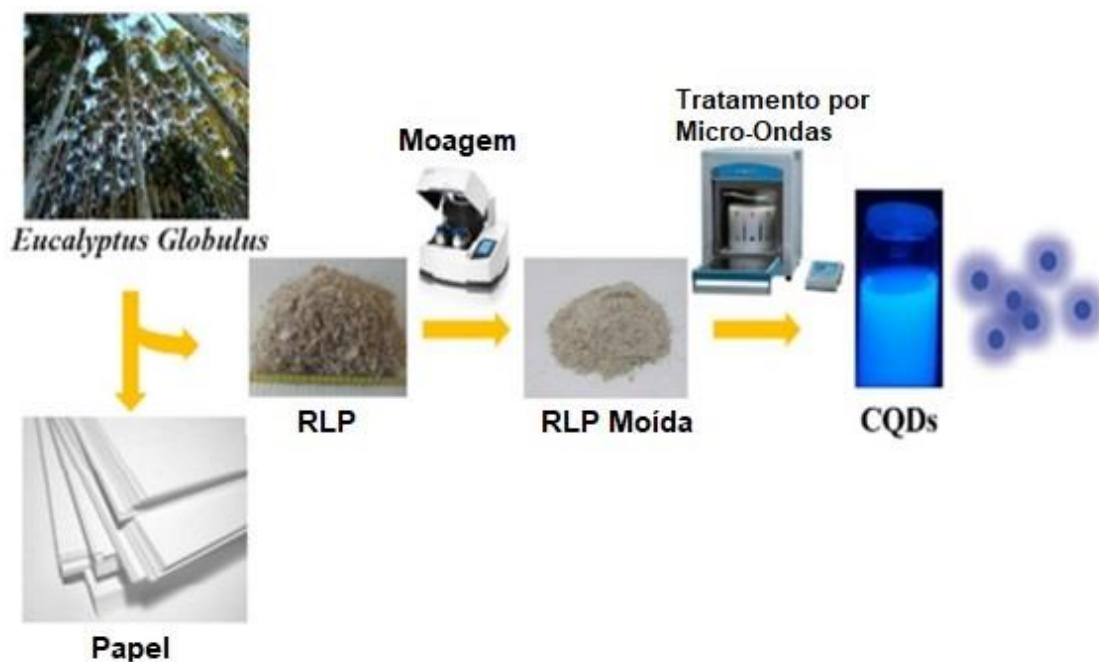


Figura (11) - Esquema de produção do CQDs a partir de RLP. Fonte: [17]

. Esta síntese gerou pontos quânticos com tamanho médio de 17,5 nm, que apresentaram forte absorção abaixo dos 300 nm, característica das estruturas de carbonos sp^2 , e uma banda de absorção moderada na faixa dos 340 nm [17].

Outra forma para a produção de CQDs é o método Hidrotermal/Solvotermal, que costuma empregar procedimentos acessíveis,

ecológicos e não-tóxicos para produção nanomateriais carbônicos a partir de uma vasta gama de precursores naturais [18]. Nesse sentido, Shen et al. [19] utilizaram glicose e ácido cítrico como precursores carbônicos em sua síntese. No método, 1,0 g de glicose ou 1,17g de ácido cítrico foram dissolvidos em 600 mL de água deionizada com auxílio de um agitador, e então transferidos para uma autoclave e mantidos a 170 °C por um período de 12h. A solução se concentrou a um volume de 60 ml e foi levada a uma estufa a 70 °C, depois filtrada com um filtro de membrana de 0.22 μm , e após 108h de diálise os CQDs foram obtidos. A Fig. (12) esquematiza o procedimento.

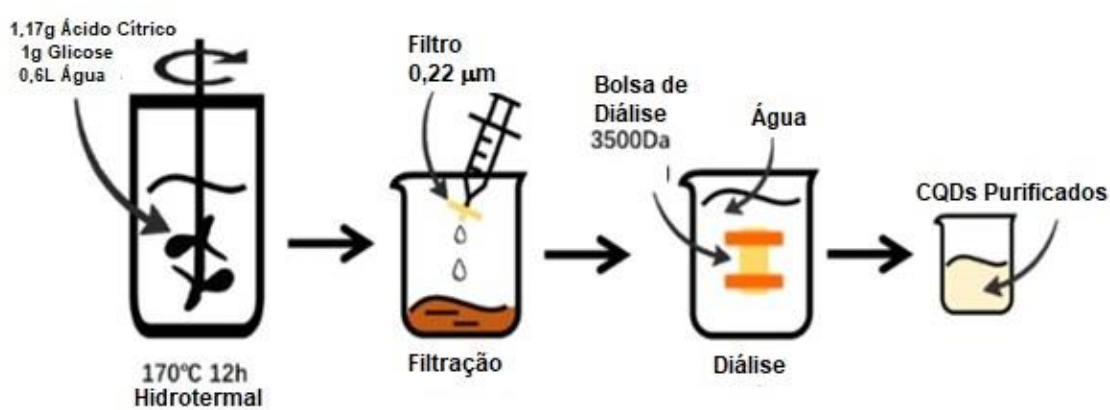


Figura (12) – Esquema para produção de CQDs a partir de Ácido Cítrico e Glicose.
Fonte: [19]

Na síntese envolvida neste trabalho também foi adotada uma técnica do tipo solvotermal/hidrotermal, pois envolve a calcinação da turfa, e sua posterior dissolução em hidróxido de sódio.

2.2 SENSORES BASEADOS EM PONTOS QUÂNTICOS

Conforme citado no capítulo anterior, os CQDs têm sido largamente explorados devido às suas propriedades fotoluminescentes, sua versátil e econômica síntese, baixa toxicidade, boa estabilidade química, além de simples funcionalização.

Nesse sentido, uma equipe de cientistas do Irã produziu um nanomaterial composto por nanopartículas de Fe, acetato de celulose/dimetilacetamida e CQD, com o objetivo de utilizar o nanocompósito na detecção de íons Hg^{2+} e Pb^{2+} . As partículas de ferro foram adicionadas às fibras poliméricas, que por sua vez foram revestidas por pontos quânticos através de um método hidrotermal. O mecanismo de detecção destes íons baseia-se na transferência de cargas entre os íons e a superfície do nanocompósito – no qual estão presentes os pontos quânticos. Os orbitais *d* do mercúrio e do chumbo são capazes de “capturar” elétrons dos CQDs, de forma que a intensidade da fotoluminescência dos pontos quânticos é inversamente proporcional à concentração dos íons Pb^{2+} e Hg^{2+} , possibilitando então sua detecção [20].

Khonsari & Sun em seu trabalho sintetizaram CQDs revestidos por Nanoflores de Carbono (CNF) com a finalidade de utilizá-los na detecção da trombina, uma serino-protease cuja concentração no organismo humano pode servir como indicador para uma série de doenças, como o tromboembolismo venoso (TEV), a embolia pulmonar (EP) e até mesmo a doença de Alzheimer. Os pesquisadores demonstraram a detecção da trombina através da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). Foi observado que a intensidade da eletroquimioluminescência (ECL) das nanopartículas se mostrou inversamente proporcional à concentração de trombina [21], conforme mostrado na Fig.(13).

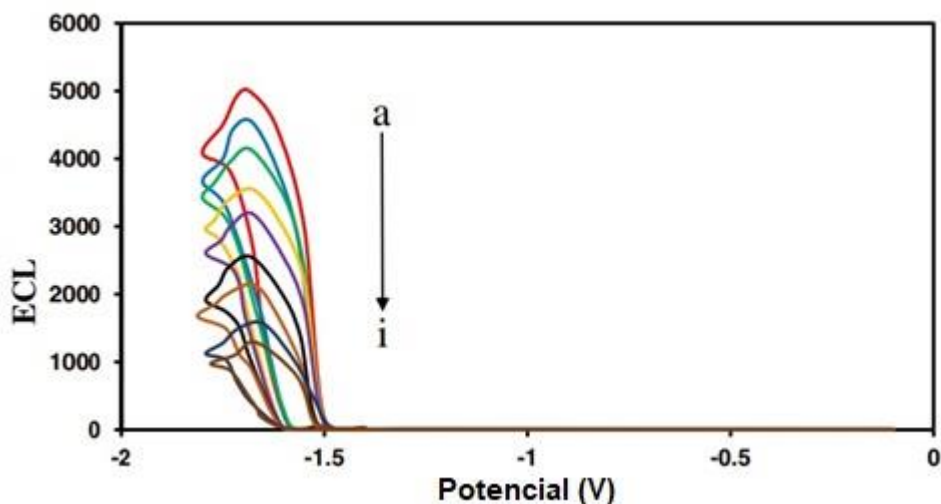


Figura (13) – Sinais de eletroquimioluminescência do sensor de trombina para diferentes concentrações do analito. (Concentrações de trombina: a - i respectivamente = 0.0001, 0.005, 0.05, 0.5, 10, 50, 500, 1000 pM, Comprimento de onda da emissão = 445 nm). Fonte: [21]

Huang et al. fabricaram um biosensor a partir de um eletrodo de carbono vítreo (GCE) modificado com um nanocompósito de CQD e quitosana, utilizando-o para a detecção de dopamina (DA). Os autores utilizaram a Voltametria de Pulso Diferencial (DPV) para determinar a concentração do analito. Foi observado a partir do voltamograma que a intensidade da corrente resultante é diretamente proporcional à concentração de DA [22], conforme mostrado na Fig. (14).

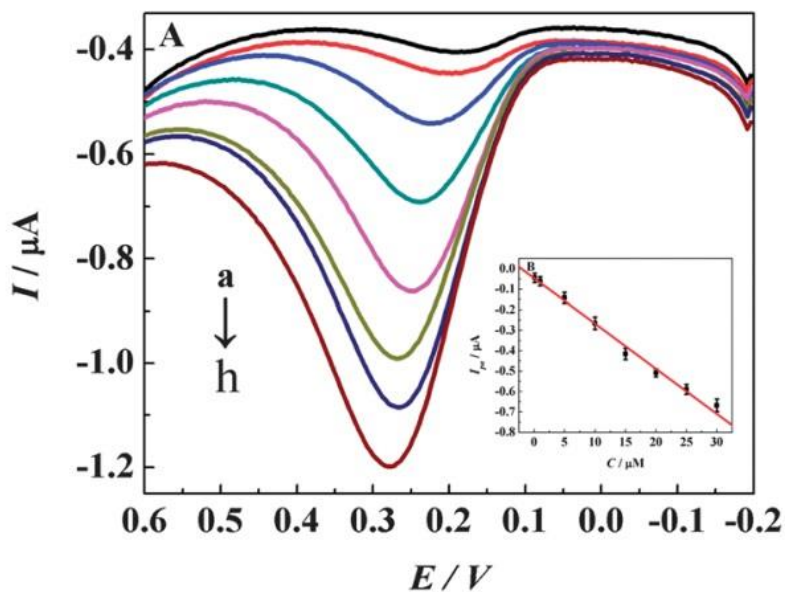


Figura (14) – Voltamograma do biosensor para concentrações crescentes de DA (de a até h: 0.1, 1.0, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0 μM) Fonte: [22]

Jia et al. utilizaram CQDs dopados com nitrogênio para a detecção de nitrito (NO_2^-). Este composto tem importante função na indústria alimentícia, como o controle do desenvolvimento bacteriano, e no aprimoramento do sabor em vários alimentos [23]. Nesta pesquisa, o nanocompósito foi diluído em uma solução tampão fosfato-salina. Em seguida, os pesquisadores adicionaram NO_2^- à solução em diferentes concentrações, e então obtiveram seus respectivos espectros de fotoluminescência. A partir destas caracterizações, foi constatada uma inversa relação entre a concentração de nitrito e à intensidade de fotoluminescência correspondente [24], conforme ilustra a Fig. (15).

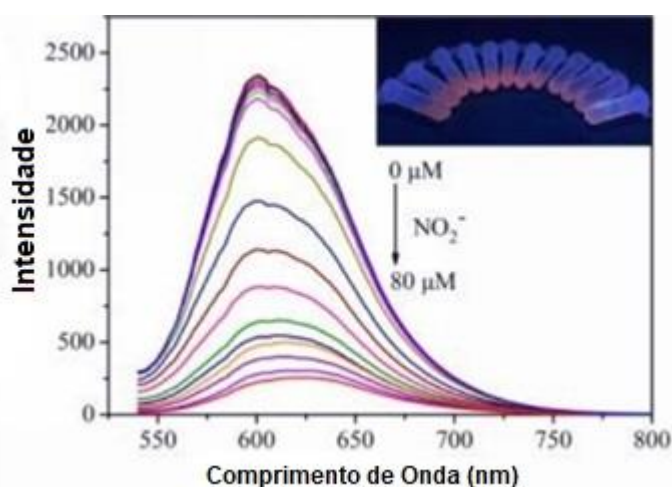


Figura (15) – Espectro de fotoluminescência da mistura NCQD/solução tampão fosfato-salina para concentrações de NO_2^- variando entre 0 e 80 μM . Fonte: [24].

No mesmo sentido, Lu et al. utilizaram CQDs sintetizados a partir de biomassa, dopados com enxofre e nitrogênio (S,N/CQD) para detecção de partículas de prata Ag^+ em meios líquidos. Assim como na pesquisa citada anteriormente, foi empregada a espectroscopia de fotoluminescência para verificar a variação de sua intensidade conforme variada a concentração de partículas de prata no meio. De forma similar, a intensidade de fotoluminescência reduziu à medida que a concentração de Ag^+ foi aumentada [25], vide Fig. (16).

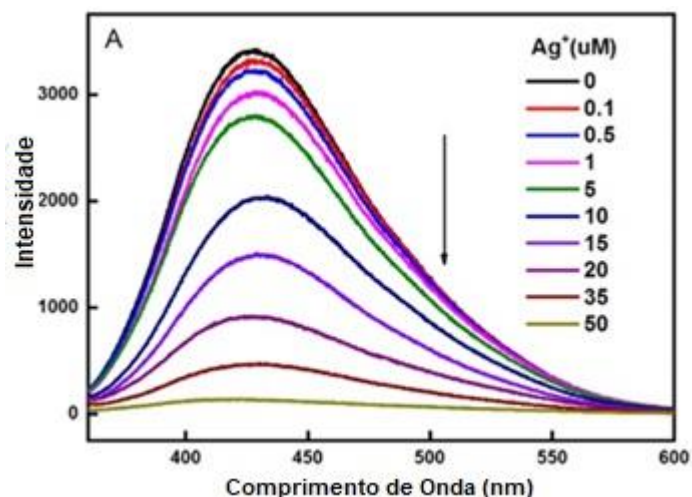


Figura (16) – Espectro de fotoluminescência da solução S,N/CQD com diferentes concentrações de Ag^+ , variando de 0 a $50\mu\text{M}$. Fonte: [25]

Yu et al. (2019) desenvolveram um sensor de glicose que consiste em um dispositivo de fibra óptica de quartzo, cuja extremidade é revestida de CQD/Glicose Oxidase (GOD). O mecanismo de detecção da glicose consiste na variação do espectro de fotoluminescência de amostras líquidas com diferentes concentrações do analito, ilustrado na Fig. (17).

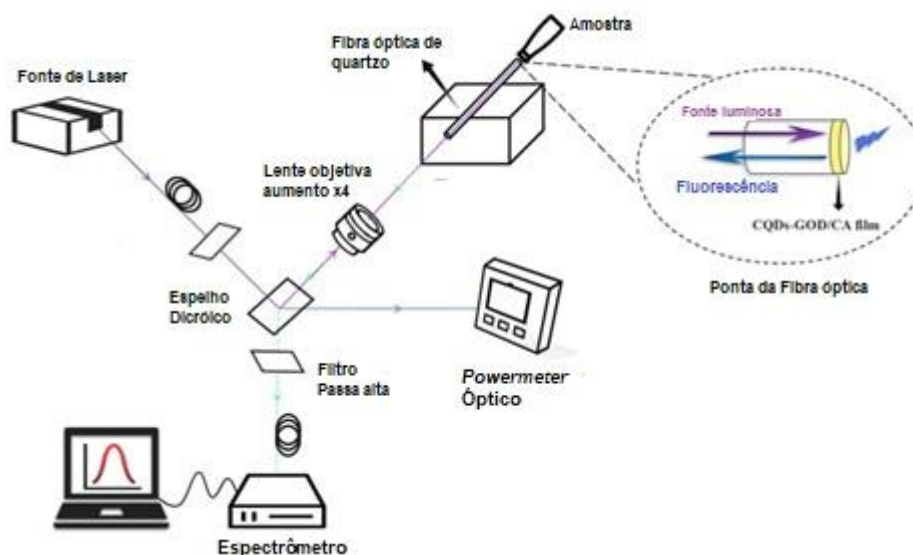


Figura (17) – Esquema de detecção de glicose utilizando sensor de fibra óptica de quartzo com revestimento de CQD/GOD. Fonte: [26]

Foi observado que a fotoluminescência era máxima em comprimentos de onda de excitação entre 500 e 550 nm, e que a intensidade da fluorescência é inversamente proporcional à concentração de glicose na amostra [26]. Este

aparato permite detectar glicose em concentrações entre 10 e 200 μM , com limite de detecção de 6.43 μM .

Yap et al. (2019) desenvolveram um sensor interferométrico feito a partir de uma microfibrila óptica revestida por CQDs co-dopados com enxofre e nitrogênio (S,N/CQDs), com objetivo de detecção de íons férricos (Fe^{3+}). Neste trabalho, a detecção dos íons é dada através de modulações no índice de refração na fibra, na região onde é depositado o S,N/CQD, as quais são devidas à adsorção de Fe^{3+} pelo nanomaterial [27]. A Fig. (18) esquematiza o método.

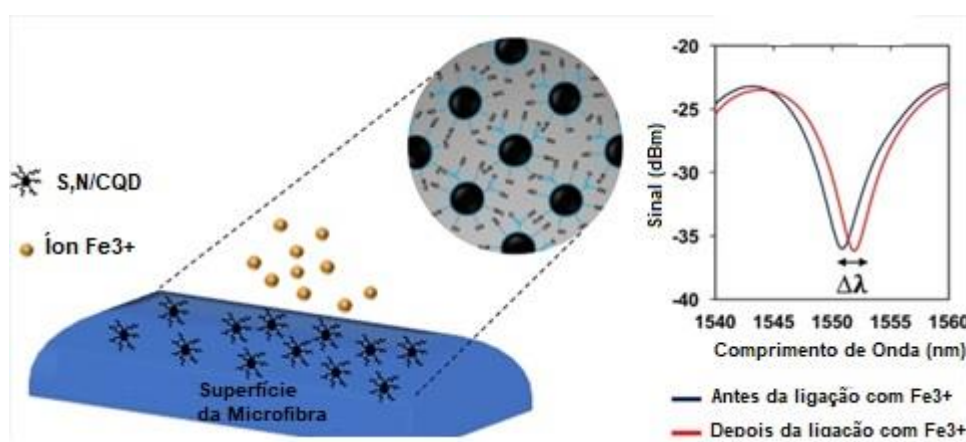


Figura (18) – a - Esquemático do método de detecção utilizando microfibrila óptica revestida por S,N/CQD; b – Curvas SPR antes e depois da ligação com Fe^{3+} . Fonte: [27]

Já com objetivo de detectar íons Hg^{2+} , Wang et al. (2018) sintetizaram NCQDs e aplicaram o nanomaterial em fibras porosas de cobre. Os autores concluíram que a presença das fibras de cobre na síntese favorece a formação de fluoróforos, assim como de núcleos carbônicos, o que resultou em um material com melhor fotoluminescência do que aquele sem a presença de fibras de cobre [28]. A detecção do mercúrio neste trabalho também se baseou na espectroscopia de fotoluminescência de amostras líquidas da solução contendo o NCQD e o analito. Assim como nos trabalhos citados anteriormente, a intensidade da fotoluminescência diminuiu à medida que fosse aumentada a concentração de Hg^{2+} . O sensor apresentou boa seletividade, sua resposta de detecção foi linear para concentrações entre 0 e 50 μM , e o limite de detecção foi de 2.54 μM .

2.3 SENSORES BASEADOS EM RESSONÂNCIA PLASMÔNICA DE SUPERFÍCIE (SPR)

Os sensores e biosensores baseados na Ressonância Plasmônica de superfície têm sido bastante explorados nas últimas décadas devido à possibilidade de investigar interações químicas em tempo real para uma série de biomateriais, como enzimas, glicoproteínas, células, ácidos nucleicos, dentre outros [29]. Ademais, o método apresenta algumas vantagens em relação a técnicas convencionais de análise, como o fato de que as amostras não necessitam possuir bandas de absorção, fluorescência ou espalhamento bem definidas [30] para que a análise seja possível, além de dispensar um pré-tratamento elaborado das amostras, e permitir mais agilidade ao analisar materiais. A técnica SPR se baseia na variação do índice de refração na superfície do sensor, que é causada por interações químicas entre o analito e a superfície do sensor [31]. Para empregar a técnica é necessária a montagem de um aparato experimental que pode ser realizada de diferentes maneiras. O *setup* mais empregado atualmente é o desenvolvido por *Kretschmann & Raether* no ano de 1968 [32], mostrada na Fig. (19)

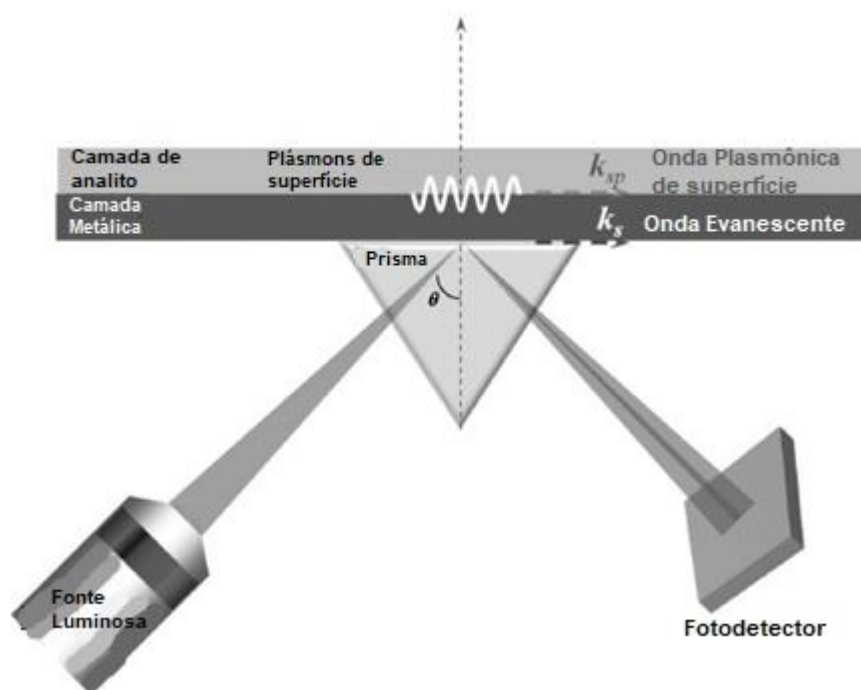


Figura (19) – Configuração de Kretschmann ilustrando o feixe de luz sendo emitido por uma fonte, atravessando o prisma, refletindo no sensor e sendo anteparado pelo fotodetector.

Fonte: [32]

Esta configuração normalmente consiste em um substrato de vidro revestido por ouro ou prata, no qual em uma de suas faces é posto um analito, enquanto na outra está acoplado um prisma. Uma fonte luminosa irradia um feixe de luz, que passa através deste prisma e incide no substrato. O feixe então é refletido sobre um fotodetector. Por consequência, é gerada uma onda evanescente, que se propaga paralelamente à superfície do substrato, fazendo com que ocorra uma excitação ressonante com os plásmons da superfície metálica deste [33]. Sob estas condições, a luz incidida na base do prisma é totalmente refletida, e são gerados plásmons de superfície na interface metal/dielétrico. Dessa forma, parte da energia incidida é transferida aos plásmons, que se propagam ao longo da superfície metálica, e como consequência, a intensidade da luz refletida no fotodetector é mínima [34]. A curva característica do método SPR é a Intensidade de Reflexão em função do Ângulo de Incidência do Feixe. Dessa forma, ao expor um sensor SPR à presença de um analito, haverá uma variação na posição do Ângulo de intensidade de reflexão mínima, chamado Ângulo SPR (θ_{SPR}), permitindo assim a detecção de compostos diversos. A Fig. (20) esquematiza o procedimento.

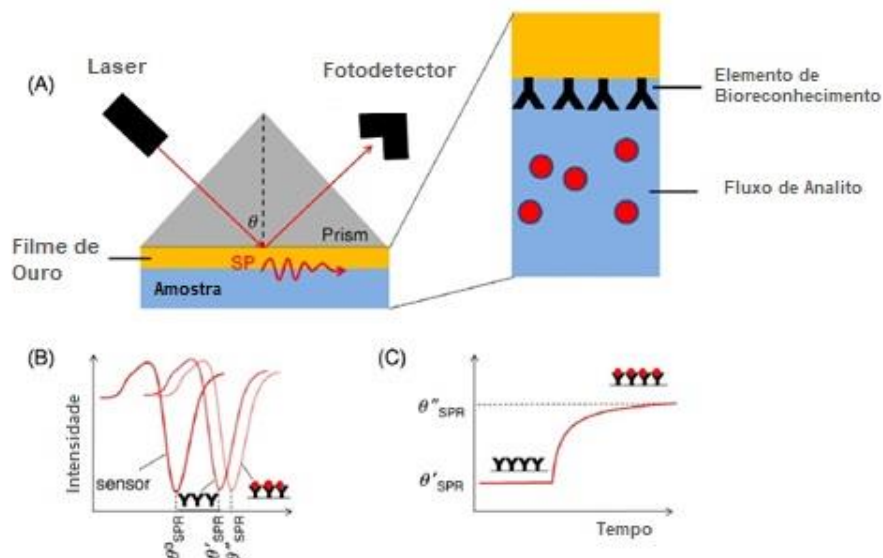


Figura (20) – a - Esquemático da configuração SPR de Kretschmann, b - O ângulo SPR varia conforme é adicionado um material à superfície de ouro, e varia novamente quando exposto à um composto químico que interaja com este material, c - Em análises dinâmicas pode-se observar a variação em tempo real do ângulo SPR, permitindo estudar a dinâmica da interação. Fonte: [32]

O método SPR foi explorado pela primeira vez para o emprego de biosensores e detecção em meios gasosos no ano de 1983 [35]. Em um destes trabalhos, a configuração de *Kretschmann* foi aplicada, e foi depositada no sensor uma camada de um copolímero com afinidade na adsorção do gás halotano. Nesta configuração, os autores relataram total reversibilidade na adsorção do gás, evidenciando a viabilidade da detecção através deste dispositivo [36]. O gráfico que caracteriza a detecção é mostrado na Fig. (21).

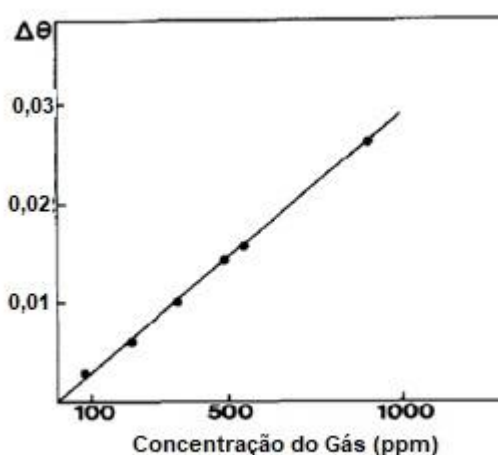


Figura (21) – Variação no θ_{SPR} em função da concentração de halotano. Fonte: [36]

Os métodos mais utilizados na detecção de metais pesados em águas, por exemplo, são: espectroscopia de absorção atômica, espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente, voltametria de redissolução anódica e espalhamento de luz dinâmico. Uma desvantagem destas técnicas é o fato de que sua utilização requer equipamentos pouco acessíveis, as análises costumam levar muito tempo, além de exigir inúmeras etapas de preparação das amostras [37]. Neste sentido, Lokman et al. (2013) fabricaram um dispositivo sensorial SPR para detecção de chumbo em águas fluviais feito a partir de um substrato de vidro/prata revestido com uma camada de um nanocompósito de quitosana (QS) e óxido de grafeno (GO). A presença de aminas ($-\text{NH}_2$) e hidroxilas ($-\text{OH}$) na quitosana desempenha um papel fundamental na detecção de íons $\text{Pb}(\text{II})$, entretanto, a QS carece de estabilidade mecânica e físico-química, fazendo necessária a associação com outros materiais para melhorar sua estabilidade [38]. Nesse sentido, a adição do óxido de grafeno faz com que as ondas plasmônicas na superfície do

substrato sejam realçadas, além de promover uma maior afinidade com íons do analito devido à presença de hidroxilas (-OH), epóxidos, e carboxilas (-COOH). O mecanismo de detecção deste aparato é baseado na interação entre a onda evanescente, o nanocompósito CS-GO e os íons do analito, que fazem com que o ângulo SPR varie de acordo com a concentração dos íons Pb^{2+} [39], esquematizado na Fig. (22).

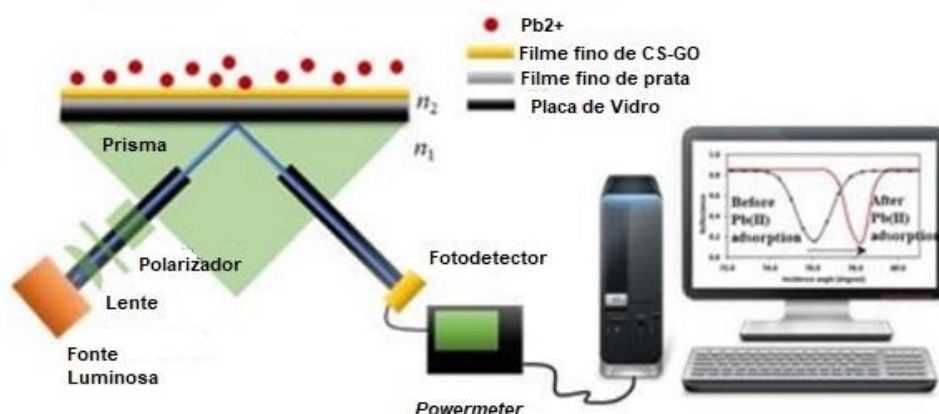


Figura (22) – Esquemático do aparato sensorial para detecção de Pb^{2+} . Fonte: [39]

Os autores observaram que elevar a concentração do analito faz com que o ângulo do SPR aumente, permitindo assim detectar o composto.

No trabalho de Amri et al. (2019) foi desenvolvido um método para detecção de dopamina (DA) baseada no fenômeno da Ressonância Plasmônica de Superfície Localizada. A equipe de pesquisadores sintetizou um nanomaterial que consiste em nanopartículas de ouro (AuNPs) funcionalizadas com Pontos Quânticos de Carbono dopados com Enxofre (S-CQDs). O mecanismo de detecção baseou-se no espectro de absorção atômica do nanomaterial, que apresentou variações no comprimento de absorção máxima de acordo com a concentração de DA empregada. Segundo os autores, a variação destes comprimentos de onda se deve às interações entre as amins da DA e as carboxilas do nanomaterial [40].

Recentemente um grupo de cientistas utilizou a técnica SPR na configuração de *Kretschmann* juntamente com CQDs para a detecção precisa de dopamina em meio líquido. Os pesquisadores depositaram os pontos quânticos sobre a camada de ouro do substrato através da técnica de *Spin-Coating*. A DA foi dissolvida em água deionizada, e foi posta em contato com o

sensor SPR através de uma célula de fluxo, desenvolvida para que a solução de água deionizada e DA se mantenha em fluxo constante, conforme ilustra a Fig. (23);

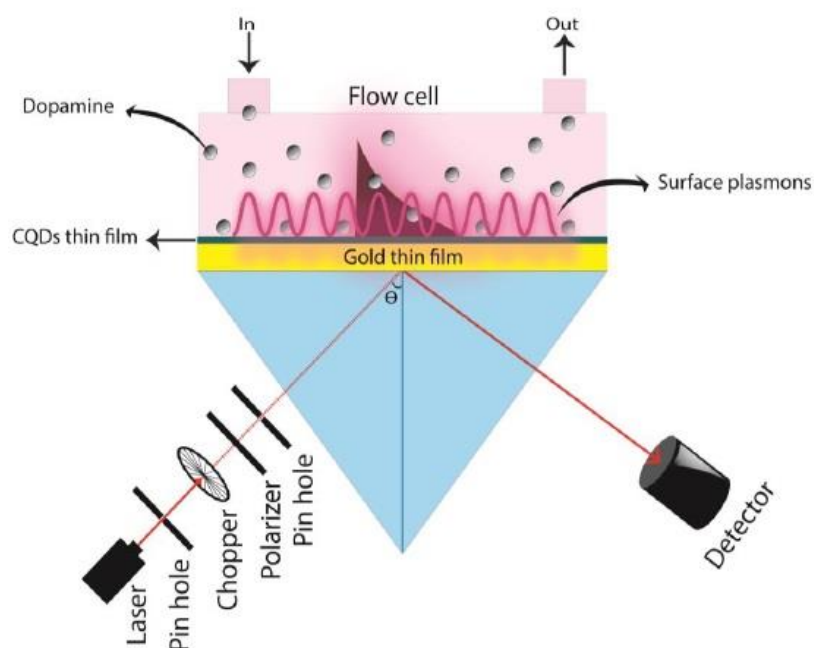


Figura (23) – Esquemático do aparato utilizado na detecção de DA que utiliza uma célula de fluxo, possuindo uma entrada e saída de analito para que se mantenha concentração constante de dopamina. Fonte: [41]

Através dessa configuração, os autores conseguiram detectar concentrações extremamente pequenas de DA, na ordem dos 10^{-14} M. Segundo os mesmos, não havia sido reportada outra técnica capaz de detectar DA com um limite de detecção tão baixo [41].

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

A turfa foi escolhida neste trabalho como precursor carbônico para a síntese dos CQDs. Este é um material de origem vegetal, parcialmente decomposto, encontrado em camadas mais superficiais do solo. Sua composição básica consiste em Ácido Húmico, Ácido Fúlvico, Humina, e Substâncias Não Húmicas. A escolha da turfa como precursor foi feita pelo fato deste material ser bastante disponível, de baixo custo, atóxico e não poluente ao meio ambiente [42]. Outro fator importante para escolha da turfa foi que seu uso na síntese de CQDs foi empregado com sucesso no trabalho de Costa (2018), evidenciando assim que o material é adequado para a síntese de CQDs [43]. Neste trabalho, utilizou-se 3 amostras de turfa de origem distintas, sendo elas: Substrato de Turfa marca *All Garden* – Composição: Turfa e Casca de Pinus, Substrato de Turfa marca *All Garden* – Composição: Turfa, Casca de Pinus e Argila, e Turfa Alto Carbono, chamadas neste trabalho de Turfa 1, Turfa 2 e Turfa 3, respectivamente. Estas amostras de turfa podem ser facilmente adquiridas em grandes mercados ou lojas de produtos para plantas.

As caracterizações por Difração de Raios-X foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química - UnB, em equipamento da marca *Bruker*, modelo *D8 FOCUS*. A varredura foi feita de 10 a 70°, a uma velocidade de 0,1°/min, com passo de 0,05°.

As Espectroscopias Raman foram realizadas no Núcleo de Física Aplicada, do Instituto de Física – UnB, em equipamento da marca *HORIBA*, modelo *T64000*, com laser de 15mW, de 500 a 2000 cm⁻¹.

A caracterização dos CQDs por espectroscopia de absorção UV-Vis foi feita no laboratório LDCl da Faculdade de Tecnologia – UnB. O equipamento utilizado foi o espectrômetro *Evolution® 300*, da marca *Thermo Scientific*. Foi utilizada cubeta de quartzo, e a análise foi feita de 200 a 400 nm.

As espectroscopias de Fotoluminescência da solução contendo os CQDs foram realizadas no Instituto Federal de Brasília (IFB) – Campus Gama, em equipamento da marca *PerkinElmer* modelo *LS55*. A análise foi feita de 200 a 800 nm, excitando a amostra em 280, 290, 300, 310, 320, 330 e 340 nm, a uma velocidade de 1500nm/min.

A espectroscopia FTIR também foi feita no IFB – Campus Gama, na qual foi empregado o equipamento da marca *PerkinElmer* modelo *Spectrum Two*, na faixa de $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} , a $90\text{ cm}^{-1}/\text{min}$.

A caracterização por Microscopia de Transmissão de Alta Resolução da solução de CQDs em NaOH foi feita no LabMic – UFG. O equipamento utilizado na análise foi o *JEM-2100* da marca *Thermo scientific*.

3.2 SÍNTESE DOS PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO

A rota de síntese empregada consistiu basicamente nas seguintes etapas: desidratação da turfa *in-natura* em estufa, produção do *Talco de Turfa*, calcinação do *Talco de Turfa* em forno *Mufla*, e produção de uma dispersão em solução de NaOH em concentração de 0,1 M. A turfa *in-natura* é um material com aspecto terroso e cor marrom, mostrada na Fig. (24).



Figura (24) - Turfa *in-natura*.

A turfa naturalmente possui um grande teor de água em sua composição. Por este motivo, a primeira etapa da síntese consistiu em levar cada uma das amostras individualmente para aquecimento em uma estufa a 80°C por um período de 24h a fim de provocar sua desidratação.

Para preparar a amostra para a dissolução em hidróxido de sódio, foi necessário transformar a turfa desidratada em um pó, chamado neste trabalho de *Talco de Turfa*. Dessa forma, foi preciso retirar diversas impurezas presentes na amostra *in natura*, como pedaços de galhos, pequenas pedras, folhas, dentre outras. Para tal, primeiramente utilizou-se a técnica de catação,

seguida de peneiração simples, que permitiu retirar as impurezas de tamanho maior das amostras.

Em seguida, com auxílio de almofariz e pistilo, foi feita a moagem do material, transformando-o em grãos mais finos. Posteriormente, o talco de turfa foi obtido ao passar o material moído através de uma peneira granulométrica, com malha de $420\mu\text{m}$ de abertura. Após este processo, a turfa apresentou aspecto de um pó bastante fino, de aparência semelhante a um talco. Com o auxílio de um forno *MUFLA*, o talco foi aquecido a uma temperatura de 1000°C por um período de 4h. Foi possível observar que o material apresentou mudança em sua aparência, principalmente em sua cor, que era marrom escuro antes deste processo, e mudou para um tom “alaranjado”.

Foi necessário dissolver o Talco de Turfa calcinado em uma solução de NaOH, em concentração de 0,1M. Logo após, esta dissolução foi aquecida a uma temperatura de 50°C por um período de 4h e mantida em um agitador magnético durante este período. Finalizada esta etapa, o material foi retirado do aquecimento e deixado em repouso por 2h. Depois deste tempo foi possível observar a formação de uma camada sobrenadante no béquer. A parte sobrenadante foi então recolhida, filtrada com o auxílio de uma seringa e um filtro de membrana com poros de $0,45\mu\text{m}$, e então armazenada. Após concluídas estas etapas, a solução contendo os CQDs foi obtida. A Fig. (25) mostra a transformação da turfa ao longo das etapas da síntese.

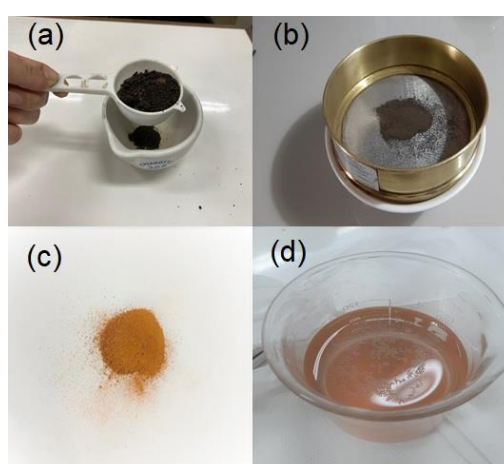


Figura (25) – a – Turfa em processo de peneiração e moagem por pistilo e almofariz; b – Peneiração granulométrica para fabricação do *Talco de Turfa*; c – *Talco de Turfa* calcinado a 1000°C ; d – Material sobrenadante contendo CQDs.

3.3 DEPOSIÇÃO DO FILME DE CQD NO SENSOR SPR

O sensor SPR utilizado neste trabalho foi fornecido pela *Escola Politécnica da Universidade de São Paulo*. O substrato consiste em uma placa circular de 12 mm de diâmetro feita de vidro óptico BK7, revestida em uma de suas faces com uma camada de Au com 30 nm de espessura através da técnica *sputtering*. O sensor pronto é mostrado na Fig. (26)



Figura (26) – Sensor SPR.

A deposição do CQD sobre a camada de ouro foi realizada por meio da técnica de *spin-coating*, a uma velocidade de 2000 rpm durante um período de 30 segundos. O equipamento utilizado foi o *Model WS-400-6NPP-LITE* da marca *Laurell*.

Posteriormente, com objetivo de promover mais adesão do nanomaterial à camada de ouro, o dispositivo foi aquecido em estufa por 10 minutos a uma temperatura de 200 °C. Terminado este tempo, o sensor foi resfriado lentamente a temperatura ambiente, e então armazenado..

3.4 APARATO EXPERIMENTAL PARA ENSAIO SPR

Para a detecção de NH_3 por meio do sensor SPR, primeiramente foi necessário utilizar o aparato experimental na configuração de Kretschmann disponível no laboratório *LEMON* – na Faculdade de Tecnologia da UnB. O *setup* empregado nesta pesquisa é mostrado na Fig. (27).

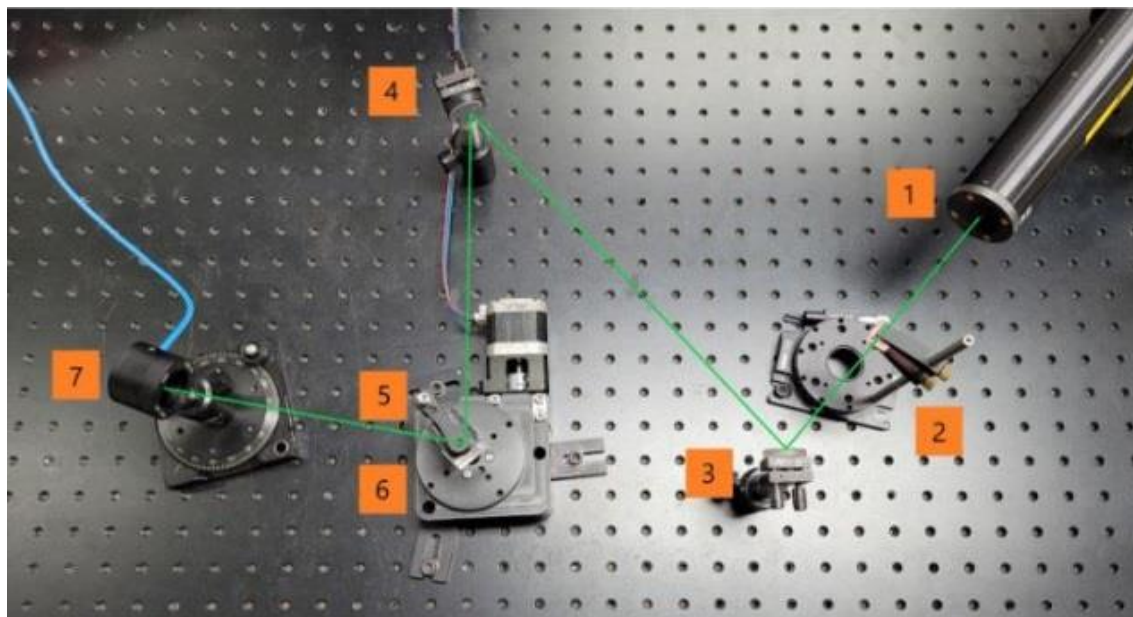


Figura (27) – *Setup* empregado para reproduzir configuração de Kretschmann: 1 – Laser Hélio-Neônio; 2 – Polarizador *Beam-Splitter*; 3 e 4 – Espelhos para ajuste de feixe; 5 – Estágio rotativo motorizado; 6 – Conjunto prisma/sensor; 7 - Fotodetector

O ângulo de incidência do laser foi variado por meio do estágio rotativo modelo *RTS9060*. Este componente tem função de variar o ângulo do conjunto prisma/sensor. O comando de sua variação foi feito através do microcontrolador *Arduino Uno*. O fotodetector utilizado foi o modelo *818-SL* da marca *Newport*, acoplado a um *powermeter* da marca *Newport* modelo *1815-C*, os quais têm função de receber a luz refletida e convertê-la em um sinal de tensão. Estes dados foram então armazenados no computador por meio da interface *Arduino IDE 2.0*. Tendo posse do conjunto de valores de ângulo de incidência e sua intensidade de reflexão correspondentes, foi possível gerar as curvas SPR do sensor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO TALCO DE TURFA

Após calcinados, os Talcos de Turfa das 3 amostras foram caracterizados por Difractometria de Raios-X e por Espectroscopia RAMAN.

4.1.1 Difratoograma do Talco de Turfa Calcinado a 1000°C

A Fig. (28) mostra os difratogramas das três amostras de Talco de Turfa calcinadas a 1000 °C:

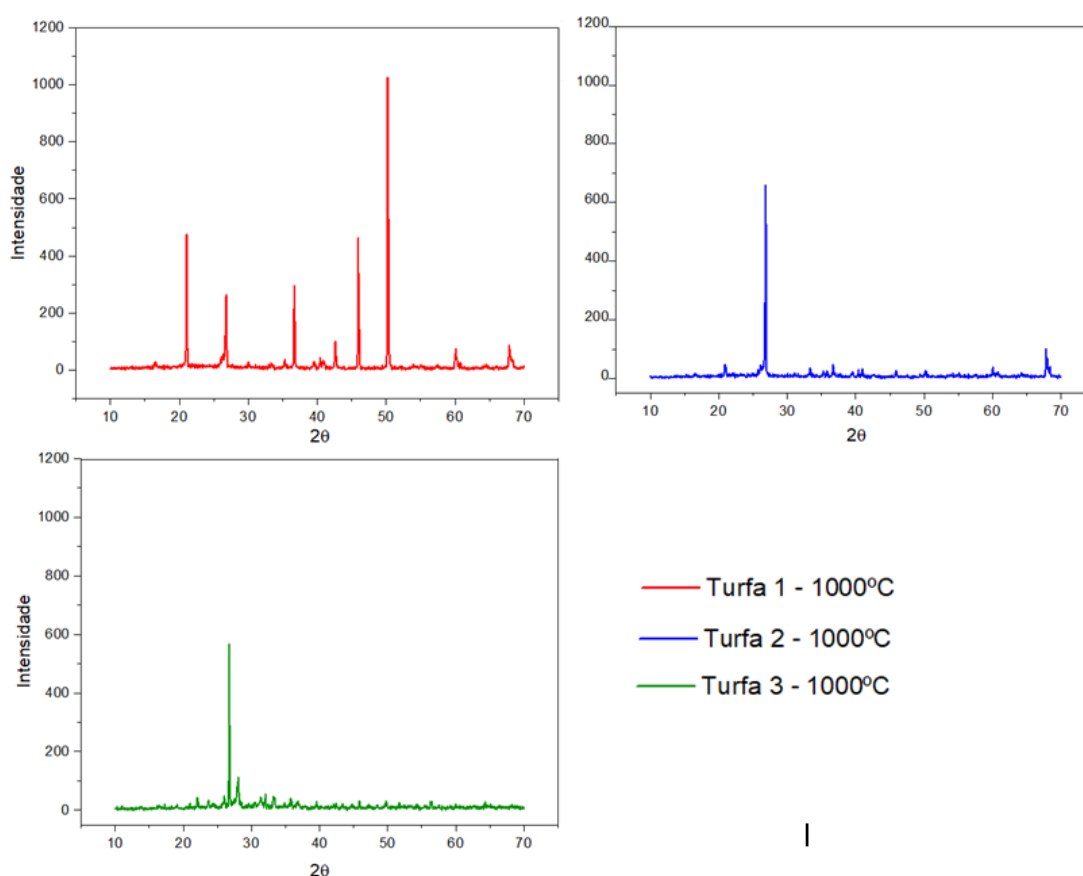


Figura (28) – Difratoograma do Talco de Turfa obtido das amostras de: a - Turfa 1; b – Turfa 2; c - Turfa 3.

É possível observar na Turfa 1 que, os picos mais intensos são observados em 50°, 21° e 45,9° respectivamente. No difratograma da turfa, os picos acima dos 40° sugerem a presença de componentes não relacionados com o átomo de carbono [43]. Nesse sentido, a amostra proveniente da Turfa 1 deixou de ser utilizada nas etapas seguintes da síntese do CQD. Já a Turfa 2 e a Turfa 3 apresentam difratograma praticamente igual, cujo pico de difração

mais evidente está localizado em $26,7^\circ$, que pode ser associado à presença de estruturas gráficas na amostra [44], favorável à síntese devido à sua composição rica em carbono.

4.1.2 Espectroscopia RAMAN do Talco de Turfa Calcinado a 1000°C

A Fig. (29) mostra os espectros RAMAN das duas amostras de Talco de Turfa:

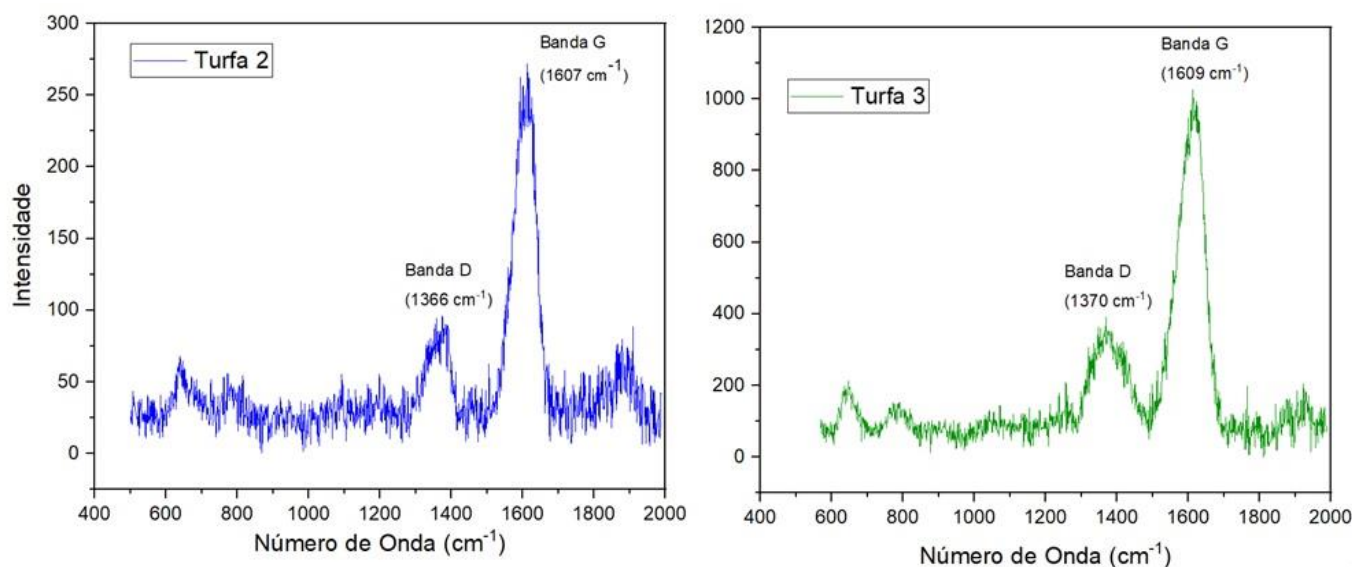


Figura (29) – Espectroscopia RAMAN das amostras de Talco de Turfa calcinadas a 1000°C provenientes da Turfa 2 (a) e da Turfa 3 (b), mostrando fortes picos próximos de 1370 e 1600 cm^{-1} .

É possível observar que os espectros RAMAN das duas amostras são praticamente iguais, tendo pouquíssima variação na posição dos principais picos – referentes às bandas D e G. A posição da Banda G nas duas amostras, bastante próxima dos 1600 cm^{-1} , é característica em materiais carbonosos, e pode ser atribuída ao modo vibracional de estiramento das ligações C=C proveniente tanto de carbonos sp^2 dispostos em formato de anéis, quanto dispostos em cadeias lineares [45]. Outra informação interessante que pode ser obtida desta caracterização é a relação I_D/I_G , que correlaciona a intensidade dos pico das Banda D, referente a defeitos e ao grau de amorfia do material,

com a Banda G, referente às estruturas gráficas do material. A relação I_D/I_G para as amostras Turfa 2 e Turfa 3 são 0.24 e 0.28 respectivamente, o que indica um certo grau de cristalinidade do material, que é maior na Turfa 2 do que na Turfa 3.

De posse das informações obtidas por meio dos difratogramas e das espectroscopias RAMAN das duas amostras, pode-se afirmar que ambas possuem características muito semelhantes quanto à composição, quantidade de defeitos, e estruturas gráficas, de forma que ambas poderiam ser utilizadas nas etapas seguintes da síntese dos CQDs. Porém, devido a uma maior quantidade de estruturas gráficas, e menor quantidade de defeitos nas amostras da Turfa 2, foi decidido utilizá-la no desenvolvimento das etapas seguintes.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CQDs

Concluída a síntese, a solução com CQDs foi caracterizada pelas técnicas de Espectroscopia UV-Vis, Espectroscopia FTIR, Espectroscopia de Fotoluminescência, e Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM).

4.2.1 Espectroscopia de Absorção UV-Vis

O espectro de absorção UV-Vis é mostrado a seguir na Fig. (30).

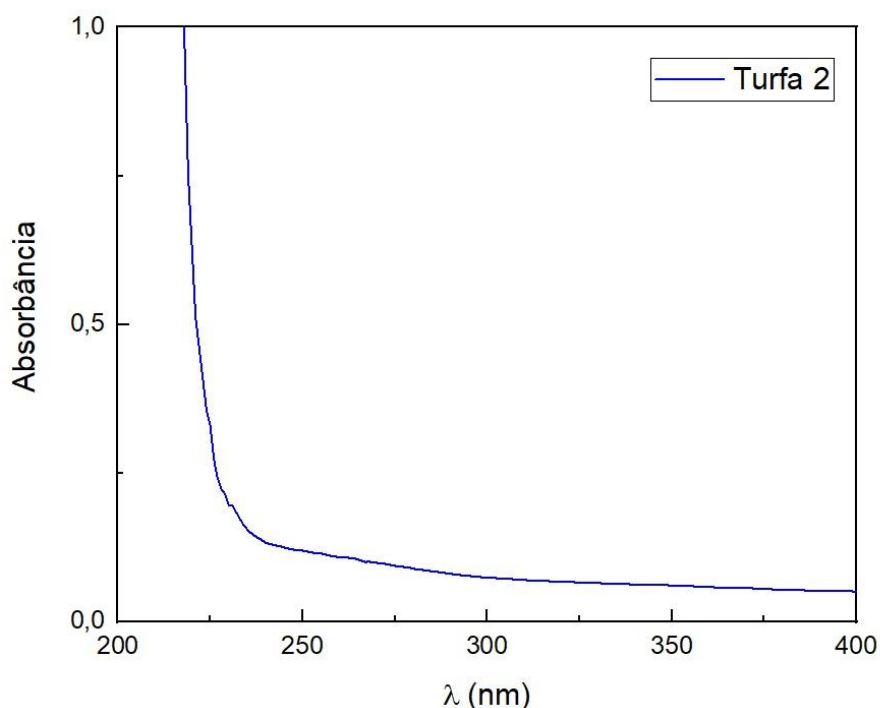


Figura (30) – Espectro de Absorção UV-Vis do CQD mostrando forte absorção abaixo dos 250 nm.

A curva apresentou boa concordância com os trabalhos envolvendo síntese de CQDs.

A absorção abaixo dos 250 nm é esperada para nanomateriais carbônicos. Esta é uma característica que pode ser atribuída à abundância de estruturas aromáticas promovidas por sistemas π planares [11], e é semelhante ao que se observa em hidrocarbonetos policíclicos aromáticos [5].

4.2.2 Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)

A causa da fotoluminescência nos CQDs vêm sendo atribuída a vários fatores pela literatura, como por exemplo a presença de armadilhas de superfície e ligações pendentes, presença de fluoróforos com diferentes níveis de sistemas conjugados, efeitos quânticos devido ao tamanho das partículas, dentre outros [46].

É comum no espectro FL de CQDs que a intensidade de emissão, bem como a posição dos picos de emissão, dependam do comprimento de onda da excitação [7]. No espectro de fotoluminescência dos CQDs sintetizados neste trabalho, mostrado na Fig. (31), observa-se que a emissão máxima ocorre em aproximadamente 380nm quando a amostra foi excitada a 280nm. Outra característica é que a posição da emissão máxima varia pouco com relação ao comprimento de onda de excitação, variando em média 7,4 nm a cada incremento de 10 nm na excitação.

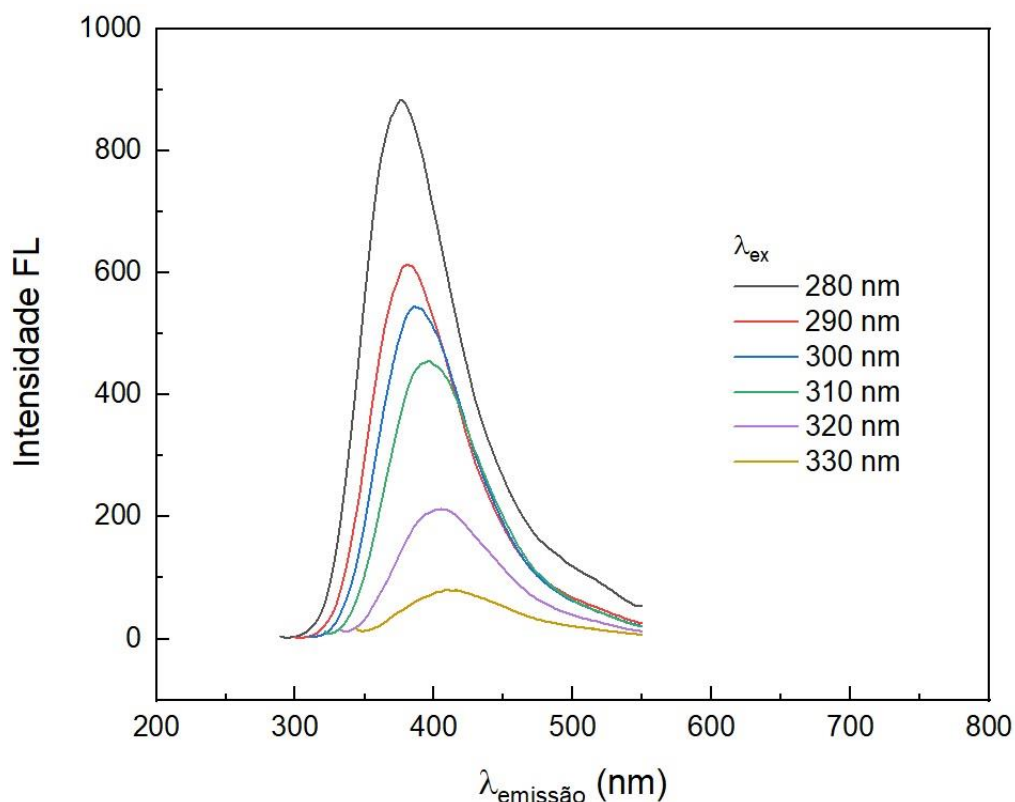


Figura (31) – Espectro de fotoluminescência dos CQDs sintetizados mostrando o pico de emissão máxima ocorrendo em 380 nm para um comprimento de onda de excitação de 280 nm.

4.2.3 Espectroscopia de absorção FTIR

A partir do espectro de absorção FTIR do CQD apresentado na Fig. (32) foi possível ter informações importantes a respeito dos principais grupos orgânicos que compõem a nanopartícula. A banda de absorção em 3300 cm^{-1} corresponde às vibrações das ligações do grupo O-H, enquanto a banda localizada em 1638 cm^{-1} é devido ao modo vibracional de estiramento simétrico das ligações C-O-C [11]. Já a absorção na faixa dos 2100 cm^{-1} pode estar atribuída à presença de carbonos *sp*, assim como à presença de grupos C=C=O no material .

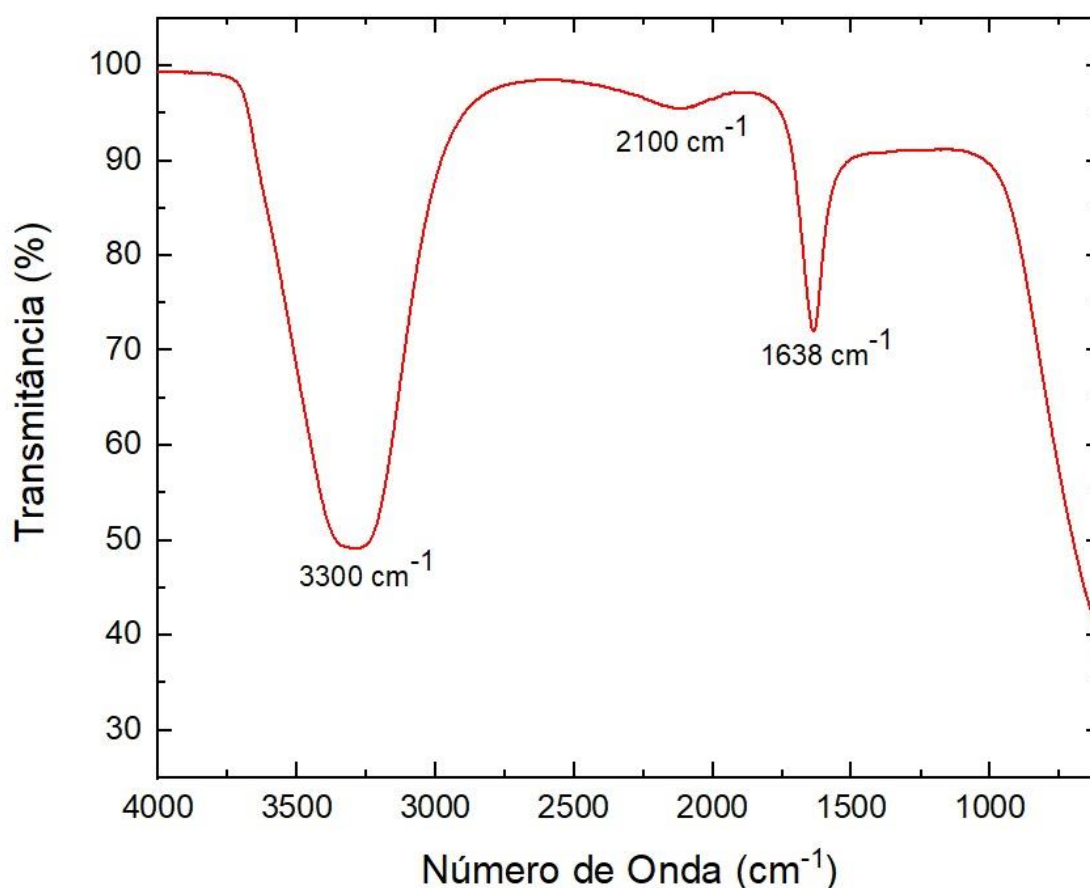


Figura (32) – Espectro FTIR dos CQDs mostrando fortes bandas de absorção em 3300 cm^{-1} (OH) e 1638 cm^{-1} (C-O-C), além de uma banda com intensidade moderada em 2100 cm^{-1} .

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

Esta técnica foi empregada com objetivo de observar a distribuição das nanopartículas, conferir sua homogeneidade, bem como calcular seu tamanho médio. A Fig. (33) mostra as nanopartículas dispersas em NaOH.

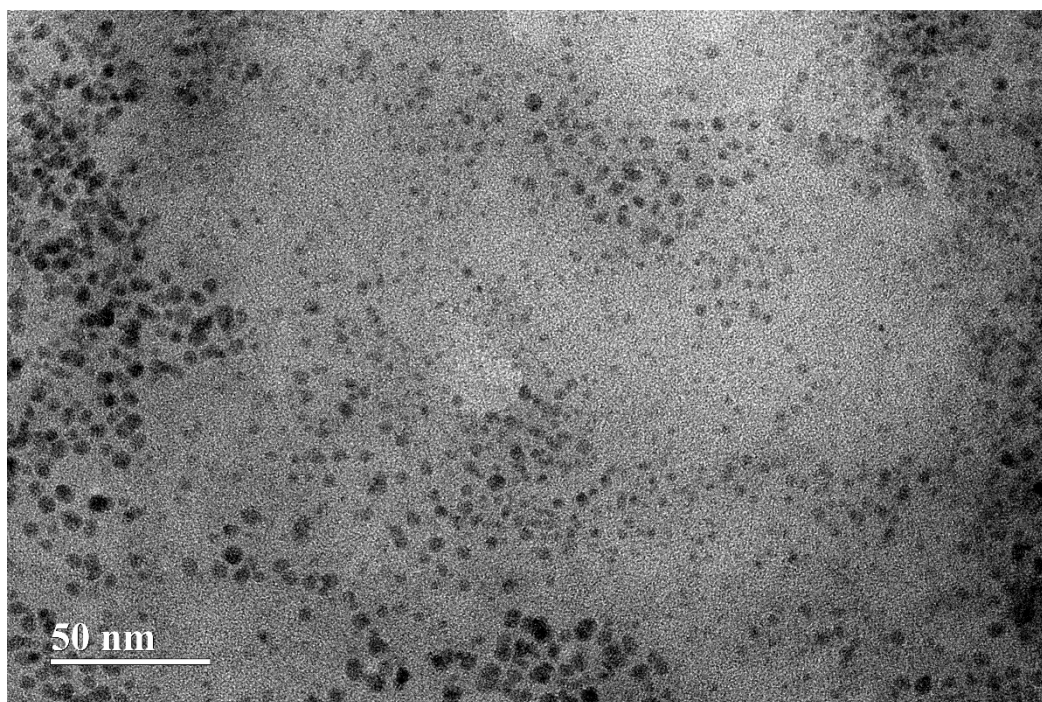


Figura (33) – Imagem HRTEM dos CQDs dispersos em NaOH.

Por meio desta imagem de microscopia eletrônica observa-se uma boa homogeneidade das partículas, tanto no que se refere a seu tamanho, quanto à sua densidade de distribuição. A partir das imagens obtidas por HRTEM, e por meio do software *ImageJ*, foi realizada a estimativa do tamanho médio dos CQDs sintetizados. Um total de 328 partículas foram medidas, e com auxílio do software *OriginLab* foi gerado o histograma de seus tamanhos, apresentado na Fig. (34).

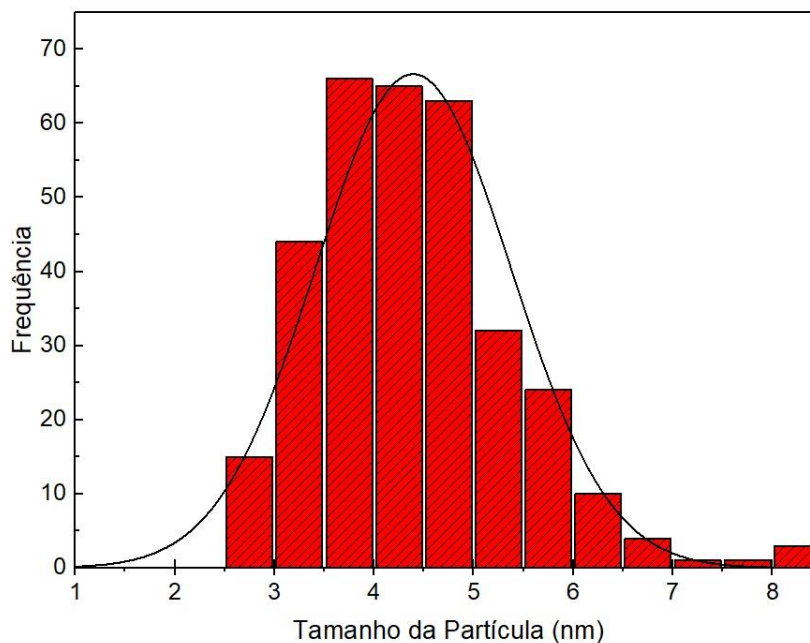


Figura (34) – Histograma do tamanho das partículas de CQD obtidas na síntese mostrando uma distribuição normal com média em 4,39 nm.

Após o ajuste por distribuição normal, obteve-se um diâmetro médio das partículas equivalente a $4,39 \pm 0,98$ nm. Também foi possível obter um dos parâmetros cristalinos da estrutura carbônica que compõe o CQD, mostrada na Fig. (35).

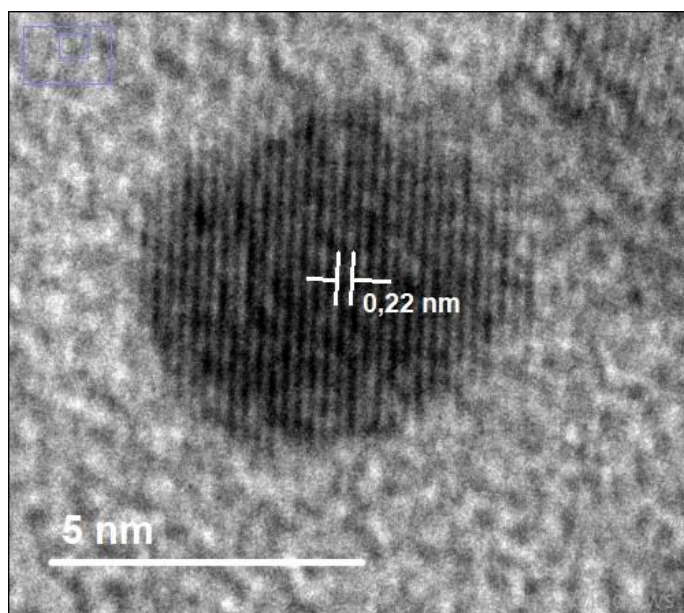


Figura (35) – Nanopartícula de CQD ampliada.

A distância obtida foi de 0,22 nm. Este valor corresponde à separação planar do carbono contido em estruturas gráficas na orientação (1,1,0) [47].

4.3 DETECÇÃO QUALITATIVA DE NH_3 UTILIZANDO O SENSOR SPR

Primeiramente, foi gerada a curva SPR do sensor puro. Em seguida, o sensor foi posto acima de uma Placa de Petri contendo Hidróxido de Amônio PA, da marca *Dinâmica*, em concentração 28-30%, a uma distância de 2 cm, de forma a liberar vapor de NH_3 diretamente na face do sensor contendo ouro. Imediatamente após retirar o sensor do contato com vapor de NH_3 este foi acoplado ao prisma e foi gerada a curva SPR deste. Dessa forma, pode-se avaliar a resposta do sensor à presença de NH_3 , mostrado na Fig. (36).

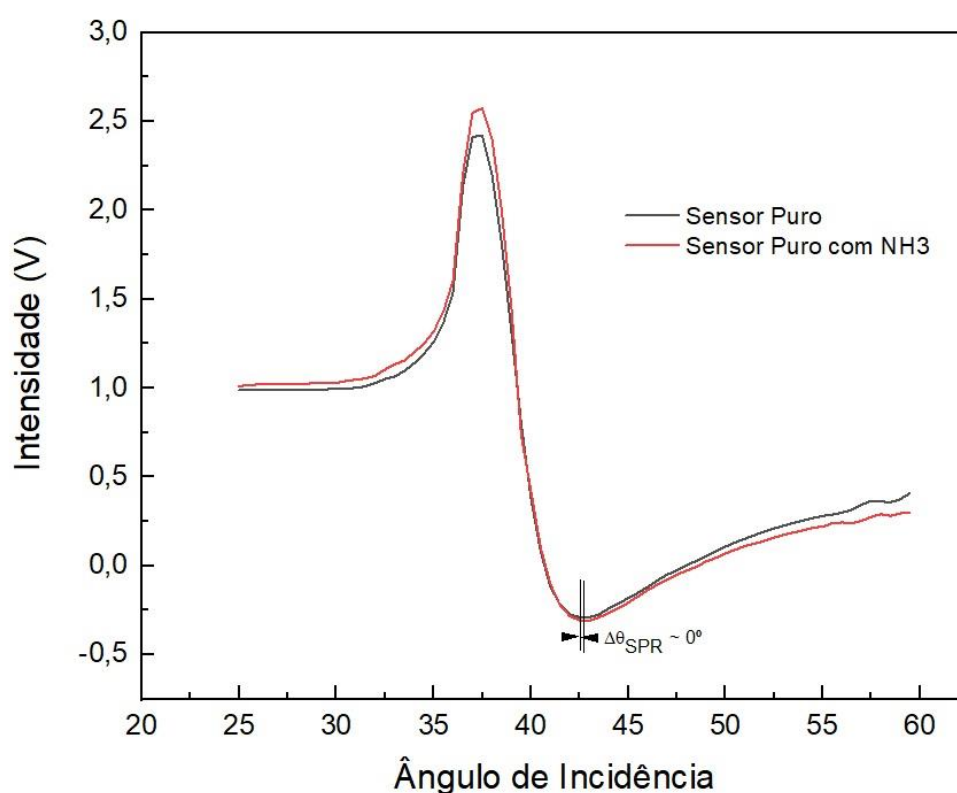


Figura (36) – Curvas SPR do sensor sem deposição de CQD mostrando variação praticamente nula no θ_{SPR} .

Nota-se que o ângulo SPR quase não variou quando o sensor foi exposto à amônia. A diferença no θ_{SPR} foi praticamente nula e as curvas são praticamente idênticas. Seguindo o mesmo procedimento, foram geradas as curvas SPR para o sensor com deposição de CQD, mostradas na Fig. (37)

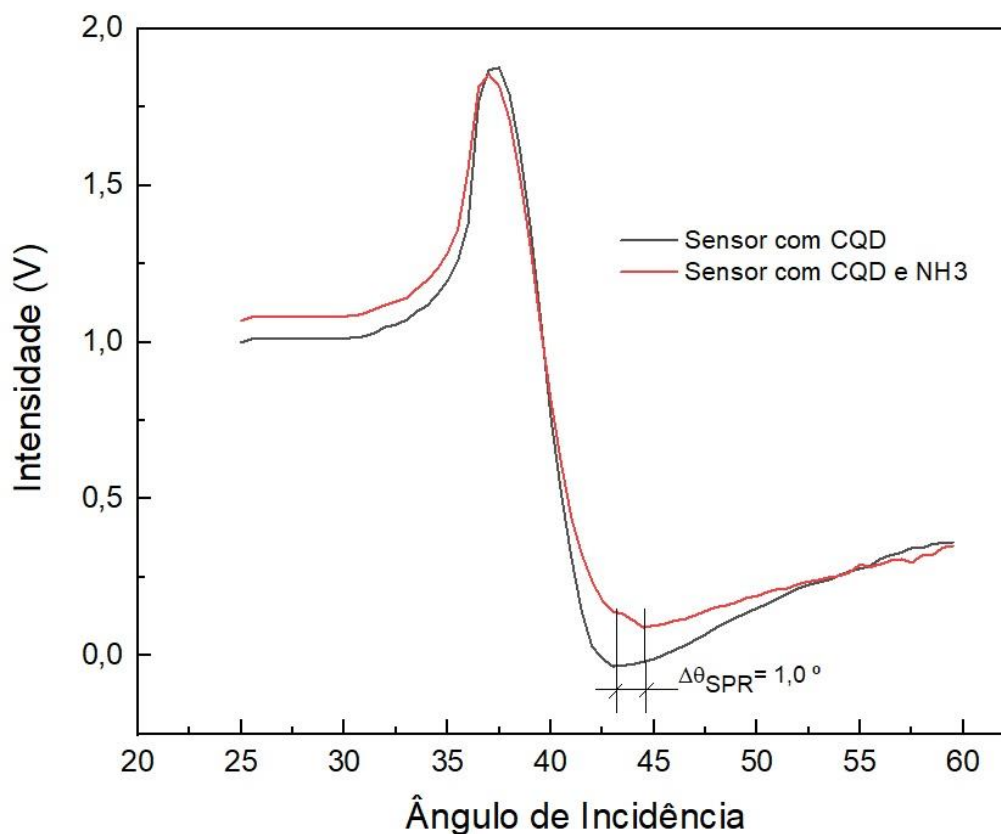


Figura (37) – Curvas SPR do sensor com deposição de CQD mostrando uma variação no θ_{SPR} de $1,0^\circ$.

É notável a melhora na resposta do sensor à detecção de NH_3 quando depositado uma camada de CQD. A variação do ângulo SPR aumentou bastante em relação ao sensor sem deposição de CQDs. Isso pode ser atribuído à grande presença de grupos orgânicos na superfície das partículas, evidenciadas na espectroscopia FTIR, além de uma grande área de superfície, o que pode ter ocasionado o aumento na afinidade com as moléculas de NH_3 , causando uma maior variação no índice de refração na interface do sensor com o analito, o que pode ser percebido através de uma maior variação do ângulo SPR no ensaio.

Uma grande dificuldade em se trabalhar com este tipo de dispositivo sensorial está relacionada à disponibilidade de sensores SPR para realizar um grande número de ensaios e medições. Ao longo da pesquisa foi observada uma não reversibilidade nas interações do analito com os sensores expostos a NH_3 , pois ao tentar repetir as curvas SPR do sensor após um período de 1 semana observou-se que a resposta do sensor se tornou diferente daquela registrada com o sensor em sua primeira e melhor detecção. Outro fator

relevante é a dificuldade em limpar a superfície ativa do sensor. Como a camada de Au tem espessura de cerca de 30 nm, técnicas de limpeza resultam na degradação desta camada, influenciando negativamente na ocorrência do SPR, e assim atrapalhando a detecção.

5 CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

Com base no que foi apresentado, conclui-se que os Pontos Quânticos de Carbono são um nanomaterial com propriedades físicas e químicas que o tornam bastante versátil para uma série de aplicações. No que se refere à sua síntese, foram apresentados vários trabalhos que evidenciam a viabilidade de utilizar vários precursores naturais como fonte carbônica, além de em alguns casos dispensar o uso de ácidos fortes e reagentes tóxicos e com difícil descarte. No caso desta pesquisa, a turfa se mostrou uma ótima opção para a síntese dos CQDs devido a seu baixo custo, grande disponibilidade no mercado, além de alto teor carbônico comprovado por meio das caracterizações de Difração de Raios-X e Espectroscopia RAMAN. Na maior parte dos trabalhos, os pesquisadores desenvolveram CQDs cujos tamanhos médios das partículas variam entre 3 e 10 nm. Outro ponto comum entre os trabalhos é a grande presença de grupos OH, C-O-C, e carbonos sp^2 , evidenciado principalmente nas caracterizações FTIR. Na espectroscopia de absorção UV-Vis de todos os trabalhos apresentados no Capítulo 2 foi possível observar uma forte absorção abaixo dos 300 nm. Outra característica comum nos trabalhos mostrados é que a fotoluminescência dos CQDs normalmente depende do comprimento de onda de excitação, e as emissões podem ser tanto do tipo *Stokes* quanto *Anti-Stokes*. Sua emissão também pode ocorrer em várias faixas de comprimento de onda, desde o infravermelho próximo até o ultravioleta, sendo influenciada fortemente pelo tamanho da partícula e pela quantidade de grupos orgânicos de superfície.

Foi demonstrado também que o uso de Pontos Quânticos de Carbono em dispositivos sensoriais baseados em SPR é uma alternativa eficiente para otimizar a resposta dos sensores. A camada ativa de CQDs sobre o filme fino de ouro é bastante reagente a uma série de analitos, tornando-o adequado para aplicações em biosensores diversos. Entretanto, um desafio a ser explorado nessa tecnologia é garantir a seletividade do sensor.

Para trabalhos futuros pretende-se testar uma célula de fluxo para que seja acoplada ao conjunto Prisma/Sensor, a fim de permitir que o sensor seja exposto a uma concentração constante de analitos em fase gasosa, e se possa efetuar testes de resposta do sensor em diversas concentrações, variando-se

outros parâmetros, como por exemplo a temperatura externa, espessura da camada de CQD, assim como realizar testes para diferentes analitos, para permitir uma melhor compreensão do mecanismo de detecção deste tipo de sensor.

6 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

- [1] L. Y., Y. W., Y. S., X. Wang e X. W., "Adsorption of Radionuclide Uranium onto Carbon-Based Nanomaterials from Aqueous Based Systems," *Prog. Chem.*, p. 9, 2017.
- [2] Z. Liu, Q. Ling, Y. Cai, L. Xu, J. Su, K. Yu, X. Wu, J. Xu, B. Hu e X. Wang, "Synthesis of carbo-based nanomaterials and their application in pollution management," *Royal Society of Chemistry - Nanoscale Advances*, p. 17, 2022.
- [3] K. Gopinath, D. Prakash, A. Joseph, S. Viswanathan e J. Arun, "Environmental applications of carbon-based materials: a review," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 1, p. 19, 2020.
- [4] X. Xu, R. Ray, Y. Gu, H. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker e W. Scrivens, "Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments," p. 2, 2004.
- [5] Y.-P. Sun, B. Zhou, Y. Lin, W. Wang, K. Fernando, P. Pathak, M. Meziani, B. haruff, X. Wang, H. Wang, P. Luo, H. Yang, M. Kose, B. Chen, L. Veca e S.-Y. Xie, "Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence," *Journal of American Chemistry Society*, p. 2, 23 05 2006.
- [6] J. Zhou, C. Booker, R. Li, X. Zhou, T.-K. Sham, X. Sun e Z. Ding, "An Electrochemical Avenue to Blue Luminescent Nanocrystals from Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs)," *Journal of the American Chemical Society*, p. 2, 09 01 2007.
- [7] H. Yu, X. Li, X. Zeng e Y. Lu, "Preparation of carbon dots by non-focusing pulsed laser irradiation in toluene," *Royal Society of Chemistry - ChemComm*, p. 4, 10 2015.
- [8] H. Li, X. He, Z. Kang, H. Huang, Y. Liu, J. Liu, S. Lian, C. Tsang, X. Yang e S. Lee, "Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design," *Angewandte Chemie - Communications*, pp. 4430-4434, 11 5 2010.
- [9] J. Lu, J.-x. Yang, J. Wang, A. Lim, S. Wang e K. Loh, "One-Pot Synthesis

- of Fluorescent Carbon Nanoribbons, Nanoparticles and Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids,” *American Chemical Society - Nano*, vol. 3, pp. 2367-2375, 2009.
- [10] R. Liu, D. Wu, S. Liu, K. Koynov, W. Knoll e Q. Li, “An Aqueous Route to Multicolor Photoluminescent Carbon Dots Using Silica Spheres as Carriers,” *Angewandte Chemie - Communications*, vol. 48, pp. 4598-4601, 2009.
- [11] Z. Ma, H. Ming, H. Huang, Y. Liu e Z. Kang, “One-step ultrasonic synthesis of fluorescent N-Doped Carbon Dots from glucose and their visible-light sensitive photocatalytic ability,” *New J. Chem.*, vol. 36, pp. 861-864, 2012.
- [12] H. Dang, L.-K. Huang, Y. Zhang, C.-F. Wang e S. Chen, “Large-Scale Ultrasonic Fabrication of White Fluorescent Carbon Dots,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 55, pp. 5335-5341, 2016.
- [13] Z. Qiao, Y. Wang, Y. Gao, H. Li, T. Dai, Y. Liu e Q. Huo, “Commercially activated carbon as the source for producing multicolor photoluminescent carbon dots by chemical oxidation,” *Chem. Commun.*, 2016.
- [14] Q. Zhang, X. Sun, H. Ruan, K. Yin e H. Li, “Production of yellow-emitting carbon quantum dots from fullerene carbon soot,” *Science China Press and Springer-Verlag*, vol. 60, n° 2, pp. 141-150, 2019.
- [15] H. Wang, G. Ning, X. He, X. Ma, F. Yang, Z. Xu, S. Zhao, C. Xu e Y. Li, “Carbon quantum dots derived by direct carbonization of carbonaceous microcrystals in mesophase pitch,” *Royal Society of Chemistry - Nanoscale*, vol. 10, pp. 21492-21498, 2018.
- [16] S. Tajik, Z. Dourandish, K. Zhang, H. Beitollahi, Q. Le, H. Jang e M. Shokouhimehr, “Carbon and graphene quantum dots: a review on synthesis, characterization, biological and sensing applications for neurotransmitter determination,” *RSC Advances*, vol. 10, pp. 15406-15429, 2020.
- [17] D. Rodríguez-Padrón, M. Algarra, L. Tarelho, J. Frade, A. Franco, G. Miguel, J. Jimenez, E. Rodrigues-Castellon e R. Luque, “Catalyzed microwave-assisted preparation of Carbon Quantum dots from lignocellulosic residues,” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018.

- [18] M. Titirici e M. Antonietti, "Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hidrothermal carbonization," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, nº 103, 2010.
- [19] T. Shen, Q. Wang, Z. Guo, J. Kuang e W. Cao, "Hydrothermal synthesis of carbon quantum dots using different precursors and their combination with TiO₂ for enhanced photocatalytic activity," *Ceramics International*, 2018.
- [20] S. Ahmandian-Fard-Fini, D. Ghanbari, O. Amiri e M. Salavati-Niasari, "Electro-spinning of cellulose acetate nanofibers/Fe/carbon dot as Photoluminescence sensor for mercury (II) and lead (II) ions," *Carbohydrate Polymers*, vol. 229, 2020.
- [21] Y. N. Khonsari e S. Sun, Eelectrochemiluminescent aptasensor for thrombin using nitrogen-doped graphene quantum dots, vol. 430, Springer, 2018.
- [22] Q. Huang, S. Hu, H. Zhang, J. Chen, Y. He, F. Li, W. Weng, J. Ni, X. Bao e Y. Lin, "Carbon dots and chitosan composit film based biosensor for the sensitive and selective determination of dopamine," *Royal Society of Chemistry*, 2013.
- [23] Y. M, Z. H, L. Y, S. M, W. L, Z. Y e L. X, "A colorimetric and fluorescent dual-readout probe based on red emission carbon dots for nitrite detection in meat products," *Food Chemistry*, 2021.
- [24] J. Jia, W. Lu, L. Li, Y. Gao, Y. Jiao, H. Han, C. Don e S. Shuang, "Orange emission N doped carbon dots as a fluorescent and colorimetric dual-mode probe for nitrite detection and cellular imaging," *Royal Society of Chemistry*, 2021.
- [25] H. Lu, C. Li, H. Wang, X. Wang e S. Xu, "Biomass-Derived Sulfur, Nitrogen Co-Doped Carbon Dots for Colorimetric and Fluorescent Dual Mode Detection of Silver(I) and Cell Imaging," *American Chemical Society*, 2022.
- [26] S. Yu, L. Ding, H. Lin, W. Wu e J. Huang, "A novel optical fiber glucose biosensor based on carbon quantum dots-glucose oxidase/cellulose acetate complex sensitive film," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 146, 2 10 2019.
- [27] S. Yap, K. Chan, G. Tjin e K.-T. Yong, "Carbon Dot-funcionalized Interferometric Optical Fiber Sensor for Detection of Ferric Ions in

- Biological Samples,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 11, pp. 28546-28553, 2019.
- [28] L. Rao, Y. Tang, H. Lu, S. Yu, X. Ding, K. Xu, Z. Li e J. Zhang, “Highly Photoluminescent and Stable N-Doped Carbon Dots as Nanoprobes for Hg²⁺ Detection,” *Nanomaterials (Basel)*, vol. 8, 2018.
- [29] R. Karlson, “SPR for molecular interaction analysis: a review of emerging application areas,” *J Mol Recognit*, vol. 17, pp. 151-161, 2004.
- [30] C. Boozer, G. Kim, S. Cong, H. Guan e T. Londergan, “Looking towards label-free biomolecular interaction analysis in a high-throughput format: a review of new surface plasmon resonance technologies,” *Current Opinions in Biotechnology*, vol. 17, pp. 400-405, 2006.
- [31] J. McDonnell, “Surface plasmon resonance: towards an understanding of the mechanisms of biological molecular recognition,” *Current Opinion in Chemical Biology*, vol. 5, pp. 572-577, 2001.
- [32] C. Miyazaki, F. Shimizu e M. Ferreira, “Surface Plasmon Resonance (SPR) for Sensors and Biosensors,” em *Nanocharacterization Techniques*, Elsevier, 2017.
- [33] H. N. Daghestani e B. W. Day, “Theory and applications of surface plasmon resonance, resonant mirror, resonant waveguide grating, and dual polarization interferometry biosensors,” *Sensors*, vol. 10, pp. 9630-9646, 2010.
- [34] J. Homola, “Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species,” *Chemical Reviews*, vol. 108, pp. 462-493, 2008.
- [35] S. Roh, T. Chung e B. Lee, “Overview of the Characteristics of Micro- and Nano-Structured Surface Plasmon Resonance Sensors,” *Sensors*, vol. 11, pp. 1565-1588, 2011.
- [36] B. Liedberg, C. Nylander e I. Lundstrom, “Surface Plasmon Resonance for Gas Detection and Biosensing,” *Sensors and Actuators*, vol. 4, pp. 299-304, 1983.
- [37] M. Frost, M. Dempsey e D. Whitehead, “Highly sensitive SERS detection of Pb²⁺ ions in aqueous media using citrate functionalised gold nanoparticles,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 221, pp. 1003-1008, 31 12 2015.

- [38] Y. W. Fen e M. Y. Wan-Mahmood, "Utilization of Chitosan-Based Sensor Thin Films For Detection of Lead Ion by Surface Plasmon Resonance Optical Sensor," *Sensors Journal*, vol. 13, pp. 1413-1418, 2013.
- [39] N. Lokman, N. Azeman, F. Suja, N. Arsad e A. Makar, "Sensitivity Enhancement of Pb(II) Ion Detection in Rivers Using SPR-Based Ag Metallic Layer Coated with Chitosan-Graphene Oxide Nanocomposite," *Sensors*, 2019.
- [40] M. Amiri, S. Dadfarnia, A. Shabani e S. Sadjadi, "Non-enzymatic sensin of dopamine by localized surface plasmon resonance using carbon dots-funcionalized gold nanoparticles," *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 172, pp. 223-229, 2019.
- [41] F. Eddin, Y. Fen, N. Fauzi, W. Daniyal, N. Omar, M. Anuar, H. Hashim, A. Sadrolhosseini e H. Abdullah, "Direct and Sensitive Detection of Dopamine Using Carbon Quantum Dots Based Refractive Index Surface Plasmon Resonance," *Nanomaterials*, vol. 12, pp. 1799-1816, 2022.
- [42] S. G. L. e. al., "Electrical and humidity characterization of humic substances (HS) from peat for a possible use in humidity sensing.," *Sensors*, vol. 31, nº 1, pp. 419-424, 2010.
- [43] R. S. COSTA, "Estudo das Propriedade Físico-Químicas da Turfa e Sua Utilização na Obtenção de Pontos Quânticos de Carbono," nº TESE DE DOUTORADO, 2018.
- [44] L. Romão, J. Lead, J. Rocha, L. Oliveira, A. Rosa, A. Mendonça e A. Ribeiro, "Structure and properties of brazilian peat: analysis by spectroscopy and microscopy," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 18, pp. 714-720, 2007.
- [45] A. O. Lobo, A. A. Martin, E. F. Antunes, V. J. Trava-Airoldi e E. J. Corat, "Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia RAMAN," *INPE*, vol. 1, 2004.
- [46] C. Chien, S. Li, W. Lai, Y. Yeh, H. Chen, S. Chen, L. Chen, K. Chen, T. Nemoto, S. Isoda, M. Chen, T. Fujita, G. Eda, H. Yamagushi, M. Chhowalla e C. Chen, "Tunable Photoluminescence from Graphene Oxide," *Angewandte Communications*, pp. 6662-6666, 2012.

- [47] S. Jing, Y. Zhao, R. Sun, L. Zhong e X. Peng, "Facile and High Yield Synthesis of Carbon Quantum Dots From Biomass-Derived Carbons at Mild Condition," *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 7, pp. 7833-7843, 2019.