



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

Faculdade UNB Planaltina-FUP

PROGRAMA DE PÓS-GRADUACAO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS

LUCAS NONATO DOS SANTOS

**Pontos quânticos de carbono verdes como ferramenta de sensoriamento:
detecção de Atrazina, íons de Níquel ²⁺ e Cobre ²⁺ em água.**

Orientadora: Dra. Artemis Marti Ceschin

BRASILIA

2023

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Faculdade UNB Planaltina-FUP
PROGRAMA DE PÓS-GRADUACAO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS

LUCAS NONATO DOS SANTOS

**Pontos quânticos de carbono verdes como ferramenta de sensoriamento:
detecção de Atrazina, íons de Níquel ²⁺ e Cobre ²⁺ em água.**

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência de Materiais da
Faculdade UnB Planaltina, da Universidade de
Brasília, como requisito parcial para obtenção
do Título de Mestre em Ciência de Materiais**

Orientadora: Dra. Artemis Marti Ceschin

BRASILIA

2023

**“Este trabalho é inteiramente dedicado à
minha Mãe Silvani, minhas irmãs Lorena e
Le Charlie que sempre me apoiaram em toda
minha jornada”**

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado em circunstâncias extremamente desafiadoras, tendo sido adaptado em todas as etapas devido à pandemia de COVID-19. Nesse sentido, gostaria de expressar minha profunda gratidão pelo apoio inestimável que recebi ao longo dessa jornada.

Gostaria de expressar minha profunda gratidão à minha mãe, Silvani Santos, e às minhas irmãs, Lorena e Le Charlie, cujo apoio, carinho e paciência foram fundamentais para que eu pudesse enfrentar os desafios e superar os obstáculos ao longo do caminho. Também não posso deixar de mencionar minha orientadora, Professora Artemis Marti Ceschin, a quem sou imensamente grato pelos valiosos ensinamentos, correções precisas e incansável paciência. Sua orientação e expertise foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho. Meus agradecimentos também se estendem à Professora Nizamara Simenremis, que sempre se mostrou disponível para esclarecer minhas dúvidas e compartilhar seu entusiasmo e paixão pela ciência. Sua dedicação e comprometimento são verdadeiras inspirações.

Agradeço também às agências financiadoras CAPES e CNPQ, cujo apoio viabilizou a realização deste trabalho, e à Universidade de Brasília e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, que proporcionaram o ambiente acadêmico propício para o desenvolvimento desta pesquisa.

Por fim, meu sincero reconhecimento a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para o sucesso deste projeto. Suas colaborações foram imprescindíveis e me motivaram a buscar resultados cada vez mais significativos

RESUMO

A preservação do meio ambiente tem sido cada vez mais discutida e abordada nos noticiários mundiais. É crucial detectar contaminantes em corpos d'água, como íons metálicos e herbicidas, devido à sua natureza tóxica e não biodegradável, que pode causar sérios danos ao ecossistema. O objetivo geral deste trabalho é sintetizar pontos quânticos de carbono verdes (G-CQDs) fotoluminescentes a partir da turfa. A turfa é um tipo de solo orgânico formado pela decomposição parcial de material vegetal em condições úmidas e ácidas. Além de suas aplicações como material de jardinagem é reconhecida pelo seu teor de carbono. Os G-CQDs sintetizados serão utilizados como sensores de níquel $^{2+}$, cobre $^{2+}$ e Atrazina, que são comumente encontrados na água. O estudo enfoca a síntese hidrotérmica de baixa temperatura e pressão ambiente, usando o método top-down e a turfa como bioprecursor, para a obtenção de G-CQDs utilizando a espectroscopia de absorção UV-Visível e a espectrofluorometria como ferramentas analíticas. Foi possível detectar a menor concentração de Atrazina de 0,125 ppb, enquanto a menor concentração de níquel $^{2+}$ e cobre $^{2+}$ detectadas foram de 25 ppm. O sensor desenvolvido mostrou-se altamente eficiente na detecção de traços desses compostos em amostras de água contaminada, contribuindo significativamente para o monitoramento e preservação ambiental. A proposta desse trabalho é uma abordagem promissora para a detecção de contaminantes em água, fornecendo uma alternativa ecologicamente correta e eficaz para o monitoramento ambiental. Além disso, a síntese dos G-CQDs a partir da turfa pode abrir novas possibilidades para o uso sustentável de recursos naturais.

Palavras-chaves: Pontos quânticos de carbono (G-CQDs), turfa, Processo hidrotérmico, Sondagem de água

ABSTRACT

The preservation of the environment has been increasingly discussed and addressed in global news. It is crucial to detect contaminants in water bodies, such as metal ions and herbicides, due to their toxic and non-biodegradable nature, which can cause serious damage to the ecosystem. The overall objective of this study is to synthesize photoluminescent green carbon quantum dots (G-CQDs) from peat. Peat is a type of organic soil formed by the partial decomposition of plant material under wet and acidic conditions. In addition to its applications as a gardening material, it is recognized for its carbon content. The synthesized G-CQDs will be used as sensors for nickel 2^+ , copper 2^+ , and Atrazine, which are commonly found in water. The study focuses on low-temperature hydrothermal synthesis using the top-down method and peat as a bioprecursor to obtain G-CQDs, employing UV-Visible absorption spectroscopy and spectrofluorometry as analytical tools. The lowest detected concentration of Atrazine was 0.125 ppb, while the lowest detected concentrations of nickel 2^+ and copper 2^+ were 25 ppm. The developed sensor proved to be highly efficient in detecting traces of these compounds in contaminated water samples, making a significant contribution to environmental monitoring and preservation. This work proposes a promising approach for the detection of contaminants in water, providing an environmentally friendly and effective alternative for environmental monitoring. Furthermore, the synthesis of G-CQDs from peat may open up new possibilities for the sustainable use of natural resources

Keywords: Carbon quantum dots (G-CQDs), peat, Hydrothermal process, Water probing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Evolução do número de trabalhos científicos publicados relacionado ao termo CARBON QUANTUM DOTS. Fonte: WEB OF SCIENCE

Figura 2: Representação dos grupos funcionais que podem ficar ligados aos G-CQDs (CAMARGOS, 2017)

Figura 3: Representação de diferentes tipos de pontos de carbono. (BROTCHIE , 2016)

Figura 4: Métodos de síntese de nanopartículas —top-down e bottom-up (MACHADO, 2021)

Figura 5: Amostras de turfas. (a) Turfa + Pinus (Turfa in natura -T1). (b) Turfa + Pinus + Argila (Turfa in natura -T2). (c) Turfa altor teor de carbono 60% (Turfa in natura -T3).

Figura 6: Almofariz, pistilo e peneira comercial utilizados no processamento do talco de turfa.

Figura 7: Amostras dos talcos das turfas calcinadas a 1000°C. (a) Talco de turfa + Pinus (T1). (b) Talco de turfa + Pinus + Argila (T2). (c) Talco de turfa altor teor de carbono 60% (T3).

Figura 8: Processo de extração fase solida (sobrenadante) possuidora dos pontos quânticos de carbono. (a) Processo de aquecimento e agitação. (b) Separação da fase solida (sobrenadante) após o repouso. (c) filtro com membrana 0,45 para filtragem. (d) extração do sobrenadante

Figura 9: Tubos de ensaio contendo as soluções com contaminantes.

Figura 10: Difratoogramas de raios X das amostras de “Turfa 1”, “Turfa 2” E “Turfa 3”.

Figura 11: Espectro Raman para as três amostras de talco de turfa

Figura 12: Espectroscopia de absorção na faixa do infravermelho (FTIR), faixa média para talco de turfa submetidas as mesmas temperaturas de calcinação.

Figura 13: Etapa de caracterização previa das soluções. Ocorrência do efeito Tyndall na cubeta da direita contendo as nanopartículas sintetizadas hidrotermicamente a partir da turfa 2. A) Cubetas da esquerda contendo água deionizada e da direita solução contendo os CQD's sob luz branca. B) Incidência do laser na cubeta da esquerda contendo água deionizada sob luz branca. C) Incidência do laser na cubeta da direita contendo, contendo as nanopartículas sintetizadas hidrotermicamente a partir da turfa 2 sob luz branca. D) Incidência do laser na cubeta da direita contendo as nanopartículas sintetizadas hidrotermicamente a partir da turfa 2 no escuro.

Figura 14: Segunda etapa da caracterização prévia dos CQD's. (a) Efeito da luz branca fluorescente sobre agua e os G-CQDs . (b) Efeito da luz ultravioleta (254 nm) sobre água e os CQD's.

Figura 15: Espectroscopia (FTIR) das amostras T1,T2 E T3 contendo G-CQDS, A figura inserida de um CQD mostra os principais grupos que podem estar associados à estrutura de carbono

Figura 16: Espectros de absorção e emissão dos G-CQDs produzidos,

Figura 17: Espectros de emissão dos *G-CQDs* quando excitados por diferentes comprimentos de onda (incremento de 10 nm).

Figura 18: Espectros de emissão dos *G-CQDs* quando excitados em (a) 300nm e (b) 280 nm

Figura 19: Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (a) Nanopartículas de carbono na escala de 50 nm. (b) Nanopartículas de carbono na escala de 20 nm. (c) Nanopartícula de carbono com diâmetro aproximado de 3,8 nm e destaque da distância interatômica de 0,212 nm em escala de 5 nm. (d) Distribuição do tamanho médio dos *G-CQDs*, com tamanho médio situado em 2,8 nm.

Figura 20: A) Estrutura cristalina hexagonal do grafite. A célula unitária primitiva é hexagonal com suas dimensões e planos ($102 = 2,45 \text{ \AA}$ e $002 = 3,354 \text{ \AA}$) enquanto que as ligações entre átomos de carbonos vizinhos estão a uma distância de 0,142 nm no plano [101]. B) Estrutura de um *CQD*'s representado como nano flakes de grafeno empilhados (HAN, 2015)

Figura 21: Respostas de fluorescência dos *G-CQDs-T2* em solução aquosa com diferentes concentrações de (A) íons férricos (de cima para baixo: 0, 25, 50, 75, 100, 125, 150 PPM, respectivamente) (B) Atrazina (de cima para baixo: 0, 0,125, 0,25, 0,375, 0,5, 0,625, 0,75 PPB, respectivamente)

Figura 22: Dependência de $[(F_0 - F)/F_0]^{-1}$ na concentração de íons Cu^{2+} e Atrazina. (A) Gráfico da resposta fluorescente $[(F_0 - F)/F_0]^{-1}$ versus o logaritmo das concentrações de íons férricos de Cu^{2+} (b) Gráfico da resposta fluorescente $[(F_0 - F)/F_0]^{-1}$ versus o logaritmo das concentrações de Atrazina.

Figura 23: Respostas de fluorescência dos *G-CQDs-T2* em solução aquosa com diferentes concentrações de (A) íons de Níquel (de baixo para cima: 0, 25, 50, 75, 100, 125, 150 PPM, respectivamente) (b) Gráfico da resposta da dependência fluorescente de $[(F_0 - F)/F_0]^{-1}$ versus o logaritmo das concentrações de íons férricos de Ni^{2+}

Figura 24: Respostas de fluorescência dos *G-CQDs-T2* em solução aquosa com diferentes concentrações de (A) íons de Cu^{2+} (de cima para baixo: 0, 25, 50, 75, 100, 125, 150 PPM, respectivamente), (b) Atrazina (de cima para baixo: 0, 0,125, 0,25, 0,375, 0,5, 0,625, 0,75 PPB, respectivamente), (c) íons de Níquel (de baixo para cima: 0, 25, 50, 75, 100, 125, 150 PPM, respectivamente)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 : Propriedades da fluorescência dos CQD's estudadas em aplicações analíticas (ANDRADE, 2016)

Tabela 2: Características dos diferentes métodos de sínteses de G-CQDs, adaptada (ANDRADE, 2018.)

Tabela 3: Resultados obtidos para cada tipo de substrato após o período de 24 horas na estufa.

Tabela 4 : Quantidade de contaminantes adicionado a cada amostra contendo G-CQDs

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Ag¹⁺: íons de Prata

AgNPs: nanopartículas de prata

Al³⁺: íons de Alumínio

Be²⁺: íons de Berílio

ClO⁻: íons Hipoclorito

CONAMA: Conselho Nacional do meio ambiente

CPD: pontos poliméricos carbonizados

Cu²⁺: íons de Cobre

DR-X: Difração de raio x

Eu³⁺: Íons de Európio

Fe³⁺: íons Ferro

FL: Fluorescência

Flúor: íons de Flúor

FRET: Transferência de energia por ressonância de fluorescência

FTIR: espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

G-CQDs: Carbon quantum dots do inglês, pontos quânticos de carbono

G-CQDs-T2: pontos quânticos de carbono verdes derivados do talco de 2

GQD: pontos quânticos de grafeno

Hg²⁺: íons Mercúrio

K(I): íon de Potássio

LED: Diodo emissor de luz

LOD: Limite de Detecção

mg L⁻¹: miligramas por litro

Mn(II): íons de Manganês (II)

mW: miliwatt

Ni²⁺: íons de Níquel

nm: nanômetro,

Pb(II): Chumbo

Ppb: parte por bilhão

Ppm: parte por milhão

QD: Quantum dot

Sn^{2+} : íons de Estanho

T1: Talco De Turfa 1

T2: Talco de turfa 2

T3 : talco de turfa 3

TEM :Microscopia eletrônica de transmissão

UV: Ultravioleta

Zn^{2+} : íons de Zinco

μm : micrometro

Sumário

INTRODUÇÃO	1
1.1 ESTADO DA ARTE	4
1.2 FLUORESCÊNCIA.....	5
1.2 CARACTERIZAÇÃO DA PROBLEMÁTICA.....	8
1.3 OBJETIVO	9
2 ABORDAGEM SOBRE A DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES.	10
2.1 COBRE	10
2.2 NÍQUEL.....	10
2.3 ATRAZINA	11
2.4 CONSIDERAÇÕES	11
3 METODOLOGIA: MATERIAIS, METODOS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	12
3.1 BIOPRECURSORES E A TURFA.....	12
3.2. MÉTODOS DE SÍNTESE.....	13
3.2.1. SÍNTESE HIDROTÉRMICA.....	14
3.2.2 SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE BAIXA TEMPERATURA E PRESSÃO AMBIENTE.....	14
3.3. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MORFOLÓGICA E ÓPTICA.....	15
3.3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	16
3.3.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN	16
3.3.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR	17
3.3.4 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA	17
3.3.5 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO UV-VIS.....	18
3.3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	18
4 EXPERIMENTAL	20
4.1 OBTENÇÃO DO TALCO DE TURFA	20
4.2 TALCO DE TURFA SUBMETIDO A ROTA HIDROTÉRMICA DE BAIXA TEMPERATURA E DE BAIXA PRESSÃO PARA SÍNTESE DOS G-CQDs.....	21
4.3 SONDA DE CONTAMINANTES	22
4.4 VALIDAÇÃO DA CURVA ANALÍTICA	23
5 RESULTADO E DISCUSSÕES.....	25
5.1. CARACTERIZAÇÕES DO TALCO DE TURFA.....	25

5.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIO X	25
5.1.3 RAMAN.....	27
5.1.4 FTIR.....	28
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SINTETIZADO HIDROTERMICAMENTE A PARTIR DO TALCO T2.....	29
5.2.1. PRÉ CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA	29
5.2.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERVELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR.....	30
5.2.3. ESPECTRO DE EMISSÃO E ABSORÇÃO	32
5.2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	34
5.2.5. TECNICA DE FLUORESCÊNCIA PARA A INVESTIGAÇÃO DA INTERAÇÃO DOS CQD’S-T2 COM OS CONTAMINANTES.....	36
5.2.6. TECNICA DE ABSORÇÃO ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL PARA A INVESTIGAÇÃO DA INTERAÇÃO DOS CQD’S-T2 COM OS CONTAMINANTES. .	39
6 CONCLUSÃO.....	41
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42

INTRODUÇÃO

Atualmente, a preservação do meio ambiente tem se tornado tema constante do noticiário mundial. A necessidade de cuidar da natureza e da vida humana nunca esteve tão presente. A defesa do meio ambiente começou praticamente pelas águas residuárias¹. Até recentemente, os resíduos líquidos gerados pelos processos industriais eram lançados em rios e corpos d'água sem preocupação para um tratamento adequado visando reduzir sua contaminação.

Os pontos quânticos de carbono (CQDs, *Carbon quantum dots* do inglês) foram obtidos a partir da síntese hidrotérmica de baixa temperatura e pressão ambiente utilizando a turfa como bioprecursor. Através da técnica de fluorescência foi possível detectar cobre, níquel e Atrazina na água usando os G-CQDs. Este trabalho procura dar sua contribuição na forma de utilização de CQDs como sensor de íons metálicos e Atrazina na água. A denominação de "pontos quânticos de carbono verdes" (G-CQDs, *Green Carbon Quantum Dots* do inglês) é comumente atribuída aos pontos quânticos de carbono que apresentam características relacionadas à sustentabilidade e baixo impacto ambiental em sua síntese e aplicação. O termo "verde" é utilizado para destacar a abordagem de origem natural usada na produção desses materiais, buscando-se fontes naturais como bioprecursor. Portanto, a designação "G-CQDs" ressalta tanto a origem natural dos bioprecursores quanto a preocupação com a sustentabilidade e redução do impacto ambiental desses materiais.

A determinação desses contaminantes em baixas concentrações se torna um problema analítico e é considerada importante para avaliação da qualidade da água. (LIMA, et al., 2015)

“Nada é veneno, tudo é veneno: a diferença está na dose”. Paracelso
Theophrastus von Hohenheim, 1493 - 1541.

No Brasil, o CONAMA, Conselho Nacional do meio ambiente, é o órgão responsável por estabelecer normas e padrões relativos à qualidade do meio ambiente para o uso dos recursos ambientais, principalmente a água. As resoluções do CONAMA normas para a gestão do meio ambiente. Em 17 de março de 2005, o CONAMA apresentou a resolução nº. 357 que diz respeito a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

A resolução CONAMA 357/05 recomenda uma concentração apenas 0,009 mg/L de cobre dissolvido, 0,025 mg/L de Níquel total e 2 µg/L de atrazina em água doce art. 4º. Por isso essencial que se dediquem pesquisa, investimento e muito trabalho à recuperação e preservação da água doce e de todo o nosso patrimônio, de forma a garantir água de qualidade. (BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357, de 15 de junho de 2005.)

¹ Dentro das águas doces, as águas residuais ou residuárias são todas as águas descartadas que resultam da utilização para diversos processos.

Muitos cristais nanométricos semicondutores têm despertado atenção, devido ao seu potencial para aplicações em sistemas analíticos ² e as suas características ópticas. Porém, geralmente cristais nanométricos possuem alta toxicidade, devido à utilização de metais pesados em seu processo de síntese (KOLEV, 2008). Nesse caminho, a comunidade científica tem direcionado a busca á nanomateriais ecologicamente amigáveis.

Entre os cristais nanométricos convencionais distingue-se os G-CQDs, que foram descobertos por engano em 2004, durante a separação e purificação de nanotubos de carbono (XU, 2004). Os G-CQDs possuem as mesmas propriedades ópticas dos pontos quânticos semicondutores tradicionais (QDs, *Quantum dots* do inglês), além disso são ecologicamente amigáveis e mais simples de sintetizar. Os G-CQDs também têm boa solubilidade em água, boa biocompatibilidade, estabilidade química, fácil funcionalização de superfície e preparação em larga escala (MADURAIVEERAN, ET AL., 2021). Os G-CQDs podem ser facilmente obtidos por síntese hidrotérmica, empregando diversos bioprecusores naturais de carbono, como a turfa, biomassa de cana de açúcar e etc.(COSTA, 2012 e MARTINS, 2021).

O carbono forma a maioria dos compostos químicos. Grande parte da química orgânica envolve simplesmente ordenar átomos de carbono. O carbono tem a notável propriedade de formar sólidos tridimensionais, bidimensionais, unidimensionais e zero-dimensionais. Isso está relacionado ao fato de que o carbono é capaz de formar ligações simples, duplas e triplas. Um ponto quântico é um objeto de dimensão zero. Na física de semicondutores o ponto quântico é bem conhecido, são nanopartículas esféricas monodispersas, entre 2 e 10 nanômetros de diâmetro (ROTH, 2015).

Pontos quânticos de carbono são nanoestruturas de carbono com dimensões na escala nanométrica que exibem propriedades semicondutoras devido à sua estrutura química e tamanho reduzido. Eles são compostos por uma rede de átomos de carbono organizados em uma estrutura cúbica ou hexagonal e são caracterizados por um núcleo sólido. Essa estrutura confere aos pontos quânticos de carbono propriedades ópticas e eletrônicas, que têm sido exploradas em uma ampla gama de aplicações, desde dispositivos eletrônicos até diagnósticos biomédicos, além de aplicações em eletrônica e optoeletrônica, como sensores, diodos emissores de luz (LEDs) e lasers (LI et al., 2019) Devido ao seu grande potencial de aplicação à produção científica relacionada aos G-CQDs cresceu de forma bastante significativa. De acordo com os dados da plataforma *WEB OF SCIENCE* é possível observar-se um

² Um sistema analítico compreende o conjunto de procedimentos de trabalho, equipamentos, reagentes ou suprimentos necessários para a realização do exame laboratorial e a geração do seu resultado.

desenvolvimento exponencial na produção científica relacionado ao tema, como é possível verificar na figura 1.

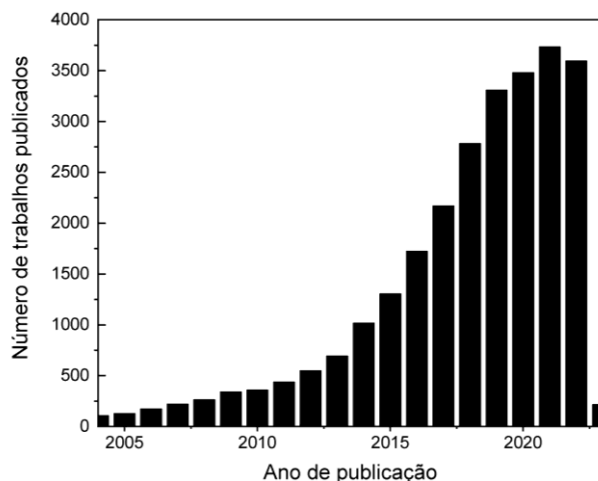


Figura 1: Evolução do número de trabalhos científicos publicados relacionado ao termo CARBON QUANTUM DOTS. Fonte: WEB OF SCIENCE

Em relação a sua estrutura, os CQDs são compostos por nanopartículas gráficas de uma combinação de carbonos, em sua superfície existem diversos radicais de ácidos carboxílicos, que proporciona uma boa solubilidade em água (LIN, 2014). A figura 2 mostra a representação dos grupos funcionais que podem ficar ligados aos G-CQDs. A Figura 2 ilustra de forma detalhada os diversos grupos funcionais que podem estar associados aos G-CQDs, ampliando assim as possibilidades de funcionalização e modificações desses nanomateriais. Esses grupos funcionais desempenham um papel fundamental na afinidade dos CQDs com diferentes espécies químicas, possibilitando aplicações variadas, como por exemplo a detecção de íons metálicos. Essa representação visual é essencial para compreender as características estruturais dos CQDs e explorar seu potencial.

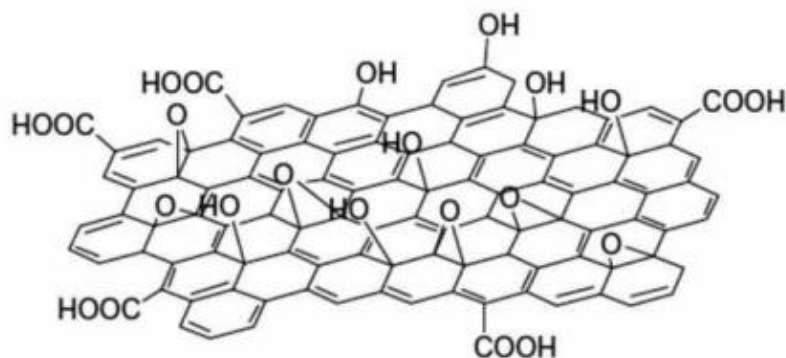


Figura 2: Representação dos grupos funcionais que podem ficar ligados aos CQDs (CAMARGOS, 2017)

O termo QDs surge como uma expressão genérica para um conjunto de nanopartículas

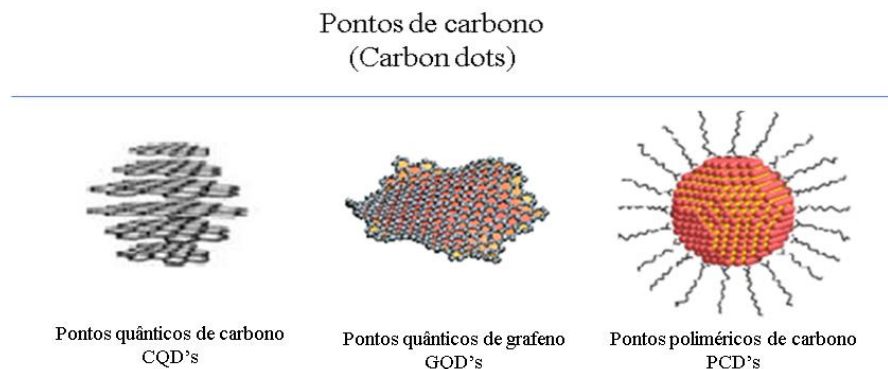


Figura 3: Representação de diferentes tipos de pontos de carbono. (BROTCHIE, 2016)

sendo eles, sendo eles pontos quânticos de carbono verdes (G-CQDs), pontos quânticos de grafeno (GQDs) e pontos poliméricos carbonizados (CPDs), A figura 3 ilustra a variedade de nanopartículas que são abrangidas pelo termo QDs. Essas diferentes estruturas apresentam propriedades ópticas e eletrônicas distintas, que as tornam adequadas para diferentes aplicações. Os G-CQDs, em particular, têm se destacado como uma opção promissora para a detecção de contaminantes em água, devido à sua alta sensibilidade e seletividade e também por existir mais rotas de síntese e diferentes tipos de precursores do que os GQDs e os CPDs os G-CQDs destacam-se entre os QDs,

Os G-CQDs são excelentes candidato a substituírem os pontos quânticos tradicionais (LI, 2012). Sobretudo, a determinação de íons metálicos por fluorescência é o que vem atraindo interesse, com sua rápida e sensível interação, e adequada fluorescência proporcional à concentração desses íons (GUO, 2015)

Com isso G-CQDs como sonda fluorescente na análise de contaminantes em amostras ambientais e alimentícias é uma área de crescente interesse. Os G-CQDs apresentam alta sensibilidade e seletividade para a detecção de metais pesados e herbicidas em amostras, o que pode ser utilizado como uma alternativa promissora para métodos de análise convencionais.

1.1 ESTADO DA ARTE

Esta seção tem como objetivo apresentar uma revisão sistemática da literatura existente sobre o tema em questão, fornecendo um panorama atualizado do conhecimento e das pesquisas realizadas na área. Nessa seção, são apresentados os principais estudos e avanços recentes, identificando lacunas e oportunidades para novas pesquisas e contribuições.

A detecção de contaminantes em água é uma questão de extrema importância devido aos seus impactos ambientais. Estudos recentes destacam a necessidade de métodos sensíveis, seletivos e ambientalmente amigáveis para a detecção de contaminantes em água (MOLAEI,

2020). Esses métodos são essenciais para monitorar e controlar a qualidade da água, atendendo às diretrizes e regulamentos estabelecidos pelo CONAMA.

Nos últimos anos, tem havido avanços significativos na área de sensoriamento em água, incluindo o uso de novos materiais e técnicas de detecção (Devi, 2019). No entanto, ainda existem lacunas a serem preenchidas no que diz respeito à detecção de contaminantes específicos em baixa concentração. A aplicabilidade dos G-CQDs em detecção tem sido especialmente explorada para a detecção de poluentes ambientais, como cátions, ânions, biomoléculas e pequenos poluentes orgânicos (pesticidas/herbicidas) (SUN, 2006).

O mecanismo de detecção fundamental utilizado pelos G-CQDs como sondas sensoriais baseia-se na extinção induzida pelo analito ou na intensificação da fluorescência de um complexo previamente extinto de G-CQD (ZHU, 2020). A próxima subseção apresentará um breve panorama sobre a fluorimetria, que é uma técnica analítica importante para a realização deste trabalho. O foco estará especialmente em sua aplicação como ferramenta para detecção e quantificação.

1.2 FLUORESCÊNCIA

Um das características mais fascinantes dos G-CQDs é a sua emissão de Fluorescência (FL), até mesmo sem funcionalização (LIM, 2015). Esse fato pode ser atribuído a diferentes armadilhas emissivas presentes na superfície dos G-CQDs, bem como, os diferentes tamanhos das nanopartículas. Os G-CQDs surgem como uma solução para diversas aplicações analíticas (ANDRADE, 2016). A tabela 1 apresenta algumas propriedades de emissão de fluorescência (FL) dos G-CQDs estudadas. Essas propriedades incluem a supressão da fluorescência, aumento da fluorescência, recuperação da fluorescência e FRET (do Inglês: fluorescence resonance energy transfer)

Tabela 1: Propriedades da fluorescência dos CQDs estudadas em aplicações analíticas (ANDRADE, 2016)

Característica explorada	Aplicação
Supressão da fluorescência	Determinação de íons metálicos (por exemplo: Be(II), Hg(II), Fe(III), Cu(II), Pb(II), Mn(II), Ag(I), Sn(II)), flúor, proteínas, ClO ⁻ , NO ₂ , tartrazina, ácido tânico
Aumento da fluorescência	Aplicações em bioimagens, e determinação de K(I), Pb(II), Zn(II), quercetina, 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol
Recuperação da fluorescência de complexos Metal-CQDs (por exemplo Hg(II), Fe(III), Cu(II), Pb(II), Eu(III))	Determinação de iodo, pirofosfato, fosfato, ácido ascórbico, ácido fólico, cisteína, tiamina, oxalato, diclorvós (inseticida).
Atuando como doador e receptor em processos de FRET (do Inglês: fluorescence resonance energy transfer)	Determinação de Al(III), Zn(II), amônia, imatinib (fármaco).

Um método que utiliza os G-CQDs como indicador de Fe^3 em solução aquosa (YUANHONG, 2014). Esse trabalho demonstra a obtenção de G-CQDs utilizando a batata como bioprecursor, dispensando a funcionalização. É relatado que a FL dos G-CQDs seria suprimida devida a formação de um complexo entre os G-CQDs e o Fe^3 .

Em uma produção recente (HAILONG,2011), demonstraram que a fluorescência dos G-CQDs que foram adquiridos a partir da fuligem de velas aumenta, motivadas pela presença de íons de prata. Nesse trabalho, foi observado que a intensidade de FL dos G-CQDs aumenta de forma linear com o aumento da concentração de prata.

Um método baseado em G-CQDs para determinação fluorescente de chumbo e pirofosfato em soluções aquosas (WANG, 2015). Os G-CQDs foram obtidos a partir de fuligem de querosene. O método baseia-se na supressão da fluorescência dos G-CQDs provocada pela presença de íons de chumbo, que pode ser restituída pela adição do pirofosfato, devido a sua capacidade de remover o chumbo da superfície dos G-CQDs. Uma linearidade significativa foi alcançada para a determinação de chumbo.

Atualmente, os G-CQDs vêm sendo estudado para transferência de energia utilizando a técnica ressonância por fluorescência (do inglês: *fluorescence resonance energy transfer*, FRET). Nesse método ocorre uma transferência não radiativa da energia de excitação de um doador para um receptor (YANG, 2015).

Um bom exemplo do processo FRET utilizando CQD's (ZOU,2015), descreveram o uso de G-CQDs obtidos por síntese hidrotérmico utilizando ácido cítrico e dietilenotriamina, para determinação fluorescente de alumínio 3, com base nesse fato. Para essa utilidade, utilizaram os G-CQDs como doadores de energia não radiativa e o complexo formado pela quercetina- Al^3 como receptor.

Outras pesquisas também evidenciam uma dependência do pH com a emissão de FL dos G-CQDs (MESQUITA, 2020). Em 2013, SHEN e coautores produziram G-CQDs que apresentaram uma diminuição significativa da intensidade de emissão de FL com o aumento do pH do meio. Além disso, a resposta da FL dos G-CQDs com a variação do pH apresentou um comportamento reversível. Desse modo, estas nanopartículas oferecem um potencial promissor como sensores de prótons. Pedro e colaboradores (2014) estudaram a influência do pH sobre os G-CQDs no intervalo de pH 2 a 11. Os resultados mostraram que o máximo de emissão de fluorescência (420 nm) dos CQD's, excitados a 325 nm, diminuiu linearmente com o aumento do pH do meio (4,5-11,5).

Tão importante quanto saber sobre a relevância dos G-CQDs e suas aplicações é saber como podemos produzi-los. A produção envolve a utilização de precursores de carbono como componentes essenciais. Sabemos que o carbono é o quarto elemento mais abundante na atmosfera, dito isso, uma das fontes de precursores de carbono mais próximas do nosso cotidiano é a biomassa. No Instituto Federal de Goiás, foi obtido um material grafítizado a partir

da pirólise do bagaço da cana-de-açúcar para a produção dos G-CQDs (MATINS, 2021). Nessa perspectiva existem vários estudos que empregam a biomassa como precursor do carbono, como: batata doce, suco de laranja, caule de bananeira, casca de melancia, fibra de cabelo, grãos de café e até mesmo restos de comida (OLIVEIRA LIMA et al., 2023).

Seguindo a abordagem de se utilizar a biomassa como fonte de carbono, entende-se que a turfa é uma alternativa promissora por ser um material natural abundante e de baixo custo em todo o mundo, caracterizado como um material complexo composto por resíduos vegetais, ácidos húmicos e minerais como seus principais constituintes (HAN, 2020). Esses constituintes são predominantemente substâncias orgânicas, como lignina e ácido húmico, que possuem uma abundância de domínios aromáticos contendo grupos funcionais polares, como álcoois e ácidos carboxílicos (HAN, 2020). Essas características da turfa serviram de inspiração para utilizá-la como fonte de carbono na produção dos G-CQDs nesse trabalho.

Confirmando a viabilidade do uso da turfa como fonte de carbono para a produção de G-CQDs, em 2020, HAN e seus colaboradores conseguiram produzir G-CQDs a partir da turfa carbonizada hidrotermicamente. A microscopia eletrônica de transmissão revelou uma boa cristalinidade e um tamanho de 4 nm. Os espectros de FTIR mostraram que o material apresentava uma quantidade significativa de grupos oxigenados, o que explica a solubilidade dos G-CQDs em água. A caracterização óptica por fotoluminescência (FL) demonstrou uma fluorescência estável e também foi observado que a intensidade do FL era reduzida pela presença de íons de ferro, evidenciando a capacidade dos G-CQDs como sonda fluorescente para íons férricos.

Como previsto, foram desenvolvidos vários estudos abrangendo a sondagem de íons metálicos e até mesmo pesticidas. Um estudo (SAFRANKO, 2023) obteve G-CQDs a partir do ácido cítrico e aminoácidos, aplicados a detecção seletiva de íons Fe^{3+} . No mesmo ano de 2023, GAO, H. e colaboradores tiveram uma ideia similar, eles também desenvolveram G-CQDs capazes de determinar íons Fe^{3+} , a diferença é que os G-CQDs foram dopados com nitrogênio. Diversos G-CQDs foram produzidos nos últimos anos com intuito de identificar metais pesados na água.

Seguindo a temática, o estudo (LU, 2018) revisa as tendências atuais em termos de modificação eletroquímica de eletrodos afim de utilizar voltametria na identificação e análise de metais pesados em solos contaminados e outros meios. Já no ano de 2021, THANGARAJ utiliza os G-CQDs como eletrodos em baterias de íons metálicos, incluindo baterias de Li^+ , Na^+ , K^+ , Al^{2+} e Zn^{2+} . O estudo teve como objetivo investigar a viabilidade dos G-CQDs como material eletroquímico para armazenamento de energia.

Os G-CQDs têm uma aplicação significativa na detecção de metais pesados, o que possivelmente tem inspirado alguns pesquisadores a explorar sua sensibilidade também em relação a pesticidas. Em 2023, MAHMOUDI, N. e seus colaboradores desenvolveram um sensor baseado em G-CQDs para detecção de acetilcolinesterase e pesticidas organofosforados. Este trabalho descreve o desenvolvimento de um sensor fluorescente para a triagem de acetilcolinesterase (AChE) e seus inibidores. Os G-CQDs foram sintetizados e testados quanto à sua eficiência de extinção e recuperação de emissão na presença de AChE e acetiltiocolina

(ATCh). O sensor foi capaz de detectar em níveis de partes por bilhão (ppb), com limites de detecção de 1,70 ppb e 1,50 ppb, respectivamente.

Um outro sensor também foi desenvolvido capaz de detectar seletivamente Nitenpiram, um pesticida tóxico, utilizando G-CQDs (ROSTAMI, 2023). O trabalho apresenta um avanço na detecção seletiva e sensível de Nitenpiram, utilizando um sensor fluorescente de G-CQDs dopados com nitrogênio. A principal vantagem desse sensor é sua notável seletividade para Nitenpiram em relação a outros pesticidas e íons metálicos. Além disso, a faixa de resposta linear do sensor é de 0 a 300 mg L⁻¹, com um limite de detecção de 1,53 mg L⁻¹, o que indica uma alta sensibilidade do método.

Seguindo a perspectiva de identificação de pesticidas tóxicos, alguns estudos têm direcionado esforços para a detecção de herbicidas, que são substâncias capazes de interferir no metabolismo de plantas indesejadas, impedindo o seu crescimento. A atrazina é um herbicida comumente utilizado na agricultura, sendo conhecido por ser um desregulador endócrino, o que implica na sua capacidade de interferir no sistema hormonal de organismos vivos. A atrazina tem sido associada a disfunções reprodutivas, impactos no desenvolvimento fetal, distúrbios hormonais e possíveis riscos para a saúde humana (CARMO, 2013).

No ano de 2018, MOHAPATRA e seu colaboradores desenvolveram um sensor luminescente baseado em G-CQD dopados com nitrogênio, que foram capazes de detectar a atrazina com o limite de detecção de 3 ppm. No ano seguinte, foi realizado um ensaio fluorométrico (WANG, 2019) utilizando GQDs (do inglês, graphene quantum dots) também dopados com nitrogênio com a capacidade mínima de detecção de 1,2 ppb.

Um breve panorama sobre o estado da arte foi discutido, e com isso pode-se inferir que o presente trabalho apresenta uma relevância significativa. Além de apresentar um sensor baseado em G-CQDs, com a finalidade de detectar contaminantes, o que é uma área de grande interesse na comunidade acadêmica, o trabalho também adota uma abordagem sintética diferente para a obtenção de G-CQDs. Utilizando a turfa como bioprecursor, o estudo explora sua aplicação na detecção seletiva de íons metálicos e herbicida, empregando uma metodologia simples para sondagem dos contaminantes. Dessa forma, a pesquisa contribui para o sensoriamento e avaliação de contaminantes, fornecendo uma solução para a detecção de substâncias nocivas em baixas concentrações. Uma contribuição relevante é o preenchimento de uma lacuna em relação a detecção de Atrazina, permitindo a detecção em concentrações mais baixas do que as citadas por Mohapatra e Whang, ampliando as possibilidades de estudo de herbicidas e pesticidas.

1.2 CARACTERIZAÇÃO DA PROBLEMÁTICA.

A presença de metais pesados e herbicidas na água representa uma ameaça significativa à saúde humana e ao meio ambiente, uma vez que podem causar efeitos cumulativos ao longo do tempo. Por isso, é essencial desenvolver técnicas de detecção precisas e sensíveis para monitorar a presença desses contaminantes em concentrações baixa, de até 0,125 partes por milhão (ppb) . Nesse contexto, os G-CQDs surgem como uma alternativa promissora de sonda fluorescente, devido às suas propriedades.

Os G-CQDs são altamente estáveis e fáceis de usar, tornando-os promissores para a pesquisa. Assim, esse trabalho tem como objetivo aprimorar e validar a aplicação dos G-CQDs como sonda fluorescente para a detecção de metais pesados e herbicidas na água, contribuindo para o avanço da pesquisa e para a proteção da saúde pública e ambiental.

No entanto, é importante lembrar que a aplicação de G-CQDs como sonda fluorescente para supressão não é um método padrão de detecção de contaminantes e ainda é objeto de pesquisa em andamento. Mais estudos são necessários para entender melhor as limitações e potenciais benefícios da técnica.

1.3 OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho é sintetizar os G-CQDs fotoluminescentes a partir da turfa, para ser usado como sensor de metais pesados e herbicidas em água.

Etapas:

- Transformação da turfa em talco
- Caracterização óptica e estrutural do talco de turfa.
- Obtenção dos G-CQDs por síntese hidrotérmica
- Produzir amostras contendo G-CQDs em soluções aquosas;
- Caracterizar as propriedades ópticas dos G-CQDs através da espectroscopia de absorção ultravioleta-visível e fotoluminescência (FL);
- Estudar a morfologia do G-CQD por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (TEM).

- Determinação fluorimétrica de cobre, níquel e atrazina em água empregando o método proposto;
- Construir e validar a curva analítica, usando ferramenta estatística;

2 ABORDAGEM SOBRE A DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES.

2.1 COBRE

A determinação de cobre é uma das aplicações dos G-CQDs como sonda fluorescente. O cobre é um metal de transição amplamente utilizado em diversas indústrias, sendo tóxico em altas concentrações, e a sua presença em águas, solos e alimentos pode representar um risco à saúde humana.

Os G-CQDs são excelentes sondas fluorescentes para a determinação de cobre devido às suas propriedades ópticas, como alto rendimento quântico, estabilidade, baixa toxicidade e possibilidade de sintonização espectral. A detecção é realizada por meio da técnica de supressão de fluorescência, na qual a presença de íons de cobre suprime a fluorescência dos G-CQDs.

A determinação de cobre pode ser realizada em amostras de água, solos, alimentos, entre outras, com limites de detecção na faixa de partes por bilhão (ZHENG, 2019)

A utilização dos G-CQDs na determinação de cobre representa uma alternativa promissora aos métodos tradicionais, oferecendo vantagens como alta sensibilidade, baixo custo, simplicidade e rapidez na análise.

2.2 NÍQUEL

A determinação de níquel utilizando G-CQDs como sonda tem sido estudada em vários trabalhos científicos. Em geral, o método consiste na preparação dos pontos G-CQDs, seguido pela sua funcionalização com um ligante específico para o níquel. Esse ligante pode ser um composto orgânico, ou um composto inorgânico, como o ácido tioglicólico.

Uma vez funcionalizados, os pontos quânticos de carbono são adicionados à solução contendo níquel e a sonda fluorescente é capaz de se ligar seletivamente ao íon metálico. A presença do níquel na solução é então determinada pela medida da intensidade de fluorescência dos G-CQDs.

Este método de detecção tem apresentado resultados promissores, com limites de detecção na faixa de nanomolar para níquel. Além disso, ele é considerado simples, rápido e de baixo custo, em comparação com outros métodos de detecção.

Algumas limitações podem incluir a interferência de outros íons metálicos na solução, o que pode levar a resultados falsos positivos ou negativos. No entanto, isso pode ser minimizado com o uso de ligantes seletivos e com a otimização das condições experimentais.

2.3 ATRAZINA

A atrazina é um herbicida amplamente utilizado na agricultura, mas sua presença em águas superficiais e subterrâneas pode causar riscos à saúde humana e ambiental. A determinação precisa e sensível de atrazina é, portanto, de grande importância.

Os G-CQDs têm sido amplamente explorados como sondas fluorescentes para a determinação de pesticidas em amostras ambientais. Por exemplo, um estudo (CARNEIRO, 2019) relatou a preparação de G-CQDs e nanopartículas de prata (AgNPs) e a utilização deles como sonda fluorescente para a detecção de propanil, paration, dimetoato, clorpirifos em amostras de água.

O estudo evidencia a potencialidade dos G-CQDs como sondas fluorescentes para a detecção de pesticidas em amostras ambientais. Além disso, esse trabalho inspirou a investigação da Atrazina, um herbicida.

2.4 CONSIDERAÇÕES

O estudo de G-CQDs para a determinação de contaminantes preenche várias lacunas na química analítica. Algumas dessas lacunas incluem:

- Sensibilidade: os G-CQDs têm uma alta sensibilidade em relação a muitos contaminantes, permitindo a detecção de concentrações muito baixas na escala de ppb.
- Especificidade: a utilização de CQ Ds permite uma detecção mais específica dos contaminantes, já que a sua estrutura pode ser ajustada para interagir seletivamente com determinados compostos.
- Rapidez: os G-CQDs têm tempos de resposta mais rápidos do que muitos outros métodos analíticos, permitindo a detecção quase em tempo real.
- Facilidade de uso: os G-CQDs são relativamente fáceis de usar e requerem pouco treinamento, o que os torna adequados para uso em laboratórios com recursos limitados.

3 METODOLOGIA: MATERIAIS, METODOS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

3.1 BIOPRECURSORES E A TURFA.

Os bioprecusores para a síntese de G-CQDs podem incluir diferentes tipos de biomassa, tais como resíduos vegetais, frutas, plantas, algas, bactérias e fungos. Dentre eles, alguns exemplos são: Casca de laranja e de banana, Folhas e flores de moringa, Algas marinhas verdes (PÁDUA, 2019). Esses biomateriais são ricos em carbono e outros elementos químicos, que podem ser usados como precursores para a síntese de G-CQDs através de diferentes métodos.

Os bioprecursos são uma opção promissora para a síntese de G-CQDs, devido à sua natureza sustentável e vantagens em relação aos precursores químicos. Eles podem ser obtidos a partir de fontes biológicas, como alimentos e resíduos agrícolas, e são geralmente mais baratos e ambientalmente amigáveis. A conversão desses precursores em G-CQDs é geralmente realizada através de um processo de pirolise, que envolve a decomposição térmica dos precursores em um ambiente sem oxigênio. Alguns exemplos de bioprecusores utilizados na produção de G-CQDs incluem açúcares, amidos, proteínas e ácidos nucleicos.

A utilização de bioprecusores para a produção de G-CQDs tem sido investigada em diversas pesquisas, sendo apontada como uma alternativa viável e promissora. Além de sua natureza sustentável, essa abordagem apresenta outras vantagens, como a capacidade de controlar o tamanho e a morfologia dos G-CQDs produzidos, bem como sua funcionalização para aplicações específicas.

Entre os bioprecusores utilizados na síntese de G-CQDs com alta luminescência e estabilidade, pode-se destacar a turfa. A turfa é um solo orgânico constituído por camadas de material vegetal parcialmente decomposto, como musgo e outros materiais orgânicos. A utilização da turfa pode ser uma alternativa mais sustentável e econômica para a síntese de G-CQDs em comparação a outras fontes de carbono, como o grafite (COSTA, 2016).

A turfa in natura, para ser utilizada como bioprecursor, deve passar por um processo de purificação e fragmentação mecânica, até tornar-se um pó fino, que se assemelha a um talco. A denominação talco de turfa será utilizada para referenciar o bioprecurso usado nesse trabalho.

3.2. MÉTODOS DE SÍNTESE.

As formas de sintetizar podem ser classificadas em dois grandes grupos, sendo eles **de cima para baixo** e **de baixo para cima** (em inglês, *top-down* e *bottom-up*, respectivamente). A figura 4 ilustra as duas formas. A abordagem bottom-up consiste em um processo de organização molecular e agrupamento, afim de construir materiais nanoestruturados em uma escala maior, em contrapartida o método top-down utiliza de materiais em uma escala maior, que passam por processos até chegarem á escala manométrica. O método adotado será o top-

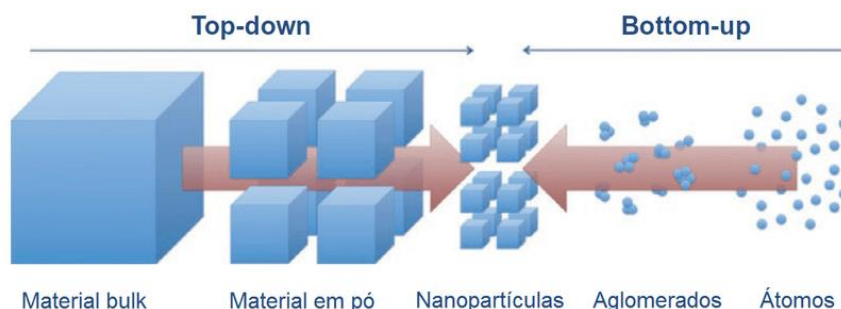


Figura 4: Métodos de síntese de nanopartículas —top-down e bottom-up (MACHADO, 2021)

down.

Existem várias rotas sintéticas para a produção de G-CQDs, que podem ser realizadas por técnicas químicas ou físicas e que também podem variar em termos de reagentes e condições de síntese. Os métodos químicos, consistem em técnicas de solvólise térmica: envolve a decomposição térmica de um composto precursor em solução; micro-ondas: envolve a irradiação de um precursor com micro-ondas em um solvente; eletroquímica: envolve a síntese de G-CQDs por meio de eletrocatalise em um eletrólito (NDALA, 2021); hidrotérmal: envolve a reação de um precursor em um ambiente hidrotérmal, geralmente a altas temperaturas e pressões (MOSBAHI, 206). Outros métodos: incluem a pirólise a laser, a ablação a laser, a deposição química de vapor e a cristalização em solução (REN, 2016). Os métodos físicos: descarga elétrica envolve a descarga elétrica de um gás contendo um precursor de carbono, geralmente na presença de um catalisador, feixe de íons que envolve a irradiação de um material alvo com um feixe de íons, tratamento ultrassônico, onde as partículas são produzidas pela redução do tamanho de estruturas maiores, como o grafite.

As propriedades físicas dos G-CQDs podem variar dependendo do método de síntese utilizado. Algumas propriedades físicas comuns incluem um tamanho de partícula muito pequeno (geralmente na faixa de nanômetros), alta estabilidade térmica e química, alta eficiência quântica de fluorescência, bem como propriedades de superfície únicas devido a sua alta relação superfície-volume. A depender, algumas técnicas de síntese necessitam de equipamentos de alto custo e a necessidade de utilizar-se ácidos fortes. À vista disso, diversos estudos têm sido realizados utilizando a técnica hidrotérmica para síntese dos G-CQDs a partir de bioprecursores por demonstrarem simplicidade, versatilidade e baixo custo (ANDRADE, 2018). A tabela 2 apresenta uma análise dos prós e contras de algumas técnicas de síntese de G-CQDs. Cada método possui vantagens e desvantagens específicas em termos de custo,

complexidade, tamanho e propriedades dos G-CQDs obtidos. Essa comparação auxilia na seleção da técnica mais adequada para a síntese de G-CQDs com as características desejadas para aplicações específicas.

Tabela 2: Características dos diferentes métodos de sínteses de G-CQDs, adaptada (ANDRADE, 2018.)

	Síntese	Vantagens	Desvantagens
Físico	<i>Oxidação eletroquímica</i>	- Tamanho controlável; - Etapa única.	- Poucos precursores de baixa massa molecular
	<i>Irradiação com laser</i>	- Rápido; - Superfície dos PQC's ajustável.	- Baixo rendimento quântico; - Difícil controle do tamanho
	<i>Tratamento ultrassônico</i>	- Rápido; Ambientalmente amigável; - Custo reduzido.	- Baixo controle sobre o tamanho.
Químico	<i>Oxidação ácida</i>	- Instrumentação simples; - Vários precursores	- Baixo controle sobre o tamanho; - ;Processos lentos.
	<i>Tratamento hidrotérmico</i>	Baixo custo; - Ambientalmente amigável; - Não tóxico.	Baixo controle sobre o tamanho.

3.2.1. SÍNTESE HIDROTÉRMICA

Os G-CQDs obtidos pela síntese hidrotérmica são geralmente dispersos em água ou outra solução aquosa. A síntese hidrotérmica é uma técnica relativamente simples e de baixo custo, e permite a produção de G-CQDs com tamanho e propriedades ópticas ajustáveis através do controle das condições de síntese, tais como tempo de reação, temperatura e concentração dos reagentes (XIAOYOU, 2004)

3.2.2 SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE BAIXA TEMPERATURA E PRESSÃO AMBIENTE

A (ou LTLPHT, do inglês "low-temperature and low-pressure hydrothermal synthesis") é uma variação da síntese hidrotérmica que permite a produção de G-CQDs a temperaturas e pressão mais baixas, geralmente abaixo de 200°C e pressões abaixo de 10 MPa. É uma rota de síntese que envolve a utilização de água como solvente em condições de temperatura e pressão controladas para produzir G-CQDs. Pode ser realizado em meios ácidos ou básicos. Durante o processo em meio ácido, os precursores são hidrolisados e desidratados em presença de ácido

sulfúrico ou outra solução ácida, formando carbono amorfo que se auto-organiza em nanocristais. O tamanho e a forma desses cristais dependem das condições de síntese, como temperatura, pressão, tempo de reação e concentração de precursores e ácido. No método que utiliza uma base forte, uma solução de precursores de carbono é adicionada a uma solução básica, como hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, colocada em um recipiente selado e aquecida em um forno. À medida que a temperatura aumenta, a pressão dentro do recipiente aumenta e a água se torna supercrítica³, o que permite a dissolução dos reagentes. Em seguida, a mistura é resfriada rapidamente e a pressão é reduzida para liberar os G-CQDs sintetizados (MACHADO, 2005)

A presença de uma base forte é essencial nessa rota de síntese, pois ela atua como um agente de nucleação e promove a formação de pontos quânticos bem definidos. Além disso, a baixa temperatura e pressão utilizadas nessa rota de síntese reduzem a formação de produtos secundários indesejados e diminuem o tempo de síntese (BOURLINOS, 2008)

A síntese hidrotérmica de baixa temperatura apresenta algumas vantagens em relação à síntese hidrotérmica convencional. Ela é considerada uma alternativa mais sustentável e econômica em comparação com outros métodos de síntese de G-CQDs, devido ao uso de água como solvente a baixa temperatura e pressão de reação. Também é simples e rápida, não requer o uso de gases ou fornos de alta temperatura e não produz subprodutos tóxicos, ambientalmente amigável para a produção em escala laboratorial. Além disso, os G-CQDs sintetizados por essa rota apresentam boas propriedades ópticas para determinação de contaminantes.

No entanto, a síntese hidrotérmica de baixa temperatura ainda apresenta alguns desafios em relação ao controle do tamanho e da forma dos G-CQDs e à reprodução das condições ideais de síntese em diferentes lotes. Por isso, a otimização dos parâmetros de síntese é uma etapa importante para a obtenção de G-CQDs com propriedades ópticas e estruturais desejáveis (WANG, 2019)

3.3. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MORFOLÓGICA E ÓPTICA.

O talco de turfa foi caracterizado por Difração de raio x, Espectroscopia RAMAN e espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier - FTIR. As propriedades físicas e químicas dos G-CQDs, incluindo tamanho, morfologia, estrutura cristalina, composição química e propriedades ópticas são determinadas pelas técnicas descritas abaixo.

³ A água supercrítica é uma fase da água que ocorre quando é aquecida e pressurizada acima do ponto crítico, que é a temperatura e pressão nas quais a distinção entre a fase líquida e gasosa da água não é mais possível. Na fase supercrítica, a água exibe propriedades físicas e químicas únicas, incluindo uma densidade intermediária entre a fase líquida e gasosa, alta difusividade, baixa viscosidade e polaridade reduzida. A água supercrítica é amplamente utilizada em diversas áreas, como síntese de materiais, extração de compostos orgânicos, limpeza de superfícies e descafeinação do café, entre outros. Fonte: J. C. W. Wong Et al, "Supercritical water: a medium for chemistry",. Chemical Reviews ,2016.

Os pontos quânticos foram pré caracterizados opticamente utilizando um laser vermelho para observação do efeito Tyndall ⁴ e por luz ultra violeta para visualização da fotoluminescência.

3.3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de Difração de Raios-X (DR-X) é uma poderosa técnica não destrutiva de caracterização de materiais cristalinos. Ela permite caracterizar os materiais analisando os arranjos atômicos na rede cristalina. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Em geral, ocorre uma linha difratada para cada conjunto de planos cristalinos. A figura de difração é tipicamente apresentada na forma de um gráfico que relaciona a intensidade das linhas difratadas em função do ângulo de difração (ou espaçamento interplanar). Uma vez que cada material ordenado é formado por um único arranjo e número de átomos (célula unitária), estes apresentarão difratogramas únicos. Assim, a figura de difração será formada por uma série de difratogramas superpostos, um para cada fase da amostra. As fases podem ser identificadas comparando os difratogramas a padrões catalogados. A DR-X fornece informações a respeito das estruturas, das fases, da orientação dos cristais em uma amostra, além de outros parâmetros estruturais, como tamanho médio de grão, cristalinidade, tensão e defeitos do cristal.

As amostras de talco de turfa foram caracterizadas por difração de raios X em um difratômetro D8 Focus (Bruker), equipamento alocado na Central Analítica do Instituto de Química da UnB. Os difratogramas foram obtidos utilizando um comprimento de onda de 1,54 Å, com incremento de 0,05° e velocidade de 0,5° min⁻¹, com faixa de varredura de 10 a 90°.

3.3.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica espectroscópica que é tipicamente usada para determinar os modos vibracionais das moléculas, embora os modos rotacionais e outros modos de baixa frequência dos sistemas também possa ser observados. Além disso, a espectroscopia Raman pode ser usada em conjunto com a difração de raios X para fornecer informações complementares sobre a estrutura e desordem de um material. Enquanto a difração de raios X é útil para identificar compostos cristalinos e determinar o tamanho das partículas, a espectroscopia Raman pode fornecer informações sobre a desordem e os defeitos presentes no material. Em resumo, a espectroscopia Raman é uma técnica valiosa para estudar a desordem em materiais cristalinos, fornecendo informações complementares à difração de raios X. Juntas, essas técnicas podem fornecer uma imagem mais completa da estrutura e desordem de um material.

Os espectros Raman foram realizados em um espectrômetro LabRAM HR Evolution (HORIBA Scientific, Palaiseau, França). O sinal Raman foi coletado à temperatura ambiente por um CCD refrigerado por nitrogênio líquido dentro do intervalo de 100 a 2000 cm⁻¹; com um laser semiconductor sintonizado na linha de 405 nm (potência de 20 mW) servindo de fonte

⁴ O efeito Tyndall é o efeito óptico da dispersão da luz pelas partículas coloidais, abordado no ramo da Físico-Química. Os sistemas coloidais são dispersões nas quais suas partículas têm tamanho médio entre 1 nm e 1000 nm.

de excitação. O laser foi focalizado nas amostras por um microscópio OLYMPUS com uma objetiva de 50x. A calibração foi realizada com uma placa de Si.

As análises em espectroscopia Raman foram realizadas pelo aluno de iniciação científica **Rafael Barros Passaglia** no Instituto de Física da Universidade de Brasília (IF-UnB) no Laboratório de Espectroscopia Ótica (LEO).

3.3.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERVELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica de absorção que utiliza a energia absorvida na região do espectro eletromagnético infravermelho. Essa técnica é amplamente utilizada para identificar compostos e investigar a composição de amostras. Ela se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, conhecidas como níveis vibracionais.

Para realizar medidas em uma amostra, um feixe de radiação infravermelha passa através dela e a quantidade de energia transmitida é registrada. Normalmente, a espectroscopia IV utiliza a energia transmitida, que é a energia restante após a amostra absorver a radiação incidente. Essa operação é repetida em uma faixa de comprimentos de onda de interesse, geralmente entre 4000 e 400 cm^{-1} , permitindo a construção de um gráfico

Os espectros de FTIR foram feitos em um espectrômetro Spectrum Two da Perkin Elmer, em temperatura ambiente, na região de 4000 a 400 cm^{-1} (região do infravermelho médio) pela professora Nizamara Simenremis Pereira no Instituto Federal de Brasília, Campus Gama.

3.3.4 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

A espectrofotometria de fluorescência é uma técnica analítica que se baseia no fenômeno da fluorescência, no qual uma substância absorve energia em uma faixa de comprimento de onda e emite energia como luz fluorescente de comprimento de onda mais longo. Durante a fluorescência, a amostra é excitada pela absorção de fótons eletromagnéticos, resultando na promoção de elétrons para estados de energia mais elevados. Em seguida, os elétrons retornam ao estado fundamental, liberando energia na forma de fótons fluorescentes.

Essa técnica explora a fluorescência utilizando um sistema de detecção sensível para registrar a intensidade da luz fluorescente emitida pela amostra em diferentes comprimentos de onda. A intensidade da fluorescência é diretamente proporcional à concentração do composto em estudo. A análise do espectro de fluorescência fornece informações detalhadas sobre a estrutura molecular, a presença de grupos funcionais e as interações moleculares

A espectroscopia de fotoluminescência (FL) foi realizada em um espectrofotômetro de fluorescência da Perkin Elmer modelo L5 55 com abertura da fenda igual a 6, comprimento de onda de excitação de 280 nm e 300 nm, e o espectro de varredura de 300 a 500 nm. Foram utilizadas cubetas de quartzo para todas as varreduras.

As análises foram realizadas pela Prof. Dr^a Nizamara Simenremis Pereira, do Instituto Federal de Brasília, Campus Gama.

3.3.5 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO UV-VIS

A espectroscopia de absorção UV-Vis (Ultravioleta-Visível) é uma técnica espectroscópica amplamente empregada na análise de substâncias químicas. Ela proporciona uma visão detalhada da interação da radiação eletromagnética na região do ultravioleta e do visível com amostras, permitindo a investigação de suas propriedades estruturais e eletrônicas.

Essa técnica fundamenta-se no princípio de que substâncias químicas exibem diferentes níveis de energia eletrônica. Quando um feixe de radiação UV-Vis é direcionado para uma amostra, ocorre a absorção de energia quando a energia da radiação coincide com a diferença de energia entre os níveis eletrônicos da substância sob análise. Essa diferença de energia está intrinsecamente relacionada à estrutura química da substância em questão.

Por meio de varreduras em uma faixa de comprimentos de onda específica, é possível obter um espectro de absorção UV-Vis, que revela a intensidade de absorção da radiação pela amostra em diferentes comprimentos de onda. Esses espectros fornecem informações cruciais para identificar substâncias, determinar suas concentrações em soluções e investigar suas propriedades eletrônicas

Os espectros de absorção foram obtidos por um espectrofotômetro Evolution 300 UV-Vis da Thermo Fisher Scientific, com faixa de varredura inicial de 200 nm até 400 nm. Foram utilizadas cubetas de quartzo para todas as varreduras.

3.3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica avançada de imagem que utiliza um feixe de elétrons acelerados por lentes eletromagnéticas para investigar a estrutura e composição de materiais em escala microscópica. Amplamente empregada em ciência dos materiais. A MET oferece informações detalhadas sobre características como estrutura cristalina, morfologia, composição química e propriedades eletrônicas.

No processo da MET, um feixe de elétrons é direcionado para uma amostra ultrafina. Durante a interação dos elétrons com a amostra, ocorrem fenômenos como espalhamento elástico e inelástico, difração e absorção. Essas interações fornecem informações cruciais sobre a estrutura e propriedades do material em análise.

A MET é capaz de observar objetos em uma escala extremamente reduzida, da ordem de nanômetros, permitindo a visualização de detalhes microestruturais e a análise de nanopartículas, interfaces e materiais nanoestruturados.

A preparação cuidadosa da amostra é essencial para a MET, envolvendo a seccionamento da amostra em lâminas ultrafinas que sejam transparentes aos elétrons. Essas seções são montadas em uma grade especial, projetada para permitir a passagem do feixe de elétrons.

Os elétrons que atravessam a amostra são focalizados por um sistema de lentes magnéticas e projetados em um anteparo sensível, gerando uma imagem ampliada do material

As amostras contendo os *G-CQDs* foram analisadas por microscopia eletrônica em um microscópio eletrônico de transmissão (MET), Jeol, JEM-2100, equipado com EDS da Thermo scientific e alocado na Universidade Estadual do Goiás – UFG.

4 EXPERIMENTAL

4.1 OBTENÇÃO DO TALCO DE TURFA

As amostras de turfa *in natura* recém tiradas das embalagens sem nenhuma alteração são mostradas na figura 5 em uma placa de Petri, as turfas são usadas de substrato para jardinagem e foram compradas em mercado. Três tipos de turfa, com o nome comercial de Turfa + Pinus (Turfa *in natura* -T1), Turfa + Pinus + Argila (Turfa *in natura* -T2) e Turfa altor teor de carbono 60% (Turfa *in natura* -T3)

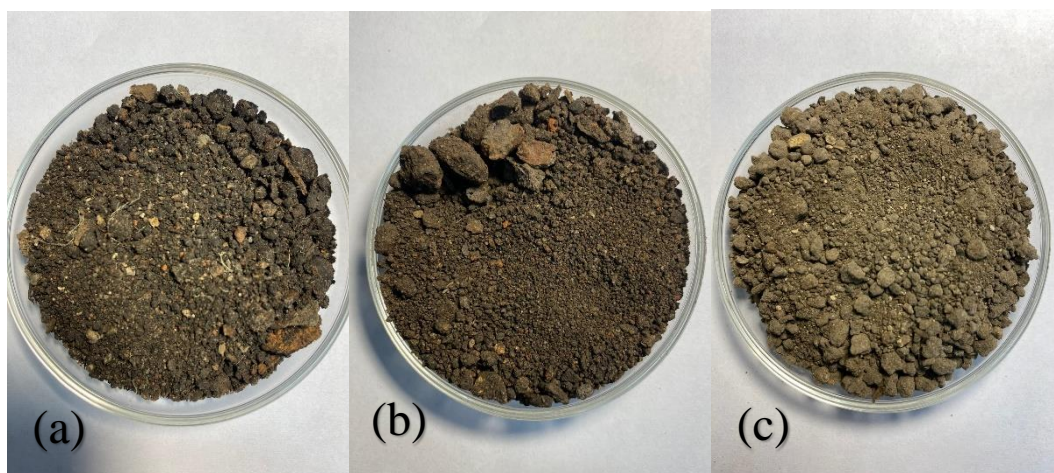


Figura 5 Amostras de turfas. (a) Turfa + Pinus (Turfa *in natura* -T1). (b) Turfa + Pinus + Argila (Turfa *in natura* -T2). (c) Turfa altor teor de carbono 60% (Turfa *in natura* -T3).

Devida a umidade presente na composição das turfas, os substratos foram submetidos a um processo de desidratação. Desta maneira, 500g de cada tipo de substrato foram submetidas a estufa por um período de 24h sob uma temperatura de 90°C.

Após o processo de desidratação das três amostras de turfa, observou-se a perda de massa de cada amostra como mostrado na tabela 3.

Tabela 1: Resultados obtidos para cada tipo de substrato após o período de 24 horas na estufa.

Tipo de turfa	Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda porcentual
Turfa + Pinus	Turfa <i>in natura</i> -T1	500	351	29,8 %
Turfa + Pinus + Argila	Turfa <i>in natura</i> -T2	500	369	26,1 %
Turfa altor teor de carbono 60%.	Turfa <i>in natura</i> -T3	500	346	30,7 %

Após a desidratação, cada amostra foi submetida a um processo de fragmentação mecânica, com auxílio de um pistilo e de um almofariz. Em seguida de um processo de separação utilizando uma peneira comercial como mostrado na figura 10 e depois com uma peneira com malha de 420 μm .



Figura 6: Almofariz, pistilo e peneira comercial utilizados no processamento do talco de turfa.

O material obtido após o processo de fragmentação e separação das Turfas *in natura* foi um pó bastante fino, com granulometria de talco, como pode ser visualizado na figura 6. Dessa maneira, o novo nome foi designado, e o material passou a se chamar “talco de turfa”. As amostras foram devidamente armazenadas, em recipientes fechados para evitar o contato com a umidade.

4.2 TALCO DE TURFA SUBMETIDO A ROTA HIDROTÉRMICA DE BAIXA TEMPERATURA E DE BAIXA PRESSÃO PARA SÍNTESE DOS G-CQDs

A síntese das nanopartículas de carbono passa por dois processos, a calcinação do talco de turfa e a extração dos G-CQDs por meio de um processo hidrotérmico de baixa temperatura e pressão, mediante uma solução de hidróxido de sódio (NaOH). A calcinação do talco de turfa foi realizada em mufla com uma rampa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. até 1000°C por um período de 2 horas. A figura 7 mostra o material obtido após a calcinação do talco turfa em placas de Petri, os talcos de turfa apresentam colorações distintas o que pode indicar variações na composição e estrutura do material após a calcinação.

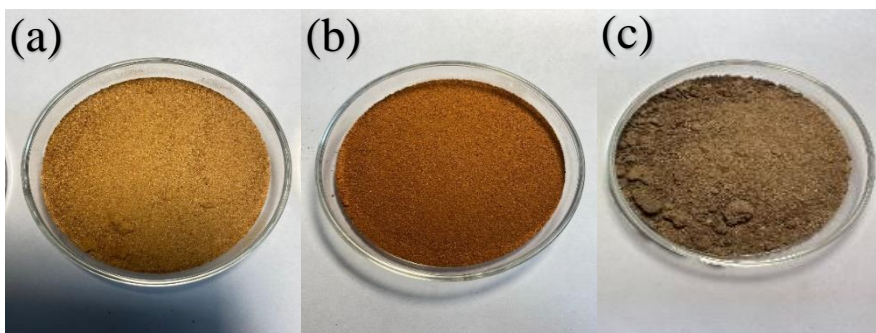


Figura 7: Amostras dos talcos das turfas calcinadas a 1000°C . (a) Talco de turfa + Pinus (T1). (b) Talco de turfa + Pinus + Argila (T2). (c) Talco de turfa alto teor de carbono 60% (T3).

A síntese dos CQD's foi realizada utilizando 1g do talco de turfa calcinado solubilizada em 100 ml de hidróxido de sódio na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Imediatamente a solução ficou sob agitação e aquecimento em 50°C de forma contínua por 4 horas. Terminando o processo de agitação e aquecimento em hidróxido de sódio, a solução permaneceu em repouso por 2 horas. Após o repouso uma parte sólida se separa, denominada sobrenadante, que é a fase possuidora dos G-CQDs. O sobrenadante foi recolhido com uma seringa e filtrado com filtro de membrana de $0,45 \mu\text{m}$ e reservado para as caracterizações pertinentes. A figura 8 ilustra a síntese, a separação da fase sólida (sobrenadante) após o repouso, filtragem com membrana de $0,45 \mu\text{m}$ para purificação e extração do sobrenadante utilizando uma seringa descartável para posterior análise e utilização dos pontos quânticos de carbono.

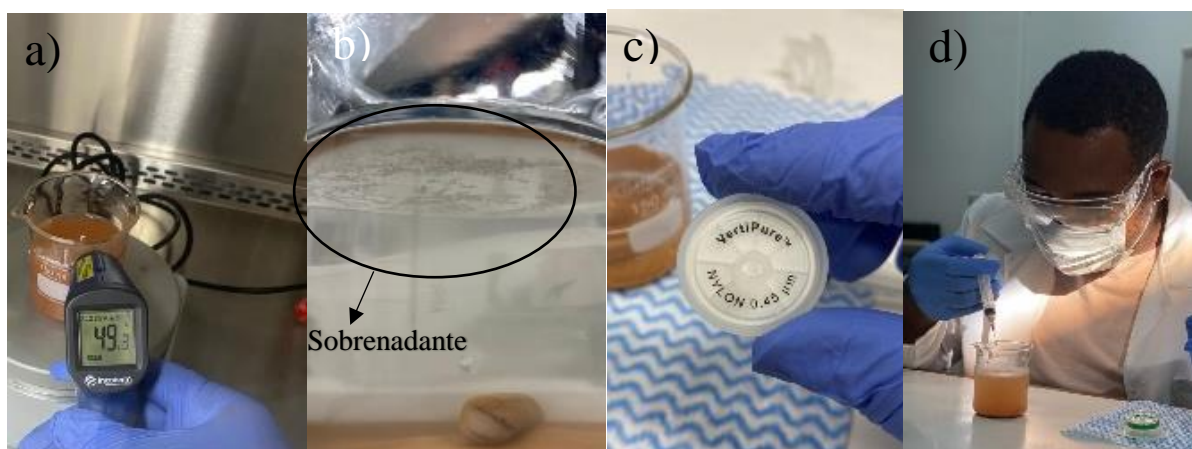


Figura 8: Processo de extração fase sólida (sobrenadante) possuidora dos pontos quânticos de carbono. (a) Processo de aquecimento e agitação. (b) Separação da fase sólida (sobrenadante) após o repouso. (c) filtro com membrana $0,45 \mu\text{m}$ para filtragem. (d) extração do sobrenadante

4.3 SONDA DE CONTAMINANTES

Nesta seção, vamos usar técnicas analíticas como espectrofotometria de fluorescência e espectroscopia UV-visível para estudar como os G-CQDs interagem com os contaminantes: Cobre²⁺, Níquel²⁺ e Atrazina. Essas técnicas são muito importantes para descobrir se a presença desses compostos afeta as propriedades ópticas dos G-CQDs, o que pode ajudar no desenvolvimento de novas formas de detectar esses contaminantes no meio ambiente.

Para fazer as análises, as soluções contendo dos contaminantes foram separadas em tubos de ensaio como mostradas na figura 9 antes de serem misturadas mecanicamente com os G-CQDs em solução, e logo em seguida colocadas nas cubetas de quartzo para serem analisadas pelos equipamentos de espectrofotometria de absorção e fluorescência. A quantidade de G-CQDs permaneceu a mesma, mas adicionamos mais dos contaminantes e água para manter o volume final de todas as amostras em 4 ml. Foram feitas 21 amostras contendo 1 ml dos G-CQDs em tubos de ensaio. Para cada contaminante foram usadas 7 amostras. A tabela 4 abaixo mostra a quantidade de contaminantes adicionados nas amostras.

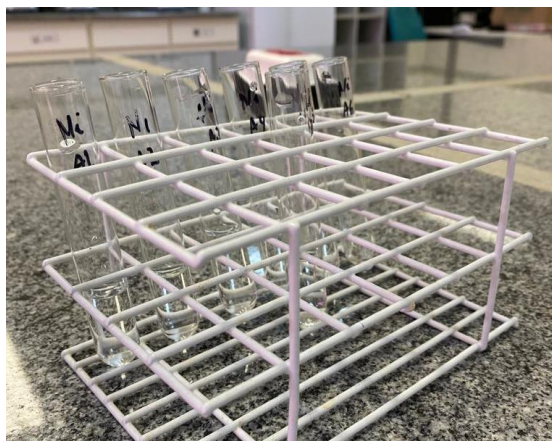


Figura 9: Tubos de ensaio contendo as soluções com contaminantes.

Tabela 2 : Quantidade de contaminantes adicionado a cada amostra contendo G-CQDs

Amostra	Atrazina 1 PPB	G-CQD (ml)	Volume água (ml)	Volume total (ml)	Concentração PPB
1	0 ml	1	3	4	0
2	0,5 ml	1	2,5	4	0,125
3	1 ml	1	2	4	0,25
4	1,5 ml	1	1,5	4	0,375
5	2 ml	1	1	4	0,5
6	2,5 ml	1	0,5	4	0,625
7	3 ml	1	0	4	0,75
Amostra	Cu ²⁺ 200 PPM	G-CQD (ml)	Volume água (ml)	volume total (ml)	concentração PPM
1	0 ml	1	3 ml	4	0
2	0,5 ml	1	2,5 ml	4	25
3	1 ml	1	2 ml	4	50
4	1,5 ml	1	1,5 ml	4	75
5	2 ml	1	1 ml	4	100
6	2,5 ml	1	0,5 ml	4	125
7	3 ml	1	0 ml	4	150
Amostra	Ni ²⁺ 200 PPM	G-CQD (ml)	Volume água (ml)	volume total (ml)	concentração PPM
1	0 ml	1	3	4	0
2	0,5 ml	1	2,5	4	25
3	1 ml	1	2	4	50
4	1,5 ml	1	1,5	4	75
5	2 ml	1	1	4	100
6	2,5 ml	1	0,5	4	125
7	3 ml	1	0	4	150

⁵ Calculo da proporção do contaminante.

4.4 VALIDAÇÃO DA CURVA ANALÍTICA

⁵ [quantidade de supressor (mL) x Concentração de supressor (1PPM OU PPB)] / Volume total

Foi construída uma curva analítica mostrada na equação 1 para determinação de de Cobre ²⁺ e Níquel ²⁺ faixa de concentrações de de 25 a 150 PPM de Cobre ²⁺ e Níquel ²⁺ e Atrazina na concentração de 0,125 a 0,75 PPB a partir dos espectros de fluorescência obtidos pelo método proposto baseado em CQD's. A construção da curva analítica foi realizada utilizando a relação de fluorescência RF, já estabelecida pela literatura (YU, 2015):

$$RF = (F_0 - F) / F_0 \text{ Equação 1}$$

onde: F_0 corresponde o sinal de emissão de fluorescência do G-CQDs na ausência do cobre (branco), e F corresponde a emissão de fluorescência do G-CQDs na presença de algum contaminante (padrão).

5 RESULTADO E DISCUSSÕES

Nesta sessão, serão apresentados os resultados obtidos por meio das técnicas descritas no item 3.3. Além disso, será realizada uma discussão sobre os resultados obtidos.

5.1. CARACTERIZAÇÕES DO TALCO DE TURFA

5.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os resultados da caracterização pela técnica de DRX das amostras T1, T2 e T3 calcinadas a 1000 ° C são mostrados nos difratogramas apresentados na figura 10

A presença do carbono era esperada devido à composição da turfa. O pico do talco T2 em torno $2\theta = 26,6^\circ$ estão a uma distância interplanar de aproximadamente 3,37 Å, exatamente igual do grafite.

Observa-se na figura 10 que as amostras “T1” e “T3” apresentaram picos relevantes acima de $2\theta = 35^\circ$ que não estão relacionados ao carbono. A literatura recente (COSTA, 2016) cita a possibilidade de que esses picos representam algum tipo de contaminante da própria turfa. Dessa forma, optou-se por descartar as amostras T1 e T3, assim a amostra T2 foi eleita para dar continuidade à elaboração dos G-CQDs.

O difratograma da figura 10 b, referente a amostra T2 apresenta um pico relevante um em 2θ $26,6^\circ$ que é associado ao grafite, também descrito por COSTA, Rafael Souza, 2012.

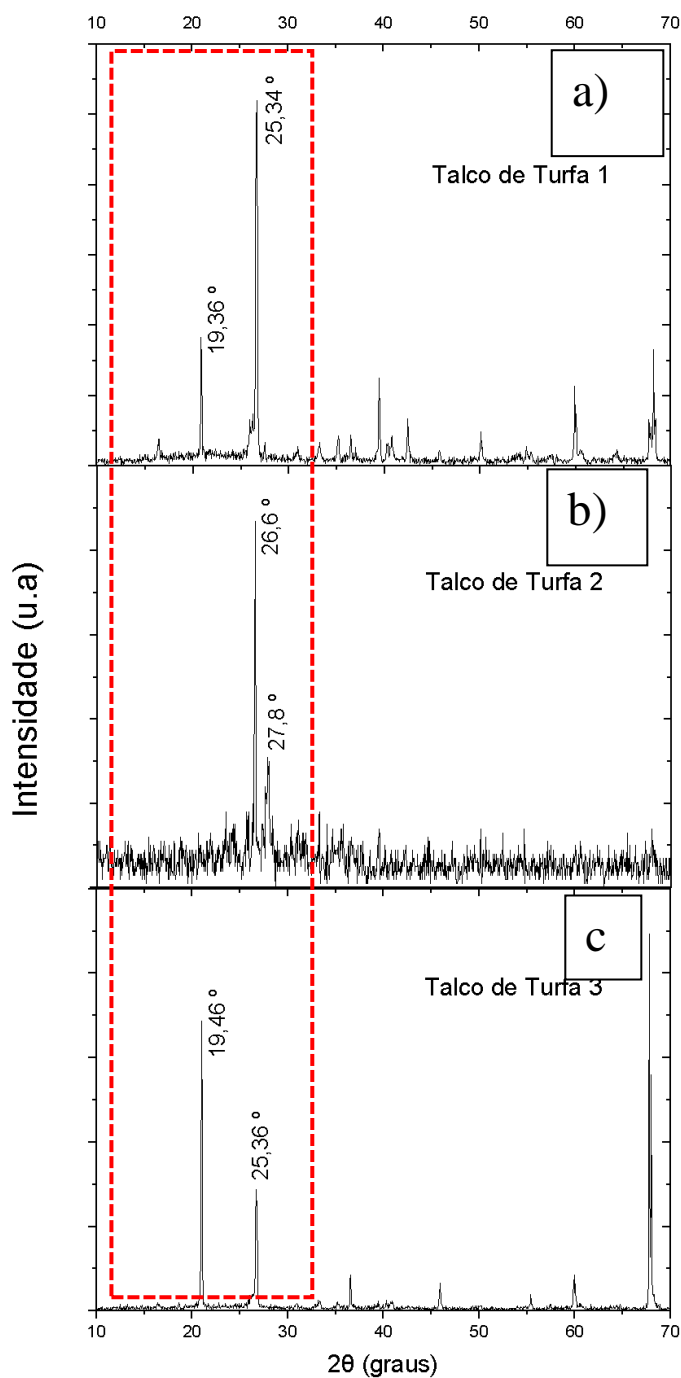


Figura 10: Difratogramas de raios X das amostras de “Turfa 1”, “Turfa 2” E “Turfa 3”.

A análise de DRX pode ser complementada com outras técnicas de caracterização, como espectroscopia Raman e FTIR, para uma melhor compreensão da estrutura e composição da turfa.

5.1.3 RAMAN

Os resultados obtidos com espectroscopia Raman são mostrados nas Figura 11. As amostras T1, T2 E T3 apresentam uma banda em 1350 cm^{-1} a qual é devida á defeitos é desordem e por isso é chamada de banda D. A banda em 1610 cm^{-1} conhecida como banda G devido a presença de estrutura gráfitica também é observada nas três amostras T1, T2 E T3. Com esses resultados confirmam que os três talcos T1, T2 E T3 contem estruturas de grafite, conforme mencionado na literatura (Zhu, 2010)

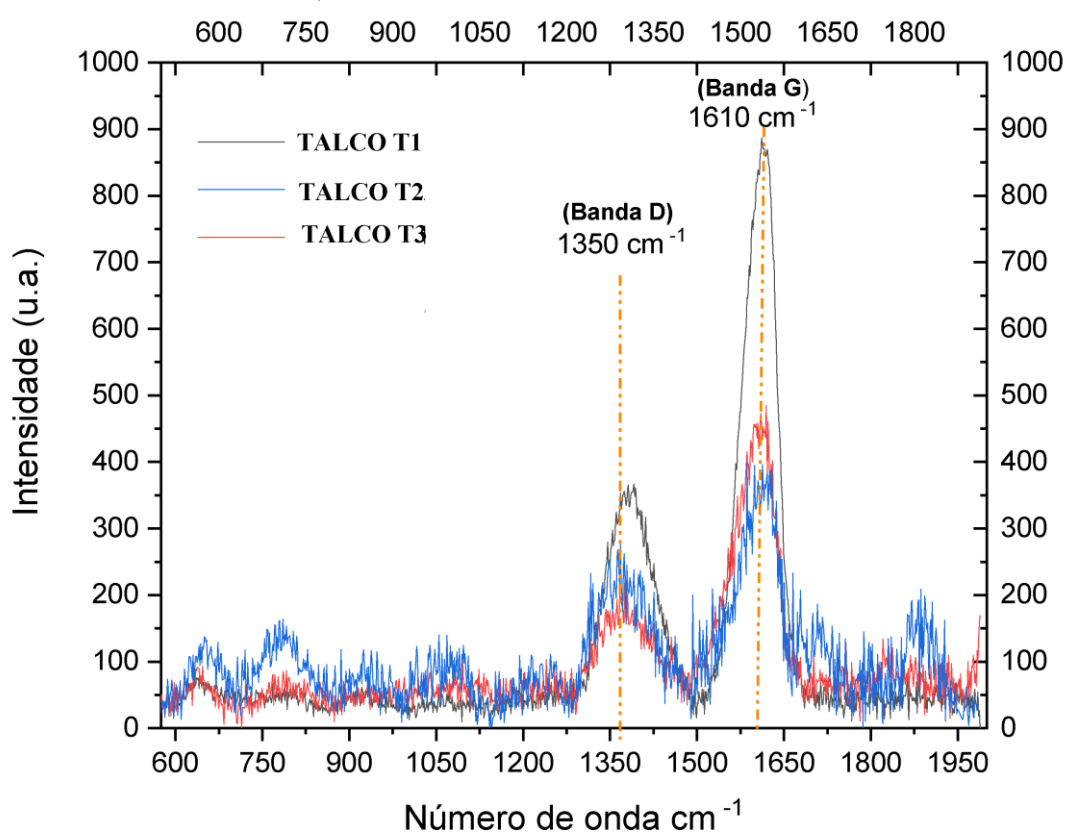


Figura 11: Espectro Raman para as três amostras de talco de turfa

Esses resultados são coerentes com as informações obtidas através do DRX, já que ambas as técnicas indicam a existência de grafite nas amostras. (DONG, 2015).

As razões de intensidade (I_D/I_G) das três amostras informam talco T1 ($\sim 0,86$), talco T2 ($\sim 0,83$), talco T3 ($\sim 1,10$). Isto significa que a amostra da talco T3 tem maior quantidade de defeitos e a amostra da TURFA 2 possui a menor quantidade de defeitos assim possuindo a mais estruturas gráficas que os outros talcos de turfa.

5.1.4 FTIR

A figura 12 apresenta os resultados obtidos com o FTIR. A análise inicial, realizada com o propósito de verificar a composição qualitativa das amostras de talco de turfa, mostra que estas possuem uma composição semelhante, o que sugere uma origem comum.

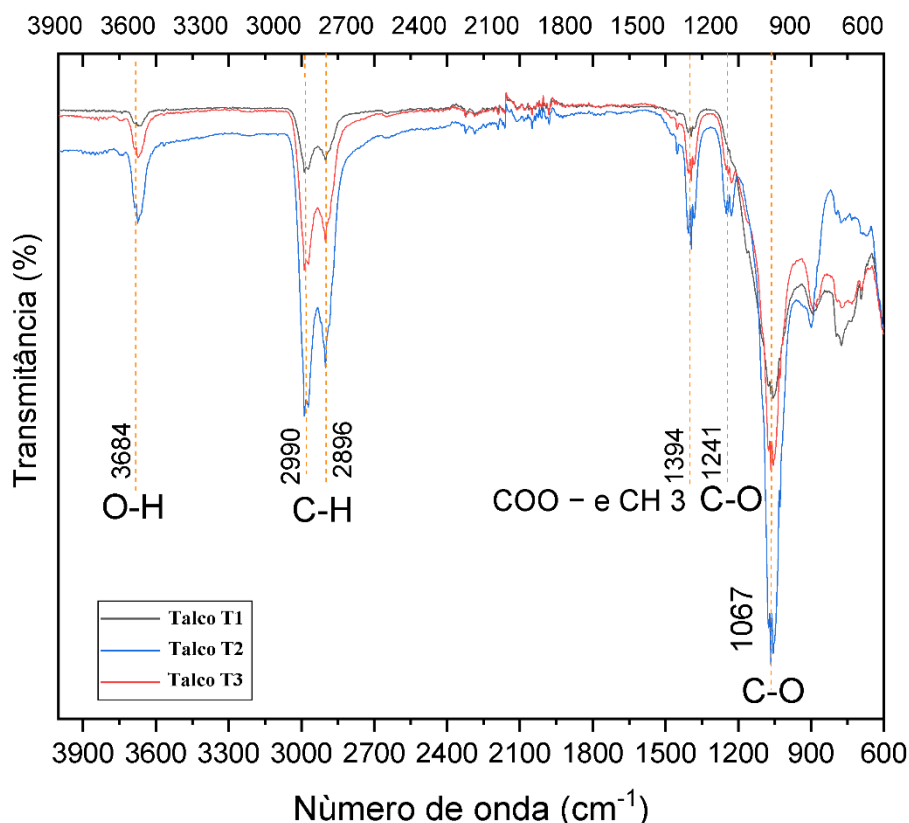


Figura 12: Espectroscopia de absorção na faixa do infravermelho (FTIR), faixa média para talco de turfa submetidas as mesmas temperaturas de calcinação.

Os principais grupos orgânicos encontrados mostram bandas de absorção de OH de ácidos carboxílicos que apresentam estiramentos axiais e que aparecem em uma banda larga na região de em 3684 cm^{-1} . Bandas fortes de C-H em $2990\text{-}2886\text{ cm}^{-1}$, bandas de absorção de COO - e CH₃ por volta de 1394 cm^{-1} e O estiramento axial C-O em álcoois e fenóis está relacionado com as fortes bandas de absorção em 1240 e 1060 cm^{-1} (DONG, 2015). De acordo com os resultados do FTIR, é possível afirmar que os três talcos de turfa possuem grupos funcionais contendo oxigênio em abundância, tais como grupo carboxila, carbonila e hidroxila, bem como unidades de estrutura aromática SP₂. O resultado mostrado na Figura 12, está em acordo com o relatado na literatura onde se descreve a espectroscopia de absorção na faixa do infravermelho de G-CQDs de substância húmicas (DONG, 2015)..

Os resultados obtidos com o DRX E, Raman e com o FTIR foram fundamentais para delinear os rumos da pesquisa, sendo que o DRX elegeu o talco T2 para dar seguimento na pesquisa.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SINTETIZADO HIDROTERMICAMENTE A PARTIR DO TALCO T2.

5.2.1. PRÉ CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

Foram realizados dois tipos de caracterização previa. A primeira foi verificação do efeito Tyndall e o segundo teste de fluorescência. O material sintetizado proveniente do talco T2 foi colocado em cubetas de quartzo para a caracterização previa, figura 13. Para a primeira etapa de caracterização previa fez-se incidir uma luz vermelha (630-730 nm) vinda de um laser com potência de 1mW sob as cubetas. Uma cubeta contendo apenas água e outra com uma solução de NaOH e CQD. Através desse método, observa-se a dispersibilidade da solução derivadas talco de turfa T2. Como resultado não foi observado esse efeito Tyndall na cubeta da esquerda que continha água deionizada, enquanto o efeito foi observado na cubeta da direita com a solução contendo os sobrenadantes. Essa diferença comprova que o líquido presente na cubeta contendo os sobrenadantes não é uma solução, mas uma suspensão, onde as nanopartículas se encontram dispersas e podem apresentar tamanhos que variam de 1 nm à 1 μm (WANG, 2017)

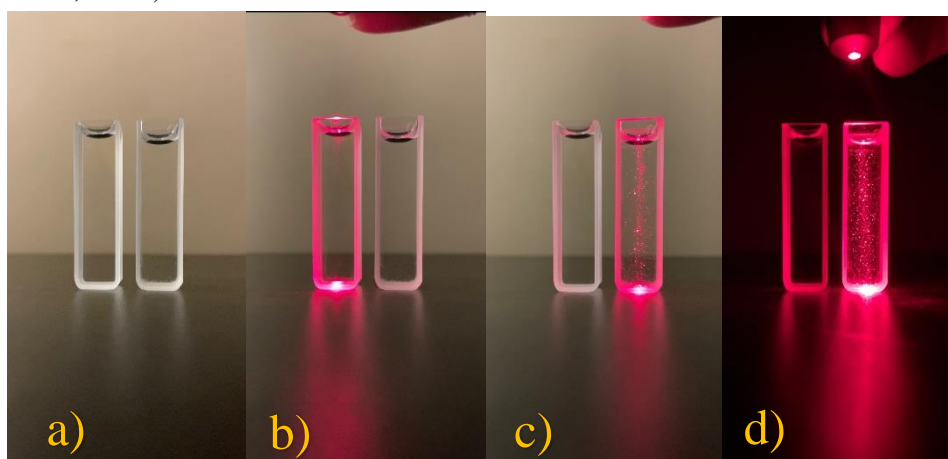


Figura 13: Etapa de caracterização previa das soluções. Ocorrência do efeito Tyndall na cubeta da direita contendo as nanopartículas sintetizadas hidrotermicamente a partir da turfa 2. A) Cubetas da esquerda contendo água deionizada e da direita solução contendo os CQD's sob luz branca. B) Incidência do laser na cubeta da esquerda contendo água deionizada sob luz branca. C) Incidência do laser na cubeta da direita contendo, contendo as nanopartículas sintetizadas hidrotermicamente a partir da turfa 2 sob luz branca. D) Incidência do laser na cubeta da direita contendo as nanopartículas sintetizadas hidrotermicamente a partir da turfa 2 no escuro.

A segunda etapa de caracterização prévia com os CQD's é apresentada na figura 14. Nesta etapa da verificação houve a incidência de luz branca fluorescente e a incidência de luz ultravioleta (comprimento de onda de 254 nm) em ambas as cubetas de quartzo, proveniente de uma Lâmpada UV portátil denominada *Spectroline™ E-Series Handheld Lamps* da marca *fisher scientific*.

Na figura 14 (a), observa-se que a cubeta de quartzo contendo a suspensão e a cubeta contendo água são incolores sob a luz branca. Na figura 14 (b) sob a incidência da luz ultravioleta a cubeta contendo água permanece incolor enquanto que a cubeta contendo a suspensão apresenta uma coloração esverdeada. Pode-se inferir que nessa cubeta há presença de CQD na forma de suspensão.

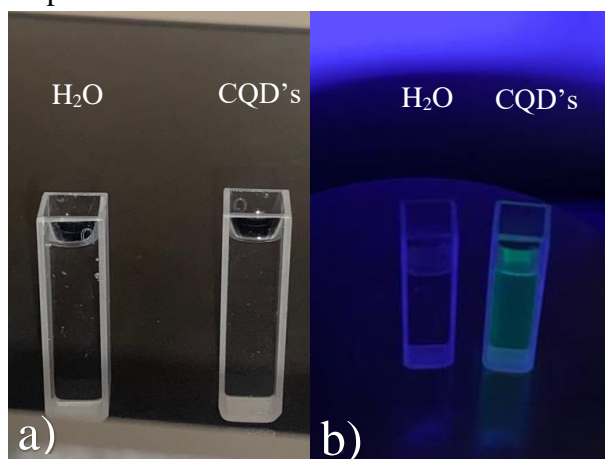


Figura 14: Segunda etapa da caracterização prévia dos CQD's. (a) Efeito da luz branca fluorescente sobre água e os CQD's. (b) Efeito da luz ultravioleta (254 nm) sobre água e os G-CQDs.

Foram realizadas duas formas de caracterização prévia dos sobrenadantes provenientes dos três talcos de turfa, porém apenas a solução contendo os sobrenadantes resultantes da síntese do talco de turfa 2 apresentou fluorescência.

5.2.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRA VERVELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR

As amostras T1 e T2 E T3 obtidas por síntese hidrotérmica foram caracterizados por FTIR, os resultados obtidos são mostrados na figura 15. As amostras T1, T2 E T3 apresentaram resultados muito semelhantes, pois há superposição em várias áreas dos espectros. Os resultados mostram as bandas na região de 3327 cm^{-1} presente em todos os espectros e são geralmente atribuídas aos estiramentos OH e ligações-H de grupos COOH, mas também podem ser atribuídos a outros grupos funcionais, como álcoois, fenóis e até mesmo água. O estiramento fraco da ligação $\text{C}\equiv\text{C}$ pode ser encontrado na absorção ampla centrada em 2131 cm^{-1} . A faixa de absorção centrada em 1643 cm^{-1} abrange uma região que se estende de 1660 a 1600 cm^{-1} , e pode ser resultado da combinação de várias absorções devido à presença de outros grupos nas

amostras, o que leva a uma sobreposição de bandas. Assim, a banda centrada em 1643 cm^{-1}

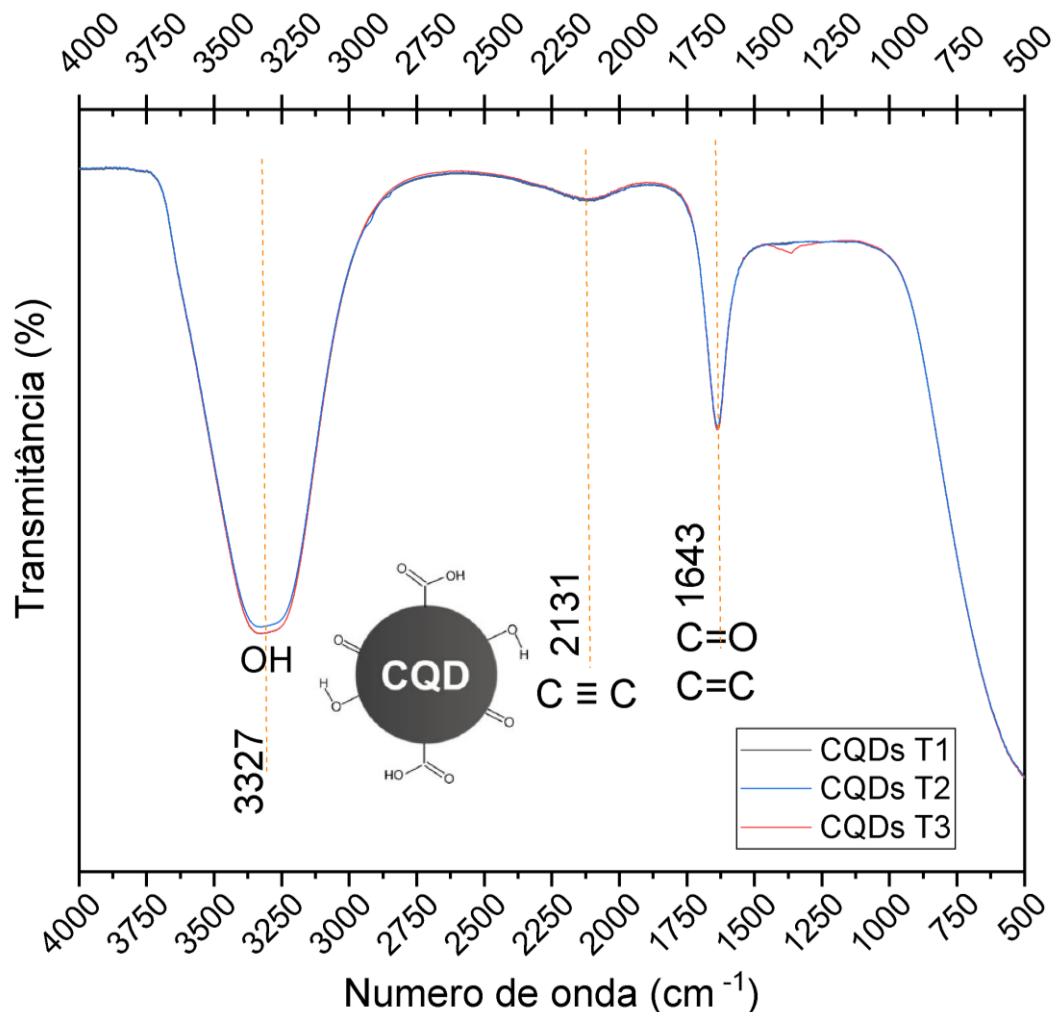


Figura 15: Espectroscopia (FTIR) das amostras T1,T2 E T3 contendo G-CQDS, A figura inserida de um *CQD* mostra os principais grupos que podem estar associados à estrutura de carbono

pode ser atribuída às vibrações C=C de compostos aromáticos, embora outros grupos contribuem para absorção nessa região incluindo C=O.

Observa-se a presença de grupos orgânicos nas amostras T1,T2 e T3 que possuem carbono em sua composição nas três amostras. Acredita-se que os G-CQDs apresentem uma funcionalidade natural na superfície do átomo de carbono, inserida provavelmente pela síntese utilizada em sua fabricação (K JUN, 2017). Portanto, é possível considerar que os G-CQDs formam uma nanopartícula de carbono com uma estrutura cercada por vários grupos orgânicos como mostrado na figura 15.

5.2.3. ESPECTRO DE EMISSÃO E ABSORÇÃO

Os espectros de absorção e emissão do colóide contendo os G-CQDs-T2 obtido pela síntese hidrotérmica de baixa pressão e baixa temperatura são apresentados nas figuras 16.

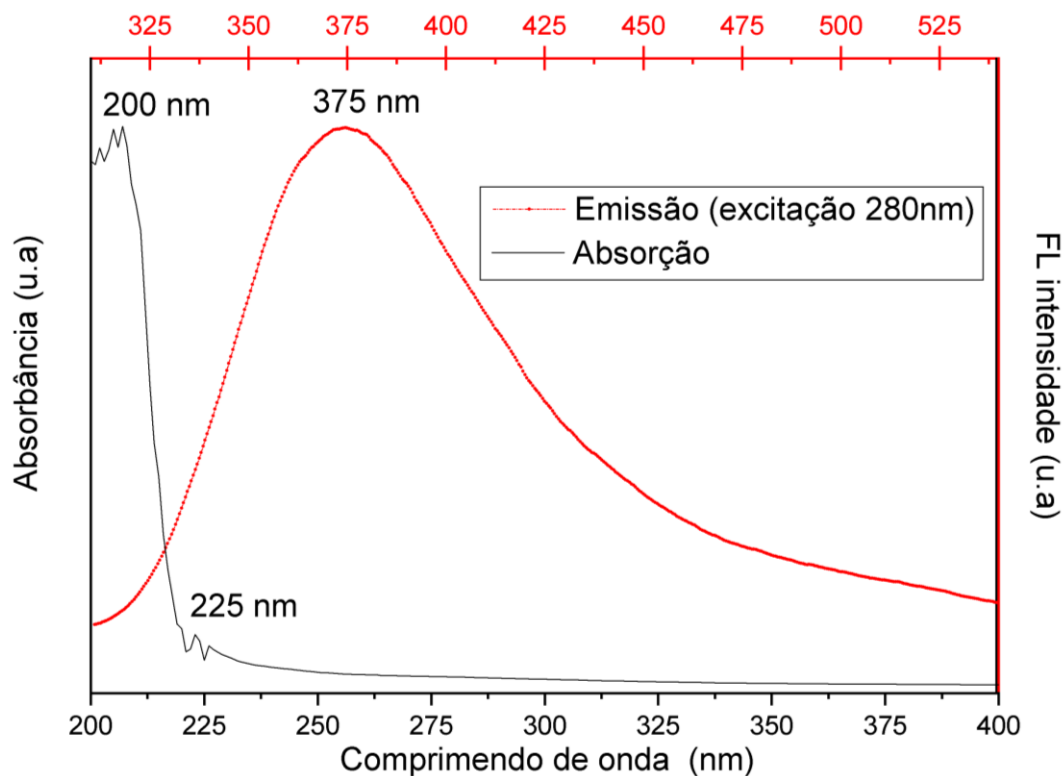


Figura 16: Espectros de absorção e emissão dos *G-CQDs* produzidos,

Observa-se que o espectro de absorção apresentado na figura 16 mostra uma absorção óptica característica dos G-CQDs na região do ultravioleta. O pico em 200 nm são atribuídos às transições eletrônicas do tipo $\pi-\pi^*$ das ligações C=C, enquanto o pico em 225 nm são atribuídos às transições eletrônicas do tipo $n-\pi^*$ das ligações C=O. Os espectros de absorção e emissão estão de acordo com os resultados obtidos nas referências (LI, 2015 e ZHU, 2015).

Os resultados dos espectros de absorção estão em consonância com os dados obtidos a partir da banda centrada em 1643 cm^{-1} do FTIR, conforme apresentado na Figura 17. Essa banda também está relacionada às ligações C=C e C=O.

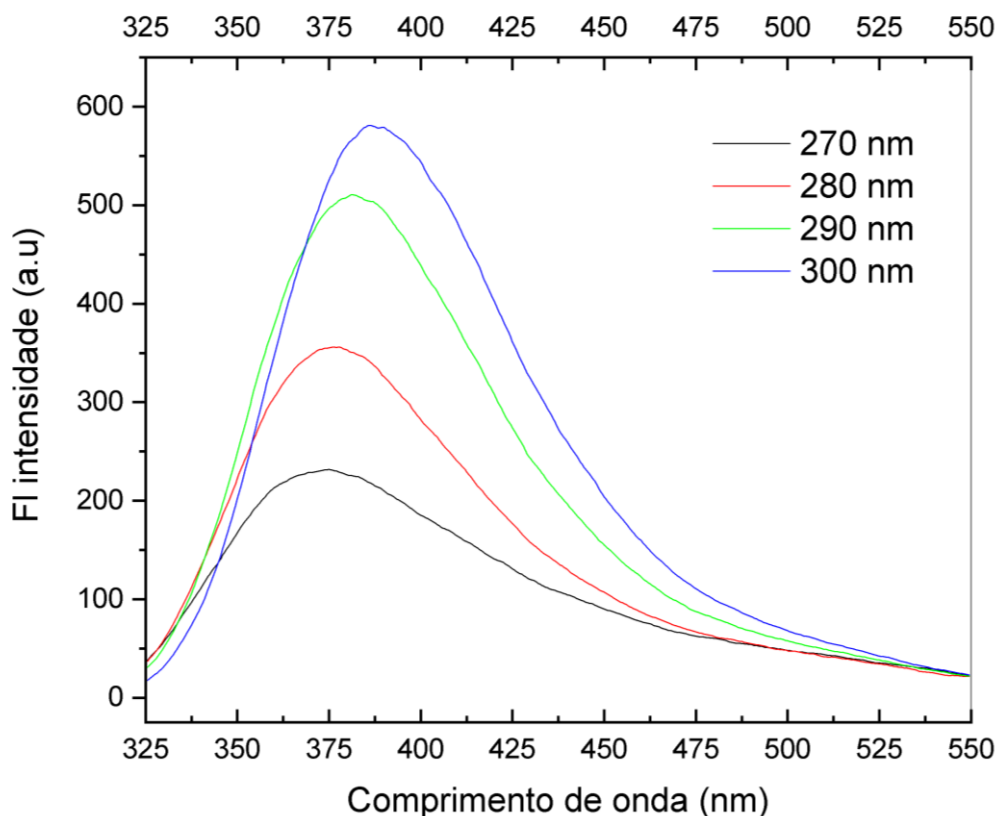


Figura 17: Espectros de emissão dos G-CQDs quando excitados por diferentes comprimentos de onda (incremento de 10 nm).

A Figura 17 apresenta os espectros de emissão dos G-CQDs- T2 quando excitados de 270 nm a 300 nm. À medida que o comprimento de onda de excitação aumenta, o pico de sua intensidade de emissão se desloca para regiões de menor energia. Além disso, nota-se uma característica única dos G-CQDs, que é a clara dependência do comprimento de onda de emissão e da intensidade. Acredita-se que isso possa ocorrer devido à seleção óptica de nanopartículas de tamanhos diferentes (efeito quântico), à presença de diferentes armadilhas emissivas na superfície dos G-CQDs ou a algum outro mecanismo ainda não resolvido (HAN, 2020)

A maior intensidade de emissão foi obtida com a excitação em 300 nm ilustrado na figura 17, mas considerando que o objetivo é investigar o deslocamento das intensidades de emissão quando há interação com os contaminantes, a excitação em 280 nm demonstrado na figura 18 (b) teve uma melhor performance quando a finalidade é a verificação, a figura 18 demonstra o motivo do critério adotado para as análises de contaminantes.

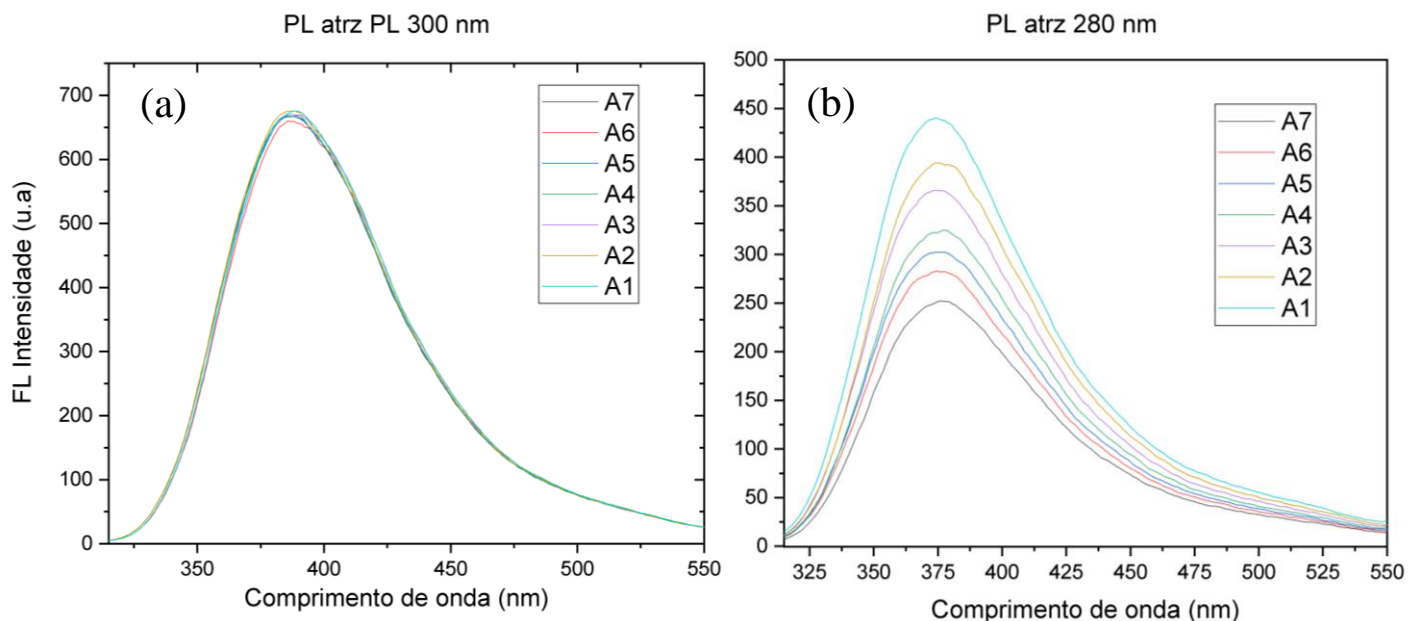


Figura 18: Espectros de emissão dos G-CQDs quando excitados em (a) 300nm e (b) 280 nm

5.2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Na Figura 19, é apresentado o resultado obtido com o MET. A partir das imagens obtidas por MET da amostra de G-CQD-T2 mostrados na figura 19 (a) e 19 (b) foi possível medir e qualificar o número de partículas. Na figura 19 (c) pode ser visto nitidamente uma nanopartícula e os planos que ela contém. A análise da imagem usando o software ImageJ, permite determinar o diâmetro médio das nanopartículas figura 19 (c) de aproximadamente 3,8 nm. Além disso o espaçamento de rede de 2,1 Å correspondente ao espaçamento (102) do carbono grafítico SP₂ (HAN, 2015). Esses dados foram obtidos com uma pequena margem de erro devido à qualidade da imagem.

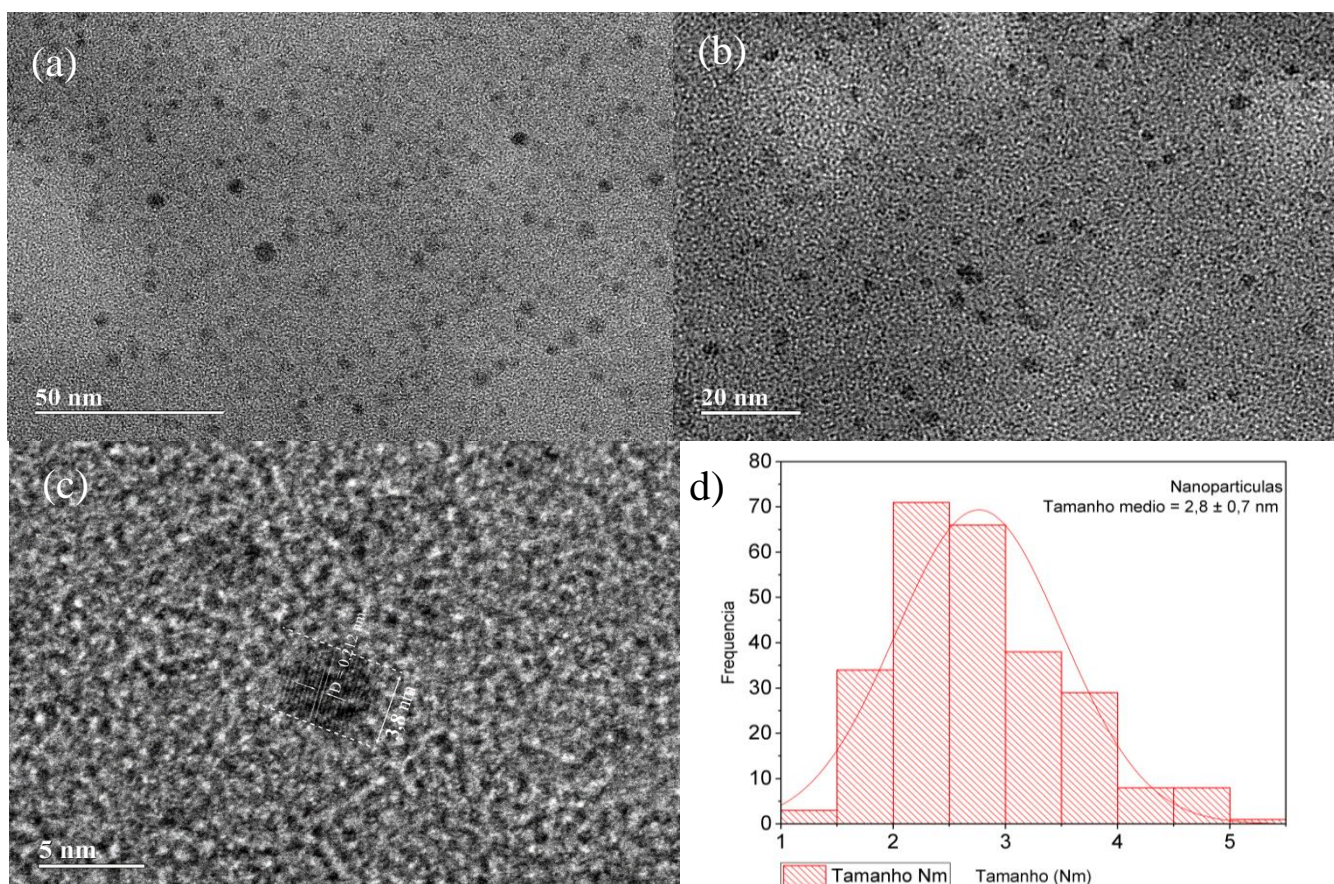


Figura 19: Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (a) Nanopartículas de carbono na escala de 50 nm. (b) Nanopartículas de carbono na escala de 20 nm. (c) Nanopartícula de carbono com diâmetro aproximado de 3,8 nm e destaque da distância interatômica de 0.212 nm em escala de 5 nm. (d) Distribuição do tamanho médio dos G-CQDs, com tamanho médio situado em 2.8 nm.

Ao identificarmos traços de grafite na composição da amostra de turfa por meio do DRX, concluímos que as nanopartículas consistem de átomos de carbono na forma estrutural do grafite. A Figura 19 (d) apresenta um gráfico que mostra a curva da distribuição do tamanho médio das nanopartículas de carbono, que variam entre 1 e 6 nm, evidenciando a não uniformidade do tamanho dessas partículas. Para realizar essa análise, foram contabilizadas e medidas 356 nanopartículas. A análise estatística realizada com o software *ImageJ* indicou que essas partículas possuem um tamanho médio de 2,8 nm, conforme pode ser observado na curva gaussiana do gráfico.

A figura 20 apresenta estrutura cristalina hexagonal do grafite e os espaçamentos entre os átomos de carbono e o interplanar.

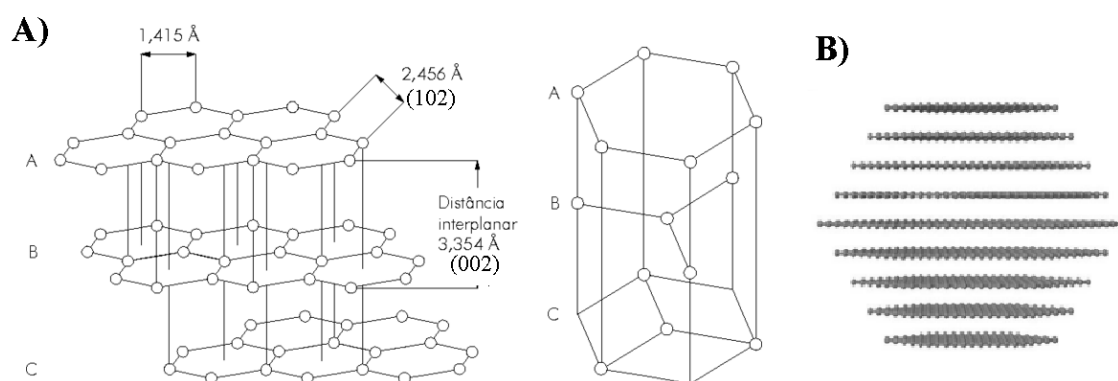


Figura 20: A) Estrutura cristalina hexagonal do grafite. A célula unitária primitiva é hexagonal com suas dimensões e planos (102 = 2,45 Ansgsrtons e 002 = 3,354 Ansgsrton) enquanto que as ligações entre átomos de carbonos vizinhos estão a uma distância de 0,142 nm no plano [101]. B) Estrutura de um CQD's representado como nano flakes de grafeno empilhados (HAN, 2015)

5.2.5. TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA PARA A INVESTIGAÇÃO DA INTERAÇÃO DOS CQD'S-T2 COM OS CONTAMINANTES.

Os grupos funcionais presentes nas superfícies dos G-CQDs geralmente possuem uma forte afinidade com íons metálicos, o que possibilita o uso dos G-CQDs-T2 como um sensor fluorescente para a detecção de cátions (JING, 2019). A fluorescência dos G-CQDs pode ser facilmente extinta pela presença de íons Cu^{2+} . Conforme a concentração de Cu^{2+} aumenta de 0 a 150 ppm, como mostrado na tabela 4 onde a quantidade de contaminantes aumenta da amostra A1 até a amostra A7, a intensidade da fluorescência diminui gradualmente, atingindo cerca de 45% do valor inicial (amostra A1), conforme ilustrado na Figura 21 (a). A dependência de $(F - F_0)/F_0$ em relação à concentração de íons Cu^{2+} é mostrada na Figura 22 (a), em que F_0 e F representam as intensidades da fluorescência na excitação em 280 nm na ausência e presença de Cu^{2+} , respectivamente. É interessante notar que a curva $(F - F_0)/F_0$ apresenta uma relação que aumenta com a concentração de Cu^{2+} na faixa de 25 a 150 PPM, o que demonstra a capacidade dos G-CQDs-T2 para a detecção de Cu^{2+} . Além disso, é válido mencionar que a fluorescência dos G-CQDs-T2 pode ser prontamente extinta pelo aumento da concentração de Cu^{2+} .

Em relação a interação da Atrazina com os G-CQDs, não se sabe ao certo o mecanismo dos sítios ativos dos G-CQDs-T2 com o herbicida, mas possibilita o uso das nanopartículas de carbono como sensor fluorescente de Atrazina na presença dos G-CQDs-T2, conforme a concentração de Atrazina aumenta de 0 a 0,75 PPB, a intensidade do PL diminuir gradualmente, atingindo cerca de 57% do valor inicial, figura 21 (b). A dependência de $(F - F_0)/F_0$ em relação à concentração de Atrazina é mostrada na Figura 22 (b), em que F_0 e F representam as

intensidades de fluorescência em 280 nm na ausência e presença de Atrazina, respectivamente. Como ocorrido com o Cu^{2+} a curva $(F - F_0)/F_0$ apresenta uma relação aumenta com o aumento da concentração de Atrazina na faixa de 0 a 0,75 PPB, o que demonstra também a excelente capacidade dos G-CQDs-T2 para a detecção de Atrazina.

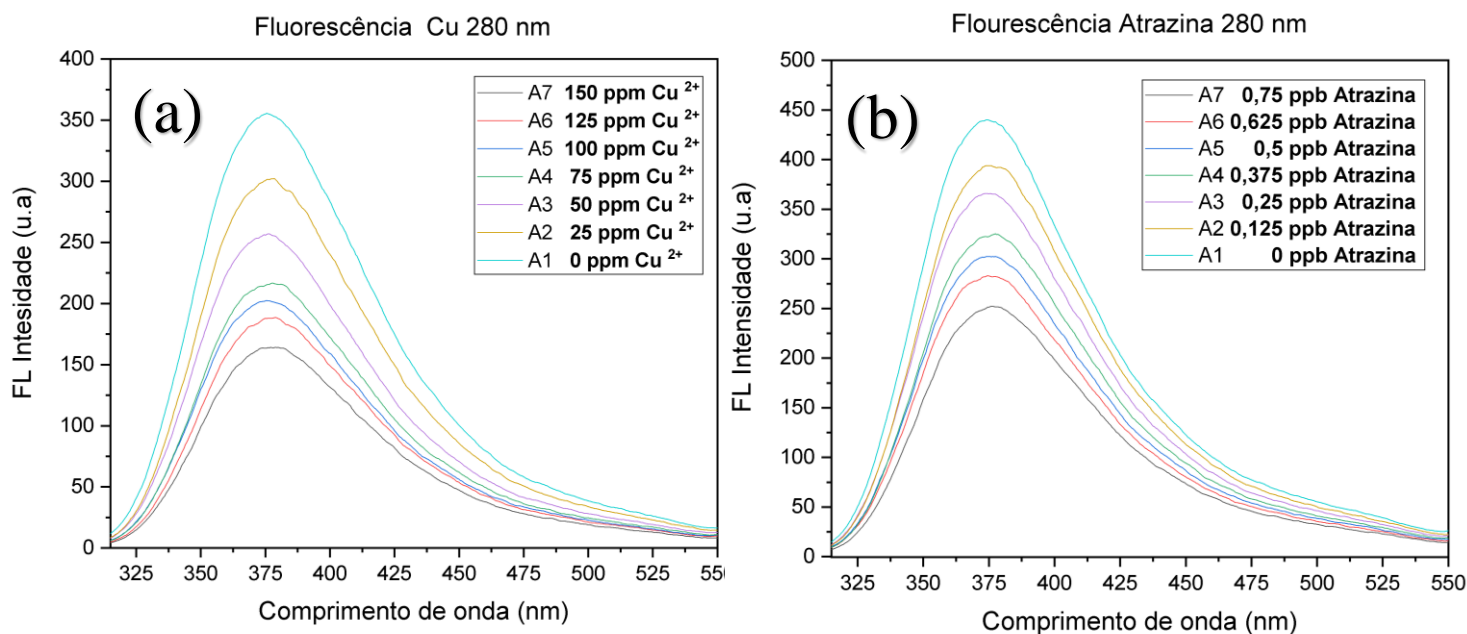


Figura 21: Respostas de fluorescência dos G-CQDs-T2 em solução aquosa com diferentes concentrações de (A) íons férricos (de baixo para cima: 0, 25, 8, 50, 75, 100, 125, 150 PPM, respectivamente) (B) Atrazina (de cima para baixo: 0, 0,125, 0,25, 0,375, 0,5, 0,625, 0,75 PPB, , respectivamente)

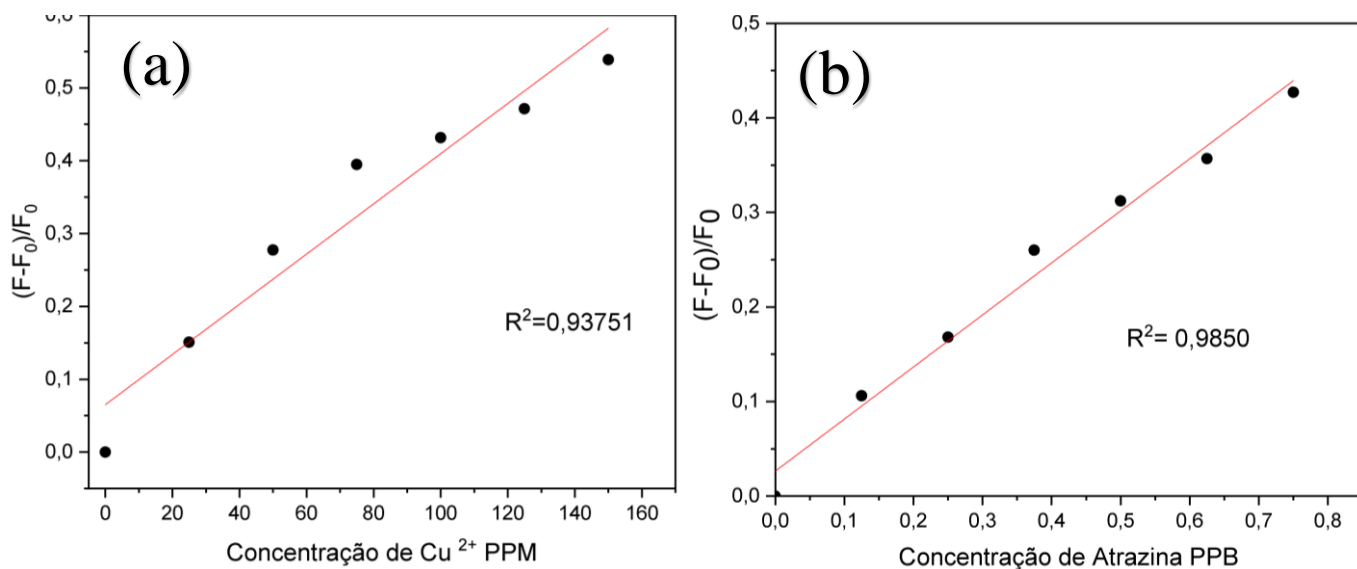


Figura 22: Dependência de $[(F_0 - F)/F_0] - 1$ na concentração de íons Cu^{2+} e Atrazina. (A) Gráfico da resposta fluorescente $[(F_0 - F)/F_0] - 1$ versus o logaritmo das concentrações de íons férricos de Cu^{2+} (b) Gráfico da resposta fluorescente $[(F_0 - F)/F_0]$ versus o logaritmo das concentrações de Atrazina.

Em 2011, Zhai e colaboradores evidenciaram pela primeira vez por que a presença de íons prata em solução influencia as emissões fluorescentes dos G-CQDs obtidos a partir da fuligem de velas de parafina, aumentando a fluorescência. Conforme mencionado anteriormente na secção 3.3.4.1, a interação dos CQD's-T2 com os íons do Níquel $^{2+}$ segue a mesma ideia de argumentação de Zhai, No estudo de sensibilidade, foram investigadas diferentes concentrações de Ni^{2+} na faixa de 0-550 nM. A Figura 23 (a) ilustra a variação da intensidade de fluorescência dos G-CQDs na presença de distintas concentrações de Ni^{2+} . Conforme observado no gráfico apresentado na Figura 23 (a), a intensidade de fluorescência dos CQD's-T2 é sensível à presença de Ni^{2+} e aumenta à medida que a concentração deste íon aumenta. A inserção na Figura 23 (b) demonstra o valor de $(F_0 - F)/F_0$ em função da concentração de Ni^{2+} , onde F_0 e F correspondem à intensidade de fluorescência dos CQD's-T2 sem e com Ni^{2+} , respectivamente. Não foi avaliado o limite de fluorescência neste estudo. A curva $(F - F_0)/F_0$ apresenta uma relação linear com a concentração de Ni^{2+} na faixa de 0 a 150 PPM, o que demonstra uma boa capacidade dos CQD's-T2 para a detecção de Ni^{2+} .

G-CQD-T2 + Níquel $^{2+}$

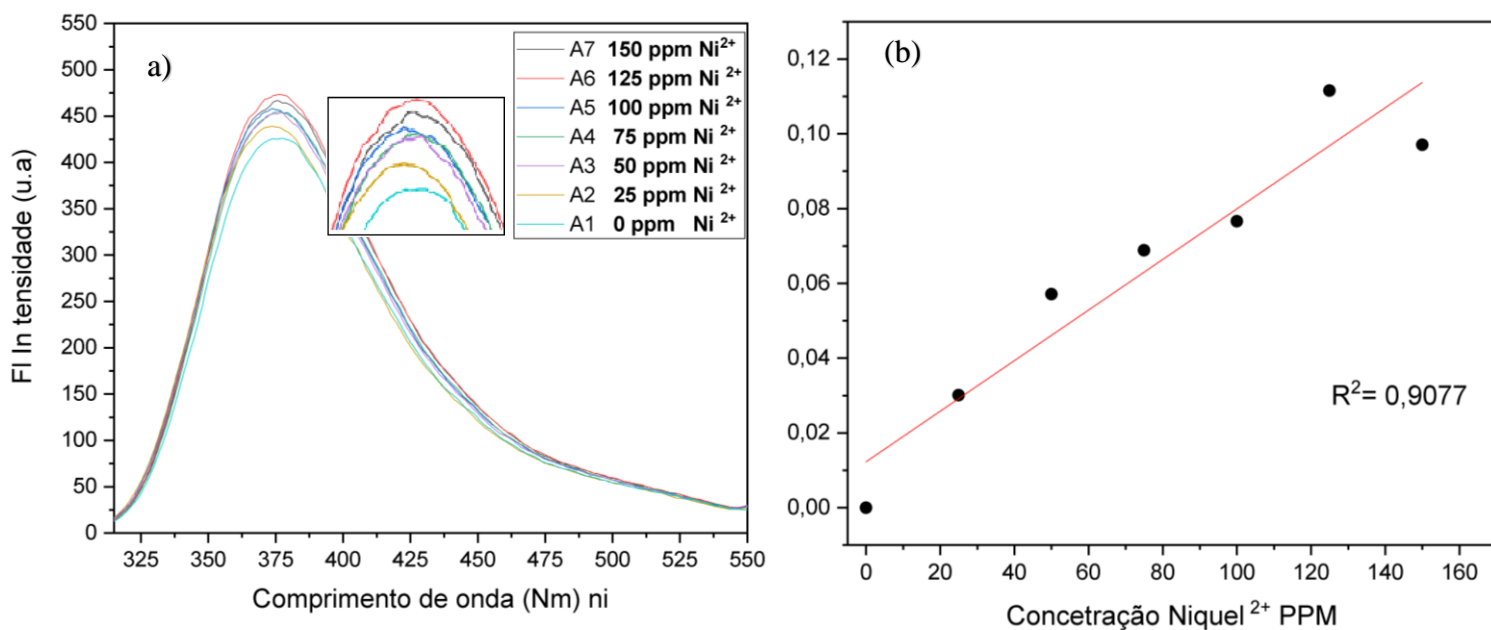


Figura 23: Respostas de fluorescência dos G-CQDs-T2 em solução aquosa com diferentes concentrações de (A) íons de Níquel (de baixo para cima: 0, 25, 8, 50, 75, 100, 125, 150 PPM, respectivamente) (b) Gráfico da resposta da dependência fluorescente de $[(F_0 - F)/F_0]$ versus o logaritmo das concentrações de íons férricos de Ni^{2+}

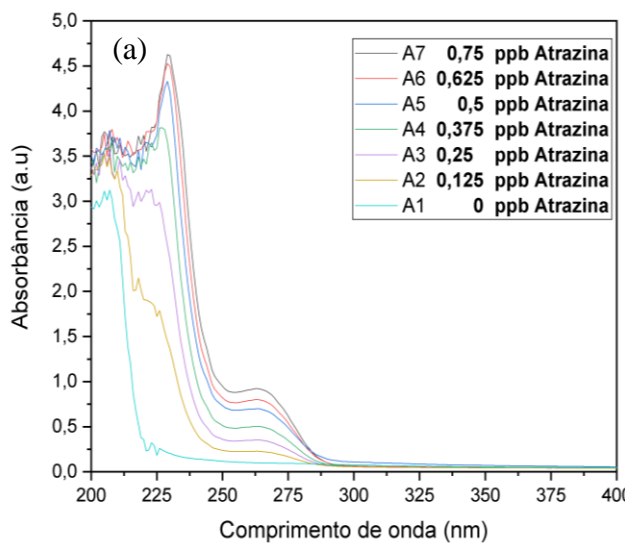
5.2.6. TÉCNICA DE ABSORÇÃO ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL PARA A INVESTIGAÇÃO DA INTERAÇÃO DOS CQD'S-T2 COM OS CONTAMINANTES.

Na adição de Cu^{2+} mostrado na figura 24 (a) e Atrazina mostrado na figura 24 (b) na solução contendo CQD-T2 resultou em um aumento na absorção, enquanto a adição de Ni^{2+} mostrado na figura 24 (c) resultou em uma diminuição na absorção.

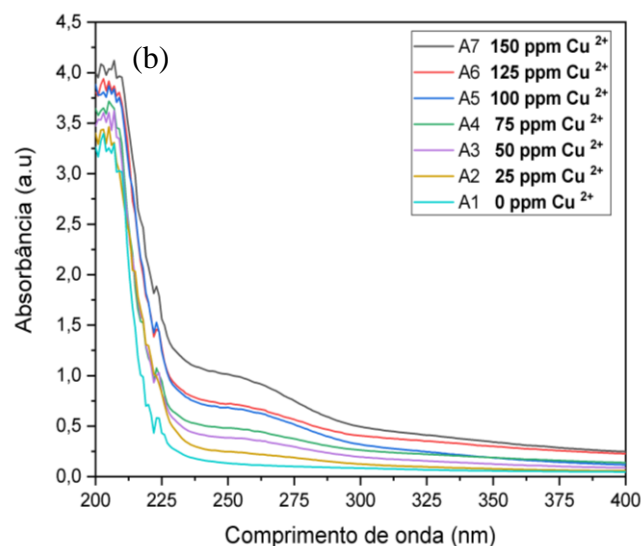
Uma possível explicação para o aumento na absorção observada após a adição de Cu^{2+} e atrazina pode ser a formação de complexos entre esses contaminantes e os G-CQDs. Essa interação pode alterar a estrutura eletrônica do ponto quântico de carbono, levando a um aumento da absorção em certas regiões do espectro.

Por outro lado, a adição de Ni^{2+} pode não levar a uma formação de complexos estáveis com os G-CQDs. Além disso, pode ocorrer uma reação química entre o Ni^{2+} e os grupos funcionais da superfície do ponto quântico de carbono, levando a uma modificação na estrutura eletrônica do ponto quântico e, conseqüentemente, à diminuição na absorção

G-CQD-T2 + Atrazina



G-CQD-T2 + Cobre²⁺



G-COD-T2 + Níquel

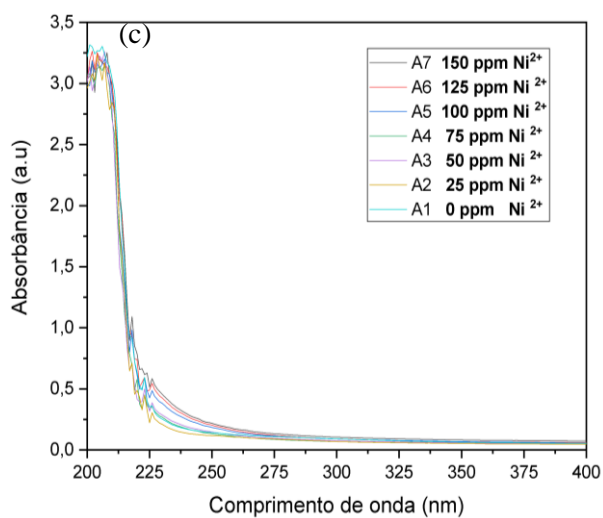


Figura 24: Respostas da absorção dos G-CQDs-T2 em solução aquosa com diferentes concentrações de (A) íons de Cu²⁺ (de baixo para cima: 0, 25, 8, 50, 75, 100, 125, 150 PPM, respectivamente), (b) Atrazina (de cima para baixo: 0, 0,125, 0,25, 0,375, 0,5, 0,625, 0,75 PPB, respectivamente), (c) íons de Níquel (de baixo para cima: 0, 25, 8, 50, 75, 100, 125, 150 PPM, respectivamente)

6 CONCLUSÃO

Este trabalho teve a proposta de motivar o desenvolvimento de sistemas de detecção utilizando os G-CQDs, encorajando a utilização de rotas verdes de síntese e estabelecer metodologias de detecção visual baseadas em cores. É fundamental simplificar o uso dos sensores e a interpretação dos dados, bem como a elaboração de sensores descartáveis e sistemas de leitura fáceis de usar para expandir seu uso em aplicações de detecção no mundo real. A aplicação em campo dos sensores tornará a detecção de metais pesados viável e mais eficiente, permitindo o monitoramento desses elementos em qualquer lugar. Esses avanços são necessários para enfrentar os desafios globais associados à poluição por metais pesados e proteger a saúde humana e o meio ambiente.

O objetivo principal desse estudo foi alcançado e corroborou com a grande promessa dos G-CQDs hidrotermicamente sintetizados para a sondagem de metais pesados e herbicidas em amostras ambientais. Os resultados obtidos evidenciaram a sensibilidade e seletividade desses nanomateriais na detecção de Cobre²⁺, Níquel²⁺ e Atrazina, indicando sua possível aplicação em sistemas de monitoramento de recursos hídricos. A utilização da análise de absorção UV-visível como uma ferramenta complementar à análise de fluorescência é importante porque permite uma avaliação mais completa das interações entre os compostos e os G-CQDs. Além disso, a combinação das duas técnicas aumenta a precisão da detecção de traços dos compostos em amostras de água contaminada, contribuindo para um monitoramento ambiental mais eficiente. Portanto, a utilização da espectroscopia de absorção UV-visível e espectrofluorimetria juntas é uma abordagem promissora na detecção de contaminantes em água utilizando G-CQDs como sensores.

A síntese hidrotermal mostrou ser uma rota viável e ecologicamente correta para a obtenção dos G-CQDs, apresentando baixo custo e alta eficiência, porém ainda apresenta alguns desafios em relação ao controle do tamanho e da forma dos G-CQDs e à reprodução das condições ideais de síntese. Por isso, a otimização dos parâmetros de síntese é uma etapa importante para a obtenção dos G-CQDs com propriedades ópticas e estruturais desejáveis.

Como perspectivas futuras, a otimização dos parâmetros de síntese e a exploração de outras rotas sintéticas com menor toxicidade poderá levar à produção de G-CQDs com propriedades ópticas e estruturais sob medida para a detecção de mais metais pesados, pesticidas e herbicidas.

Utilizar O LOD (Limite de Detecção) como uma ferramenta para aprimorar a detecção também é uma ideia promissora. Ele representa a menor quantidade ou concentração detectável de uma substância e pode ser usado para estabelecer limites de segurança, monitorar a presença de contaminantes e garantir a conformidade com regulamentações ambientais e de saúde. Considerar o LOD como uma perspectiva incentiva o uso desse parâmetro sensível e confiável, aprimorando a precisão e a sensibilidade da detecção por fluorimetria, que é um dos métodos analíticos propostos neste estudo.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, Marcelo Farias de et al. Análise multivariada de parâmetros físico-químicos em amostras de vinhos tintos comercializados na região metropolitana do Recife. *Quimica Nova*, v. 31, p. 296-300, 2018.
- ANDRADE, Stéfani Iury Evangelista de et al. Pontos quânticos de carbono aplicado à determinação fluorimétrica de cobre (II) em óleos usando um sistema em fluxo-batelada com extração em fase única. 2016.
- ATVARS, Teresa DZ; MARTELLI, Cláudia. Espectroscopia de luminescência. *Revista Chemkeys*, n. 2, p. 1-9, 2002.
- BACCARO, Alexandre LB; GUTZ, Ivano GR. Photoelectrocatalysis on semiconductors: From the fundamentals to its conformation at the nanoscale level. *Quimica Nova*, v. 41, p. 326-339, 2018.
- BHUVANESWARI, G.; RADJAREJESRI, S. Green synthesis and characterization of CdS quantum dots. *Int J ChemTech Res*, v. 8, n. 5, p. 104-108, 2015.
- BOURLINOS, Athanasios B. et al. Surface functionalized carbogenic quantum dots. *small*, v. 4, n. 4, p. 455-458, 2008.
- BROTCHIE, Adam. Graphene quantum dots: It's all in the twist. *Nature Reviews Materials*, v. 1, n. 2, p. 1-1, 2016.
- CAMARGOS, Juliana Sofia Fonseca; DE OLIVEIRA SEMMER, Adriana; DA SILVA, Sidney Nicodemos. Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, v. 3, n. 8, p. 1118-1130, 2017.
- CARMO, Diego Almeida do et al. Comportamento ambiental e toxicidade dos herbicidas atrazina e simazina. **Revista Ambiente & Água**, v. 8, p. 133-143, 2013.
- CARNEIRO, Samuel Veloso. Pontos Quânticos de Carbono e Nanopartículas de Prata: nanomateriais com potencial aplicação para o sensoriamento de pesticidas. 2019.
- Costa, R.S. da, Silva, P.P.B., Ceschin, A.M., & Pereira, N.S. (2016). Peat as an alternative low cost for production carbon quantum dots. 22 CBECIMAT: Brazilian congress of engineering and materials science, Brazil
- DE OLIVEIRA LIMA, Luana Caroline; MACHADO, Wagner Souza; SCHIAVONA, Marco Antônio. Pontos de Carbono: Síntese Química, Propriedades e Aplicações—Uma Revisão. 2023.
- DEVI, Pooja et al. Recent advances in carbon quantum dot-based sensing of heavy metals in water. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 114, p. 171-195, 2019.
- DONG, Yongqiang et al. Natural carbon-based dots from humic substances. *Scientific reports*, v. 5, n. 1, p. 10037, 2015.

DOS SANTOS, Nathália Bandeira Carvalho; DOS SANTOS, Rayza Helen Graciano; DA SILVA, Ronaldo Faustino. Aplicação da Análise Multivariada e da Resolução CONAMA 357/2005 para Análise da Qualidade de Água em Rios de Pernambuco (Application of Multivariate Analysis and Resolution CONAMA 357/2005 for Analysis of Water Quality in Rivers of Pernambuco). *Revista Brasileira de Geografia Física*, v. 11, n. 5, p. 1859-1875, 2018.

EILERS, Joren et al. Optical properties of Mn-doped ZnTe magic size nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 3, n. 12, p. 1663-1667, 2012.

GAO, H. et al. An efficient designing of nitrogen decorated carbon quantum dots as Fe fluorescent probe: On account of binary carbon source system. *Materials Today Communications*, v. 35, p. 105707, 1 jun. 2023.

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

HAN, Shuai et al. Preparation of fluorescent carbon dots from peat for Fe³⁺ sensing and cellular imaging. *Micro & Nano Letters*, v. 15, n. 2, p. 86-89, 2020.

HSU, Pin-Che et al. Synthesis and analytical applications of photoluminescent carbon nanodots. *Green Chemistry*, v. 14, n. 4, p. 917-920, 2012.

JING, Na et al. Nitrogen-doped carbon dots synthesized from acrylic acid and ethylenediamine for simple and selective determination of cobalt ions in aqueous media. *Journal of Luminescence*, v. 206, p. 169-175, 2019.

KE, Jun et al. Upconversion carbon quantum dots as visible light responsive component for efficient enhancement of photocatalytic performance. *Journal of colloid and interface science*, v. 496, p. 425-433, 2017.

KOOLE, Rolf et al. Size effects on semiconductor nanoparticles. *Nanoparticles: Workhorses of Nanoscience*, p. 13-51, 2014.

LI, Hailong; ZHAI, Junfeng; SUN, Xuping. Sensitive and selective detection of silver (I) ion in aqueous solution using carbon nanoparticles as a cheap, effective fluorescent sensing platform. *Langmuir*, v. 27, n. 8, p. 4305-4308, 2011.

LI, Haitao et al. Carbon nanodots: synthesis, properties and applications. *Journal of materials chemistry*, v. 22, n. 46, p. 24230-24253, 2012.

LI, Meixiu et al. Review of carbon and graphene quantum dots for sensing. *ACS sensors*, v. 4, n. 7, p. 1732-1748, 2019.

LI, Shanghao et al. Nontoxic carbon dots potently inhibit human insulin fibrillation. *Chemistry of Materials*, v. 27, n. 5, p. 1764-1771, 2015.

LIM, Shi Ying; SHEN, Wei; GAO, Zhiqiang. Carbon quantum dots and their applications. *Chemical Society Reviews*, v. 44, n. 1, p. 362-381, 2015.

LIMA, Marcelo B. et al. In-line single-phase extraction for direct determination of total iron in oils using CdTe quantum dots and a flow-batch system. *Analytical Methods*, v. 7, n. 18, p. 7707-7714, 2015.

LIN, Xiaomei et al. Encapsulation of strongly fluorescent carbon quantum dots in metal-organic frameworks for enhancing chemical sensing. *Analytical chemistry*, v. 86, n. 2, p. 1223-1228, 2014.

LIN, Zhen et al. Classical oxidant induced chemiluminescence of fluorescent carbon dots. *Chemical communications*, v. 48, n. 7, p. 1051-1053, 2012.

LU, Yuanyuan et al. A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry. *Talanta*, v. 178, p. 324-338, 2018.

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

MADURAIVEERAN, Govindhan; JIN, Wei. Carbon nanomaterials: Synthesis, properties and applications in electrochemical sensors and energy conversion systems. *Materials Science and Engineering: B*, v. 272, p. 115341, 2021.

MAGDY, G.; BELAL, F.; ELMANSI, H. Rapid microwave-assisted synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots as fluorescent nanosensors for the spectrofluorimetric determination of palbociclib: application for cellular imaging and selective probing in living cancer cells. *RSC Advances*, v. 13, n. 7, p. 4156–4167, 2023.

MAHMOUDI, N. et al. Development of a Carbon Quantum Dot-Based Sensor for the Detection of Acetylcholinesterase and Organophosphate Pesticides. Disponível em: <https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=4401576>. Acesso em: 3 abr. 2023.

MARTINS, Carlos Vinicius Costa et al. INVESTIGAÇÃO DE PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO OBTIDOS A PARTIR DA BIOMASSA DE CANA-DE-AÇÚCAR. 2021.

MARTINS, Carlos Vinicius Costa et al. INVESTIGAÇÃO DE PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO OBTIDOS A PARTIR DA BIOMASSA DE CANA-DE-AÇÚCAR. 2021.

MESQUITA, Alexandre et al. Propriedades fotoluminescentes de pontos quânticos de carbono sintetizados a partir da pirólise do ácido cítrico. 2020.

MOHAPATRA, Sasmita; BERA, Mihir K.; DAS, Rahul K. Rapid “turn-on” detection of atrazine using highly luminescent N-doped carbon quantum dot. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 263, p. 459-468, 2018.

MOLAEI, Mohammad Jafar. Principles, mechanisms, and application of carbon quantum dots in sensors: a review. *Analytical Methods*, v. 12, n. 10, p. 1266-1287, 2020.

MOSBAHI, Siwar et al. Risedronate adsorption on bioactive glass surface for applications as bone biomaterial. *Applied Surface Science*, v. 367, p. 205-213, 2016.

NOGUEIRA, Helton Pereira. Nanocompósitos magnéticos para concentração/remoção de contaminantes de águas. 2019. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

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.

QANDEEL, N. A. et al. Fast one-pot microwave-assisted green synthesis of highly fluorescent plant-inspired S,N-self-doped carbon quantum dots as a sensitive probe for the antiviral drug nitazoxanide and hemoglobin. *Analytica Chimica Acta*, v. 1237, p. 340592, 2 jan. 2023.

REN, Xingang et al. High Efficiency Organic Solar Cells Achieved by the Simultaneous Plasmon-Optical and Plasmon-Electrical Effects from Plasmonic Asymmetric Modes of Gold Nanostars. *Small*, v. 12, n. 37, p. 5200-5207, 2016.

RODRÍGUEZ ZÚÑIGA, Ursula Fabiola. Avaliação da Influência de fatores ambientais na estrutura, dinâmica e propriedades ópticas das substâncias húmicas aquáticas do Rio Negro. 2006. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

RODUNER, Emil. Size matters: why nanomaterials are different. *Chemical society reviews*, v. 35, n. 7, p. 583-592, 2006.

ROSTAMI, M.; ZHANG, B.; ZHANG, Y. Selective detection of nitenpyram by silica-supported carbon quantum dots. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 292, p. 122387, 5 maio 2023.

ROTH, Siegmar; CARROLL, David. One-dimensional metals: conjugated polymers, organic crystals, carbon nanotubes and graphene. John Wiley & Sons, 2015.

ŠAFRANKO, S. et al. A Facile Synthetic Approach toward Obtaining N-Doped Carbon Quantum Dots from Citric Acid and Amino Acids, and Their Application in Selective Detection of Fe(III) Ions. *Chemosensors*, v. 11, n. 4, p. 205, 1 abr. 2023.

SCHRÖCKH, Johann Matthias. Philippus Aureolus Theophrastus Paracelsus, genannt Bombast von Hohenheim: ein schweizerischer Medicus, gestorben 1541. Hilscher, 1764.

SHEN, Liming et al. The production of pH-sensitive photoluminescent carbon nanoparticles by the carbonization of polyethylenimine and their use for bioimaging. *Carbon*, v. 55, p. 343-349, 2013.

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.

THANGARAJ, Baskar et al. Biomass-derived Carbon Quantum Dots—A Review. Part 2: Application in Batteries. **ChemBioEng Reviews**, v. 8, n. 4, p. 302-325, 2021.

WANG, Dongwei et al. Fluorometric atrazine assay based on the use of nitrogen-doped graphene quantum dots and on inhibition of the activity of tyrosinase. **Microchimica Acta**, v. 186, p. 1-7, 2019.

- WANG, Qin et al. A fluorescent turn-off/on method based on carbon dots as fluorescent probes for the sensitive determination of Pb²⁺ and pyrophosphate in an aqueous solution. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 207, p. 25-33, 2015.
- WANG, Ru et al. Recent progress in carbon quantum dots: synthesis, properties and applications in photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, n. 8, p. 3717-3734, 2017.
- WANG, Yingte et al. Hydrothermal synthesis of carbon quantum dots as fluorescent probes for the sensitive and rapid detection of picric acid. *Analytical Methods*, v. 10, n. 23, p. 2775-2784, 2018.
- XU, Xiaoyou et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, n. 40, p. 12736-12737, 2004.
- XU, Yuanhong et al. Applications of carbon quantum dots in electrochemiluminescence: a mini review. *Electrochemistry communications*, v. 48, p. 151-154, 2014.
- YANG, Manman et al. Fluorescent carbon dots for sensitive determination and intracellular imaging of zinc (II) ion. *Microchimica Acta*, v. 182, p. 2443-2450, 2015.
- YU, Jing et al. Green preparation of carbon dots by Jinhua bergamot for sensitive and selective fluorescent detection of Hg²⁺ and Fe³⁺. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 214, p. 29-35, 2015.
- ZHAO, Lixia et al. Chemiluminescence of carbon dots under strong alkaline solutions: a novel insight into carbon dot optical properties. *Nanoscale*, v. 5, n. 7, p. 2655-2658, 2013.
- ZHENG, Xiaochun et al. A carbon-dot-based fluorescent probe for the sensitive and selective detection of Copper (II) Ions. *ChemistrySelect*, v. 4, n. 8, p. 2392-2397, 2019.
- ZHU, Lingli et al. State-of-the-art on the preparation, modification, and application of biomass-derived carbon quantum dots. ***Industrial & Engineering Chemistry Research***, v. 59, n. 51, p. 22017-22039, 2020
- 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.
- ZHU, Yanwu et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*, v. 22, n. 35, p. 3906-3924, 2010.
- ZOU, Yu et al. High photoluminescent carbon nanodots and quercetin-Al³⁺ construct a ratiometric fluorescent sensing system. *Carbon*, v. 77, p. 1148-1156, 2014.