# UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS CENTRO DE TECNOLOGIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CLAUDIANA FERREIRA DA SILVA

SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO A PARTIR DE BIOMASSAS NATURAIS PARA IMPLEMENTAÇÃO COMO FLUIDOS TRAÇADORES VERDES NA INDÚSTRIA PETROLÍFERA

> Maceió – AL Fevereiro de 2024

#### CLAUDIANA FERREIRA DA SILVA

# SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO A PARTIR DE BIOMASSAS NATURAIS PARA IMPLEMENTAÇÃO COMO FLUIDOS TRAÇADORES VERDES NA INDÚSTRIA PETROLÍFERA

Defesa de Dissertação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como requisito para obtenção do título de mestra.

**Orientador:** Prof. Dr. Leonardo Mendonça Tenório de Magalhães Oliveira.

**Coorientador:** Prof. Dr. José Leandro da Silva Duarte.

## Catalogação na fonte Universidade Federal de Alagoas Biblioteca Central Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária: Girlaine da Silva Santos - CRB-4 - 1127

S586s Silva, Claudiana Ferreira da.

Síntese de pontos quânticos de carbono a partir de biomassas naturais para implementação como fluidos traçadores verdes na indústria petrolífera / Claudiana Ferreira da Silva. – 2024.

73 f.: il.

Orientador: Leonardo Mendonça Tenório de Magalhães Oliveira. Coorientador: José Leandro da Silva Duarte.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Maceió, 2024.

Bibliografia: f. 59- 69. Apêndices: f. 70- 73.

1. Nanotecnologia. 2. Nanopartículas. 3. Fluorescência. 4. Método hidrotérmico. 5. Indústria petrolífera. I. Título.

CDU: 66.0: 665.6

#### Claudiana Ferreira da Silva

## SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO A PARTIR DE BIOMASSAS NATURAIS PARA IMPLEMENTAÇÃO COMO FLUIDOS TRAÇADORES VERDES NA INDÚSTRIA PETROLÍFERA

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 16 de fevereiro de 2024.





Documento assinado digitalmente Data: 19/02/2024 14:55:27-0300 Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof, Dr, Leonardo Mendonça Tenório de Magalhães Oliveira (Orientador -PPGEQ/UFAL) DA SILVA DUARTE Assinado de forma digital por DA

JOSE LEANDRO -Z0387665M

SILVA DUARTE JOSE LEANDRO-Z0387665M Dados: 2024.02.20 09:35:40 +01'00'

Prof. Dr. José Leandro da Silva Duarte (Coorientador - Universidade Complutense de Madrid/UCM)



Data: 19/02/2024 16:30:27-0300 Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof<sup>a</sup>, Dr<sup>a</sup>, Livia Maria de Oliveira Ribeiro (PPGEQ/UFAL)



Documento assinado digitalmente GOV.DT SENDY MELISSA SANTOS DO NASCIMENTO Data: 20/02/2024 13:06:20-0300 Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sendy Melissa Santos Do Nascimento (UFAL)

Documento assinado digitalmente



Prof. Dr. Vanderson Barbosa Bernardo (IQB/UFAL)

#### AGRADECIMENTOS

A Deus por sempre me proporcionar oportunidades de crescimento pessoal, intelectual, me dar força e determinação e por todas as bênçãos sobre mim derramadas. Obrigada Senhor!

Aos meus pais **Cícera** e **Aurino** e aos meus irmãos, em especial a minha irmã, **Cristiana.** Que é meu exemplo de força, determinação e superação, a qual é minha maior impulsionadora para acreditar e correr atrás dos meus sonhos.

Agradeço a meu querido Orientador **Prof. Dr. Leonardo Mendonça Tenório de Magalhães Oliveira**, por toda confiança, paciência, disponibilidade e principalmente por ser esse ser humano maravilhoso. Agradeço a Deus por me presentear com sua orientação. Agradeço de todo o coração!

Agradeço a meu querido Coorientador **Prof. Dr. José Leandro da Silva Duarte**, por todo carinho, dedicação, confiança e disposição, contribuindo com os seus conhecimentos para que pudesse chegar até aqui. Obrigada querido você também é um presente de Deus em minha vida!

Aos amigos que o Mestrado me presentou, em especial Claudivan, que sempre me salva nos momentos de perrengue, aos amigos do LEAp, que me serviram de suporte. Sinta-se todos abraçados pelo meu agradecimento!

Agradeço à minha querida Professora de graduação e amiga, Prof.<sup>a</sup> Dra. Vanessa Limeira Azevedo Gomes, por toda confiança, dedicação, carinho e disponibilidade para me ajudar a chegar até aqui, pois a mesma é um exemplo de profissional, a qual me espelho. Agradeço de todo coração!

A todos os meus familiares e amigos que me ajudaram em todos os momentos da minha vida acadêmica e de pesquisadora.

A CAPES, pelo suporte financeiro concedido, aos laboratórios: LEAp (IQB – UFAL), LabMARE (CTEC – UFAL), Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais (IF – UFAL) e Laboratório de Microtecnologias Aplicadas (IF – UFAL).

À Universidade Federal de Alagoas – UFAL, pela base de pesquisas desenvolvida nesta instituição de ensino.

## DEDICATÓRIA

Primeiramente a Deus, sem ele eu não teria chegado até aqui e à minha amada família, em especial aos meus pais Cícera e Aurino, à minha querida irmã Cristiana, a qual é um exemplo de determinação, superação e sei que posso contar com ela em todos os momentos.

Essa conquista é de vocês!

#### RESUMO

O uso de precursores verdes para produção de biomateriais, é uma forma de aproveitamento de resíduos, agregando valor a materiais que seriam descartados. Tal perspectiva se suporta na natureza tóxica dos atuais fluídos usados para este fim. Embora a nanotecnologia ainda não seja muito empregada neste perfil de indústria, ela vem atraindo amplo interesse para desenvolvimento de pesquisas, principalmente os Pontos Quânticos de Carbono (CQDs), em função de propriedades como boa estabilidade, propriedades ópticas, biocompatibilidade, ecologicamente viável e baixo custo. Este trabalho objetivou sintetizar os CQDs verdes utilizando biorresíduos, para aplicação como fluidos traçadores em reservatórios de hidrocarbonetos. As cascas de banana da terra (Musa spp), da laranja pera (Citrus sinensis) e vagem de kapok (Ceiba pentandra), foram as matérias primas nas sínteses de carbonização hidrotérmicas dos CQDs, devido baixo custo, eficiência e ser ecológicos. As propriedades ópticas, estrutura química e grupos funcionais foram determinadas por caracterização como Espectroscopia Infravermelho Transformada de Fourier com (FTIR). Espectrofotometria Ultravioleta-Visível (UV-vis) е Espectroscopia de Fotoluminescência (PL) e Rendimento Quântico (RQ). Para análises de desempenho do material foram usados Tensiômetro Óptico (Ângulo de Contato), Teste de Compatibilidade e em Meios Porosos. Os resultados mostraram que os grupos funcionais em comum presentes nas amostras são O-H, C-N e C-O, favorecendo a solubilidade em água. Além disso, os CQDs apresentaram excelentes propriedades ópticas, como alta intensidade de emissão, boa estabilidade e longa vida útil. O rendimento guântico foi elevado, maior que 10%, um valor acima da média para materiais verdes, principalmente por não apresentarem dopagem adicional, assim têm-se um imenso potencial para rastreamento. O ângulo de contato da interação fluído - rocha, em rocha carbonática embebida por petróleo e pura (sem petróleo), mostrou que na rocha com óleo foram maiores que 90º para todas as amostras, e diminuíram ao longo do tempo de análise (30 min.). Entretanto, para rocha pura notouse que no início das análises, em todos CQDs, foram menores que 90°. Nos testes de compatibilidade usando soluções de salmoura e petróleo, os CQDs não interagiram com o petróleo e não há formação de fase adicional e o aumento de temperatura não há interferência significativa na emissão. A taxa de absorção das nanopartículas pelos diferentes meios porosos foram baixas, já que absorbância registrada no UV-vis foi alta, próxima a 0,1 e mesmo em baixa concentração ainda foi possível registrar a fluorescência. Considerando o exposto, as biomassas estudadas, apresentam um alto potencial para aplicação como fluidos traçadores em reservatórios de petróleo.

**Palavras chave**: Nanotecnologia, Método hidrotérmico, Rastreador, Síntese verde, Fluorescência.

#### ABSTRACT

The use of green precursors for the production of biomaterials is a way of using waste, adding value to materials that would otherwise be discarded. This perspective is supported by the toxic nature of the current fluids used for this purpose. Although nanotechnology is not yet widely used in this industry profile, it has been attracting wide interest for research development, especially CQDs, due to properties such as good stability, optical properties, biocompatibility, ecologically viable and low cost. This work aimed to synthesize environmentally friendly Carbon Quantum Dots (CQDs) using biowaste, for application as tracer fluids in hydrocarbon reservoirs. Plantain (Musa spp), pear orange (Citrus sinensis) and kapok pod (Ceiba pentandra) peels were the raw materials in the hydrothermal carbonization syntheses of CQDs, due to their low cost, efficiency and environmental friendliness. The optical properties, chemical structure and functional groups were determined by characterization such as (FTIR), Fourier Transform Infrared Spectroscopy Ultraviolet-Visible Spectrophotometry (UV-vis) and Photoluminescence Spectroscopy (PL) and Quantum Yield (RQ). Optical Tensiometer (Contact Angle), Compatibility Test and Porous Media Test were used to analyze the material's performance. The results showed that the common functional groups present in the samples are O-H, C-N and C-O, favoring solubility in water. Furthermore, CQDs showed excellent optical properties such as high emission intensity, good stability and long lifetime. The quantum yield was high, greater than 10%, a value above the average for green materials, mainly because they do not have additional doping, so they have immense potential for tracking. The contact angle of the fluid-rock interaction, in oil-soaked and pure carbonate rock (without oil), showed that in the rock with oil they were greater than 90° for all samples, and decreased over the analysis time (30 min.). However, for pure rock it was noted that at the beginning of the analysis, in all CQDs, they were lower than 90°. In compatibility tests using brine and petroleum solutions, the CQDs did not interact with the petroleum and there is no additional phase formation and the increase in temperature does not significantly interfere with the emission. The absorption rate of nanoparticles by the different porous media was low, since the absorbance recorded in UV-vis was high, close to 0.1 and even at low concentration it was still possible to record fluorescence. Considering the above, the studied biomasses have a high potential for application as tracer fluids in oil reservoirs.

**Keywords:** Nanotechnology, hydrothermal method, Tracker, Green Synthesis, Fluorescence.

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 21 - Teste de Compatibilidade em diferentes proporções volumétricas, 80/20, 50/50 e 20/80. a) CQDs - Banana. b) CQDs - Laranja e c) CQDs - Kapok......53

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diferenças entre os fluidos traçadores radioativos, não radioativos e CQDs.
Tabela 2- Propriedades da salmoura sintética. 39
Tabela 3 - Valores da porosidade e permeabilidade dos meios porosos. 40
Tabela 4 - Análise dos grupos funcionais do espectro FTIR dos CQDs46
Tabela 5 - Comparação de RQ de materiais orgânicos usados nas sínteses de CQDs.
Tabela 6 - Intensidade de emissão dos CQDs de cada relação volumétrica54
Tabela 7 - Espectro de absorção UV-vis, antes da salmoura ser injetada55
Tabela 8 - Espectro de absorção UV-vis, meio poroso micropérolas
Tabela 9 - Espectro de absorção UV-vis, meio poroso areia e micropérolas55

# SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO10
2.	OBJETIVOS13
2.1	Geral13
2.2	Específicos13
3.	REVISÃO DE LITERATURA14
3.1	Nanomateriais e o surgimento dos Pontos Quânticos de Carbono (CQDs)
3.1.1	Uso de materiais orgânicos para produção de pontos quânticos de
carbo	no15
3.2	Métodos de sintetizar, caracterização dos CQDs e diferença dos
conve	encionais16
3.2.1	Ablação a laser18
3.2.2	Eletroquímica
3.2.3	Descarga de arco18
3.2.4	Micro-ondas19
3.2.5	Oxidação química19
3.2.6	Pirólise19
3.2.7	Método assistido por ultrassom20
3.2.8	Hidrotérmico20
3.3	Caracterização das propriedades do CQDs21
3.3.1	Espectroscopia ultravioleta-visível (UV-vis)22
3.3.2	Molhabilidade e Ângulo de contato22
3.3.3	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)23
3.3.4	Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)24
3.4	Fatores que influenciam nas propriedades do CQDs29
3.5	Aplicação dos CQDs e seus desafios
3.6	Fluido traçador: diferenças entre o ecologicamente correto e o
conve	encional
4.	METODOLOGIA
4.1	Preparo e pré-tratamento dos materiais naturais
4.2	Síntese dos Pontos Quânticos de Carbono – CQDs

4.3	Caracterizações dos Pontos Quânticos de Carbono (CQDs)
4.3.1	Ângulo de Contato36
4.3.2	Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR36
4.3.3	Espectrofotometria Ultravioleta-Visível (UV-vis)37
4.3.4	Espectroscopia de Fotoluminescência (PL) e Rendimento Quântico
(RQ)	
4.3.5	Testes Compatibilidade
4.4	Testes em Meios Porosos
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO42
5.1	Caracterização dos CQDs42
5.1.1	Ângulo de contato42
5.1.2	Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR44
5.1.3	Espectrofotometria ultravioleta-visível (UV-vis)47
5.1.4	Espectroscopia de Fotoluminescência (PL) e Rendimento Quântico
(RQ)	
5.1.5	Teste de Compatibilidade53
5.2	Testes em Meios Porosos54
6.	CONCLUSÕES57
7.	PERSPECTIVAS
REFE	RÊNCIAS59
APÊN	DICE A - ESPECTRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA DOS TESTES DE
COMF	PATIBILIDADE70
APÊN	DICE B – ESPECTRO PL DO CQDS - BANANA DOS TESTES EM MEIOS
PORC	9SOS71
APÊN	DICE C - ESPECTRO DE PL DO CQDS - LARANJA DOS TESTES EM
MEIO	S POROSOS72
APÊN	DICE D – ESPECTRO DE PL DO CQDS – KAPOK DOS TESTES EM MEIOS
PORC	9SOS73

#### 1. INTRODUÇÃO

Com o passar do tempo, vem aumentando a busca por novas tecnologias e materiais que possam ser usados no processo de exploração e produção em reservatório de petróleo, visando a eficiência e diminuindo os efeitos nocivos ao meio ambiente. Principalmente na caracterização dos hidrocarbonetos sem causar danos e contaminação a formação, ou até mesmo aos próprios fluidos, onde muitos materiais usados na caracterização de reservatórios são tóxicos.

Os traçadores são substâncias radioativas ou não radioativas amplamente utilizados em reservatórios de hidrocarbonetos para rastrear o fluxo dos fluidos e a heterogeneidade. No entanto, os radioativos apresentam baixos limites de detecção boa continuidade de medição, pois usam a emissão de radiações gama ou beta com mínimo de interferência, já os não radioativos têm uma aplicação econômica, fácil produção, grande variedade e principalmente menor toxicidade que os convencionais (Franco; Zabala; Cortés, 2017; Maldonado *et al.*, 2021).

Segundo Wei Wang *et al.* (2023) e Zhongliang Hu *et al.* (2019), os traçadores são dissolvidos em água muitas vezes como um fluido transportador (solvente), para obter informações de materiais, padrão de fluxo e caracterização do grau de heterogeneidade que estejam em movimento ou em repouso no reservatório. Entretanto, os radioativos têm algumas limitações como a toxicidade, grande dificuldade de transporte, manipulação do material pela possível contaminação ambiental, alto custo relacionado a logística e análise, contribuindo para avanço do desenvolvimento de rastreadores não radioativos que possam ser utilizados para caracterizar o fluxo dos fluidos dentro do reservatório, assim mapeando o caminho preferencial sem causar tanta interferência no meio ambiente.

De acordo com Haochi Liu *et al.* (2019) e Smita Das. *et al.* (2021), os Pontos Quânticos de Carbono – CQDs, que vem do inglês Carbon Quantum Dots – CQDs, são conhecidos como nanomateriais semicondutores, que variam de 1 a 10 nm, com forma quase esférica que pertencem a conformação de carbono com dimensões zero. Os CQDs são materiais que tem uma boa estabilidade fluorescente, em comparação com os tipos de nanomateriais de carbono. Por esses aspectos são considerados novos materiais promissores, que tem ganhado atenção devido às suas potenciais aplicações em diversas áreas, como perfuração de poços, recuperação avançada de óleo – EOR, e entre outros. Conforme Duan, Wang e Li (2015) e X. Feng e Y. Zhang (2019), o estudo de maneiras de sintetização usando materiais de origem natural tem ganhado destaque. Os pontos quânticos de carbono ecologicamente corretos, vem chamando a atenção devido a sua fácil manipulação, ser fonte de carbono sustentável natural, economicamente viável e economia de tempo na síntese, e podem se tornar uma forma de aproveitamento de resíduos, agregando valor. Neste cenário, o uso das biomassas e/ou biorresíduos são boas alternativas para diminuir os impactos ambientais.

Os CQDs podem ser produzidos a partir de diversos materiais naturais, como por exemplo, os resíduos de frutas, que são bem mais interessantes, devido a sua abundância, baixo custo e toxicidade. Os CQDs podem ser sintetizados por diferentes métodos, como o hidrotérmico, micro-ondas, irradiação, tratamento ultrassom, pirólise, ablação a laser, oxidação química, entre outros (J. Kaur *et al.*, 2020; X. Feng e Y. Zhang, 2019).

De acordo com B. Xue *et al.* (2019); R. Atchudan *et al.* (2020) e VN Mehta *et al.* (2015), entre os métodos de sínteses de CQDs, o hidrotérmico tem sido amplamente usado e se destaca pela sua facilidade, baixo custo, eficiência e principalmente por ser ecológico, além disso usa precursores naturais durante a produção dos pontos quânticos de carbono. As moléculas orgânicas dos precursores, produzem CQDs com rendimento quântico (razão do número de moléculas que emitem luz pelo número total de moléculas excitadas) e qualidade suficiente para serem comparados aos traçadores convencionais.

Segundo Camilo *et al.*, (2021) e Franco, Zabala e Cortés (2017), na indústria do petróleo e gás a nanotecnologia ainda é incipiente, e isso se dá devido à complexidade da janela operacional de um poço de petróleo, como a alta pressão e temperatura e condições hidrodinâmicas, pois não é qualquer nanomaterial que suporta tais condições.

Apesar de toda essa complexidade para a utilização da nanotecnologia na produção dos hidrocarbonetos, alguns países espelhados no sucesso de pesquisas na área, estão aplicando materiais nanométricos em condições reais, através de testes em campos de petróleo, como dano a formação (Colômbia), Recuperação Avançada de Óleo - EOR (Colômbia), sendo que a Colômbia e Arábia Saudita chegaram a aplicar quantum dots como fluidos traçadores, perfuração (Brasil,

Colômbia, Canadá e Irã) e variados processos de Recuperação Melhorada de Óleo -IOR (China, Colômbia, EUA e Hungria) (Camilo *et al.,* 2021).

Segundo Min Wang *et al.* (2020), os biorresíduos produzidos pela indústria, provenientes de consumo de alguns produtos, muitas vezes não são aproveitados e são descartados. Como exemplo desses tipos de resíduos tem-se laranja e banana, principalmente a laranja pera (*Citrus sinensis*), a banana da terra (*Musa spp*), das quais normalmente são aproveitadas apenas a polpa da fruta e as cascas são descartadas. Essas frutas são muitos populares no mundo, onde a banana e a laranja são fonte de ácido ascórbico, vitamina A e a laranja apresenta também carboidratos solúveis e insolúveis, contendo muitos componentes funcionais, minerais e flavonoides que poderiam ser aproveitados de diversas formas, como por exemplo na produção de carvão ativado e pontos quânticos de carbono.

Dentro desse contexto, pode-se destacar o kapok (*Ceiba pentandra*), que é obtido através do fruto da sumaúma, uma árvore nativa da África. A fibra do kapok é muito utilizada na indústria têxtil e suas sementes são usadas para fabricação de óleo, porém com pouca aplicação para suas cápsulas (Oliveira, L. *et al.,* 2020; Ting, Fumei e Guangbiao Xu, 2015).

Dessa forma, neste trabalho foram utilizadas as biomassas das cascas de banana da terra, laranja pera e vagem do kapok como precursores orgânicos para produção de CQDs voltados à aplicação como fluidos traçadores de reservatórios, na tentativa de se obter materiais inovadores, de baixo custo e baixa toxicidade como alternativa viável para processos da indústria petrolífera.

#### 2. OBJETIVOS

#### 2.1 Geral

Produzir pontos quânticos de carbono oriundos de diferentes biomassas, para aplicação como fluidos traçadores em meios porosos saturados com petróleo.

#### 2.2 Específicos

- Sintetizar os CQDs a partir de biomassas oriundas de banana da terra (*Musa spp*), laranja pera (*Citrus sinensis*) e vagem de kapok (*Ceiba pentandra*);
- ✓ Avaliar as propriedades fluorescentes dos pontos quânticos de carbono;
- ✓ Avaliar a estabilidade e identificar os grupos funcionais orgânicos;
- Analisar a interação fluido-rocha dos pontos quânticos de carbono;
- Observar se há absorção dos CQDs pelo meio poroso e a capacidade de migração.

#### **3. REVISÃO DE LITERATURA**

#### 3.1 Nanomateriais e o surgimento dos Pontos Quânticos de Carbono (CQDs)

De acordo com Bony, Thomas e Beena (2022), os Pontos Quânticos de Carbono (CQDs) surgiram na família de nanopartículas de carbono como um dos nanomateriais promissores nos últimos anos, devido ser um material com baixa toxicidade, síntese simples, fluorescência, fotoestabilidade, solubilidade em água, ampla área de superfície, excelentes propriedades eletrônicas e alto Rendimento Quântico (RQ).

A sua descoberta foi feita durante uma pesquisa de purificação de nanotubos de carbono de paredes simples feita por Xu, *et al.*, (2004). Já Sun e Cols em (2006), foram os primeiros a sintetizar as nanopartículas de carbono fotoluminescentes de diferentes tamanhos, assim dando o nome de Carbon Quantum Dots – CQDs, (Hauchi Liu *et al.*, 2019; P. Kaur, G. Verma, 2022).

Conforme Zhaoxuan Feng *et al.* (2021), existe três tipos de CQDs, pontos quânticos de grafeno, que são discos de grafeno e os mesmos podem ser funcionalizados ou não, pontos quânticos de carbono, que correspondem a um núcleo grafítico recoberto por uma região amorfa e também podem ser funcionalizados ou não e pontos quânticos de carbono polimérico, que são obtidos a partir de sistemas poliméricos, como mostra a Figura 1.

# Figura 1 - Os três tipos de CQDs: pontos quânticos de grafeno, pontos quânticos de carbono e pontos quânticos de carbono polimérico.



Fonte: Adaptada de Zhu et al., (2015).

Os CQDs, além de ser nanomateriais semicondutores, que possuem dimensão zero, ou seja, com nanopartículas de tamanho que varia de 1 a 10 nm de diâmetro e compostas por átomos de carbonos grafíticos hibridizados sp<sup>2</sup> e/ou sp<sup>3</sup>, que corresponde a CQDs composto por um núcleo cristalino, para sp<sup>2</sup> o núcleo tem uma alta conjugação (Hutton, Martindale e Reisner, 2017; Wang e Qiu, 2016). Devido suas propriedades eletrônicas e ópticas por causa dos efeitos de confinamentos quânticos, os mesmos tem sido usados em uma grande quantidade de aplicações, como bioimagem, detecção de fluorescente e eletroquímica, estudos antimicrobianos, administração de medicamentos, antioxidantes, fotocatálise e entre outros.

## 3.1.1 Uso de materiais orgânicos para produção de pontos quânticos de carbono

Os CQDs podem ser produzidos por diversos materiais carbonáceos, principalmente materiais orgânicos que são compostos por alto teor de carbono de origem natural, além disso contém carboidratos, proteínas e minerais. Devido à sua abundância, baixo custo, baixa toxicidade e biodegradabilidade, esses resíduos tem sido utilizado para produção de materiais à base de carbono como precursor natural para sintetizar pontos quânticos de carbono (Chao Kang *et al.*, 2020).

Materiais provenientes da produção e consumo de frutas, são responsáveis por aproximadamente 45% do total da produção de resíduos no mundo (P. Kaur e G. Verma, 2022). A utilização desses resíduos é uma nova estratégia para o desenvolvimento de uma reciclagem eficiente de resíduos sólidos, tanto para aspectos sustentáveis como econômicos, além da eficiência em relação do carbono comercial.

De acordo com a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa (2023), o Brasil é o quarto maior produtor de banana do mundo, com aproximadamente 7 milhões de toneladas produzidas por ano em 2021 e fica em primeiro lugar como o maior produtor de laranja, sendo que a laranja pera é a mais produzida e consumida. Estima-se que mais de 50% dos resíduos provenientes dessas frutas não são aproveitadas.

A sumaúma é uma árvore originária da África, Ásia e América do Sul, onde praticamente tudo é aproveitado, desde as folhas, sementes, fibras, tronco, cascas e raízes (Oliveira, L. *et al.*, 2020; Nkouam *et al.*, 2017). Entretanto, as cápsulas do fruto da sumaúma, o kapok (*Ceiba pentandra*) não é tão utilizada, na maioria das vezes

são descartados e considerada resíduos proveniente uso das fibras. É até difícil de encontrar na literatura uma forma de aproveitamento para cápsula do kapok.

Desta forma, o presente trabalho propõe a síntese de CQDs utilizando as biomassas das cascas da banana da terra, laranja pera e cápsula do fruto do kapok, como uma nova abordagem para lidar com resíduos ambientais e promove aplicações avançadas.

## 3.2 Métodos de sintetizar, caracterização dos CQDs e diferença dos convencionais

Os Pontos Quânticos de Carbono (CQDs) podem ser produzidos de vários tipos de materiais verdes, pois esses resíduos são considerados como grandes precursores de carbono orgânicos. Os CQDs produzidos com esses materiais podem ser usados em diversas funcionalidades e sintetizados por diferentes métodos. Esses resíduos que são muitas vezes descartados, ao invés de serem transformados em produtos de alto valor, benefício econômico e ambiental (M.Z. Fahmi *et al.,* 2021; M.P. Szmyt, Buszewski e Kopciuch, 2020; S. Zhang *et al.,* 2020).

Como descrito por Li L. e Dong T. (2018), após o surgimento dos pontos quânticos de carbono, foram desenvolvidas várias técnicas para sintetização que sejam simples, pouco onerosas e principalmente que melhorem a fluorescência, assim contribuindo no aumento do rendimento quântico. Entretanto as técnicas criadas envolvem a carbonização de materiais que possuam carbono, usando a funcionalização da superfície, como detalhado na Figura 2. Esses métodos são classificados em abordagem Top-Down (cima para baixo) e Bottom-Up (baixo para cima) (Chang, Ginjom e Ng Sm, 2017; Ko Nr *et al.*, 2017).

De cima para baixo, abordagem produz CQDs através de corte ou quebra materiais de carbono, com por exemplo, fibra de carbono, nanotubos de carbono, óxido de grafeno, fuligem de carbono, folha de óxido de grafeno, grafeno, grafite, carvão ativado e entre outros, usando técnicas como descarga de arco, ablação a laser e método eletroquímico. (Li X, Zhao e Pan, 2016).

De acordo com Bony, Thomas e Beena (2022), de baixo para cima, são as técnicas mais usados para síntese a partir de biomassas, por ser mais propício alcançar qualidade do material produzido e não precisar funcionalizar os CQDs para emissão de fluorescência, além de ser simples e econômica.

Nessa rota, os métodos usados são tratamento de micro-ondas, sonoquímico, decomposição térmica, tratamento térmico, pirólise, hidrotérmico, oxidação química, carbonização de precursores em solventes não coordenadores e pirólise baseada em carbonização térmica. Esses métodos abrangem a criação de moléculas pequenas em nanopartículas de citrato, carboidratos entre outras.



Figura 2 - Diferentes rotas sintéticas e aplicações de CQDs.

Fonte: Adaptada de Bony, Thomas e Beena, (2022).

Ao comparar os pontos quânticos de carbono convencionais (radioativos) semicondutor, com os não convencionais (CQDs verdes), nota-se que os não convencionais tem maior estabilidade, melhor facilidade de ser dispersos em água, fotoestabilidade e biocompatibilidade desejável em meio aquoso. Além da baixa toxicidade, assim diminuindo os danos ao ambiente onde será introduzido, quando utilizado como rastreador, caso não seja totalmente recuperado, diferente dos convencionais (Arumugham, Alagumuthu e Iyer, 2020; J. Qian, *et al.*, 2022; J. Yang *et al.*, 2022).

Segundo Camilo *et al.* (2021), os pontos quânticos de carbono também estão sendo usados para a recuperação secundária e avançada de petróleo como rastreadores na Colômbia e Arábia Saudita, nanopartículas hidrofóbicas são usadas como redutores de arrastos em poços também na China. Essas nanotecnologias que abrange nanofluídos, nanopartículas, entre ela os CQDs estão sendo discutidas como tecnologia verdes para serem implementadas na indústria do petróleo, pois além de muito eficientes são baratas e limpas, se compararmos as tecnologias já usadas na exploração do petróleo e gás.

#### 3.2.1 Ablação a laser

Segundo Thomas C. Waring, Piergiorgio Gentile e Anh N. Phan (2021), esse método se caracteriza pelo uso de laser pulsado para quebra do carbono e extração de partículas macroscópica de grafite, assim produzindo o CQDs. É considerado como síntese eficaz, rápido e altamente ajustável. Entretanto, tem algumas desvantagens como baixo rendimento de produção e rendimento quântico. Além disso, não se tem controle de tamanho das partículas. E os pontos quânticos de carbono produzidos pela ablação a laser, possivelmente terá que passar pelo processo de funcionalização, ou seja, a funcionalização pode ser necessária para a emissão de fluorescência do material.

#### 3.2.2 Eletroquímica

Este método usa a esfoliação de barra de grafite de alta pureza através da diferença de potencial, ou seja, usando a aplicação de voltagem, Pooria Namdari, Babak Negahdari e Ali Eatemadi (2017). Entretanto, os CQDs produzido por essa técnica possuem baixo rendimento quântico, mas o tamanho e a nanoestrutura das partículas do CQDs produzidos por eletroquímica pode-se ajustar controlando o volume de água presente no eletrólito líquido iônico. No entanto, o mesmo é conhecido por ter alto rendimento, ser simples e baixo custo.

#### 3.2.3 Descarga de arco

O método de sintetização por descarga de arco, oxida o material usando um ânodo positivo a alguns milímetros de distância de uma haste de grafite, utilizando a geração de descarga elétrica, assim produzindo os pontos quânticos de carbono. No entanto, esse método pode gerar fuligem proveniente da produção do CQDs, considerada como impureza que é difícil de separar, tornando o método caro (Thomas C. Waring, Piergiorgio Gentile e Anh N. Phan, 2021).

#### 3.2.4 Micro-ondas

O método assistido por micro-ondas para carbonizar pequenas moléculas orgânica para produção de pontos quânticos de carbono, consistem em ondas eletromagnéticas que produzem energia para quebrar e formar ligações químicas. Esse método tem aquecimento volumétrico rápido, mesmo sem o processo de condução de calor, assim reduzindo o tempo de reação, aquecimento homogêneo e diminuindo principalmente o consumo de energia durante o processo de síntese. Porém, não se tem controle do tamanho das partículas dos CQDs (Zhaoxuan Feng *et al.,* 2021).

#### 3.2.5 Oxidação química

O método de oxidação química tem sido comumente aplicado para produzir pontos quânticos de carbono em grande escala, são facilmente obtidos após o tratamento de oxidação de precursores de carbono por oxidante forte. Além disso, este método é eficaz, fácil e quando adiciona grupos funcionais, tais como O-H, - COOH, permite que os pontos quânticos de carbono tenham hidrofilicidade superior comparados aos produzidos por outros métodos (Haochi Liu *et al.*, 2019).

#### 3.2.6 Pirólise

O método de carbonização por pirólise é muito usado também para sintetizar pontos quânticos de carbono por meio de alta temperatura, a biomassa é carbonizada em um reator sem a presença de oxigênio. A reações que ocorrem no processo de pirólise são desidratações, despolimerização, isomerização, aromatização, descarboxilação e carbonização. Entretanto, a pirólise tem três mecanismos, evaporação da umidade, quebra e formação de ligações químicas. Essa síntese para clivar os precursores em nanopartículas, necessita de grande concentração de ácido ou álcali forte (Prabhsharan Kaur, Gaurav Verma e S. S. Sekhon, 2019).

#### 3.2.7 Método assistido por ultrassom

Conforme Chao Kang *et al.* (2020), no tratamento por ultrassom para síntese de pontos quânticos de carbono a biomassa pode sofrer desidratação, polimerização e carbonização. O método tem uma operação fácil, baixo custo, fácil controle, promove a transformação cristalina de nanopartículas durante a produção de CQDs e possibilita a produção em larga escala. No entanto, provém o mau controle sobre o tamanho, longo tempo de reação, mas propicia os ajustes das condições experimentais (tempo de reação, potência do equipamento e proporção entre precursor de carbono e solvente) que fazem toda a diferença nos resultados, principalmente nas propriedades ópticas.

#### 3.2.8 Hidrotérmico

O método de carbonização hidrotérmico é considerado como ecologicamente correto, pelo fato de poder sintetizar pontos quânticos de carbono de materiais orgânicos, ser simples de operar, baixo custo, não tóxico, controlável e não precisa passar pelo processo de funcionalização para as partículas dos CQDs emitirem fluorescência, (P. Kaur e G. Verma, 2022). Entretanto, o método tem desvantagens de mal controle do tamanho das partículas e formação de impurezas durante a síntese.

Segundo Bowen Zhang *et al.* (2024), o método hidrotérmico é dito como síntese de novos materiais, apesar de ser muito diversificado, por meio de reações químicas e alterações de solubilidade de substâncias em uma solução aquosa aquecida sob condições de temperatura e pressão em uma autoclave de aço inoxidável com revestimento de teflon, diferente do solvotérmico que usa solvente químico ao invés de água. O método dilui e recristaliza as substâncias que são relativamente insolúveis em condições normais, convertendo em pontos quânticos de carbono.

O método hidrotérmico possibilita sintetizar CQDs a partir de diferentes precursores, através da conversão usando alta temperatura (300-800 °C) ou baixa temperatura (150-250 °C) e pressão em solução aquosa como transportador da reação do material. Nesse processo de carbonização ocorrem algumas etapas, como desidratação do material, polimerização, carbonização e por último passivação (funcionalização), (Na Ye *et al.*, 2018; Siyi Kang *et al.*, 2023).

No início da reação as pequenas moléculas se combinam por meio de ligação de hidrogênio e durante o aquecimento da reação ocorre o processo de polimerização e carbonização, produzindo uma etapa rápida de nucleação (núcleo resultante do processo crescem devido à difusão do soluto), para acontecer a passivação (responsável pela fluorescência) dos precursores moleculares, conforme Na Ye *et al.* (2018) e Siyi Kang *et al.* (2023). O método hidrotérmico tem sido amplamente utilizado devido ao fácil controle da reação, à alta reatividade dos reagentes e à baixa perda de energia, conforme apresentado na Figura 3.



Figura 3 - Etapas que ocorrem na carbonização pelo método hidrotérmico.

Fonte: Adaptada de P. Kaur e G. Verma (2022).

#### 3.3 Caracterização das propriedades do CQDs

Os pontos quânticos de carbono podem ser caracterizados por diferentes métodos analíticos, onde a escolha do método vai depender do tipo de caracterização, seja ele para análise das propriedades físicas e químicas, como a composição, tamanho das partículas, estrutura cristalina, composição elementar e entre outras propriedades.

Conforme Zuo, P. *et al.* (2016), algumas características físicas do CQDs podem ser analisados por várias técnicas, como Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-vis), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia de Fotoluminescência (PL).

#### 3.3.1 Espectroscopia ultravioleta-visível (UV-vis)

De acordo com S. Tipawan Khlayboonme (2023), a espectroscopia ultravioletavisível (UV-Vis) é normalmente implementada para caracterizar as propriedades ópticas e eletrônicas de diversos materiais, devido à sua a facilidade de avaliações relativamente rápidas. É considerada como uma técnica fácil, sem destruir a amostra. Ela quantifica as propriedades do analito na faixa que vai no comprimento de onda de luz de 190 a 790 nm, assim determinando a quantidade de luz que passa pela amostra e quantifica o valor absorvido ou transmitido e o comprimento de onda.

O espectro UV-vis poder fornecer informações sobre a composição química, identifica os grupos funcionais orgânico, íons metálicos e também pode ser feito ensaio de turbidez dos pontos quânticos de carbono, usando o comprimento de ondas absorvido no ensaio com a amostra. Entretanto, o UV-vis pode ser utilizado também para analisar a estabilidade nos CQDs. (Bandi R. *et al.,* 2018).

#### 3.3.2 Molhabilidade e Ângulo de contato

A molhabilidade é a disposição de um fluído de se espalhar ou aderir a uma superfície sólida na presença de outros fluídos imiscíveis, onde essa tendência pode ser medida pelo ângulo de contato entre o fluído e um determinado sólido. A mesma depende tanto da rocha como do fluído para acontecer, ou seja, propriedade rochafluído. O fluído que molha os grãos é chamado de fase molhante e o que não molha, fase não molhante.

A molhabilidade e o ângulo de contato estão diretamente interligados, pois o mesmo é usado para determinar a molhabilidade das superfícies do material. além disso, o ângulo de contato de um determinado fluído forma um ângulo de 180°, isso indica que a molhabilidade não está completa, já nos casos em que o ângulo for 0°, quer dizer que houve a aderência completa do fluído no sólido, molhabilidade é completa, Figura 4.





Fonte: Adaptada de Chun Haow Kung et al. (2019).

A interação fluído-rocha, a tensão interfacial (IFT) e a molhabilidade são parâmetros importantes em formações geológicas heterogêneas, tem papéis importante no deslocamento de escala de poros de fluídos, Vahideh, Morteza e Alvarado (2022). Principalmente para os CQDs com finalidade de ser usados como traçadores, pois o mesmo tem que ser molhável a rocha e ter capacidade de migração nos meios porosos com ou sem a presença do petróleo.

Conforme a literatura Vahideh, Morteza e Alvarado (2022), a IFT varia com temperatura, pressão, mineralogia da rocha e entre outros. Entretanto, as propriedades interfaciais citadas afetam a pressão capilar de entrada, a permeabilidade relativa e dinâmica do fluído, neste caso para sistema de salmoura no espaço poroso, além de influenciar os mecanismos de deslocamento do fluído, capacidade de armazenamento entre outras características do reservatório.

#### 3.3.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Conforme Haochi Liu *et al.* (2019), o FTIR é usado para investigar informações estruturais dos materiais como, os grupos químicos na superfície e a composição elementar do CQDs, onde essa técnica se baseia na medição da absorção de radiação eletromagnética com número de onda dentro da região de infravermelho que vai de 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>, assim reunindo dados espectrais em uma ampla faixa espectral. Para os pontos quântico de carbono essa caracterização se torna importante, devido visibilidade dos grupos funcionais da região amorfa, assim enfatizando características que venha possibilitar a implementação como fluido traçador (Roy P. *et al.*, 2015).

Conforme Shu Bo Yang, Jesús Moreira e Zukui Li (2022), a espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier é uma técnica de caracterização considerada como simples, rápida, eficaz e segura. Além disso, o FTIR pode ser usada para analisar amostras complexas e/ou sólida, líquida e gasosa. No equipamento pode-se fazer análise de materiais com acoplamento de acessório de reflexão total atenuada – ATR ou com uma pastilha de Brometo de Potássio – KBr.

Nas análises, quando a radiação infravermelha e absorvida, os grupos funcionais ou ligações químicas vibram e essa frequência de vibrações e absorção variam e a diferença de ambas são refletidas no espectro, indicando a presença de átomos envolvidos nas ligações e a força das ligações ou até mesmo interações que existam intermoleculares, assim concedendo informação da estrutural da amostra analisada (Lulu Chen *et al.*, 2023).

#### 3.3.4 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

O espectro de fotoluminescência avalia as características de materiais semicondutores, tais como defeitos (pureza ou impureza) e estrutura de banda. Onde o PL através da captura de fótons emitidos proveniente da recombinação de elétrons excitado com o buraco (éxcitons) forma a banda de intensidade de emissão. A forma e a localização do espectro, depende da banda, estrutura e sobretudo do band gap dos semicondutores analisados (Nicolas Roisin *et al.,* 2023; Pilik Basumatary, Juhi Kumari e Pratima Agarwal, 2022).

O PL é umas das caracterizações mais importantes para análise de pontos quânticos de carbono, que identificar o espectro de excitação e a intensidade de emissão de fluorescência. O espectro de emissão é obtido através da medição da intensidade da fotoluminescência em um comprimento de onda fixo, já o comprimento de onda de excitação é variado. A fotoluminescência costuma ocorrer em comprimento de onda maiores que os comprimentos de onda de excitação, a Figura 5 descreve os componentes e funcionamento do espectro de fotoluminescência (Joseph R. Lakowicz, 2006, p. 27 e 28).



Figura 5 - Esquema de funcionamento do espectro de fotoluminescência.

Fonte: Adaptada de Joseph R. Lakowicz, 2006.

#### 3.3.4.1 Fotoluminescência

A fluorescência faz parte da fotoluminescência, é uma das propriedades mais fascinantes dos CQDs que lhe permite ampliar seu campo de aplicações e vem do efeito de confinamento quântico do espectro de emissão, sendo dependentes do comprimento de onda de excitação e independente do tamanho das partículas, e pode variar da região visível ao infravermelho, podendo emitir fluorescência na região azul, verde, amarelo e vermelho (Li L. e Dong T., 2018). A luminescência ocorre quando um determinado material consegue absorver energia e emitir em forma de luz, no entanto se essa energia for proveniente de fótons, chama-se a emissão pelo elétron de fotoluminescência.

A emissão ocorre quando um fóton incidente é absorvido por um elétron na banda de valência, o elétron então ganha energia e vai para banda de condução para o estado mais alto excitado singleto (S<sub>n</sub>) e decai para o estado fundamental S<sub>1</sub>, devido a vibração da rede ou conversões internas, ocupando um estado menor energético. Esse elétron volta para banda de valência e recombina com o buraco de carga oposta a do elétron, conhecido como exciton, formado quando ele saiu da banda de valência para banda de condução emitindo um fóton com menor energia que a absorvida (excitação) Figura 6. Entretanto, a energia dos fótons emitidos depende do gap e do

nível de energia do estado fundamental (Thomas C. Waring, Piergiorgio Gentile e Anh N. Phan, 2021).



Figura 6 - Diagrama níveis de energia fluorescência.

Segundo Smita Das *et al.* (2021), a fotoluminescência ainda se encontra em discussão, acredita-se que esse efeito esteja ligado ao confinamento quântico e estados de superfície. Em geral os materiais que são conhecidos como semicondutores, sua energia depende do tamanho e transição de band gap, por causa da distribuição dos elétrons, denominado de confinamento quântico. Os nanomaterias semicondutores por apresentarem o band gap diferente de zero, conseguem emitir fluorescência quando são excitados através de fótons.

Os pontos quânticos de carbono podem impactar a forma, estrutura interna, tamanho da partícula de diferentes amostras, composição e na distribuição de diferentes sítios emissivos em cada ponto e isso tem um papel importante nas suas propriedades de fotoluminescência (Li L. e Dong T., 2018; Smita Das *et al.*, 2021). Apesar das diversas formas de abordagem da produção do CQDs e diversificação de materiais resultando em nanopartículas com estruturas únicas e fluorescência com comportamento diferentes, fazendo com que do PL ter ampla gama de aplicação, ainda é um grande desafio gerir as condições de síntese para conseguir a fotoluminescência intensa do CQDs.

#### 3.3.4.2 Estado de Superfície

Segundo Ding H. *et al.* (2016), o estado de superfície está relacionado com as funcionalidades da superfície e o grau de oxidação dos CQDs, ou seja, ao número de oxigênio presente na superfície dos pontos quânticos de carbono. Desta forma acaba produzindo defeitos e quanto maior for o grau de oxidação, maior será os números de defeitos presentes na superfície, gerando buracos que atuam na captura de elétrons influenciando na fluorescência. Os defeitos são provenientes de pureza ou impureza presentes nos CQDs.

Os defeitos de pureza estão relacionados aos grupos de oxigênio e nitrogênio, já os defeitos de impurezas estão relacionados a redução dos rendimentos quânticos, suprimindo a emissão da fluorescência, Zahra Hallaji *et al.* (2021). Esses defeitos de impureza aprisionam os elétrons, fazendo com que eles recombinem, desviem suas emissões para região vermelha, favorecendo o aumento do grau de oxidação, conforme indicado na Figura 7.

Figura 7 - Representação esquemática do PL sintonizado com aumento do grau de oxidação superficial nos CQDs.



Fonte: Adaptada de Ding H. et al. 2016.

#### 3.3.4.3 Efeito do Confinamento Quântico

O efeito do confinamento quântico aparece quando os CQDs são menores do que o raio de Bohr do éxciton, ou seja, há uma mudança da banda de valência para a banda de condução, assim o band gap aumenta. À medida que os tamanhos das partículas diminuem deslocando sua emissão para a região azul, o band gap aumenta, atingindo dimensões nanométricas para acontecer o confinamento quântico, Figura 8 (Maria Semeniuk *et al.,* 2019).

Através do confinamento quântico é possível determinar a energia necessária para excitar o elétron da banda de valência para que ele se desloque para banda de condução. Por isso, em CQDs com partículas menores, o confinamento quântico é maior, necessitando de mais energia para o elétron continuar afastado do buraco deixado na banda de valência (Chuang He *et al.*, 2022).





Fonte: Adaptada de Thomas C. Waring, Piergiorgio Gentile e Anh N. Phan, 2021

#### 3.3.4.4 Fluoróforos Moleculares

Segundo Yuan Xiong *et al.* (2018), existem muitos estudos afirmando que a intensidade da fluorescência pode está correlacionado a existência de pequenos fluoróforos moleculares altamente luminescentes, onde podem ser formados durante a rota sintética bottom-up dos pontos quânticos de carbono. Estima-se que a presença dessas moléculas pode resultar em nanomateriais semicondutores melhorados com rendimento quântico e fotoluminescência alto e principalmente resistência ao fotobranqueamento e funcionalidade, resultante da presença aprimorada devido à estrutura carbonácea circundante e às porções de superfície do CQDs.

Conforme Yang F. *et al.* (2019), os fluoróforos são componentes de uma molécula introduzida durante a síntese, sendo responsáveis pela emissão fluorescência do CQDs. Eles são divididos em duas grandes classes, os intrínsecos (emitem fluorescência naturalmente) e extrínsecos (são sonda fluorescente adicionada a amostra para que a mesma tenha emissão de luz, ou seja, através da dopagem). A implementação dos fluoróforos é controlado pela temperatura durante a síntese, quanto mais fluoróforos são gerados, maior será o rendimento quântico dos pontos quânticos de carbono.

#### 3.4 Fatores que influenciam nas propriedades do CQDs

Várias pesquisas, Farnaz Alidad *et al.*, (2018) e Min Wang *et al.*, (2020), afirmam que o valor do rendimento quântico (RQ) depende da secagem da biomassa, temperatura e tempo de reação e quantidade de biomassa utilizada na síntese do CQDs. No RQ as moléculas, emiti a energia absorvida em forma de luz, assim possibilitando avaliar a sensibilidade da determinação da fluorescência. O rendimento quântico pode ser calculado pela Equação 1. Para moléculas altamente fluorescentes em algumas condições se aproxima de 1 o RQ, já as que não fluorescem tem eficiência quântica próxima de zero.

$$QY_S = QY_R(\frac{A_R}{A_S})(\frac{I_S}{I_R})(\frac{(\eta_S^2)}{(\eta_R^2)})$$
(1)

QY<sub>s</sub>: rendimento quântico do CQDs;

QY<sub>R</sub>: rendimento quântico da referência (mais usado sulfato de quinina);

As, AR: comprimento de onda de excitação por absorbância do CQDs e referência;

Is, IR: intensidade de emissão de fluorescência;

η: índice de refração dos solventes;

 $\eta_s / \eta_R = 1,33/1,33 = 1$ , (se os solventes for a água).

A biocompatibilidade e a baixa toxicidade dos precursores carbonáceos, cumprem as condições exigidas para aplicações em diversas áreas. A alta toxicidade afeta diretamente o RQ do CQDs, por isso a baixa toxicidade de precursores orgânicos é desejável, estabilidade óptica, a dopagem e a funcionalização de heteroelemento ocorrerem simultaneamente e aumentam a fluorescência do CQDs. A produção de pontos quânticos de carbono a partir de materiais orgânicos influenciam diretamente na dopagem adicional de heteroátomos, assim impactando na produção de fluorescência do material (C. Wang *et al.*, 2016; F. Huo *et al.*, 2019; J. Ahn *et al.*, 2019; S. Kalytchuk *et al.*, 2017).

De acordo com P. Kaur e G. Verma (2022) e Zuo P. *et al.* (2016), a síntese de pontos quânticos de carbono de materiais orgânicos, como resíduos de frutas e frutos, são fontes ricas em carboidratos, minerais, proteínas e outros compostos, muito mais

benéficos que o uso de carbono químico comercial. Essas propriedades influenciam em algumas características, como a fotoluminescência, onde a mesma facilita o rastreamento do material no ambiente onde será inserido. A fluorescência e o rendimento quântico podem estar relacionados com o tamanho das partículas e grupos funcionais presente na superfície do CQDs. Por isso a escolha dos materiais para síntese é de extrema importância, além das condições de controle da síntese que também pode influenciar na coloração fluorescência dos CQDs.

#### 3.5 Aplicação dos CQDs e seus desafios

Os CQDs são nanopartículas fluorescentes que tem sua aplicação em diversas finalidades por ser um material de produções verdes com baixa toxicidade e fabricação economicamente viável comparadas ao carbono comercial. Sua aplicação pode se estender a bioimagem, detecção química/biológica, terapia de câncer, imagem fotoacústica (PA), remoção de corantes, remoção de Cr (VI) em água, em diferentes aplicações analíticas e entre outros (ZUO P. *et al.,* 2016).

Apesar de que alguns países já estão implementando como marcadores verdes, essa pesquisa cogita produzir e utilizá-lo como fluídos traçadores em reservatório de hidrocarbonetos.

# 3.6 Fluido traçador: diferenças entre o ecologicamente correto e o convencional

Segundo Franco C. A. *et al.* (2020), os fluidos rastreadores são substâncias que se dividem em radioativa ou não radioativa, ao ser injetado em um determinado sistema para caracterizar a hidrodinâmica do ambiente, podendo ser empregado em uma vasta ampla de aplicações.

Os fluidos rastreadores são compostos por moléculas rastreáveis que são injetadas no reservatório usando um fluido transportador, como água, onde será analisado o tempo que as mesmas levam para chegar a superfície, desta forma podese compreender o padrão de fluxo do reservatório e o grau de heterogeneidade, conforme a Figura 9. A qualificação dos rastreadores é importante para atestar que não haja interação do material como o meio porosos na caracterização da heterogeneidade, assim obtendo sucesso no processo, (Wei Wang *et al.*, 2023).



Figura 9 - Injeção de fluido traçador em poço de petróleo.

Fonte: Adaptada de Franco C. A. et al., (2020).

De acordo com Franco C. A. *et al.* (2020) e Maldonado *et al.* (2021), os traçadores convencionais usam elementos radioativos como C<sup>14</sup>, Br<sup>82</sup>, I<sup>131</sup>, Kr<sup>85</sup>, Ar<sup>41</sup>, Na<sup>24</sup>, Ir<sup>192</sup>, H<sup>3</sup> principalmente na forma de água tritiada, sendo o rastreador mais usado, devido ter características semelhantes a da água e a radioatividade pode ser medida com muita precisão, favorecendo o uso dele na indústria petrolífera.

Reduziu-se o número de rastreadores radioativos usados na indústria de hidrocarbonetos, devido alto custo, como manobra de transportes e análises, toxicidade e principalmente por ser agressivo ambientalmente. Entretanto, a outra opção que está sendo muito utilizada são os traçadores não radioativos provenientes de componentes como íons haletos (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e l<sup>-</sup>), tiocianato e ácido fluorobenzóico, devido o baixo custo e baixa toxicidade, mas esses tipos de traçadores tem uma baixa estabilidade e interagem com a formação tornando os mesmos desvantajosos, (Xinjiong *et al.*, 2022).

A grande utilização de traçadores na indústria do petróleo, faz com que se tenha interesse em desenvolver produtos cada vez mais eficientes com baixo custo e principalmente ecológicos. Com a ampliação da nanotecnologia, pode-se aprimorar processos como esses, para melhorar a extração, refino e consumo na produção de hidrocarbonetos. O uso de materiais fluorescentes solúveis em água a base de carbono provenientes da nanotecnologia, como os CQDs vem ganhando cada vez

mais espaço, para serem possíveis candidatos na produção de rastreadores verdes, pois apresentam um baixo limite de quantificação, ou seja, a menor quantidade de analito presente em uma amostra, estabilidades satisfatória e alta precisão analítica, compatível com o fluído transportado e tem baixa interação com a formação (Xinjiong *et al.,* 2022; Ramaraju *et al.,* 2023).

Conforme Yanrui *et al.* (2022), os fluidos traçadores são utilizados para diversas finalidades, como uso para avaliar a eficiência do fraturamento hidráulico em reservatório não convencionais (baixa porosidade e permeabilidade) e se o fraturamento ultrapassou e chegou a poços vizinho, medição de vazão em tubulações, medida do tempo médio de residência em colunas de craqueamento, localização de pontos de obstrução e vazamentos em dutos subterrâneos, investigação de comportamento do escoamento ou de processos industriais e entre outros.

De acordo com Franco C. A. *et al.* (2020), apesar dos traçadores serem compostos por muitos produtos químicos, para ser considerado fluido traçador, ele não pode interagir com a formação mineral do reservatório e ter baixa solubilidade na fase oleosa. A Tabela 1, mostra a diferença entre traçadores radioativos e não radioativos.

Segundo a literatura Kanakaki e Rosenberg (2017), para ser considerado um fluido traçador ideal para aplicação em reservatório de petróleo o mesmo tem que apresentar as seguintes características:

- Ter uma boa estabilidade em condições de reservatório;
- Não interagir com a formação geológica do reservatório;
- ✓ Baixa toxicidade;
- Ser facilmente detectados em concentrações pequenas;
- Não modificar as propriedades físicas e interfaciais;
- ✓ Deve ser facilmente solúvel em água;
- ✓ O traçador ter participação mínima nas outras fases.
| Convencionais<br>(radioativos)      | Ecologicamente correto (não<br>radioativos) | CQDs   |
|-------------------------------------|---|--|
| Elementos radioativos               | Precursores naturais                        | Materiais carbonáceos                              |
| Maior toxicidade                    | Baixa toxicidade                            | Baixa toxicidade                                   |
| Maior custo                         | Menor custo                                 | Menor custo  |
| Maior tempo de síntese              | Menor tempo de síntese                      | Menor tempo de síntese                             |
| Menor concentração para<br>rastrear | Maior concentração para rastrear            | Alta fluorescência, mesmo<br>em baixa concentração |

Fonte: Autora, 2024.

#### 4. METODOLOGIA

As biomassas usadas neste estudo foram as cascas da laranja pera (*Citrus sinensis*), banana da terra (*Musa spp*) e vagem do kapok (*Ceiba pentandra*), produzidos e obtidos na região zona da mata alagoana, como apresenta as etapas no fluxograma da Figura 10.







## 4.1 Preparo e pré-tratamento dos materiais naturais

Antes de iniciar o preparo dos CQDs as cascas de laranja, banana e kapok foram higienizadas com água corrente, detergente e esponja e em seguida foram colocadas em estufa SPLabor modelo SP-100/100-A, para secar por 24 horas a uma temperatura de 50°C e deixadas esfriar em temperatura ambiente. O próximo passo foi colocar separadamente as cascas em um processador até transformá-las em um pó, para obtenção das biomassas.

### 4.2 Síntese dos Pontos Quânticos de Carbono – CQDs

A síntese foi realizada a partir do método hidrotérmico, conforme Raji Atchudan *et al.* (2020, 2021), com pequenas modificações. Pesou-se aproximadamente 1,00 g de cada biomassa e alocou-as em béquer de 100 ml com 50 ml de água deionizada, o qual foi agitado por 15 minutos a 300 rpm em um agitador magnético SPlabor modelo SP-161. Após esse tempo, a mistura foi transferida para um reator autoclave hidrotérmico e direcionada à estufa por 8 horas. Para a casca da laranja, o sistema foi deixado em tratamento a 180°C. Do ponto de vista de Min Wang *et al.* (2020) a temperatura, o tempo de reação e a secagem das cascas de laranja influenciam diretamente no rendimento quântico do CQDs – Laranja, por isso essa otimização. Entretanto, para as cascas de banana da terra e vagem do kapok, a temperatura foi 200°C em um tempo de 24 horas, conforme Figura 11 a), b) e c). Após o tempo de resfriamento em temperatura ambiente, o líquido marrom-castanho foi filtrado com filtro de papel para remover impurezas maiores e depois por um filtro de membrana de 0,22 µm e a solução de CQDs foi armazenada na geladeira a uma temperatura de 4 à 6°C.

Figura 11 - Ilustração esquemática de síntese dos CQDs pelo método hidrotérmico. a) CQDs - Laranja. b) CQDS - Banana. c) CQDs - Kapok.



Fonte: Autora, 2024.

#### 4.3 Caracterizações dos Pontos Quânticos de Carbono (CQDs)

Nesta etapa serão apresentadas as caracterizações para se obter compreensão sobre os materiais formados na etapa anterior. Esses resultados se referem ao Ângulo de Contato, Espectro FTIR, Espectro UV-vis, Espectro de Fotoluminescência (PL), análise de Rendimento Quântico (RQ) e Testes de Compatibilidade.

### 4.3.1 Ângulo de Contato

Os testes de ângulo de contato foram feitos com um Tensiômetro Óptico Theta T200, equipado com câmera de modelo T200-60, BiolinScientific, usando rocha carbonática, onde a mesma foi cortada e lixada para a sua superfície ficar sem rugosidade, pois o ângulo de contato diminui à medida que a superfície do material se torna rugoso.

Para cada teste foram usadas uma rocha embebida de petróleo e outra rocha pura (sem petróleo), para analisar a interação fluido-rocha dos pontos quânticos de carbono e a rocha carbonática, assim viabilizando sua implementação como traçador. O tempo de análise para cada CQDs foram 30 minutos. Para saturar a rocha, foi adicionado aproximadamente 2 ml de petróleo (densidade 0,8125 g/mol) sobre a rocha e deixou em repouso por 3 horas para que o óleo se adere aos seus poros.

As análises no Tensiômetro Óptico foram feitas no Laboratório de Microtecnologias Aplicadas do Instituto de Física (IF-UFAL).

### 4.3.2 Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR

Foi utilizado um FTIR PRESTIGE 21 (Shimadzu) com uma pastilha de Brometo de Potássio - KBr onde a amostra foi gotejada e colocada na estufa para secar por aproximadamente 1 hora para evaporar toda a água e então transforma-se em pó. Entretanto, para analisar a rocha carbonática o espectro estava acoplado com acessório de reflexão total atenuada – ATR. O espectro foi registrado na região de 4000 - 400 cm<sup>-1</sup>.

As análises do FTIR tiveram o intuito de identificar os principais grupos funcionais presentes na superfície do material, assim identificando algumas características para virem possibilitar a utilização do mesmo como fluído traçador.

Já a análise do espectro FTIR usando a rocha carbonática teve o objetivo de também identificar os grupos funcionais presente na rocha, para que se possa entender o comportamento da interação fluido-rocha.

As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais do Grupo de Óptica e Nanoscopia do Instituto de Física (IF) da Universidade Federal de Alagoas – UFAL.

### 4.3.3 Espectrofotometria Ultravioleta-Visível (UV-vis)

Foi utilizado o Espectro UV-vis UV-1800 Shimadzu, a qual através da técnica analítica que usa a luz para medir a concentração da amostra, podendo assim aferir a estabilidade dos CQDs, pois a estabilidade é umas das características para ser considerado um bom fluido traçador. Para esta medição o analito foi diluído, 1 ml de CQDs com 50 ml de água deionizada, pois a transmitância estava reduzida com a concentração do analito.

As análises foram feitas no Laboratório de Eletroquímica Aplicada - LEAp (IQB – UFAL).

### 4.3.4 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL) e Rendimento Quântico (RQ)

As análises foram feitas utilizando o Espectroscopia de Fotoluminescência – PL Fluorolog 3, Horiba-Jobin Yvon, para testar o desempenho da fluorescência e identificar a faixa de espectro de excitação, emissão dos pontos quânticos de carbono, pois a fluorescência é usada para rastrear o material no meio poroso quando implementado como fluido traçador. As análises foram feitas em duas etapas, no primeiro dia em que foram sintetizados e com quinze dias após serem produzidos, assim podendo observar a supressão da fluorescência durante o tempo de vida do estado excitado dos fluoróforos nos CQDs.

Os testes foram realizados no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais do Grupo de Óptica e Nanoscopia do Instituto de Física (IF) da Universidade Federal de Alagoas – UFAL. O rendimento quântico dos CQDs foi calculado conforme F. Mindivan, M. Göktaş (2023) e Juri Gowami (2022), usando o método comparativo com 0,1 mg/L de sulfato de quinina como referência. A solução utilizando sulfato de quinina em 0,1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Então calcula o rendimento quântico de fluorescência usando a Equação 1. Através do rendimento quântico é possível saber a percentagem de fluoróforos que emitem fluorescência nos CQDs.

$$QY_S = QY_R \left(\frac{A_R}{A_S}\right) \left(\frac{I_S}{I_R}\right) \left(\frac{(\eta_S^2)}{(\eta_R^2)}\right)$$
(1)

Conforme F. Mindivan, M. Göktaş (2023), os parâmetros QY<sub>R</sub> é o rendimento quântico do sulfato de quinina (0,54) e QY<sub>s</sub> dos CQDs. A<sub>s</sub> e A<sub>R</sub> são o comprimento de onda de excitação, para os CQDs – Banana e Laranja é 450 nm, para o CQDs – Kapok 400 nm e para o sulfato de quinina 350 nm; I<sub>s</sub> e I<sub>R</sub> intensidade de emissão, dos CQDs e a referência e  $\eta$  é índice de refração do meio solvente ( $\eta$  é 1,33 para sulfato de quinina e CQDs), respectivamente.

#### 4.3.5 Testes Compatibilidade

Os testes de compatibilidade foram feitos conforme Franco C. A. *et al.* (2020), com adaptações, usando uma dispersão de 1 ml/L de CQDs na salmoura sintética, Tabela 2, e petróleo. O objetivo do teste foi analisar se há formação de emulsificação ou uma terceira fase devido à presença dos CQDs na fase aquosa, ou oleosa, com o aumento da temperatura.

Foram preparadas três relações volumétricas em tubos de ensaio com salmoura+CQDs e petróleo, 20/80, 50/50 e 80/20, com volume total de 10 ml. As amostras foram agitadas por aproximadamente 1 minuto manualmente e colocadas na estufa 7Lab, SSDic – 40 L em repouso por 2 horas a 57°C, simulando a temperatura de um reservatório. Após resfriado, o sistema é analisado qualitativamente para verificar se existe a presença de outra fase indesejada ou emulsificação da amostra, e posteriormente retira-se 2 ml da fase aquosa para realizar análise de fluorescência, assim testando o desempenho da mesma em temperatura de reservatório.

A água de injeção (salmoura sintética) foi ajustada por adição de cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl), hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>), carbonato de

sódio (NaCO<sub>3</sub>) e sulfito de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) nas concentrações da Tabela 2, em 1 litro de água destilada.

Quantidade (g/L)
0,5742
0,0087
0,0079
0,0084
0,0079

Tabela 2- Propriedades da salmoura sintética.

Fonte: Adaptada de Franco C. A. et al., (2020).

#### 4.4 Testes em Meios Porosos

Foram produzidas soluções de salmoura sintética e implementadas como solventes, Tabela 2, com três concentrações diferentes de CQDs (0,01, 0,05 e 0,1 ml/L). O sistema foi montado usando 2 formas de preenchimento de coluna (diâmetro 2,5 cm e 29 cm comprimento), onde a mesma foi preenchida até 16 cm de altura, como mostra a Figura 10 a) e b).

A primeira coluna, Figura 12 a), é preenchida com areia e micropérolas, a segunda, Figura 12 b) apenas micropérolas, simulando a rocha da formação e adiciona 10 ml de petróleo para saturar o meio. A areia apresentava 28 mesh e as micropérolas 2 mm em média. Montado o sistema poroso e saturado com óleo, foram injetadas as soluções de salmoura (1L) utilizando uma bomba Masterflex L/S modelo 77200-60. O fluido foi injetado a uma taxa constante para todos os testes. O fluido produzido foi analisado no espectro UV-vis e fotoluminescência para observar se há absorção do CQDs pelo meio poroso e a sua capacidade de migração, conforme ilustrado da Figura 13.

Para determinar a porosidade e permeabilidade após os sistemas serem montados, foi calculado a área do meio (A<sub>i</sub>), usando a Equação 2, o volume inicial (V<sub>i</sub>) e volume útil (V<sub>útil</sub>), Equação 3 e 4. Os espaços vazios foram preenchidos com uma quantidade de água conhecida, utilizando uma proveta de 50 ml. Depois analisa o volume de água que foi usado no experimento e subtrai do volume total, para poder calcular a porosidade ( $\phi$ ), Equação 5.

$$A_i = \frac{\pi * D_i^2}{4} \tag{2}$$

40

$$V_i = A_i * h \tag{3}$$

$$V_{\text{util}} = \Delta V_{poroso} = \Delta V_p - V_{cone} \tag{4}$$

$$\phi = \frac{V_{poroso}}{V_i} \tag{5}$$

Com as porosidades dos meios porosos calculada é possível determinar a permeabilidade (K) da coluna usando a Equação 6 (Kozeny Carman), conforme os resultados descritos na Tabela 3.

$$K = \frac{\varepsilon^3 * (d_p * \varphi)^2}{36 * \beta * (1 - \varepsilon)^2}$$
(6)

D<sub>i</sub><sup>2</sup>: diâmetro interno da coluna;

h: altura do meio poroso;

 $V_{poroso}$ : volume poroso,  $\Delta V_p$ : variação do volume poroso e  $V_{cone}$ : volume do cone;  $\epsilon$ : porosidade;

dp: diâmetro da partícula;

φ: esfericidade da micropérolas (1) e areia (0,84, Qiang Ren *et al.,* 2024; Yaxin Tao *et al.*, 2022);

β: constante de Cozeny-Carman (6 quando a  $0,3 \le ε \le 0,5$ ).

Tabela 3 - Valores da porosidade e permeabilidade dos meios porosos.

Meios porosos	Area (cm²)	Volume (cm³)	Volume útil (ml)	Porosidade (%)	Permeabilidade (cm²)
Areia e micropérolas	4,91	78,54	19,66	25,03%	3,17x10 <sup>-7</sup>
Micropérolas	4,91	78,54	20,83	26,52%	6,39x10 <sup>-6</sup>

Fonte: Autora, 2024.

As análises foram feitas no Laboratório de Eletroquímica Aplicada - LEAp (IQB) e no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais do Grupo de Óptica e Nanoscopia do Instituto de Física (IF) da Universidade Federal de Alagoas – UFAL.

Figura 12 - a) Coluna preenchida com areia e micropérolas. b) Coluna preenchida com micropérolas.



Fonte: Autora, 2024.

## Figura 13 - Ilustração esquemática da configuração experimental.



Fonte: Autora, 2024.

### 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização dos CQDs

Os resultados das caracterizações e testes experimentais dos materiais obtidos foram enfatizados nessa seção, evidenciando o potencial dos CQDs para implementação como fluidos traçadores verdes em reservatórios de hidrocarbonetos.

### 5.1.1 Ângulo de contato

Na análise dos pontos quânticos de carbono das biomassas das cascas da banana, laranja e vagem do kapok, notou-se que no início dos testes, tempo 0 min., na rocha embebida por petróleo, como mostra a Figura 14 a), o ângulo de contato é maior que 90º para todos os CQDs. Isso significa que os mesmos têm uma resistência para penetrar na rocha, devido à tensão superficial formada pelo óleo. Apesar disso, com o passar do tempo (30 min.), Figura 14 b), o ângulo diminui, o que era esperado, ou seja, mesmo os CQDs tendo essa resistência em se infiltrar nos meios porosos, a molhabilidade à rocha tende a aumentar devido à interação fluido-rocha, favorecendo o decréscimo do ângulo de contato a uma taxa constante, Figura 15.



Figura 14 - Ângulo de contato da rocha embebida por petróleo. a) CQDs-Banana, Laranja e Kapok no tempo 0 min. b) CQDs-Banana, Laranja e Kapok no tempo 30 min.



Figura 15 - Comportamento de variação do ângulo de contato e volume da gota no tempo embebida por petróleo.

Fonte: Autora, 2024.

Entretanto, para o ângulo de contato da rocha pura (sem petróleo) com os pontos quânticos de carbono das biomassas provenientes das cascas de banana e laranja, a molhabilidade da rocha, a tensão superficial não consegue reter os CQDs e a superfície da rocha molha completamente, assim não formando ângulo de contato. Por isso o equipamento não consegue captar a imagem. Mas para o CQDs da vagem do kapok pode-se observar na Figura 16 a), no início da análise, tempo 0 min. o ângulo de contato é menor que 90° e continua diminuído ao longo do tempo, devido o aumento da interação fluido-rocha, como pode ser observado na Figura 16 b).

Para os pontos quânticos de carbono essa análise tem um grande impacto nos resultados de caracterização, quando o ângulo de contato é reduzido, enfatiza que os CQDs conseguem se aderir aos poros da rocha superando a tensão superficial, fazendo com que a rocha seja molhável pelo fluído, evidencia que o material analisado tem grande potencial para aplicação como fluido traçador.







### 5.1.2 Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

#### 5.1.2.1 Grupos funcionais dos CQDs e rocha carbonática

A caracterização no espectro FTIR, os grupos funcionais do CQDs - Banana pode ser vista na Figura 17, onde a primeira banda de absorção é um pico médio e largo 3383 cm<sup>-1</sup> na faixa de absorbância de 3400 - 3200 cm<sup>-1</sup>, isso indica que existe a presença de alongamento de grupo de hidroxila (O-H) álcoois e fenóis associados por ligação de hidrogênio e grupo de aminas primárias (N-H), resultado semelhante foi descrito por (Raji Atchudan *et al.*, 2021).

A segunda banda está em aproximadamente 1610 cm<sup>-1</sup>, indicando a vibração de alongamento de ligação C=O, em que possivelmente há a presença de carbonila. A terceira banda, 1414 cm<sup>-1</sup> corresponde a vibração de alongamento do grupo de C-N, com faixa de 1550 – 650 cm<sup>-1</sup> e a quarta banda 1106 cm<sup>-1</sup> também está dentro do grupo de vibração de alongamento, mas do grupo de C-O, dentro da faixa de 1300 – 1000 cm<sup>-1</sup>, sua banda é forte, onde pode ser observado na Figura 17.

Assim como na análise do CQDs - Banana, o espectro FTIR do CQDs - Laranja também mostrou a primeira banda de absorção, um pico médio largo 3396 cm<sup>-1</sup>, que indica à vibração de alongamento do grupo de hidroxila (O-H) ou grupo carboxila (- COOH), resultado semelhante pode ser visto em (Min Wang *et al.*, 2020). A banda de absorbância em 1615 cm<sup>-1,</sup> corresponde a vibração de alongamento do grupo C=O e o pico de 1390 cm<sup>-1</sup> mostra o alongamento de aminas (C-N), já a banda 1114 cm<sup>-1</sup> está associada as vibrações assimétricas e simétricas do grupo C-O, Figura 17.

Os grupos funcionais do CQDs – Kapok, foram caracterizados pelo espectro FTIR, onde também foram apresentados quatro banda de absorção, sendo a primeira

com intensidade média e larga em 3400 cm<sup>-1</sup>, o que indicando vibração de alongamento do grupo funcional de hidroxila (O-H) ou carboxila (-COOH) que pode ser devido à presença de lignocelulose na sua composição, o kapok provavelmente terá presença de álcoois e fenóis, Oliveira, L. *et al.* (2020) e Ting Dong, Fumei Wang e Guangbiao Xu (2015) e o segundo pico em 1610 cm<sup>-1</sup> esta banda está associada a presença de vibração de alongamento do grupo de C=O, o que também pode indicar a presença de carbonila.

A banda 1380 cm<sup>-1</sup> corresponde a vibração de alongamento do grupo de aminas (C-N) na superfície do CQDs e o pico 1112 cm<sup>-1</sup> indica a presença de vibração de alongamento do grupo funcional C-O, como descreve a Figura 17.



Figura 17 – Espectro FTIR dos CQDs - Banana, Laranja e Kapok.

Fonte: Autora, 2024.

A seguir serão descritas as atribuições dos grupos funcionais presentes na estrutura de cada CQDs produzidos pelas biomassas, Tabela 4.

		Números de ondas (cm <sup>-1</sup> )		
Ligação	Grupos Funcionais	CQDs -	CQDs -	CQDs -
		Banana	Laranja	парок
O-H	Hidroxila			
N-H	Amino primário	3398	3396	3400
-COOH	Carboxila			
C=O	Carbonila	1610	1615	1610
C-N	Aminas	1414	1390	1380
C-0	Éteres, álcoois, fenóis, ésteres	1106	1114	1112

Tabela 4 - Análise dos grupos funcionais do espectro FTIR dos CQDs.

Fonte: Autora, 2024.

Foi realizada a análise da rocha carbonática no espectro FTIR para entender a interação do fluido-rocha existente, e observou-se que existe a presença de grupos funcionais tais como, C-N e C-O, os mesmos grupos que também estão presentes nos pontos quânticos de carbono sintetizados.

De acordo com Henry, Watson e Jhon (2017), minerais que compõe as rochas carbonáticas normalmente apresentam banda de absorção com forma assimétrica aguda, que caracteriza a vibração de alongamento dos grupos funcionais. O grupo de íon carbonato (CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>) está dentro da faixa de 1500 a 1300 cm<sup>-1</sup>, indica provavelmente a presença de calcitas e dolomitas (1400 cm<sup>-1</sup>), uns dos principais minerais presentes nos carbonatos. As bandas registradas em 1022 cm<sup>-1</sup> grupos de aminas (C-N), 866 cm<sup>-1</sup> e 704 cm<sup>-1</sup> de grupos funcionais (C-O), pode estar relacionada a presença de caulinita, ilíta e até mesmo quartzo que são considerados minerais secundários presentes em rochas sedimentares como as carbonáticas, Figura 18.





Fonte: Autora, 2024.

Devido conter alguns grupos funcionais que também estão presentes na rocha, os CQDs apresentam uma boa interação com os meios porosos, fazendo com que adsorção dos pontos quânticos de carbono seja muito baixa, favorecendo forte capacidade de migração, devido à rocha carbonática ser molhável pelo fluído analisado, obedecendo aos requisitos para aplicação como traçador.

### 5.1.3 Espectrofotometria ultravioleta-visível (UV-vis)

### 5.1.3.1 Propriedades de absorção e estabilidade dos CQDs

No espectro de absorção UV-vis, analisando o CQDs – banana, nota-se que a intensidade do pico de absorbância foi registrada em aproximadamente 286 nm, correspondendo a transição orbital  $\pi$ - $\pi$ \* com conjugação C=C, devido ser um composto carbonílico, como mostra a Figura 19 a). Resultado semelhante pode ser visto em (Navneet Chaudhary *et al.,* 2020).

Para avaliar a estabilidade do CQDs, foi feita aferição por 10 dias e o mesmo permaneceu constante, não mudando seu pico de absorção, Figura 19 a).

Na análise do CQDs – Laranja, observou-se que teve apenas um pico de absorbância nítido, detectador em 272 nm no espectro UV-vis, essa banda de absorção alta está associada transição orbital  $\pi$ - $\pi$ \* com conjugação C=C, que corresponde ao núcleo gráfico do CQDs. De acordo com literatura, Theodoros Chatzimitakos *et al.* (2017), grande parte dos CQDs sintetizado por diferentes técnicas, apresentam banda de absorção dentro da faixa de 260 a 320 nm, ou seja, está dentro da faixa esperada para esse tipo de material.

A sua estabilidade foi aferida fazendo uma análise temporal, e percebeu-se que ela permaneceu constante ao longo de 10 dias, apesar de variar algumas casas decimais, conforme mostrado na Figura 19 b), o que foi bom para um material que tem a finalidade de ser usado como fluidos traçadores verdes em poços de hidrocarbonetos.

O espectro UV-vis, serviu para confirmar as propriedades ópticas da síntese do CQDs – kapok, que teve um único pico de absorção em 265 nm na região UV, que também está correlacionada com a banda de transição  $\pi$ - $\pi$ \* com conjugação C=C, como descreve a literatura (Xinjing Wei *et al.,* 2019).

Assim como nas análises anteriores, a estabilidade do CQDs foi observada por 10 dias e a mesma permaneceu inalterável com um único pico de absorção em 265 nm, Figuras 19 c).

Quando o comprimento de onda aumenta, a absorbância diminuiu e se estendeu ao longo comprimento de onda, chegando a zero em aproximadamente 600 nm, onde significa que a banda de absorção está associada a transição envolvendo o estado de superfície dos CQDs.





Fonte: Autora, 2024.

### 5.1.4 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL) e Rendimento Quântico (RQ)

Os espectros de emissão de fluorescência foram registrados em diferentes comprimentos de ondas de excitação, os CQDs passaram por análises em diferentes tempos (1 e 15 dias) após sua síntese.

No primeiro dia de análise do CQDs - Banana, o comprimento de onda máxima de excitação é observada em 400 e 450 nm, onde tem a maior intensidade de

fluorescência. Nota - se uma banda de emissão larga e contínua com pico em aproximadamente 500 nm, Figura 20 a), (Jigna R. Bhamore *et al.*, 2019; Raji Atchudan *et al.*, 2022).

Com o passar do tempo, após quinze dias de sintetizados, os CQDs – Banana, mostrou que sua intensidade de emissão de fotoluminescência permanece praticamente a mesma que do primeiro dia de análise, estimando que a intensidade de emissão não há uma redução significativa, mas o comprimento de onda de excitação máxima muda para 350 nm e a intensidade da fluorescência diminui quando há excitação acima de 350 nm até 550 nm, já para o primeiro dia de análise o declínio do tempo de vida aumenta com comprimento de onda de excitação acima de 450 nm. Entretanto, a emissão é registrada na região verde e permanece em 500 nm, como pode ser visto no gráfico da Figura 20 b).

Para o CQDs – Laranja, o espectro de fotoluminescência na análise do primeiro dia mostrou que a máxima emissão de fluorescência foi registrada no comprimento de onda de excitação de 450 nm, com intensa fluorescência na região que é denominada verde. A emissão em aproximadamente 500 nm e essa intensidade aumenta com aumento com comprimento de onda de 272 até 450 nm, Figura 20 c) e a supressão inicia após 450 até 550 nm, resultado semelhante também por ser visto em (Xuetao Hu *et al.*, 2021).

O espectro de fluorescência exibe característica do CQDs – Laranja no décimo quinto dia de análise, variando o comprimento de onda de excitação de 350, 400 e 450 nm, permanecendo constante a intensidade de emissão em aproximadamente em 500 nm dentro da faixa de emissão verde, Figura 20 d) (Gudimella K. K. *et al.*, 2021). Assim como nas outras análises, a supressão da fluorescência aumenta após 450 nm, Figura 20 d).

O espectro de excitação e emissão de fluorescência do CQDs – Kapok, evidencia que a excitação máxima foi registrada em 400 nm e a emissão máxima em aproximadamente 500 nm, Figura 20 e), caracterizando uma banda intensa e larga no primeiro dia de análise após a síntese do CQDs. Sua intensidade de emissão aumenta com o aumento do número de onda de excitação de 265 para 400 nm e a supressão aumenta à medida que o comprimento de onda de excitação aumenta de 400 para 550 nm. Neste caso, a característica dependente da excitação dos CQDs pode estar relacionada à existência de diversas armadilhas emissivas na superfície e/ou efeitos quânticos dos CQDs (Yuxin Hou *et al.,* 2015).

No décimo quinto dia de análise do CQDs – Kapok a excitação máxima ocorre em três banda 350 e 400 nm e não reduz sua intensidade fluorescência, quando comparada com o primeiro dia de análise e sua emissão permanece em aproximadamente 500 nm, Figura 20 f). Entretanto, a supressão da fluorescência aumenta de 400 para 550 nm.

A emissão e a forma da banda da fluorescência são dependentes do comprimento de onda de excitação e independente do tamanho das partículas, ou seja, o núcleo grafítico não participa da emissão, a fluorescência está associada apenas aos estados de fronteira e de superfície presente na região amorfa dos CQDs.

No entanto, a intensidade de fluorescência dos pontos quânticos de carbono quase não é afetada, mesmo após 15 dias de produzidos. Segundo Haochi Liu *et al.* (2019) e Xuetao Hu *et al.* (2021), os defeitos estão associados a intensidade da fotoluminescência observada nas bandas registrada no espectro PL dos CQDs analisados, relacionados a transições ópticas dos estados eletrônicos singleto fundamental para o estado singleto excitado.

Figura 20 - Espectro de emissão PL em diferentes comprimentos de ondas de excitação. a) e b) CQDs - Banana. c) e d) CQDs - Laranja e e) e f) CQDs - Kapok em 1 e 15 dias de análises.



Fonte: Autora, 2024.

Os rendimentos quânticos dos CQDs foram calculados por um método comparativo amplamente aceito, através do sulfato de quinina como referência. Para os CQDs - Banana foi aproximadamente 12,07%, CQDs – Laranja 12, 08%, e para o CQDs - Kapok foi calculado em 13,63% em uma amostrar retirada de 50 ml produzido

a partir de 1,0 g da biomassa de cada material orgânico. Esse valor de RQ é considerado alto, pois a maioria dos materiais orgânicos encontrados na literatura sem dopagem adicional não ultrapassa 10%, como pode ser visto na Tabela 5, possivelmente esse RQ ocorre devido à alta intensidade da fluorescência registrada no espectro PL.

Deduz-se que a síntese hidrotérmica utilizando materiais naturais, como as cascas da banana, laranja e kapok tem maior rendimento quântico, devido ao conjunto de fatores como, tempo e temperatura usada na produção dos CQDs, fazendo com que haja uma eficiente carbonização dos materiais, resultando em um alto rendimento quântico, mesmo sem a utilização de dopagem adicional. Enfatizando que em uso como rastreador, a alta intensidade do CQDs possibilita sua detecção mais facilmente.

Material	Síntese (Método e condições)	RQ (%)	Referências
Suco da melancia	Hidrotérmico (180°C, por 3 horas)	10,6	Meice Lu <i>et al.</i> (2018)
Suco da banana	Hidrotérmico (150°C, por 4 horas)	32	Navneet Chaudhary et al. (2020)
Casca da laranja	Hidrotérmico (200°C, por 6 horas)	11,37	Pandiyan Surendran <i>et al.</i> (2019)
Flor de calêndula <u>(Tagetes patula)</u>	Hidrotérmico (220°C, por 5 horas)	29,88	Santosini Patra <i>et al.</i> (2023)
Caule da bananeira	Hidrotérmico (180°C, por 6 horas)	15,11	Juri Goswami <i>et al.</i> (2022)
Casca da banana anã	Hidrotérmico (200°C, por 24 horas)	23	Raji Atchudan <i>et al.</i> (2020)
Suco da maçã	Hidrotérmico (150°C, por 12 horas)	4,27	V. N. Mehta <i>et al.</i> (2015)
Folha de Tulsi	Hidrotérmico (180°C, por 4 horas)	9,3	Kumar A. <i>et al.</i> (2017)
Casca de abacaxi	Hidrotérmico (150°C, por 2 horas)	42	Somasundaram Anbu Anjugam Vandarkuzhali <i>et al</i> . (2018)
Casca de kiwi	Hidrotérmico (200°C, por 24 horas)	18	Raji Atchudan <i>et al.</i> (2022)
Cana de açúcar	Hidrotérmico (200°C, por 6 horas)	17,98	Surendran Pandiyan <i>et al.</i> (2020)
Casca da banana	Hidrotérmico (200°C, por 24 horas)	12,07	Trabalho atual
Casca da Laranja	Hidrotérmico (180°C, por 8 horas)	12,08	Trabalho atual
Casca do kapok	Hidrotérmico (200°C, por 24 horas)	13,63	Trabalho atual

	Tabela 5 - Com	paração de RC	de materiais	orgânicos usado	s nas sínteses de CQDs.
--	----------------	---------------	--------------	-----------------	-------------------------

Fonte: Autora, 2024.

#### 5.1.5 Teste de Compatibilidade

Após os testes serem finalizados, foram observados visivelmente as relações volumétricas de salmoura e petróleo e nota-se que não houve formação de terceira fase e emulsificação, como pode ser visto na Figura 21 a), b) e c), os CQDs solúvel na salmoura não interagiram com o hidrocarboneto presente nas análises, descartando a possibilidade de incompatibilidade com o fluido-fluido e até mesmo dano a formação, além disso, os pontos quânticos de carbono não afetaram a interação da salmoura com o petróleo, mostrando um resultado que pode ser considerado promissor, já que para ser classificado como fluido traçador, visto que o rastreador não deve interagir com os fluidos presentes e a formação do reservatório. Resultado semelhante também foram descritos por Franco A. C. *et al.* (2020), que usou CQDs produzidos com extrato de precursores orgânicos e o mesmo não formou fase e emulsificação durante o teste de compatibilidade, para serem implementados em campo de petróleo.

Figura 21 - Teste de Compatibilidade em diferentes proporções volumétricas, 80/20, 50/50 e 20/80. a) CQDs - Banana. b) CQDs - Laranja e c) CQDs - Kapok.



Fonte: Autora, 2024.

As análises realizadas no espectro fotoluminescência mostraram que o CQDs - Kapok, nas três relações volumétricas não alteram a relação com água e o petróleo, como pode ser visto na Tabela 6 e nos gráficos da Figura 1 c) Apêndice A. O coeficiente de partição O/A (concentração do CQDs em um solvente), enfatizou que o aumento da temperatura não interferiu tanto na emissão de fluorescência, mesmo com

interação do petróleo e com a presença da salmoura, resultado semelhante pode ser visto em Franco A. C. *et al.* (2020), onde o CQDs de carbono natural não teve sua fluorescência afetada com a presença da salmoura e o petróleo, mesmo com a aumento da temperatura. Entretanto, a relação volumétrica 20/80 para os CQDs – Banana e Laranja teve uma redução da fluorescência em aproximadamente 61,76% e 66,9%, respectivamente, como pode ser observada na Tabela 6 e Figura 1 a) e b) do Apêndice A.

	Interistada	intensidade de cinissão (riciação volumetrica)			
CQDs	80/20	50/50	20/80		
Banana	13961527,7	15599831,5	5965178,32		
Laranja	13163437,2	15397641,1	5096040,44		
Kapok	15438079,2	15478517,3	15397641,1		

Intensidade de emissão (Relação volumétrica)

Tabela 6 - Intensidade de emissão dos CQDs de cada relação volumétrica.

Fonte: Autora, 2024.

### 5.2 Testes em Meios Porosos

O experimento com diferentes meios porosos e concentrações de pontos quânticos de carbono (alta, média e baixa), foram analisados no espectro UV-vis antes e após serem produzidos.

Antes das concentrações de salmoura serem injetadas nos meios porosos, a absorção dos CQDs foram registradas <0,05, como pode ser vista na Tabela 7 e comparada com as outras duas Tabelas 8 e 9 (fluídos produzidos), enfatizando que a caracterização por essa técnica não é eficiente para análise da absorção do material. A absorção registrada no UV-vis foi menor do que a do fluido produzido após o experimento dos meios porosos, mascarando a absorção do material, ressaltando que o CQDs possivelmente arrastou alguns resíduos contidos nos poros durante o teste. Tornando o método de caracterização não atrativo, a melhor técnica para analisar o desempenho dos CQDs ainda é o espectro de fotoluminescência.

	Concentrações (ml/L)		
CQDs	0,1	0,05	0,01
Banana	0,017	0,014	0,013
Laranja	0,020	0,012	0,005
Kapok	0,018	0,014	0,012

Tabela 7 - Espectro de absorção UV-vis, antes da salmoura ser injetada.

Fonte: Autora, 2024.

Na análise no espectro UV -vis, do fluido produzido na coluna, mesmo ainda sendo maior do que a análise antes do fluído ser injetado, a absorção registrada foi menor que 0,1, correspondendo a um valor alto, enfatizando que absorção dos CQDs pelos meios porosos foi baixa para todas as concentrações e nos dois tipos de meios. Entretanto, a coluna preenchida com apenas micropérolas obteve uma absorção maior, como pode ser visualizado na Tabela 8 e comparada com a Tabela 9, mas não impossibilita o mesmo de ser utilizado como fluido traçador, já que absorção do material durante o fluxo pelos meios porosos foi pequena, e possivelmente atendeu aos requisitos para aplicação em reservatórios de hidrocarbonetos.

Tabela 8 - Espectro de absorção UV-vis, meio poroso micropérolas.

	Micropérolas			
Concentrações (ml/L)	CQDs - Banana	CQDs - Laranja	CQDs - Kapok	
0,1	0,072	0,04	0,036	
0,05	0,05	0,034	0,031	
0,01	0,036	0,034	0,025	

Fonte: Autora, 2024.

Tabela 9 - Espectro de absorção UV-vis, meio poroso areia e micropérolas.

	Areia + micropérolas				
Concentrações (ml/l)	CQDs - Banana CQDs - Laranja CQDs - Kapok				
0,1	0,085	0,079	0,064		
0,05	0,063	0,064	0,06		
0,01	0,036	0,059	0,053		

Fonte: Autora, 2024.

As amostras coletadas do experimento em meios porosos foram também analisadas no espectro de fotoluminescência, o comprimento de excitação foi registrado em 350 nm para todos os CQDs e a emissão em aproximadamente 420 nm. A intensidade da fluorescência foram bem semelhante para os dois tipos de meios porosos, porém a coluna preenchida com areia e micropérolas por ter uma menor absorção de CQDs, consequentemente a fluorescência foi mais bem acentuada, ou seja, uma maior expressividade de emissão, conforme as Figuras 1 do Anexo B, 1 Anexo C e 1 do Anexo D.

A intensidade máxima de emissão foi registrada na com a concentração de 0,1 ml/L de CQDs. Entretanto, a sua intensa fluorescência possibilita a detecção dos pontos quantos de carbono mesmo em baixa concentração, como a solução com 0,01 ml/L que também teve uma boa intensidade.

A análise de fluorescência dos testes em meios porosos mostrou que adsorção dos pontos quânticos de carbono nos poros foram baixas e a capacidade de migração é alta, como foi registra no espectro de fotoluminescência. A intensidade de PL do CQDs – banana e laranja no meio poroso, areia e micropérolas foi maior, mas para o meio poroso apenas com micropérolas a fluorescência apresentada foi significativa, entretanto a redução maior foi registrada na concentração de 0,01 ml/L em aproximadamente 40% para o CQDs – banana comparada com a maior concentração, o CQDs – laranja 12,5% e o CQDs – Kapok foi o que teve a menor redução 7,5%. Apesar da redução de fluorescência da menor concentração, ainda é possível detectar os pontos quânticos de carbono em uso de rastreamento, enfatizando sua aplicabilidade como fluidos traçadores verdes em reservatório petrolífero com diferentes porosidades.

### 6. CONCLUSÕES

O uso de materiais naturais tem se mostrado como alternativa interessante para produção de nanomateriais, como no caso deste trabalho que usou as cascas da banana, laranja e kapok, para sintetizar CQDs verdes, visto uma fonte barata é rica em carbono, esses resíduos tornam-se algo de valor agregado por meio de carbonização pelo método hidrotérmico.

Na caracterização, os CQDs sintetizados mostraram excelentes propriedades ópticas, como boa estabilidade e alta intensidade de fluorescência, longa vida útil, ressaltando que o material pode-se ser utilizado por um tempo, após sua produção e bom rendimento quântico, principalmente por ser um material proveniente de carbono natural, onde na literatura é difícil encontrar CQDs produzido com insumos de origem orgânica sem dopagem adicional que tenha o RQ acima de 10%.

Além disso, mostraram que existem estruturas carbonáceas com maior predominância de grupos funcionais como o oxigênio (ácidos carboxílicos) e nitrogênio (aminas), favorecendo a solubilidade em solvente como a água, pois a salmoura é uns dos principais fluido transportador usado na injeção de rastreador. A interação fluido-rocha, enfatizou que os CQDs conseguem se aderir à rocha mesmo com a presença do petróleo. Em temperatura de reservatório, os mesmos não formaram outra fase e não emulsificou e a fluorescência também pode ser detectada. Os meios porosos mostraram que os CQDs possuem alta capacidade de migração, por ser solúvel em água, caracterizando baixa adsorção pelo meio.

As caracterizações instrumentais e testes mostraram que os precursores de carbono natural são fortes candidatos para síntese verde de produção de CQDs, além disso, é fácil de rastrear, analisar e econômico, ter a possibilidade de produção em larga escala pela disponibilidade de precursores e bom rendimento quântico, assim atendendo as condições para utilização como traçadores, enfatizado pelo alto potencial observados nos testes de aplicações, contribuindo assim para redução dos impactos ambientais que muitas vezes são causados por materiais poluentes que são usados na exploração e produção de hidrocarbonetos.

### 7. PERSPECTIVAS

Tem-se as perspectivas de aprofundar a pesquisa, implementados mais alguns testes instrumentais com outros equipamentos, inclusive o de Termogravimétricas (TG) para analisar se há perda de massa dos pontos quânticos de carbono devido o aumento da temperatura, bem como, Microscopia Eletrônica de Transmissão para conhecer o tamanho e forma das partículas e Varredura (MEV) analisar se os CQDs com o tempo pode modificar a estrutura porosa da rocha, a fim de obter um profundo conhecimento do material e poder explicar seus dados de recuperação através de suas características estruturais e morfológicas.

# REFERÊNCIAS

ARUMUGHAM; M. ALAGUMUTHU; S.K. IYER. A sustainable synthesis of green carbon quantum dot (CQD) from Catharanthus roseus (white flowering plant) leaves and investigation of its dual fluorescence responsive behavior in multi-ion detection and biological applications. **Sustain. Mater. Technol.**, 23 (2020), p. 138. Disponível em: https://www.elsevier.com/locate/susmat. Acesso em: 4 de Nov. 2022.

BANDI R; DADIGALA R; GANGAPURAM BR; GUTTENA V. Green synthesis of highly fuorescent nitrogen - Doped carbon dots from Lantana camara berries for efective detection of lead(II) and bioimaging. **J Photochem Photobiol B,** V. 178, January 2018, Pages 330-338. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.11.010. Acesso em: 1 out. 2022.

BONY K. John; THOMAS Abraham; BEENA Mathew. A Review on Characterization Techniques for Carbon Quantum Dots and Their Applications in Agrochemical Residue Detection. **Journal of Fluorescence**, v. 32, páginas 449–471, (2022). Disponível em: https://doi.org/10.1007/s10895-021-02852-8. Acesso em: 5 de jan. 2023.

BOWEN Zhang; FUGANG Zhong; XINCHAO Qiu; JIANBO Xu; MENGCHEN HU; JUN Ou-Yang; YUE Zhang; BENPENG Zhu; XIAOFEI Yang; SHI Chen. Hydrothermal synthesis of HfC whiskers and its toughening effect on ZrB2-HfO2 coatings. **Journal of Solid State Chemistry,** V. 329, January 2024, 124384. Disponível em : https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124384. Acesso em: 30 de jan. 2024.

B. Xue; Y. Yang; Y. Sun; J. Fan; X. Li; Z. Zhang. Photolminescent lignin hybridized carbon quantum dots composites for bioimaging applications. International Journal of Biological Macromolecules, V, 122, 1 February 2019, Pages 954-961. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.018. Acesso em: 10 de nov. 2022.

CAMILO A. Franco; CARLOS A. Franco; RICHARD D. Zabala; ÍTALO Bahamón; ÁNGELA Forero; FARID B. Cortés. Field Applications of Nanotechnology in the Oil and Gas Industry: Recent Advances and Perspectives. **Energy & Fuels**, 2021 35 (23), 19266-19287. Disponível em: https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02614. Acesso em: 7 de dez. 2022.

CHANG Mmf; GINJOM Ir; NG Sm. Single-shot turn-off optical probe for rapid detection of paraoxon-ethyl pesticide on vegetable utilising fluorescence carbon dots. **Sensors and Actuators B: Chemical,** v. 242, abril de 2017, páginas 1050-1056. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.09.147. Acesso em: 21 de dez. 2022.

CHAO Kang; YING Huang; HUI Yang; XIU Fangyan; ZENG Ping Chen. A Review of Carbon Dots Produced from Biomass Wastes. **Nanomaterials**. 2020, 10(11), 2316. Disponível em: https://doi.org/10.3390/nano10112316. Acesso em: 4 de mar. 2023.

CHUANG He; PENG Xu; XUANHAN Zhang; WUJIAN Long. The synthetic strategies, photoluminescence mechanisms and promising applications of carbon dots: Current state and future perspective. **Carbon**, v. 186, January 2022, Pages 91-127. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.10.002. Acesso em: 11 de dez. 2022

CHUN Haow Kung; PRADEEP Kumar Semear; BENIAMIN Zahiri; WALTER Mérida. Assessment and Interpretation of Surface Wettability Based on Sessile Droplet Contact Angle Measurement: Challenges and Opportunities. **Advanced Materials Interfaces**, Volume 6, Edição 18 20 de set. de 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1002/admi.201900839. Acesso em: 19 de fev. 2024.

C. Wang; H. Lin; Z. Xu; Y. Huang; MG Humphrey; C. Zhang. Dual emission fluorescent nanohybrids based on tunable carbon dots for ratiometric optical thermometry in living cells. **ACS Appl. Herb tea. Interfaces**, 8 (2016), pp. 6621 – 6628. Disponível em: https://doi.org/10.1021/acsami.5b11317. Acesso em: 12 de mar. 2023.

DAO Atn; MOTT Dm; MAENOSONO S. Characterization of metallic nanoparticles based on the abundant usages of X-ray techniques. In: Aliofkhazraei, M. (eds) Handbook of Nanoparticles. Springer, Cham. Doi.org/10.1007/978-3-319-15338-4\_13

DELANO G. Henry; JONATHAN S. Watson; CÉDRIC M. John. Assessing and calibrating the ATR-FTIR approach as a carbonate rock characterization tool. **Sedimentary Geology,** v. 347, 1 January 2017, Pages 36-52. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2016.07.003. Acesso em; 2 de jun.2023.

DING H.; S.B. Yu; J.S. Wei; H.M. Xiong. Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism. **ACS Nano**, 10 (2016), pp. 484-491. Disponível em: https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05406. Acesso em: 25 de Agosto de 2023.

DUAN H; WANG D; LI Y. Green chemistry for nanoparticle synthesis. **Chemical Society Reviews**, 44:5778–5792, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1039/C4CS00363B. Acesso em: 8 de set. 2023.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Brasil em 50 alimentos. EMBRAPA. 2023.

FRANCO C. A; CARLOS H. Candela; JAIME Galego; JHON Marin; LUIS E. Patiño; NATÁLIA Ospina; EDGAR Patiño; MÁRIO Molano; FÁBIO Villamil; KARLA M. Bernal; SERGIO H. Lopera; CAMILO A. Franco; E FARID B. Cortés. Easy and Rapid Synthesis of Carbon Quantum Dots from Mortiño (Vaccinium Meridionale Swartz) Extract for Use as Green Tracers in the Oil and Gas Industry: Lab-to-Field Trial Development in Colombia. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020 59 (25), 11359-11369. Disponível em: https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01194. Acesso em: 13 de fev. 2023.

FARNAZ Alidad; RAHUL Navik; YANZHE Gai; YAPING Zhao. Production of pristine graphene quantum dots from graphite by a shear-mixer in supercritical CO2. **Chemical Physics Letters,** v. 710, 16 October 2018, Pages 64-69. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.08.073. Acesso em: 30 de abr. 2023.

FRANCO, C. A; ZABALA, R.; CORTÉS, FB. Nanotechnology applied to increasing oil and gas productivity and recovering Colombian fields. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 157, August 2017, Pages 39-55. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.07.004. Acesso em 14 de mar. 2023.

F. Huo; Z. Kang; M. Zhu; C. Tan; Y. Tang; Y. Liu; W. Zhang. Metal-triggered fluorescence enhancement of multicolor carbon dots in sensing and bioimaging. **Optical Materials**, v. 94, August 2019, Pages 363-370. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.06.012. Acesso em: 3 de mai. 2023.

F. Mindivan; M. Göktas. The green synthesis of carbon quantum dots (CQDs) and characterization of polycaprolactone (PCL/CQDs) films. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** v. 677, Part B, 20 November 2023, 132446. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132446. Acesso em: 3 de mai. 2023.

GUDIMELLA K. K.; TEJASWINI Appidi; HUI-Fen Wu; VENKATESWARARAO Battula; ANIL Jogdand; ARAVIND Kumar Rengan; GANGARAJU Gedda. Sand bath assisted green synthesis of carbon dots from citrus fruit peels for free radical scavenging and cell imaging. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces,** v. 197, January 2021, 111362. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.111362. Acesso em: 5 de mai. 2023.

HAOCHI Liu; JIE Ding; KUN Zhan; LAN Dinga. Construction of biomass carbon dots based fluorescence sensors and their applications in chemical and biological analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v.118, September 2019, pages 315-337. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.05.051. Acesso em:20 de abr. 2023.

HUTTON Ga; MARTINDALE Bcm; REISNER E. Carbon dots as photosensitisers for solar-driven catalysis. **Chemical Society Reviews**, 46:6111–6123, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1039/C7CS00235A. Acesso em: 22 de abr. 2023.

JOSEPH R. LAKOWICZ. **Principles of Fluorescence Spectroscopy.** 3. ed. Baltimore, Maryland, USA: Springer, 2006. 27,77 p.

JIGNA R. Bhamore; SANJAY Jha; TAE Jung Park; SURESH Kumar Kailasa. Green synthesis of multi-color emissive carbon dots from Manilkara zapota fruits for bioimaging of bacterial and fungal cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 191, February 2019, Pages 150-155. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2018.12.023. Acesso em: 24 de jul.2023.

J. LI; K. Tang; J. Yu; H. Wang; M. Tu; X. Wang. Nitrogen and chlorine co-doped carbon dots as probe for sensing and imaging in biological samples. **The Royal Society Open Science**, (2019), p. 181557. Disponível em: https://doi.org/10.1098/rsos.181557. Acesso em 27 de agosto 2023.

J. Kaur; S. Sharma; S.K. Mehta; S.K. Kansal. Highly photoluminescent and pH sensitive nitrogen doped carbon dots (NCDs) as a fluorescent sensor for the efficient detection of Cr(VI) ions in aqueous media. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 227, 15 February 2020, 117572J. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117572. Acesso em: 23 de out. 2023.

J. Yang; C. Lei; X. Liu; J. Zhang; Y. Sun; C. Zhang; M. Ye; K. Zhang. Versatile performance of a cationic surfactant derived from carbon quantum dots. **Acta Phys.** 

**Chim. Sin.**, 38 (2022), Article 2111030. Disponível em: https://doi:10.3866/PKU.WHXB202111030. Acesso em: 17 de ot. 2023.

J. Qian; N. Cao; J. Zhang; J. Hou; Q. Chen; C. Zhang; Y. Sun; S. Liu; L. He; K. Zhang; H. Zhou. Field-portable ratiometric fluorescence imaging of dual-color label-free carbon dots for uranyl ions detection with cellphone-based optical platform. **Chin. Chem.** Lett., v. 31 (2020), pp. 2925-2928. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.05.004. Acesso em: 21 de set. 2023.

J. Ahn; Y. Song; J.E. Kwon; S.H. Lee; K.S. Park; S. Kim; J. Woo; H. Kim. Food wastedriven N-doped carbon dots: applications for Fe3+ sensing and cell Imaging. **Mater. Sci. Eng.: C**, 102 (2019), pp. 106-112. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.04.019. Acesso em: 29 de nov. 2023.

JURI Goswami; SHAHNAZ S. Rohman; ANKUR K. Guha; PURASHRI Basyach; KARANIKA Sonowal; SHASHWATA Pratim Borh; LAKSHI Saikia; PARASA Hazarika. Phosphoric acid assisted synthesis of fluorescent carbon dots from waste biomass for detection of Cr (VI) in aqueous media. **Materials Chemistry and Physics**, v. 286, 1 July 2022, 126133. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126133. Acesso em 5 de nov. 2023.

KANAKAKI, C.; ROSENBERG, E.-E. Fluorinated Bezoic Acids as Conservative Tracers for the Petrochemical Industry. **Chrom + Food Forum,** 4(7), 30–32, 2017. Disponível em: http://hdl.handle.net/20.500.12708/147826. Acesso em: 11 de nov. 2023.

KO Nr; NAFUJJAMAN M, LEE Js; LIM Hn; LEE Yk; KWON Ik. Graphene quantum dotbased theranostic agents for active targeting of breast cancer. **RSC Adv**., 7:11420– 11427, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1039/C6RA25949A. Acesso em: 13 de Agosto 2023.

KUMAR A; ANGSHUMAN Ray Chowdhuri; DIPRANJAN Laha; TRIVENI Kumar Mahto; PARIMAL Karmakar; SUMANTA Kumar Sahu. Green synthesis of carbon dots from Ocimum sanctum for effective fluorescent sensing of Pb2+ ions and live cell imaging. **Sensors and Actuators B: Chemical,** v. 242, April 2017, Pages 679-686. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.11.109. Acesso em 15 de set. 2023.

LIBING Yao; LIUWEN Tian; SHAOCHEN Zhang; YUAN Tian; JINGJING Xue; SIYING Peng; RUI Wang. Low-dose transmission electron microscopy study on halide perovskites: Application and challenges. **EnergyChem**, v. 5, Issue 5, September 2023, 100105. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.enchem.2023.100105. Acesso em: 1 de nov. 2023.

LI L; DONG T. Photoluminescence tuning in carbon dots: Surface passivation or/and functionalization, heteroatom doping. **J. Mater. Chem. C**, 2018,6, 7944-7970. Disponível em: https://doi.org/10.1039/C7TC05878K. Acesso em: 30 deout. 2023.

LI X; ZHAO Z; PAN C. Electrochemical exfoliation of carbon dots with the narrowest full width at half maximum in their fuorescence spectra in the ultraviolet region using

only water as electrolyte. **Chemi Commu**, 52:9406–9409, 2026. Disponível em: https://doi.org/10.1039/C6CC03080G. Acesso em: 6 de out. 2023.

LULU Chen; SIYUE Yang; ZHUAN Nan; YANPING Li; JIANLONG Ma; JIANBAO Ding; YI Lv; JIN Yang. Detection of dextran, maltodextrin and soluble starch in the adulterated Lycium barbarum polysaccharides (LBPs) using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and machine learning models. **Heliyon**, v. 9, Issue 6, June 2023, e17115. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17115. Acesso em:15 dez. 2023.

NA Ye; TING Yan; ZHAO Jiang; WEI Wu; TAO Fang. A review: Conventional and supercritical hydro/solvothermal synthesis of ultrafine particles as cathode in lithium battery. **Ceramics International**, v. 44, Issue 5, 1 April 2018, Pages 4521-4537. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.236. Acesso em :2 de dez. 2023.

MARIA Semeniuk; ZHIHUI Yi; VIDA Poursorkhabi; JIMI Tjong; SHAFFIQ Jaffer; ZHENG-HONG Lu; MOHINI Sain. Future Perspectives and Review on Organic Carbon Dots in Electronic Applications. **ACS Nano**, 2019 13 (6), 6224-6255. Disponível em: https://doi.org/10.1021/acsnano.9b00688. Acesso em: 30 de nov. 2023.

MALDONADO-DOMÍNGUEZ Mauricio; OSCAR González-Antonio; LUIS Enrique Díaz-Paulino; ROBERTO C. Cañas-Alonso; ELBA Xochitiotzi-Flores; CARLOS A. Jiménez-García; MARCO A. Almaraz-Girón; VÍCTOR Manuel Luna-Pabello; MARGARITA Romero-Ávila; FERNANDO Barragán-Aroche, SIMÓN López-Ramírez. Passive organic cationic tracers for carbonate formations: Development and performance at oil reservoir emulating conditions. **Fue**, v. 304, 2021, 121377. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121377. Acesso em: 1 de dez. 2023.

MEICE Lu; YIXING Duan; YIHENG Song; JISUAN Tan; LI Zhou. Green preparation of versatile nitrogen-doped carbon quantum dots from watermelon juice for cell imaging, detection of Fe3+ ions and cysteine, and optical thermometry. **Journal of Molecular Liquids**, v. 269, 1 November 2018, Pages 766-774. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.101. Acesso em: 2 de dez. 2023.

M.Z. Fahmi; N.F. Sholihah; A. Wibrianto; S.C.W. Sakti; F. Firdaus; J. Chang. Simple and fast design of folic acid-based carbon dots as theranostic agent and its drug release aspect. **Mater. Chem. Phys.**, v. 267, 15 july 2021, 124596. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124596. Acesso em: 4 de set. 2023.

M.P. Szmyt; B. Buszewski; R.G. Kopciuch. Sulphur and Nitrogen doped Carbon dots synthesis by microwave assisted method as quantitative analytical nano-tool for mercury ion sensing. **Mater. Chem. Phys.**, v. 242, 15 february 2020, 22484. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122484. Acesso em: 15 de nov. 2023.

MIN Wang; RUI Shi; MANJIE Gao; KAILIAN Zhang; LINLIN Deng; QIFENG Fu; LUJUN Wang; DIE Gao. Sensitivity fluorescent switching sensor for Cr (VI) and ascorbic acid detection based on orange peels-derived carbon dots modified with EDTA. **Food** 

**Chemistry**, v. 318, 15 de july de 2020, 126506. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126506. Acesso em: 27 de nov. 2023.

NAVNEET Chaudhary; PRAMOD K. Gupta; SERGEI Eremin; PRATIMA R. Solanki. One-step green approach to synthesize highly fluorescent carbon quantum dots from banana juice for selective detection of copper ions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, Issue 3, June 2020, 103720. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103720. Acesso em:18 de nov. 2023.

NICOLAS Roisin; MARIE-STÉPHANE Colla; ROMAIN Scaffidi; THOMAS Pardoen; DENIS Flandre; JEAN-PIERRE Raskin. Band gap reduction in highly-strained silicon beams predicted by first-principles theory and validated using photoluminescence spectroscopy. **Optical Materials**, v. 144, October 2023, 114347. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114347. Acesso em: 3 de dez. 2023.

GILLES Bernard Nkouam; GISCARD Adjoh; CARINE Bertille Tchankou Leudeu; CHRISTIANT Kouebou; CLERGE Tchiegang; CESAR Kapseu. Local uses of kapok (Ceiba pentandra Gaertn.) Tree from the Northern Part of Cameroon. International Journal of Environment Agriculture and Biotechnology(ISSN: 2456-1878),vol 2, no. 4, 2017, pp.2214-2219. Disponível em: http://.dx.doi.org/10.22161/ijeab/2.4.82. Acesso em: 10 dez.2023.

OLIVEIRA, L.; OLIVEIRA, L.; SONSIN, A.; DUARTE, J., SOLETTI, J.; FONSECAE. J. S; MEILI, L. Ultrafast diesel oil spill removal by fibers from silkcotton tree: Characterization and sorpition potential evaluation. **J. Cleaner Production**, *263*. 2020. Volume 263, 1 August 2020, 121448. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121448. Acesso em 25 de mai. 2023.

PANDIYAN Surendran; ARUMUGAM Lakshmanan; GANDHIRAJAN Vinitha; GOPAL Ramalingam; PITCHAN Rameshkumar. Facile preparation of high fluorescent carbon quantum dots from orange waste peels for nonlinear optical applications. **The Journal of Biologica and Chemical Luminescence**, 7 October 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1002/bio.3713. Acesso em: 23 de mai. 2023.

POORIA Namdari; BABAK Negahdari; ALI Eatemadi. Synthesis, properties and biomedical applications of carbon-based quantum dots: An updated review. **Biomedicine & Pharmacotherapy,** v. 87, March 2017, Pages 209-222. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.biopha.2016.12.108. Acesso em: 2 de abr. 2023.

P. Kaur; G. Verma. Converting fruit waste into carbon dots for bioimaging applications. **Materials Today Sustainability,** v. 18, June 2022, 100137. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100137. Acesso em: 14 de jun. 2023.

PRABHSHARAN Kaur; GAURAV Verma; S.S. Sekhon. Biomass derived hierarchical porous carbon materials as oxygen reduction reaction electrocatalysts in fuel cells. **Progress in Materials Science**, v. 102, May 2019, Pages 1-71. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.12.002. Acesso em: 30 de jul. 2023.

PILIK Basumatary; JUHI Kumari; PRATIMA Agarwal. Probing the defects states in MAPbI3 perovskite thin films through photoluminescence and photoluminescence

excitation spectroscopy studies. **Optik**, v. 266, September 2022, 169586. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.169586. Acesso em: 30 de jul. 2023.

QIANG Ren; YAXIN Tao; Zhengwu Jiang; Geert De Schutter. Adhesive and rheological properties of fresh mortar with manufactured sand as replacement of river sand. **Construction and Building Materials**, v. 411, 12 January 2024, 134303. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.134303. Acesso em: 19 de fev. 2024.

RAMARAJU Kalpana; NAGAMALAI Sakthi Vignesh; KANDASAMY Vinothini; MARIAPPAN Rajan; BALASUBRAMANIEM Ashokkumar; KATHIRVEL Brindhadevi; NGUYEN Thuy Lan Chi; ARIVALAGAN Pugazhendhi; PERUMAL Varalakshmi. Carbon quantum dots (CQD) fabricated from Exiquobacterium SD. VK2 exopolysaccharide (EPS) using hydrothermal reaction and its biodiesel applications. 333. 2. February 2023. 126426. Disponível Fuel. Part 1 em: ν. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126426. Acesso em: 10 de mai. 2023.

RAJI Atchudan; THOMAS Nesakumar Jebakumar Immanuel Edison; MANI Shanmugam; SUGUNA Perumal; THIRUNAVUKKARASU Somanathan; YONG Rok Lee. Sustainable synthesis of carbon quantum dots from banana peel waste using hydrothermal process for in vivo bioimaging. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures,** v. 126, February 2021, 114417. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114417. Acesso em: 4 de abr. 2023.

R. Atchudan; T.N.J.I. Edison; S. Perumal; N. Muthuchamy; Y.R. Lee. Eco-friendly synthesis of tunable fluorescent carbon nanodots from Malus floribunda for sensors and multicolor bioimaging. **J. Photochem. Photobiol. Chem.,** v. 390 (2020), p. 112336. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112336. Acesso em: 23 de mai. 2023.

RAJI Atchudan; THOMAS Nesakumar Jebakumar Immanuel Edison; SUGUNA Perumal; NALLAL Muthuchamy; YONG Rok Lee. Hydrophilic nitrogen-doped carbon dots from biowaste using dwarf banana peel for environmental and biological applications. **Fuel**, v. 275, 1 September 2020, 117821. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117821. Acesso em: 23 de mai. 2023.

RAJI Atchudan; SOMASUNDARAM Chandra Kishore; PRAKASH Gangadaran; THOMAS Nesakumar Jebakumar Immanuel Edison; SUGUNA Perumal; RAMYA Lakshmi Rajendran; MUTHULAKSHMI Alagan; SARAH Al-Rashed; BYEONG-CHEOL Ahn; YONG Rok Lee. Tunable fluorescent carbon dots from biowaste as fluorescence ink and imaging human normal and cancer cells. **Environmental Research**, v. 204, Part D, March 2022, 112365. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112365. Acesso em: 2 de dez. 2022.

ROY P; CHEN PC; PERIASAMY AP, CHEN YN, CHANG HT. Photoluminescent carbon nanodots: Synthesis, physicochemical properties and analytical applications. **Materialstoday,** v. 18, Issue 8, October 2015, Pages 447-458. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.04.005. Acesso em: 22 de dez. 2022.

SANTOSINI Patra; MANASI Singh; SUBHASRI Subudhi; MANORANJAN Mandal; ALOK Kumar Nayak; BINOD Bihari Sahu; PITAMBER Mahana. One-step green synthesis of in-situ functionalized carbon quantum dots from Tagetes patula flowers: Applications as a fluorescent probe for detecting Fe3+ ions and as an antifungal agent. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 442, 1 August 2023, 114779. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.114779. Acesso em: 23 de out. 2023.

SIYI Kang; CHENXI Wang; JINGWEI Chen; TIAN Meng; JIAQIANG E. Progress on solvo/hydrothermal synthesis and optimization of the cathode materials of lithium-ion battery. **Journal of Energy Storage**, v. 67, 1 September 2023, 107515. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107515. Acesso em: 15 de dez. 2023.

SMITA Das; LIGHTSON Ngashanva; PRANAB Goswami. Carbon Dots: An Emerging Smart Material for Analytical Applications. **Micromachines**, 2021, 12(1), 84. Disponível em: https://doi.org/10.3390/mi12010084. Acesso em 4 de dez. 2023.

SHIWEI Tao; MING Li; MIAOQIANG Lyu; LINGBING Ran; ROGER Wepf; IAN Gentle; RUTH Knibbe. *In Operando* Closed-cell Transmission Electron Microscopy for Rechargeable Battery Characterization: Scientific Breakthroughs and Practical Limitations. **Nano Energy,** v. 96, 1 June 2022, 107083. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107083. Acesso em: 5 de dez. 2023.

SHU Bo Yang; JESÚS Moreira; ZUKUI Li. Predicting crude oil properties using fouriertransform infrared spectroscopy (FTIR) and data-driven methods. **Digital Chemical Engineering,** v. 3, June 2022, 100031. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.dche.2022.100031. Acesso em: 14 de abr. 2023.

SOMASUNDARAM Anbu Anjugam Vandarkuzhali; SAMPATHKUMAR Natarajan; SHANMUGAPRIYA Jeyabalan; GANDHI Sivaraman; SUBRAMANIAN Singaravadivel; SHANMUGAM Muthusubramanian; BALASUBRAMANIAN Viswanathan. Pineapple Peel-Derived Carbon Dots: Applications as Sensor, Molecular Keypad Lock, and Memory Device. **ACS Omega**, 2018 3 (10), 12584-12592. Disponível em: https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01146. Acesso em: 26 de set. 2023.

S. Kalytchuk; K. Poláková; Y. Wang; JP Froning; K. Cepe; AL Rogach; R. Zboril. Carbon dot nanothermometry: thermal sensing of intracellular photoluminescence lifetime. **ACS Nano**, v. 11 (2017), pp. 1432-1442. Disponível em: https://doi.org/10.1021/acsnano.6b06670. Acesso em: 25 de jul. 2023.

S. Zhang; L. Jin; J. Liu; Q. Wang; L. Jiao. A label-free yellow-emissive carbon dotbased nanosensor for sensitive and selective ratiometric detection of Cr(VI) in environmental water samples. **Mater. Chem. Phys**., v. 248 (2020), Article 122912. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122912. Acesso em: 21 de fev. 2023. S. Tipawan Khlayboonme. Insights into the properties and possible bonding states of radiofrequency-magnetron-sputtered indium tin oxide thin films acquired using ultraviolet–visible spectroscopy data for cost-effective material characterization. **Optical Materials**, v.146, December 2023, 114523. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114523. Acesso em: 2 de jan. 2024.

SURENDRAN Pandiyan; LAKSHMANAN Arumugam; SAKTHY Priya Srirengan; RAMESHKUMAR Pitchan; PUSHPALATHA Sevugan; KARTHIK Kannan; GEETHA Pitchan; TEJASWI Ashok Hegde; VINITHA Gandhirajan. Biocompatible Carbon Quantum Dots Derived from Sugarcane Industrial Wastes for Effective Nonlinear Optical Behavior and Antimicrobial Activity Applications. **ACS Omega**, 2020 5 (47), 30363-30372. Disponível em: https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03290. Acesso em: 27 de set. 2023.

TING Dong; FUMEI Wang; GUANGBIAO Xu. Sorption kinetics and mechanism of various oils into kapok assembly. **Marine Pollution Bulletino**, v. 91, Issue 1, 15 February 2015, Pages 230-237. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.11.044. Acesso em: 29 de dez. 2022.

THOMAS C. Waring; PIERGIORGIO Gentile; ANH N. Phan. Biomass-Based Carbon Dots: Current Development and Future Perspectives. **ACS Nano**, 2021 15 (10), 15471-15501. Disponível em: https://doi.org/10.1021/acsnano.1c03886. Acesso em: 29 de out. 2023.

THEODOROS Chatzimitakos; ATHANASIA Kasouni; LAMPRINI Sygellou; APOSTOLOS Avgeropoulos; ANASTASIOS Troganis; CONSTANTINE Stalikas. Two of a kind but different: Luminescent carbon quantum dots from Citrus peels for iron and tartrazine sensing and cell imaging. **Talanta**, v.175, 1 December 2017, Pages 305-312. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.07.053. Acesso em: 27 de mar. 2023.

V.N. Mehta; S. Jha; H. Basu; R.K. Singhal; S.K. Kailasa. One-step hydrothermal approach to fabricate carbon dots from apple juice for imaging of mycobacterium and fungal cells. Sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 213, 5 July 2015, Pages 434-443. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.02.104. Acesso em:11 de jul. 2023.

VAHIDEH Mirchi; MORTEZA Dejam; VLADIMIR Alvarado. Interfacial tension and contact angle measurements for hydrogen-methane mixtures/brine/oil-wet rocks at reservoir conditions. International Journal of Hydrogen Energy. International Journal of Hydrogen Energy, v. 47, Issue 82, 30 September 2022, Pages 34963-34975. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.056. Acesso em: 4 de set. 2023.

WANG J;a QIU J. A review of carbon dots in biological applications. **Journal of Materials Science,** v. 51:4728–4738, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s10853-016-9797-7. Acesso em: 5 de abr. de 2023.

WEI Wang; HSIEH Chen; HAOFENG Song; AYRAT Gizzatov. Structure-modified polymeric carbon-dots with lowered retention and enhanced colloidal stability in porous

media for tracer application at extreme reservoir condition. **Materials Today Physics,** v. 32, March 2023, 101014. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2023.101014. Acesso em: 1 de dez. 2023.

XINJIONG Shi; LIWEI Yan; SIWEI Fan; YUAOJIE Huang; HONGWEI Xu; NANJUN Lai. Internal synthesis of carbon quantum dots and their study of potential applications as tracers in oil fields. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 213, junho de 2022, 110325. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110325. Acesso em:2 de jul. 2023.

XINJING Wei; LI Li; JINLONG Liu; LIDONG Yu; HONGBIN Li; FENG Cheng; XIAOTONG Yi; JINMEI He; BINGSHENG Li. Green Synthesis of Fluorescent Carbon Dots from Gynostemma for Bioimaging and Antioxidant in Zebrafish. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 11 (10), 9832-9840, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1021/acsami.9b00074. Acesso em: 5 de out. 2023.

X. Feng; Y. Zhang. A simple and green synthesis of carbon dots from coke for white emitting devices. **RSC** Adv., 9, pp. 33789-33793, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1039/C9RA06946A. Acesso em: 9 de set. 2023.

XUETAO Hu; YANXIAO Li; YIWEI Xu. *et., al.* Green one-step synthesis of carbon quantum dots from orange peel for fluorescent detection of Escherichia coli in milk. **Food Chemistry,** v. 339, 1 March 2021, 127775. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127775. Acesso em: 8 de abr. 2023.

YAN, F.; SUN, Z.; ZHANG, H. *et al.* The fluorescence mechanism of carbon dots, and methods for tuning their emission color: a review. **Microchim Acta**, v.186, 583 (2019). Disponível em: https://doi.org/10.1007/s00604-019-3688-y. Acesso em: 13 de mar. 2023.

YANRUI Ning; HOSSEIN Kazemi; ALI Tura; T. L Davis. Tracer analysis in flow channel characterization and modelling of gas and CO2 injection EOR in unconventional reservoirs. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 212, maio de 2022, 110349. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110349. Acesso em: 27 de ag. 2023.

YAXIN Tao; QIANG Ren; KAREL Lesage; KIM Van Tittelboom; YONG Yuan; GEERT De Schutter. Shape stability of 3D printable concrete with river and manufactured sand characterized by squeeze flow. **Cement and Concrete Composites**, v. 133, October 2022, 104674. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104674. Acesso em: 19 de fev. 2024.

YUAN Xiong; JULIAN Schneider; ELENA V. Ushakova; ANDREY L. Rogach. Influence of molecular fluorophores on the research field of chemically synthesized carbon dots. **Nanotoday,** v. 23, December 2018, Pages 124-139. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.nantod.2018.10.010. Acesso em: 4 de ag. 2023.

YUXIN Hou; QIUJUN Lu; JIANHUI Deng; HAITAO Li; YOUYU Zhang. One-pot electrochemical synthesis of functionalized fluorescent carbon dots and their selective sensing for mercury ion. **Analytica Chimica Acta**, v. 866, 25 March 2015, Pages 69-
74. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.01.039. Acesso em:6 de out. 2023.

ZAHRA Hallaji; Z. Bagheri; S.O. Kalji; E. Ermis; B. Ranjbar. Recent advances in the rational synthesis of red-emissive carbon dots for nanomedicine applications: a review **FlatChem**, v. 29, September 2021, p. 100271. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.flatc.2021.100271. Acesso em:6 de jan. 2023,

ZHAOXUAN Feng; KARIN H. Adolfsson; YANAN Xu; HAIQIU Fang; MINNA Hakkarainen; MINGBO Wu. Carbon dot/polymer nanocomposites: From green synthesis to energy, environmental and biomedical applications. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 29, setember de 2021, e00304. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00304. Acesso em 5 de abr. 2023.

ZUO P; LU X; SUN Z; GUO Y; HE H. A review on syntheses, properties, characterization and bioanalytical applications of fluorescent carbon dots. **Microchim Acta**, 183, 519-542 (2016). Disponível em: https://doi.org/10.1007/s00604-015-1705-3. Acesso em: 25 de ag. 2023.

ZHONGLIANG Hu; HUI Gao; SRINIVASA B. Ramisetti; JIN Zhao; EHSAN Nourafkan; PAUL W.J. Glover; DONGSHENG Wen. Carbon quantum dots with tracer-like breakthrough ability for reservoir characterization. **Science of The Total Environment,** v. 669, 15 June 2019, Pages 579-589. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.007. Acesso em 30 de nov. 2023.

ZHU S.; YUBIN Song; XIAOHUAN Zhao; JIEREN Shao; JUNHU Zhang; BAI Yang. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): Current state and future perspective. **Nano Research**, 2015, 8(2): 355–381. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s12274-014-0644-3. Acesso em: 14 de out. 2023.

## APÊNDICE A – ESPECTRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA DOS TESTES DE COMPATIBILIDADE

Figura 1 - Espectro de Fotoluminescência. a) CQDs - Banana 80/20, 50/50 e 20/80. b) CQDs - Laranja 80/20, 50/50 e 20/80. c) CQDs - Kapok 80/20, 50/50 e 20/80.



## APÊNDICE B – ESPECTRO PL DO CQDS - BANANA DOS TESTES EM MEIOS POROSOS



Figura 1 - Espectro de PL com diferentes concentrações de CQDs - Banana e meios porosos.

## APÊNDICE C – ESPECTRO DE PL DO CQDS – LARANJA DOS TESTES EM MEIOS POROSOS



Figura 1 - Espectro de PL com diferentes concentrações de CQDs - Laranja e meios porosos.

## APÊNDICE D – ESPECTRO DE PL DO CQDS – KAPOK DOS TESTES EM MEIOS POROSOS



Figura 1 - Espectro de PL com diferentes concentrações de CQDs - Kapok e meios porosos.