

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DE FÍSICA

Sendy Melissa Santos do Nascimento

Síntese, caracterização e aplicações dos *carbon dots* autodopados com enxofre e nitrogênio.

Maceió
Dezembro de 2022

Síntese, caracterização e aplicações dos *carbon-dots* autodopados com enxofre e nitrogênio.

Sendy Melissa Santos do Nascimento

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física (PPG-IF) no Curso de Doutorado em Física, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutora em Física.

Orientador e co-orientadora:

Prof. Dr. Eduardo Jorge da Fonseca

Profa. Dra. Cintya D'Angeles do Espírito Santos Barbosa

Maceió

Dezembro de 2022

Catlogação na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

N244s Nascimento, Sedy Melissa Santos do.

Síntese, caracterização e aplicações dos *carbon dots* autodopados com enxofre e nitrogênio / Sedy Melissa Santos do Nascimento. – 2022.
116 f. : il. color.

Orientador: Eduardo Jorge da Fonseca.

Coorientadora: Cintya D'Angeles do Espírito Santo Barbosa.

Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Alagoas.
Instituto de Física. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 101-110.

Apêndices: f. 111-116.

1. Pontos quânticos de carbono. 2. Fluorescência. 3. Síntese. I. Título.

CDU: 543.06

Dedicado à minha companheira, amiga e filha, Alice.

Agradecimentos

Há mais de onze anos atrás iniciei um caminho que seria mais que uma profissão, seria meu sonho. E na realização deste, quem sempre esteve ao meu lado, a quem dedico esse trabalho e agradeço, é minha filha e amiga, Alice.

Agradeço a minha família. Agradeço em especial aos meus pais, Joseilton e Zélia, pelo apoio e participação nos cuidados com minha filha.

Agradeço ao meu orientador e minha coorientadora, prof Eduardo Fonseca e profa Cynthia D'Angeles, por acreditarem e confiarem em mim, no trabalho desenvolvido e apresentado aqui.

Agradeço aos amigos e amigas que estiveram ao meu lado, me ouvindo e apoiando, em especial, Renor Bernardo, Diogo Maia, Mayra Albuquerque e Fernanda Selingardi.

Agradeço aos professores e professoras que participaram da minha formação ao longo da vida. Em especial aos professores e professoras que mantem o Instituto de Física existindo e crescendo.

Agradeço a minha (ex) psicóloga, Olga Alves, pelo acompanhamento e paciência.

Agradeço a equipe Aerolito que me apoiou no final desta fase, em especial, Tiago Mattos, Yago Cury, Vini, Sté, Fernanda (fefeia), Nayane e Renata.

Agradeço ao Grupo de Óptica e Nanoscopia (GON), que possibilitou a realização deste trabalho. Pelo esforço e apoio, em especial, Ana Rúbia, Jonathas Matias, Artur Sonsin e Lídia Pinheiro.

Também agradeço ao meu amigo Leonardo Quintino que fez parte de momentos especiais da minha vida e me apoiou. Infelizmente não conseguiu acompanhar mais essa conquista. Você sempre estará em meu coração, meu eterno amigãozão.

Agradeço a todas mulheres nas Ciências, Políticas, Artes, casas, entre outros espaços, que lutaram para que tantas outras chegassem onde quisessem. Se eu consegui foi porque estive sobre ombros de gigantAs.

Por fim, e não menos importante, agradeço a todas as redes de fomento, à Fundação de Apoio a Pesquisa do Estado de Alagoas (FAPEAL), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

*Quem costuma vir de onde eu sou
Às vezes não tem motivos pra seguir
Então levanta e anda, vai, levanta e anda
Mas eu sei que vai, que o sonho te traz
Coisas que te faz prosseguir.*

Emicida e Rael

*Ninguém vai te dar a educação que você precisa
para derrotá-los. Ninguém vai te ensinar tua ver-
dadeira história, tuas verdadeiras heroínas, se
eles sabem que esse conhecimento irá te liber-
tar.*

Assata Shakur

RESUMO

A princípio considerado apenas impureza resultante da síntese de outro nanomaterial, os pontos quânticos de carbono vem ganhando cada vez mais espaço em diversas áreas científicas. Seja pelo seu tamanho na nanoescala, baixa citotoxicidade, propriedade luminescente, síntese facilitada e de baixo custo, e solúvel em água, logo foi ganhando espaço na pesquisa e nas aplicações. Sendo o mais jovem nanomaterial da família do carbono, ainda há muito o que compreender referente aos mecanismos, as propriedades e as possibilidades de aplicações. A propriedade mais importante dos pontos quânticos de carbono, e que acarretou em sua descoberta, é a fluorescência, e é a partir desta característica que a maioria das investigações são encaminhadas.

Neste trabalho apresenta-se uma síntese de via única e simples, através do processo de síntese hidrotermal, usando como material precursor a cisteína, resultando em pontos quânticos de carbono autodopados de oxigênio, nitrogênio e enxofre. Posteriormente, foram caracterizados e avaliados a sensibilidade frente a diferentes pHs, apresentando um alto valor de correlação entre a intensidade de fluorescência e os pHs 2 até 9, com possibilidade de aplicação em amostras reais, e promovendo um controle em suas propriedades luminescentes. Essa variação foi caracterizada através de algumas análises, apresentando uma mudança não só na intensidade como no comprimento de onda de emissão da luminescência. A partir de várias técnicas ópticas conseguimos compreender as causas desse efeito. Ainda foram feitos dispositivos de teste rápido para análise do pH da água e em testes forenses para marcação digital. Os pontos quânticos de carbono também foram utilizados como possível sonda de identificação das concentrações micelares críticas (CMCs) de monômeros anfífilicos (surfactantes).

Palavras-chave: pontos quânticos de carbono; síntese; fluorescência; pH; forense; surfactante.

ABSTRACT

At first considered just an impurity resulting from the synthesis of another nanomaterial, carbon quantum dots have been increasing their space in several scientific areas. Whether due to its small size, low cytotoxicity, luminescent property, easy synthesis, low cost and solubility in water, it soon gained varied applications. Being the youngest nanomaterial of the carbon family, there is still much to understand regarding the mechanisms, properties and possibilities of applications. The most important property of carbon quantum dots, which led to their discovery, is fluorescence, and it is on this that investigations are based.

In this work a single and simple pathway synthesis was presented, through the hydrothermal synthesis process, using cysteine as a precursor material, which results in carbon quantum dots self-doped with oxygen, nitrogen and sulfur. Subsequently, sensitivity was characterized and evaluated against different pHs, showing an efficient sensitivity between pHs 2 to 9, with the possibility of application in real samples, and promoting control of its luminescent properties. This variation was well characterized, showing a change not only in the intensity but also in the emission wavelength of the luminescence. Using various techniques, we were able to understand the causes of this effect. Rapid test devices were also made for water pH analysis and forensic tests for digital marking. Carbon quantum dots were also used as a possible probe for identifying critical micellar concentrations (CMCs) of amphiphilic monomers (surfactants).

Keywords: carbon quantum dots; synthesis; fluorescence; pH; forensic; surfactant.

Lista de ilustrações

Figura 1.1 – Primeiras representações dos cdots publicadas em artigos. (a) Nanotubos de carbono com nanopartículas ao fundo (JOURNET et al., 1997). (b) Perfil eletroforético de fragmentos de carbono (XU et al., 2004). (c) Imagem de microscopia de força atômica de filmes finos de carbono (SUDA et al., 2002). (d) Cdots com PEG (polietilenoglicol) em solução aquosa sob diferentes comprimentos de onda de excitação (SUN et al., 2006).	21
Figura 1.2 – Gráfico da quantidade de artigos publicados desde 2006 até julho de 2020, por (XU et al., 2020). Os valores nas setas indicam, respectivamente, (acima) ano analisado, (abaixo) quantidade de artigos com cdots no estado sólido e quantidade de artigos com cdots nos estados sólido e líquido.	22
Figura 1.3 – Esquema dos níveis energéticos dos orbitais em relação ao número de átomos conectado no sistema (SCHMID, 2010).	23
Figura 1.4 – Exemplos de nanoestruturas nas diferentes dimensões (BISOGNIN et al., 2012).	25
Figura 1.5 – Classificação dos CDs: pontos quânticos de grafeno (<i>GQDs</i>), pontos quânticos de carbono (<i>CQDs</i> ou <i>cdots</i>), nanopontos de carbono (<i>CNDs</i>), e pontos poliméricos de carbono (<i>CPDs</i>). Apresentando as possíveis estruturas nucleares, adaptado de (XIA et al., 2019).	26
Figura 1.6 – Nas imagens acima (a) observam-se a representação do cdot vista de cima (à esquerda) e vista de lado (à direita). (b) Embaixo tem-se uma visão geral da morfologia esférica com núcleo em cinza e superfície em azul apresentando possíveis grupos superficiais, adaptado de (JORNS; PAPPAS, 2021)	27
Figura 1.7 – De cima para baixo apresenta-se o caminho de uma síntese do tipo top-down , de baixo para cima segue a sequência de uma síntese do tipo bottom-up , adaptado de (GALSTYAN et al., 2018).	29
Figura 1.8 – Esquema resumido de sínteses de cdots mais comuns, adaptado de (EH- TESABI et al., 2020).	29

Figura 1.9 – Esquemas do processo de formação dos cdots em diferentes trabalhos, adaptado de (HE et al., 2017; ZHU et al., 2013; SONG et al., 2016b).	31
Figura 1.10 – Processo de formação dos cdots por acompanhamento de imagens de microscopia eletrônica de transmissão, adaptado de (SONG et al., 2016a).	32
Figura 2.1 – Moléculas à base de xatana com fluorescência diferente. (a) Rodamina apresenta fluorescência no vermelho. (b) Fluoresceína apresenta fluorescência verde, adaptado de (VALEUR, 2001).	37
Figura 2.2 – Espectros de fluorescência sob temperatura ambiente do hexano e do THF, adaptado de (VALEUR, 2001).	37
Figura 2.3 – Espaçonave Gemini 4 localizada através de um marcador fluorescente altamente visível do ar, imagem por NASA.	38
Figura 2.4 – Exemplo de um diagrama de Perrin-Jablonski, adaptado de (EDINST, 2022).	38
Figura 2.5 – Indicação do aumento de energia de absorção para as diferentes transições eletrônicas, (AUTORA).	40
Figura 2.6 – Exemplos do deslocamento Stokes para as moléculas derivado de benzoxazinona (<i>BOZ 7</i>) e rodamina 6G, adaptado de (VALEUR, 2001).	41
Figura 2.7 – Espectro de emissão do pireno em diferentes comprimentos de onda de excitação, adaptado de (VALLE; CATALAN, 2019)	42
Figura 2.8 – Efeito espelho do espectro de absorção e emissão do antraceno. (Abaixo) efeito representado em um diagrama de Jablonski, adaptado de (LAKOWICZ, 2006).	43
Figura 2.9 – Representação da taxa de emissão (Γ) e da taxa de decaimento não-radiativo no diagrama de Jablonski simplificado, no qual $h\nu$ representa a energia de absorção (A) e emissão de fluorescência (F), adaptado de (LAKOWICZ, 2006).	44
Figura 2.10 – Espectros de fluorescência normalizada de cdots em diferentes solventes sob excitação de 360 nm, adaptado de (ARSHAD; SK, 2019)	46
Figura 2.11 – Espectros de fluorescência de cdots sob diferentes comprimentos de onda de excitação, adaptado de (PAN et al., 2015).	47
Figura 2.12 – Esquemas de síntese dos cdots com finalidade de obter diferentes tamanhos que alteram a emissão, adaptado de (YAN et al., 2019).	49
Figura 2.13 – Esquemas de síntese e os diagramas de Jablonski simplificado dos cdots com finalidade de variar a superfície de tal forma que a emissão seja alterada, adaptado de (YAN et al., 2019).	50

Figura 2.14–Ilustração do cdot com PEG e imagens dos cdots em células, figura de (YANG et al., 2009).	52
Figura 2.15–Espectro de fluorescência dos cdots com a adição de diferentes quantidades de amarantho, adaptado de (LIU et al., 2019).	53
Figura 2.16–Possíveis variações do espectro da fotoluminescência dos cdots com a mudança de pH do meio, adaptado de (EHTESABI et al., 2020).	54
Figura 2.17–Características que podem ser responsáveis pela mudança na luminescência com a alteração do valor do pH, adaptado de (VERHAGEN; KELARAKIS, 2020).	55
Figura 2.18–(a) Cdots com emissão tripla em uma nota, (b) sob luz comum, (c) sob luz UV, (d) logo após desligamento, (e) sob laser 800 nm, adaptado de (JIANG et al., 2016).	57
Figura 2.19–Aplicações dos cdots em digitais latentes, adaptado de (a,b,c,d)(WANG et al., 2018), e,f)(CHEN et al., 2017), g,h)(KATHIRAVAN et al., 2020) e i,j)(TANG et al., 2019)).	57
Figura 2.20–Representação simplificada de uma molécula de surfactante, (AUTORA).	58
Figura 2.21–Representação da secção de micelas esféricas (a) em solvente polar; (b) solvente apolar, autora.	59
Figura 2.22–Tensiometria da solução aquosa de surfactante (CTAB) em diferentes concentrações, a linha em verde marca a primeira CMC, (AUTORA).	60
Figura 2.23–Representação gráfica das mudanças nas propriedades decorrentes da adição de surfactante, imagem de (ROSSI et al., 2006).	60
Figura 2.24–Representação das estruturas das micelas durante a (a) primeira CMC, (b) entre a primeira e segunda CMC, (c) e na segunda CMC, de (NAGARAJAN, 1991).	61
Figura 3.1 – Esquema de síntese por tratamento hidrotérmico utilizando-se a cisteína e o ácido cítrico a 200°C por 5 horas em uma mufla, autora.	62
Figura 3.2 – Processo de identificação de DLs usando solução de cis-cdots, adaptado de (VERHAGEN; KELARAKIS, 2020).	64
Figura 3.3 – Estruturas moleculares dos surfactantes usados nesta pesquisa, (OMAR; ABLAJAN; HAMDULLA, 2017).	65
Figura 3.4 – Espectro de absorção no ultravioleta do fenol em etanol e em isoctano, adaptado de (LAKOWICZ, 2006).	66

Figura 3.5 – Esquema interno de um espectrofotômetro de absorção no ultravioleta e visível indicando as componentes principais, adaptado de (AGILENT, 2022).	66
Figura 3.6 – Setup instrumental simplificado do espectrofluorímetro, adaptado de (AGILENT, 2022).	67
Figura 3.7 – Esquema experimental do espectrômetro de FTIR, adaptado de (LAMP-MAN; KRIZ; VYVYAN, 2013).	70
Figura 3.8 – Esquema experimental em desenho e fotografia de um microscópio eletrônico de transmissão, com indicações de componentes principais, adaptado de (GRAEF, 2003).	72
Figura 3.9 – Setup experimental dos componentes internos de um analisador de DLS, adaptado de (INSTRUMENTS, 2022).	73
Figura 4.1 – (a) TEM dos cis-cdots com inset apresentando o HRTEM e o espaçamento. (b) Curva gaussiana da distribuição de tamanhos dos cis-cdots, (AUTORA).	75
Figura 4.2 – (a) Espectro de fotoluminescência dos cis-cdots variando o comprimento de onda de excitação (260 - 440 nm); (b) Caracterização óptica do cis-cdots: azul - espectro de emissão sob excitação de 360 nm, vermelho - absorção no UV-vis, verde - espectro de excitação em 420 nm, (AUTORA).	76
Figura 4.3 – Diagrama representativo de Jablonski-Perri simplificado referente a relação entre a excitação e a emissão dos cis-cdots em solução aquosa. (a) Intervalo de comprimentos de onda de excitação nos quais a emissão do cdot é independente, (b) dependência entre os comprimentos de onda de excitação e emissão, (AUTORA).	77
Figura 4.4 – Espectro de FTIR dos cis-cdots com identificação dos picos principais, (AUTORA).	78
Figura 4.5 – (a) Fotoluminescência dos cis-cdots variando o pH do meio no qual se encontram, sob excitação de 360 nm. (b) Variação da intensidade e do comprimento de onda de emissão dos cis-cdots ao longo dos valores de pH, (AUTORA).	80

Figura 4.6–(a) Espectro de fluorescência variando a excitação para os cis-cdots em pH = 12. (b) Espectro de fluorescência variando a excitação para os cis-cdots em pH = 2. (c) Variação dos comprimentos de onda de emissão em relação aos de excitação para ambos valores de pH. (d) Fotografia das soluções de cis-cdots em pH 12 (abaixo) e pH 2 (acima) sob diferentes valores de excitação (valores na imagem), (AUTORA).	81
Figura 4.7–(a) Diagrama de Jablonski-Perri simplificado para a relação de independência excitação-emissão em pHs extremos e (b) para o efeito na emissão sob comprimento de onda de 400 nm , (AUTORA).	82
Figura 4.8–Imagem do TEM dos cis-cdot em pH (a) 2 (c) 12. Distribuição gaussiana dos tamanhos em pH (b) 2 e (d) 12, (AUTORA).	83
Figura 4.9–Distribuição do raio hidrodinâmico das partículas via DLS das amostras de cis-cdots em pH 2 (em barras vermelhas) e pH 12 (com barras azuis), (AUTORA).	83
Figura 4.10–(a) Espectros de FTIR. (b) Espectros de absorção no UV-vis e de excitação (inset) para soluções de cis-cdots em meio ácido (em vermelho) e meio básico (em azul), (AUTORA).	84
Figura 4.11–Espectros de emissão das soluções de cis-cdots em diferentes concentrações de CTAB sob comprimento de onda de excitação de 360 nm, (AUTORA).	87
Figura 4.12–Variação das intensidades máximas sob excitação de 360 nm dos cis-cdots em concentrações diferentes de CTAB; (b) Aproximação dos pontos que indicam as CMCs para o CTAB, (AUTORA).	87
Figura 4.13–Tempo de vida dos cis-cdots para diferentes concentrações de CTAB, (AUTORA).	88
Figura 4.14–Espectros de emissão dos cis-cdots em diferentes concentrações de CTAC, (AUTORA).	89
Figura 4.15–(a)Espectro de FTIR das soluções aquosas de CTAB em diferentes concentrações. (b)Espectros de FTIR de soluções aquosas do CTAB e dos cis-cdots, (AUTORA).	90
Figura 4.16–Espectros de FTIR das soluções de cis-cdots com CTAB em diferentes concentrações, (AUTORA).	90
Figura 4.17–Espectro de absorção no UV-vis das soluções de cis-cdots contendo CTAB em diferentes concentrações, (AUTORA).	91

Figura 4.18–Regressão linear da intensidade da emissão dos cis-cdots em cada pH (de 2 a 9), (AUTORA).	92
Figura 4.19–(a) Espectro de emissão dos cis-cdots em diferentes concentrações de sal (cloreto de sódio - NaCl). (b) Avaliação de interferência da presença de íons na fluorescência da solução dos cdots, autora.	95
Figura 4.20–Imagem do teste rápido em papel filtro sob luz UV para cdots em (a) pH 2 e (b) pH 12, autora.	96
Figura 4.21–Avaliação temporal da imagem do teste rápido em papel filtro sob luz UV para pH 2 e 12 (a) no mesmo dia, (b) 30 dias depois, e (c) 90 dias depois do preparo (papel + cis-cdot), (AUTORA).	96
Figura 4.22–Imagem dos testes em papel para pHs extremos a luz visível, (AUTORA).	97
Figura 4.23–Imagem do acrônimo GON feito com solução de cis-cdots em pHs extremos, (AUTORA).	97
Figura 4.24–Marcação de digitais em lâminas de vidro com o uso dos cis-cdots em meio ácido, (AUTORA).	98
Figura A.1–Doi: 10.1039/D0RA07779H	111
Figura A.2–Doi: 10.1088/1361-6528/ac56f2	112

Lista de tabelas

Tabela 4.1 – Performances de cis-cdots em identificação de pH (amostras reais). . . .	94
Tabela 4.2 – Medida de pH em amostras reais.	95

Sumário

Lista de ilustrações	10	
Lista de tabelas	16	
Sumário	17	
1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Pontos Quânticos de Carbono	20
1.1.1	Breve Histórico	20
1.1.2	Definição e Propriedades Físico-Químicas	22
1.2	Síntese e Formação dos Cdots	28
1.2.1	Tipos de síntese	28
1.2.2	Formação dos Cdots	30
1.2.3	Dopagem e Passivação	32
2	MECANISMO DE LUMINESCÊNCIA	35
2.1	Fotoluminescência	35
2.1.1	Fluorescência	36
2.1.2	Diagrama de Perrin-Jablonski	37
2.2	Características da Emissão Fluorescente	39
2.2.1	Relações entre os Espectros de Emissão, Excitação e Absorção	39
2.2.2	Tempo de Vida e Rendimento Quântico	42
2.2.3	Supressão da Fluorescência (<i>Quenching</i>)	44
2.2.4	Efeito de Solvente e Meio	45
2.3	Fluorescência dos Pontos Quânticos de Carbono	46
2.4	Aplicações da Fluorescência dos Pontos Quânticos de Carbono	51
2.4.1	Sensoriamento de pH	53
2.4.2	Análises Forenses	56
2.4.3	Cdots e Surfactantes	58
3	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	62
3.1	Síntese dos cdots e Preparação das Amostras	62

3.1.1	Síntese do cis-cdot	62
3.1.2	Rendimento quântico	63
3.1.3	Preparação das amostras de cis-cdots variando pH	63
3.1.4	Teste de pH em amostras reais	63
3.1.5	Dactiloscopia	64
3.1.6	Preparação de amostras de cis-cdots variando a concentração de surfactante	64
3.2	Análises Espectroscópicas	65
3.2.1	Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível	65
3.2.2	Espectroscopia de Fotoluminescência	67
3.2.3	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier	67
3.3	Avaliação de Distribuição e Tamanho	71
3.3.1	Microscopia Eletrônica de Transmissão	71
3.3.2	Espalhamento Dinâmico da Luz	73
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	75
4.1	Caracterização dos Cis-cdots	75
4.1.1	Tamanho e Formato	75
4.1.2	Propriedades Ópticas	76
4.1.3	Caracterização Estrutural	78
4.2	Análise dos cis-cdots variando o pH	79
4.2.1	Fluorescência	79
4.2.2	Tamanho e Distribuição na Variação de Tamanho	82
4.2.3	Avaliação dos Componentes Estruturais	84
4.3	Avaliação da Interação dos Cis-cdots e Surfactantes	86
4.3.1	Fluorescência	86
4.3.2	Avaliação dos Componentes Estruturais	89
4.4	Aplicações dos Cis-cdots	92
4.4.1	Sensoriamento de pH em Amostras Reais	92
4.4.2	Tinta Antifalsificação	96
4.4.3	Dactiloscopia	97
5	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	99
Bibliografia	100

	REFERÊNCIAS	101
A	APÊNDICE A	111
B	APÊNDICE B	113

1 Introdução

O físico Richard Feynmann, em uma palestra realizada na *American Physical Society* (APS) (FEYNMAN, 1960), previu o que viria ser a Nanociência “com a certeza que somente aqueles que vivenciam a Ciência pode compreender”, como diria Mary Shelley (SHELLEY, 2010). Em uma alusão entre a Enciclopédia Inglesa e uma ponta de caneta, ele constroi um debate em várias áreas de experimentação. Também enfatiza o fato da necessidade de uma união entre as Ciências para a formação desse saber.

Nesta mesma palestra afirma que a compreensão e manipulação destes materiais pequeninos irá auxiliar no desenvolvimento de muitas tecnologias e aplicações promissoras. Em pleno 2022 é possível observar a nanotecnologia inserida no nosso cotidiano, seja no desenvolvimento de produtos tecnológicos, no aprimoramento de dispositivos da higienização e proteção da saúde, na análise e proteção do meio ambiente, na ampliação da teranóstica, entre outros (DAS; MBBS; K.SAHOO, 2015; JAVEDA et al., 2020; WU; TORRENTE-MURCIANO, 2018; KHAN; SAEED; KHAN, 2019; STARK et al., 2015).

Ainda que este tenha sido um momento histórico-científico importante, havia na mesma época uma cientista chamada Mildred S. Dresselhaus, primeira professora de Física do MIT, que passou anos pesquisando sobre o carbono (C), um elemento tão importante para vida no entanto, visto como de pouca importância para a Física na época. Ela foi a primeira pessoa que renunciou a possibilidade de nanomateriais de carbono com propriedades físicas diferentes daquelas conhecidas na época, já utilizando-se da mecânica quântica para fomentar essa hipótese (DRESSELHAUS; MAVROIDES, 1964). Por esse trabalho pioneiro Mildred é conhecida como a Rainha do Carbono. Para além disso, alguns anos depois de sua previsão, Mildred começa a desenvolver vários trabalhos com os nanotubos de carbono (JORIO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 2008). A professora Mildred também trabalhava incentivando a inserção de mais mulheres nas carreiras de STEM (acrônimo do inglês, *Science, Technology, Engeneering and Mathematics*) (DRESSELHAUS, 1975). E é dentro desse cenário que o trabalho aqui apresentado foi desenvolvido.

As nanopartículas podem ser constituídas dos mais diversos elementos químicos. Encontram-se na nanoescala e com características físico-químicas intermediárias entre átomos isolados e o *bulk* (tamanho macroscópico) (SCHMID, 2010). No geral, essas propriedades estão fortemente ligadas ao tamanho. As nanopartículas passam a ser denominadas

de nanomateriais após pelo menos uma de suas funções forem aplicadas (SILVA, 2010). Desde os estudos iniciais da professora Mildred, várias pesquisas sobre as nanopartículas de carbono estão sendo desenvolvidas, especialmente com o grafeno, fulereno, nanotubos de carbono, pontos quânticos de carbono, entre outros (YANG; JIANG; PANG, 2016; THOMAS et al., 2021).

Na tese que se segue apresenta-se conceitos, experimentos e aplicações abarcando os pontos quânticos de carbono autodopados. O principal objetivo é apresentar uma síntese rápida e fácil, explicações por meio de um estudo da literatura somado a resultados experimentais sobre os mecanismos que envolve as propriedades ópticas desse nanomaterial, e a busca por aplicações efetivas com base nas suas características.

No primeiro capítulo será apresentado um resumo sobre os pontos quânticos de carbono, descrevendo definições, classificações e características gerais. Já no Capítulo 2 temos uma apresentação sobre mecanismos de luminescência, em especial a fluorescência, que é uma propriedade essencial dos pontos quânticos de carbono. Seguindo de uma relação entre o nanomaterial e essa característica, e as aplicações provindas desta.

No Capítulo 3 um apanhado das metodologias experimentais desenvolvidas durante a construção deste trabalho são apresentadas. Desde as preparações das amostras, de forma mais direta, até os experimentos de caracterizações, apresentados com alguns detalhes sobre as técnicas. No quarto capítulo apresenta-se vários resultados obtidos durante o doutorado envolvendo um ponto quântico de carbono específico, mostrando a caracterização, mecanismos com base em dados experimentais, interações dos pontos quânticos de carbono e o meio, e aplicações possíveis resultantes dos demais dados apresentados.

Na última parte deste trabalho, será apresentado uma conclusão geral obtida a partir dos resultados e dos estudos desenvolvidos nesta tese, e algumas perspectivas de trabalhos futuros. Seguindo das referências bibliográficas e produção científica.

1.1 Pontos Quânticos de Carbono

1.1.1 Breve Histórico

A descoberta dos pontos quânticos de carbono (*cdots*, do inglês *carbon quantum dots*) é ainda um debate (JELINEK, 2017). Possivelmente, foi descrito pela primeira vez como uma “impureza” durante a síntese de nanotubos de carbono através da técnica de descarga em arco elétrico (JOURNET et al., 1997). Em 2004, Xu e colaboradores (XU et al., 2004) reportaram uma análise dos fragmentos fluorescentes dos nanotubos de carbono sintetizados pelo mesmo método anterior, por caracterizar esses fragmentos muitos intitulam esse como o primeiro trabalho com os *cdots*.

Por outro lado, o trabalho que daria o ponta pé nos estudos com essa nanopartícula seria o de Suda *et al.* (SUDA et al., 2002), focado na caracterização, denominando de nanopartículas de carbono. E por fim, outro trabalho que compete pela descoberta foi publicado por Sun *et al.* (SUN et al., 2006), onde aparece pela primeira vez a nomenclatura “*carbon dots*” (pontos de carbono), caracterizando e aprimorando o nanomaterial mais jovem da família dos carbonos. Os dois últimos trabalhos listados utilizaram o processo de síntese por ablação a *laser*. Esses quatro trabalhos citados são cotados como pioneiros nos estudos dos *cdots*. Pode-se ver algumas das apresentações dos *cdots* nos referentes trabalho na figura 1.1.

Em 2007 surgia uma nova proposta com dopagem de sais para aprimorar a luminescência dos *cdots* (CAO et al., 2007). No trabalho de Liu *et al.* (LIU et al., 2009), os *cdots* foram aderidos a nanopartículas de sílica. E em 2010, surgiram novas metodologias de síntese dessas nanopartículas à base de carbono, usando técnicas eletroquímica e de ultrassom (LI et al., 2010a; LI et al., 2010b). No mesmo ano é apresentado a preparação dos *cdots* através da oxidação induzida por ácido em carbonos ativados, este também é considerado o primeiro estudo utilizando uma fonte natural de carbono (QIAO et al., 2010). Após esta publicação, e nos anos seguintes, foram apresentadas e desenvolvidas outras estratégias de síntese de *cdots*. Logo, os *cdots* foram aplicados em imageamento de células e *in vivo* (CAO et al., 2007; QIAO et al., 2010).

A excelente biocompatibilidade combinada com a variedade na funcionalização da superfície dos *cdots* abriu espaço para aplicações no transporte de fármacos (LAI et al., 2012; CHOUDHURY et al., 2017). Após 2012, na área do bioimageamento, surgiram diversas propostas de aplicações, isso devido a possibilidade de marcação e reconhecimento de

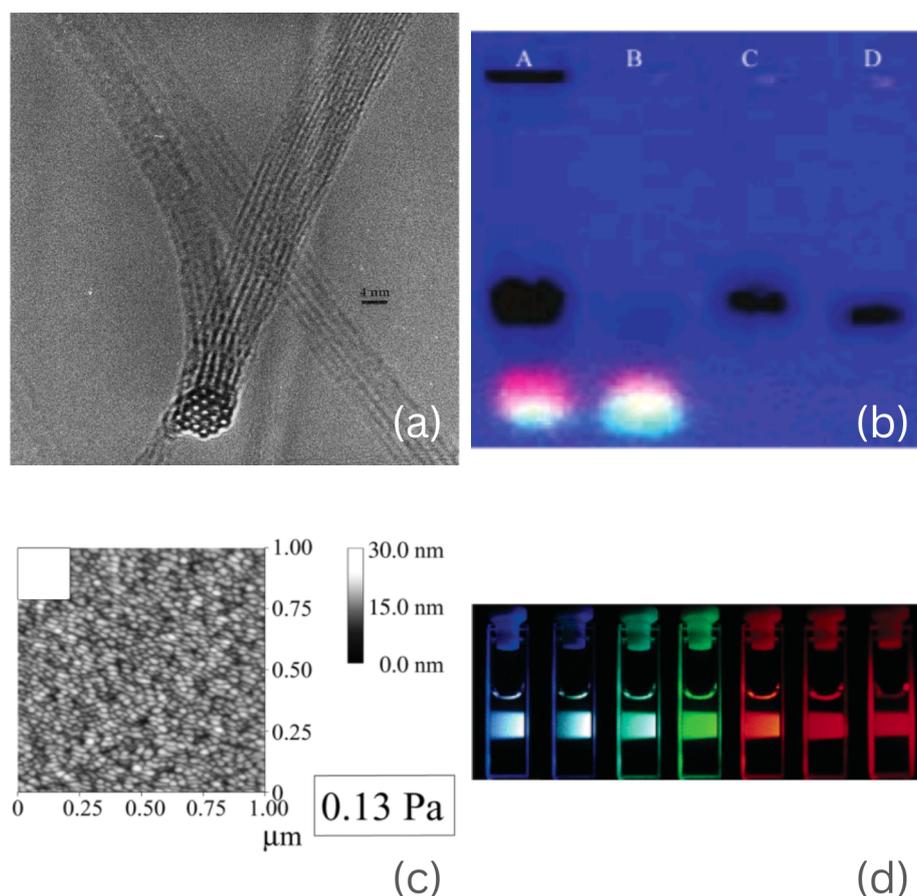


Figura 1.1 – Primeiras representações dos cdots publicadas em artigos. (a) Nanotubos de carbono com nanopartículas ao fundo (JOURNET et al., 1997). (b) Perfil eletroforético de fragmentos de carbono (XU et al., 2004). (c) Imagem de microscopia de força atômica de filmes finos de carbono (SUDA et al., 2002). (d) Cdots com PEG (polietilenoglicol) em solução aquosa sob diferentes comprimentos de onda de excitação (SUN et al., 2006).

elementos celulares possibilitado pela superfície diversificada e sensível dos cdots, e até mesmo a utilização como marcadores de células cancerosas (LIU et al., 2017; SHI; LI; MA, 2012; QIAN et al., 2014; DING et al., 2016).

Paralelamente, alguns trabalhos descrevem aplicações dos cdots como agentes com potencial terapêuticos para diferentes doenças, especialmente associados com a formação de tumores (JALEEL; PRAMOD, 2018; ZHANG; YU, 2016). Muitos trabalhos também reportam sobre a sensibilidade dos cdots frente a temperatura, pH, presença de íons e enzimas, entre outros. (QIAN et al., 2014; ZHENG; AN; GONG, 2015; ARSHAD; SK, 2019; LIM; SHEN; GAO, 2015). Dentro dessas linhas apresentadas, estudam-se os mecanismos básicos, no sentido de compreender as propriedades químicas e físicas diferenciadas desse material através de caracterizações, e conciliando com as teorias que já são utilizadas em outros tipos de nanopartículas. (SUDOLSKA; OTYEPKA, 2017; KOZAK et al., 2016).

Nota-se que ao longo dos anos, desde 2004, as pesquisas e aplicações com os cdots

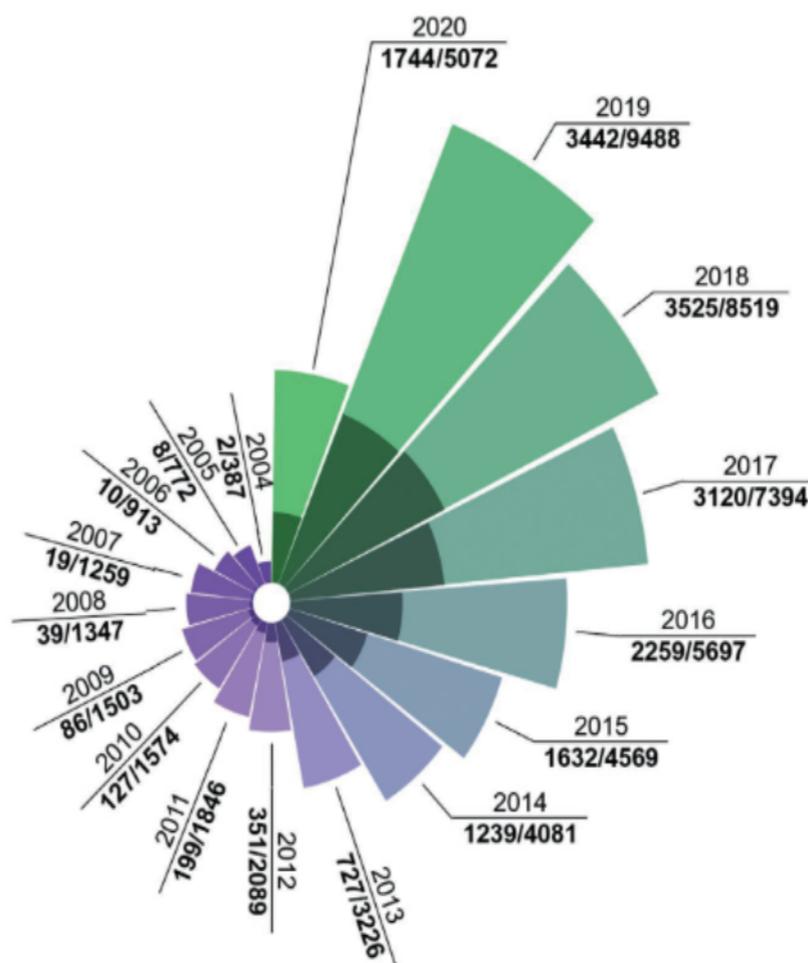


Figura 1.2 – Gráfico da quantidade de artigos publicados desde 2006 até julho de 2020, por (XU et al., 2020). Os valores nas setas indicam, respectivamente, (acima) ano analisado, (abaixo) quantidade de artigos com *cdots* no estado sólido e quantidade de artigos com *cdots* nos estados sólido e líquido.

vem crescendo, como é representado pelo gráfico na figura 1.2. Como veremos, ainda há muito o que se estudar sobre essa nanopartícula, desde da teoria envolvendo formação e propriedades até as aplicações (XU et al., 2020; MINTZ; ZHOU; LEBLANC, 2019).

1.1.2 Definição e Propriedades Físico-Químicas

Segundo a professora Priscila Gaspari é possível definir nanopartículas como partículas menores de 1000 nm, em pelo menos uma de suas dimensões, e que apresentam propriedades ou fenômenos, incluindo propriedades físicas ou químicas ou efeitos biológicos, que são atribuídas ao tamanho (MARTINEZ, 2022). É nesse grupo de partículas que se encontra os pontos quânticos.

De modo geral, não é possível descrever as propriedades dos pontos quânticos por simetria translacional ou por aproximação de tamanho infinito como nos cristais (*bulk*), con-

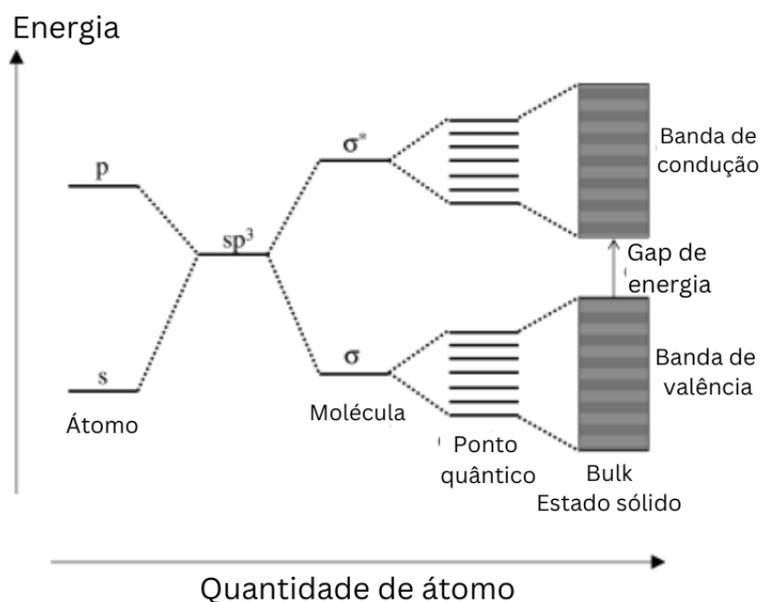


Figura 1.3 – Esquema dos níveis energéticos dos orbitais em relação ao número de átomos conectado no sistema (SCHMID, 2010).

tudo estudar suas características através dos níveis atômicos discretos também se torna inviável. Sendo assim, entende-se a estrutura eletrônica como um intermédio entre os níveis discretos atômicos e as estruturas de banda de um sólido. Usa-se então o conceito de lacuna de bandas de energia ou *bandgap* de energia (SCHMID, 2010; HORIKOSHI; SERPONE, 2013). O comportamento dos níveis de energia dependem diretamente da quantidade de átomos presente no sistema, é possível entender melhor através do esquema apresentado na figura 1.3.

Muitos dos trabalhos que realizam uma análise teórica a partir dos níveis atômicos dos pontos quânticos utilizam, atualmente, a teoria funcional de densidade (*TFC*) ou *machine learning*. Os principais pontos de estudos nesse ramo são: compreender as relações entre propriedades e estruturas; e o desenvolvimento de princípios para otimizar as aplicações (YU et al., 2021).

Os níveis de mais alta energia ocupados são chamados de *HOMO*, do inglês *highest occupied molecular orbital*. De forma similar, os níveis de mais baixa energia desocupados se chamam *LUMO*, do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*, tal como mostra a figura 1.3. Se um elétron do HOMO é excitado para o LUMO, o estado eletrônico vazio nessa banda é chamado de buraco - ou ainda carreador. Essa nomenclatura é utilizada para átomos ou moléculas.

Para nanopartículas e materiais semicondutores esses níveis (linhas) passam a formar blocos que são chamados de banda de valência, o análogo do HOMO, e banda de condução, análogo ao LUMO. E aqui, a diferença energética entre as bandas de energia dos elétrons e buracos é chamada de *band gap* de energia (EDVISSON, 2018; SCHMID, 2010). Geralmente, os níveis de energia das nanopartículas podem ser estimados usando o modelo de partícula na caixa, resultando em uma relação entre tamanho e energia (BRAZIS, 2017).

As nanoestruturas podem se distinguir a partir do confinamento dos portadores de cargas, onde nanomateriais bidimensionais (2D) como filmes nanométricos, apresentam confinamento em apenas uma das dimensões, deixando as outras duas dimensões fora da nanoescala. Materiais unidimensionais (1D), como fios quânticos ou nanotubos, estão confinados em duas dimensões; e por fim, as nanopartículas que são denominadas de dimensão zero (0D), como os pontos quânticos, apresentam confinamento nas 3 dimensões.

O tamanho exato em que um material começa a ser confinado quanticamente depende muito de seus componentes, e é determinado pelas características quânticas dos elétrons e buracos (carreadores) dos átomos que os compõem. Esse confinamento restringe os carreadores, nos graus de liberdade. Para os pontos quânticos os carreadores estão restritos nas três dimensões. Essa limitação acarreta que apenas os níveis discretos de energia são permitidos. Para sistemas confinados quanticamente, vários parâmetros, inclusive ópticos, que assumem-se constantes no *bulk*, podem ser dependentes quando se encontram na nanoescala (SCHMID, 2010; BISOGNIN et al., 2012; SILVA, 2010). A figura 1.4 mostra exemplos de materiais em cada uma dessas dimensões.

Alguns trabalhos apresentam um termo genérico para as nanopartículas de dimensão zero a base de carbono e com propriedades fotoluminescentes que são os *pontos de carbono*, ou ainda *CDs*, do inglês *carbon dots*. Esse grupo se divide em 4 categorias: pontos quânticos de grafeno (*GQDs*, do inglês *graphene quantum dots*), pontos quânticos de carbono (*CQDs* ou *CDots*, do inglês *carbon quantum dots*), nanopontos de carbono (*CNDs*, do inglês *carbon nanodots*), e por fim, pontos poliméricos de carbono (*CPDs*, do inglês *carbon polymer dots*) (YU et al., 2021; AI et al., 2021; XIA et al., 2019). Essas variações dos *carbon dots* estão apresentadas na figura 1.5.

As nanopartículas constituídas principalmente de carbono e apresentam luminescência se diferenciam através da estrutura nuclear, grupos superficiais, as causas de luminescências e outras propriedades (YU et al., 2021; AI et al., 2021). Por exemplo, os *GQDs* consistem em pequenos fragmentos de grafeno com uma ou poucas camadas, como mostra a

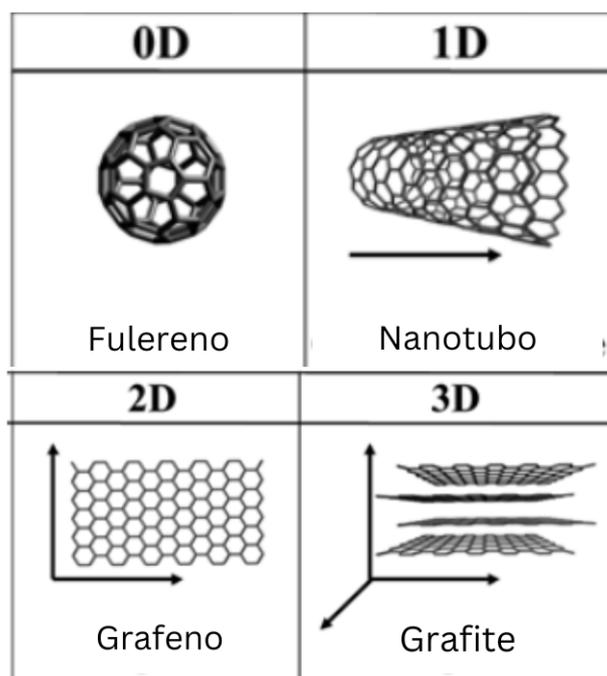


Figura 1.4 – Exemplos de nanoestruturas nas diferentes dimensões (BISOGNIN et al., 2012).

esquerda na figura 1.5. Portanto, apresenta uma rede gráfitica bem definida, e os efeitos devido ao confinamento quântico é o mais considerável. Enquanto que os cdots ou CQDs são nanopartículas quasi-esféricas, apresentando rede cristalina e grupos químicos na superfície, como se pode ver na estrutura desenhada ao lado dos GQDs na figura 1.5. As propriedades ópticas podem resultar do confinamento quântico e/ou dos grupos funcionais na superfície (XIA et al., 2019).

Os CNDs, no centro da imagem 1.5, apresentam alto grau de carbonização, e não possuem redes cristalinas evidentes, os grupos superficiais são os que comandam suas características (XIA et al., 2019). E os CPDs apresentam estruturas poliméricas e carbonos híbridos na superfície, e por vezes, no núcleo (XIA et al., 2019), uma representação é exibida à direita da figura 1.5. No trabalho aqui apresentado estudam-se os pontos quânticos de carbono, cdots ou CQDs. Para melhor compreensão será utilizado o termo *cdots*.

A morfologia mais comum para os pontos quânticos de carbono é o formato quasi-esférico, podendo ser observado através de técnicas como a microscopia de força atômica ou eletrônica de transmissão. O intervalo dos tamanhos médios variam entre 2-20 nm de diâmetro, e são compostos principalmente de carbonos no núcleo e grupos funcionais na superfície (XU et al., 2004; CAO et al., 2007). Essas características morfológicas podem influenciar nas propriedades luminescentes.

A estrutura básica dos cdots divide-os em núcleo e superfície, como mostra na figura

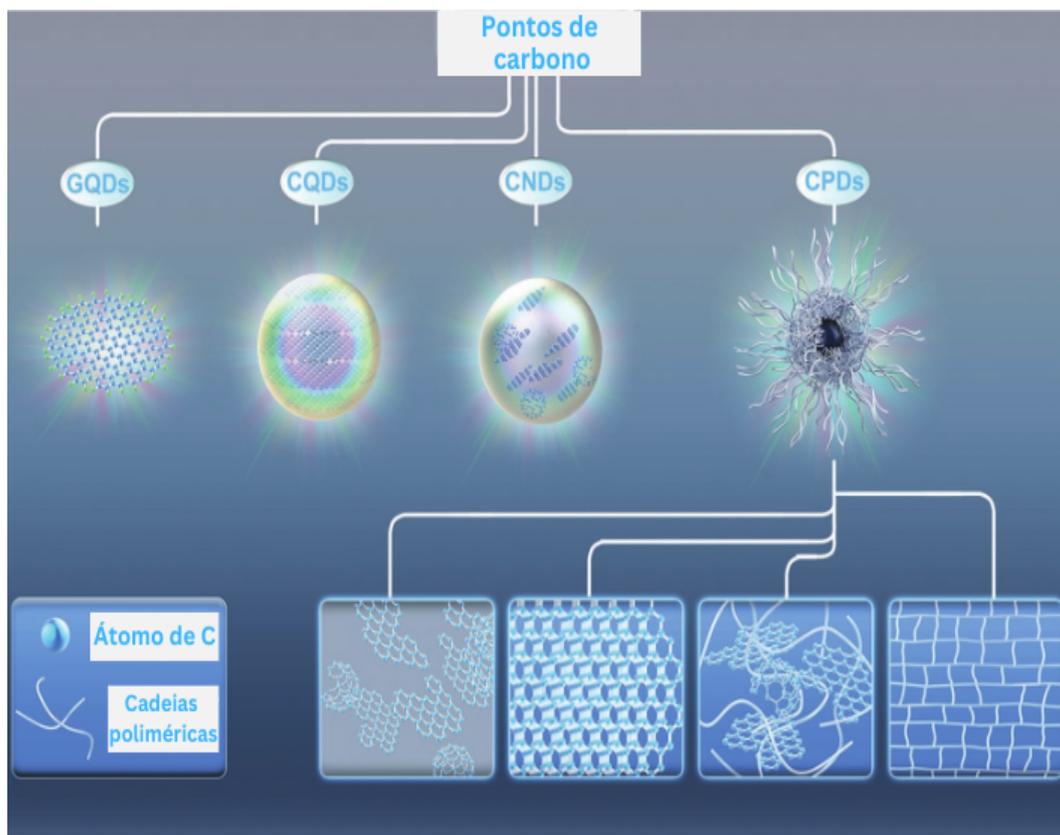


Figura 1.5 – Classificação dos CDs: pontos quânticos de grafeno (GQDs), pontos quânticos de carbono (CQDs ou cdots), nanopontos de carbono (CNDs), e pontos poliméricos de carbono (CPDs). Apresentando as possíveis estruturas nucleares, adaptado de (XIA et al., 2019).

1.6. O núcleo é predominantemente formado por carbonos sp^2 e sp^3 (YU et al., 2021). Geralmente apresenta tanto estruturas nanocristalinas, fragmentos com cadeias aromáticas semelhantes a colméias, e estruturas amorfas (HU et al., 2017; GAYEN; PALCHOUDHURY; CHOWDHURY, 2019). Na superfície é onde predominantemente se encontram os heteroátomos em grupos funcionais. Na figura 1.6 é possível observar a estrutura mais usual dos cdots (JORNIS; PAPPAS, 2021). Os heteroátomos mais comuns que aparecem nas pesquisas com cdots são o oxigênio (O), nitrogênio (N), fósforo (P) e enxofre (S) (XU et al., 2020; JELINEK, 2017). Esses elementos podem se ligar na superfície ou formar grupos funcionais que influenciam nas propriedades ópticas e nas interações dos cdots (XU et al., 2004; HU et al., 2017; GAYEN; PALCHOUDHURY; CHOWDHURY, 2019).

Os cdots apresentam muitas características físico-químicas interessantes do ponto de vista das aplicações, e ainda mais por apresentarem a possibilidade de alterações destas propriedades de diferentes formas (DING et al., 2016; XU et al., 2020). O baixo custo, a variedade de rotas de síntese, ampla fonte de precursores, a solubilidade em água adaptável, estabilidade coloidal a longo prazo e fotoestabilidade, baixa toxicidade, fluorescência ajustá-

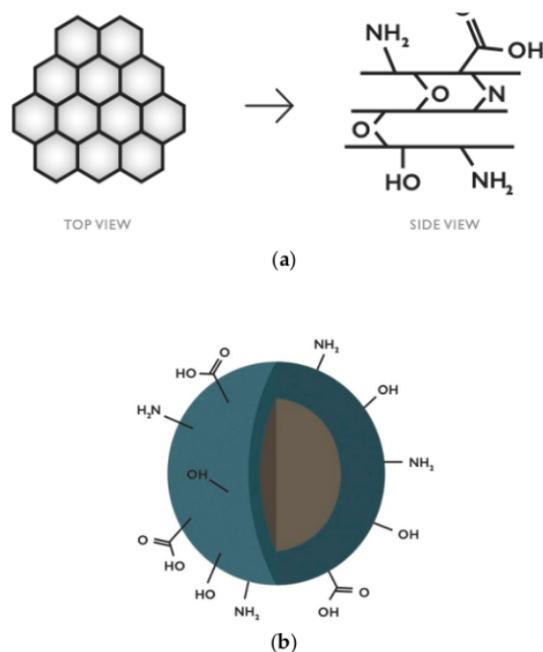


Figura 1.6 – Nas imagens acima (a) observam-se a representação do cdot vista de cima (à esquerda) e vista de lado (à direita). (b) Em baixo tem-se uma visão geral da morfologia esférica com núcleo em cinza e superfície em azul apresentando possíveis grupos superficiais, adaptado de (JORNS; PAPPAS, 2021)

vel, tamanho diminuto, sensibilidade e seletividade de analitos e outras variáveis, e biocompatibilidade, torna esse nanomaterial promissor (HU et al., 2017; GAYEN; PALCHOUDHURY; CHOWDHURY, 2019; EHTESABI et al., 2020; ARSHAD; SK, 2019).

Não há dúvida que a principal propriedade dos cdots, e que possibilitou sua descoberta, é a fluorescência (XU et al., 2004; JELINEK, 2017). Juntamente com as demais características, tem chamado a atenção de vários pesquisadores e pesquisadoras pelo mundo (XU et al., 2004; ZHU et al., 2013; XU et al., 2020). A relação de dependência entre os comprimentos de onda de excitação e de emissão do processo de fluorescência é um diferencial nos pontos quânticos de carbono, mesmo dentro da nanoescala (LI et al., 2014; BARATI; SHAMSIPUR; ABDOLLAHI, 2016; PAN et al., 2015).

As origens da fluorescência dos cdots ainda é amplamente discutida. De modo geral, existem três responsáveis pela luminescência que são mais mencionados: confinamento quântico (tamanho e formato), superfície (grupos funcionais e “bordas”) e fluoróforos (ZHU et al., 2019; YAN et al., 2019), esse tema será abordado com mais cautela no próximo capítulo.

Atualmente, a maioria dos cdots apresentam rendimento quântico menor que os pontos quânticos inorgânicos, contudo mostra-se suficiente para as aplicações propostas. Ainda assim, alguns trabalhos propõem processos para aprimorar esse parâmetro (HSU; CHANG,

2012; ZHENG; AN; GONG, 2015; GUO et al., 2020). Os cdots também apresentam baixa citotoxicidade e maior biocompatibilidade sem necessidade de modificação após síntese, e resistência a fotodegradação, o que os tornam adequados para a área biomédica, atuando, por exemplo, como biossensores e agentes de imageamento celular (ZHU et al., 2013; ZHANG et al., 2019b).

1.2 Síntese e Formação dos Cdots

1.2.1 Tipos de síntese

Uma das primeiras sínteses apresentadas para os cdots foi através da produção de nanotubos de carbono, o foco nessa fase era a formação dos nanotubos (XU et al., 2004). Aos poucos, os processos de síntese foram se ampliando e se modificando, em busca de aperfeiçoar as propriedades, facilitar, baixar o custo e o impacto ambiental na produção dos cdots (EHTESABI et al., 2020; DAS; BANDYOPADHYAY; PRAMANIK, 2018; TANG et al., 2013; ZHANG; HE, 2015).

Tal como as demais nanopartículas, as sínteses de cdots podem ser divididas em *bottom-up*, onde a partir de elementos menores formam-se as nanopartículas. E *top-down* que ocorre no sentido inverso, indo a partir de precursores maiores até chegar na escala nano (SILVA, 2010). Um processo resumido dessas duas formas de síntese de nanoestruturas pode ser vista no esquema 1.7. Como síntese top-down para cdots temos a ablação por laser, tratamento de plasma, pirólise, descarga em arco elétrico, e outros. E como exemplos de sínteses do tipo bottom-up para os cdots, temos a oxidação eletroquímica, micro-ondas, pirólise, tratamento hidrotérmico ou solvotérmico, entre outros (JELINEK, 2017; EHTESABI et al., 2020). Pode-se observar o esquema resumido de alguns desses métodos de síntese para os cdots na figura 1.8.

A escolha do método de síntese vai depender do aparato experimental disponível e dos objetivos que se pretendem alcançar. Sínteses do tipo top-down apresentam maior controle sobre a variação de tamanhos, e em geral, uma superfície com pouca variação de elementos; enquanto sínteses bottom-up mostram uma maior variação no tamanho médio e nos grupos funcionais presentes na superfície (SILVA, 2010; HU et al., 2017). Em ambas as classes de síntese de nanopartículas existem algumas formas de desenvolver o processo, seja na organização laboral, disponibilidade de material, em especial os precursores, minimização do tempo e custos, eficiência energética, inserção de biofontes, flexibilidade de

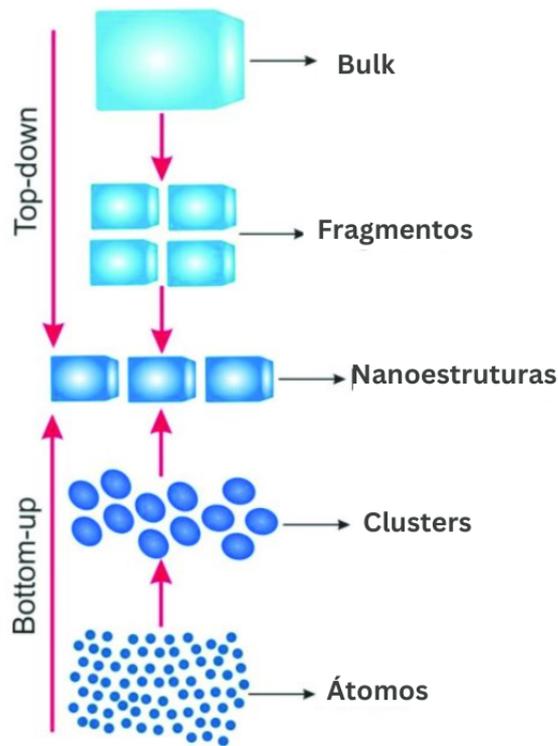


Figura 1.7 – De cima para baixo apresenta-se o caminho de uma síntese do tipo **top-down**, de baixo para cima segue a sequência de uma síntese do tipo **bottom-up**, adaptado de (GALSTYAN et al., 2018).

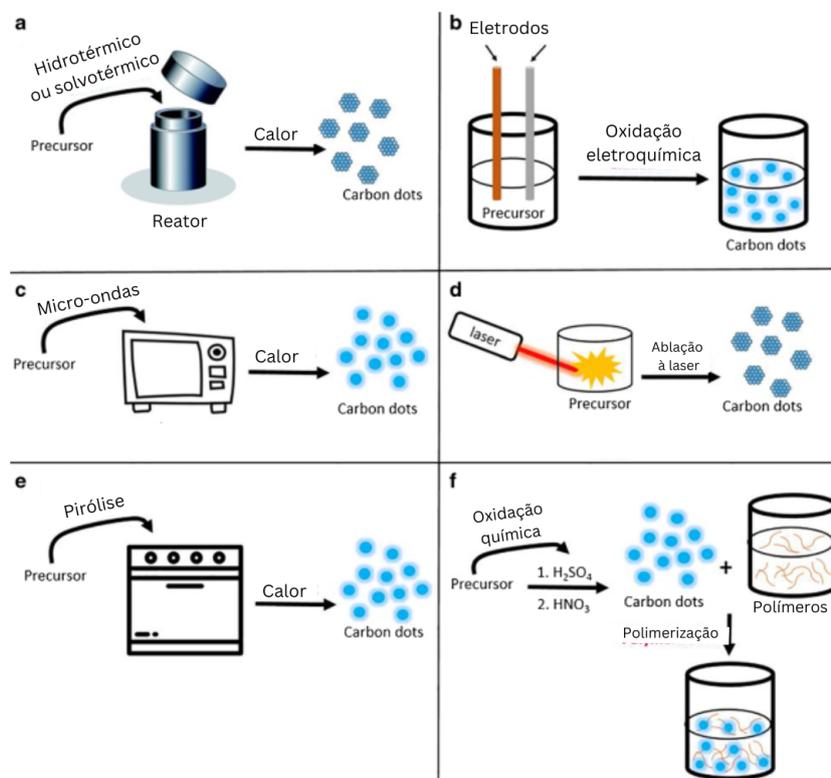


Figura 1.8 – Esquema resumido de sínteses de cdots mais comuns, adaptado de (EHTE-SABI et al., 2020).

modificação, e funcionalização durante e pós síntese (JELINEK, 2017).

O método utilizado neste trabalho é o tratamento hidrotérmico. Ainda que utilizado amplamente pela Química, esse método surgiu na Geologia, através de análises do comportamento da água sob diferentes variáveis, influenciando na formação de minerais feita pelo geologista britânico Roderick Murchison, e depois sendo replicado em laboratório para o preparo de quartzo, em 1845 (YOSHIMURA; BYRAPPA, 2008). Esse processo de síntese apresenta vantagens que foram consideradas para os cdots, tal como controle sobre os produtos, com alto grau de pureza e homogeneidade, possibilidade de criar um processo de etapa única, economizando no tempo, controle rigoroso de temperatura e variação da composição química a ser trabalhada, inclusive podendo ser utilizada biomassa (EHTESABI et al., 2020; DAS; BANDYOPADHYAY; PRAMANIK, 2018) .

A técnica de síntese hidrotermal tem como principal agente transformador a temperatura e o solvente utilizado é a água, por isso o nome *hidro*, referente ao solvente água, e *termal*, que vem de térmico ou temperatura (YOSHIMURA; BYRAPPA, 2008). Esse processo tem três variáveis principais: quantidade de amostra precursora e/ou concentração da mesma; tempo; e naturalmente, a temperatura. Contudo, o processo de pós-síntese também tem muita influência sobre o produto final. É comum ocorrer processos após a síntese hidrotermal como centrifugação, diálise e filtração, entre outros. Esses processos tem como objetivo purificar a amostra, retirar produtos que estejam fora de nanoescala ou ainda auxiliar no controle do produto final.

Alguns estudos mostram que antes e após certos métodos pós-síntese, os cdots apresentam propriedades diferentes; isso deve-se a influência do tamanho e dos diferentes grupos químicos (DING et al., 2016; AFONSO et al., 2021). Existe também um debate sobre como ocorre o processo de formação dos cdots, quais seriam as etapas até o produto final (ZHU et al., 2013; SONG et al., 2016b; HE et al., 2017).

1.2.2 Formação dos Cdots

O método de síntese influencia diretamente nas etapas de formação dos cdots. No trabalho de He *et al.* (HE et al., 2017), há um estudo completo sobre as possíveis etapas da síntese dos cdots através do método de micro-ondas, variando a temperatura e o tempo de exposição sob aquecimento. Os cdots foram analisados através das espectroscopias de emissão, absorção, Raman, entre outras, e imagens de microscopia eletrônica de transmissão. O grupo sugeriu que existem três etapas básicas: a polimerização do precursor; a

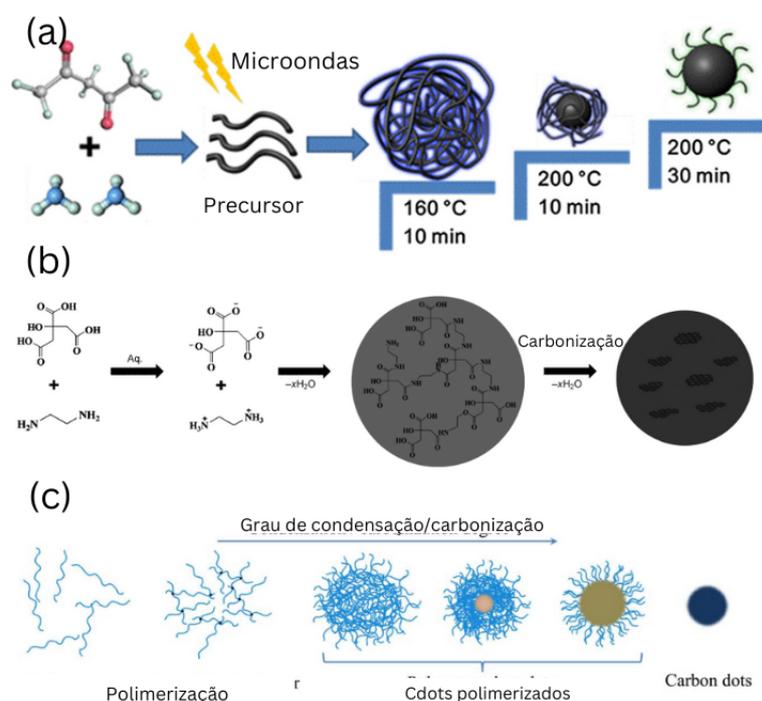


Figura 1.9 – Esquemas do processo de formação dos cdots em diferentes trabalhos, adaptado de (HE *et al.*, 2017; ZHU *et al.*, 2013; SONG *et al.*, 2016b).

desidratação; e a carbonização, ver figura 1.9(a).

A síntese via hidrotermal é um processo de alta temperatura, e por vezes alta pressão, indicando a indução de condensação da construção de blocos carbônicos e cristalização do núcleo gráfico (TANG *et al.*, 2012; JELINEK, 2017). Passos mais específicos podem ser encontrados como hipótese de formação dos cdots sintetizados pelo método hidrotermal. Inicialmente, Zhu *et al.* (ZHU *et al.*, 2013) apresentaram uma rota simples de formação, iniciando por um processo de ionização e condensação dos precursores, seguido de uma polimerização e, por fim, carbonização, como pode-se ver em 1.9(b). Outro trabalho acrescentou a possibilidade de um processo de ligação cruzada após a polimerização, e que a superfície dependeria essencialmente do grau de condensação e carbonização (SONG *et al.*, 2016a). É possível compreender como essa formação ocorre na figura 1.9(c).

De uma maneira mais completa, Song *et al.* (SONG *et al.*, 2016b) apresentaram uma formação via hidrotermal em etapas: o precursor é decomposto e polimerizado em diminutos pontos, que atuam como sementes, que formam os núcleos carbônicos via agregação. Esse núcleo cresceria em alta temperatura com contínua carbonização e grupos funcionais agiriam como autodopagem da superfície dos cdots. Esse processo foi criado com base em análise das imagens de microscopia eletrônica de transmissão, como podemos ver em 1.10.

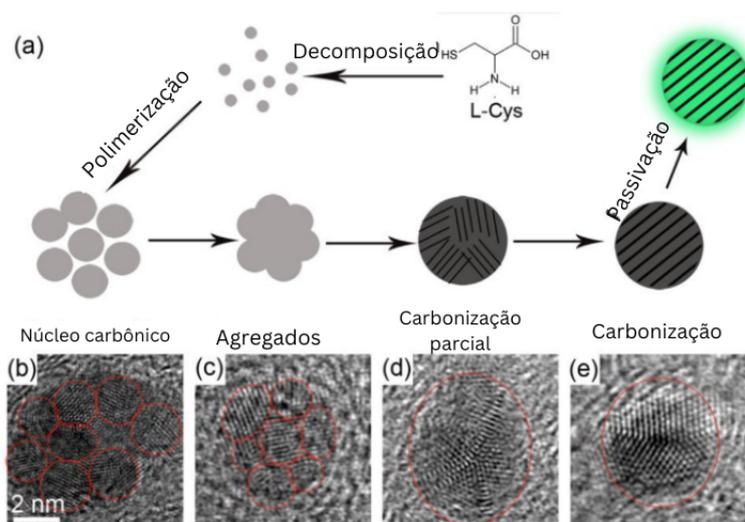


Figura 1.10 – Processo de formação dos cdots por acompanhamento de imagens de microscopia eletrônica de transmissão, adaptado de (SONG et al., 2016a).

É importante compreender o processo de formação dos cdots e como esta interfere, principalmente, nas propriedades ópticas do material. Esse entendimento auxiliaria na criação de um protocolo único e eficiente para a formação dos cdots e um maior controle frente as propriedades físico-químicas ansiadas.

1.2.3 Dopagem e Passivação

No estudo da formação dos materiais sintéticos cita-se dois processos coadjuvantes, a dopagem e a passivação. Na dopagem ocorre a substituição de um elemento ou grupo por outro, pode ser espontâneo ou forçado. Diz-se que a passivação de um material é a formação de um revestimento. Ambos podem ocorrer durante ou após a síntese completa. Nos cdots os processos de dopagem e passivação podem ocorrer simultaneamente (TANG et al., 2012; LIU et al., 2017; WANG; WANGB; SUN, 2017). Por facilitação da escrita usa-se dopagem como termo genérico, englobando as duas possibilidades.

A dopagem dos cdots pode ser realizada basicamente de duas maneiras: (1) em reações químicas após a síntese; e (2) durante a síntese (autodopagem). No processo pós-síntese é possível ter um controle maior sobre a porcentagem dos grupos funcionais e/ou heteroátomos que estarão presentes, contudo isso prolonga o processo do produto final (SUN et al., 2006; DING et al., 2016; CHOUDHURY et al., 2017). Já a autodopagem não

altera o tempo de produção dos cdots, já que é realizado durante a síntese, no entanto não há tanto controle de porcentagens e/ou quais grupos e heteroátomos serão encontrados na superfície. Os precursores também serão os responsáveis por essa etapa (SONG et al., 2016b; TANG et al., 2013; WANG et al., 2015).

Nos primeiros trabalhos os cdots eram compostos basicamente de carbono, e é possível notar que a luminescência, bem como o rendimento quântico, eram baixos (XU et al., 2004). Com as novas formas de síntese, desde métodos aos precursores, observou-se que ao acrescentar outros átomos além do carbono resultava no aumento da eficiência quântica dos cdots e o aumento na intensidade da fluorescência (LIU et al., 2017; LIU et al., 2016; HU; LI; JIN, 2017). Nota-se que a dopagem pós-síntese pode ser incorporada a qualquer método. Até 2016 esses processos ocorriam apenas nesse formato, após a síntese, prolongando o processo de formação desse nanomaterial (SUN et al., 2006; JELINEK, 2017).

Com a finalidade de facilitar e agilizar a formação dos cdots, notou-se que essa passivação ou dopagem poderiam ocorrer durante o processo de síntese, chamado de modo geral de autodopagem (ZHENG; AN; GONG, 2015; WANG; WANGB; SUN, 2017; LIU et al., 2017) Os grupos funcionais formados na autodopagem podem ser previstos a partir dos precursores utilizados para síntese. A escolha do processo depende do objetivo que se quer alcançar.

Com esses resultados experimentais influenciados pela inserção de diferentes átomos, muitos pesquisadores e pesquisadoras também iniciaram análises computacionais para entender como esses grupos funcionais e heteroátomos estariam influenciando as propriedades ópticas dos cdots (KOZAK et al., 2016; SUDOLSKA; OTYEPKA, 2017).

As possíveis contribuições dos grupos funcionais ou heteroátomos específicos já são estudadas de forma experimental ou computacional, nas propriedades dos cdots. Ainda assim, existem debates contínuos sobre essas correlações. Ding *et al.* (DING et al., 2016) analisaram a fluorescência dos cdots com a variação de oxigênio na superfície, originando um desvio para uma emissão em comprimentos de onda maiores com o aumento do grau de oxidação. Tang *et al.* (TANG et al., 2019) sugere que a presença de oxigênio e nitrogênio resulta na emissão no laranja do cdot, e também causa uma sensibilidade em relação a presença de íons de mercúrio, fazendo com que o cdot atuasse como um sensor de mercúrio em amostras reais. Sudolska *et al.* (SARKAR et al., 2016; SUDOLSKA; OTYEPKA, 2017; HOLA et al., 2017), em vários trabalhos, analisaram a relação entre o nitrogênio e a performance óptica dos cdots dopados; para além disso, também estudou a variação dos grupos funcionais nitrogenados (amina, N-pirólico, N-piridínico, N-grafítico) e qual seria a

influencia efetiva de cada grupo. Outros trabalhos ainda indicam uma maior sensibilidade dos cdots com a presença de oxigênio, nitrogênio e enxofre (ZHANG; HE, 2015; GUO et al., 2020).

2 Mecanismo de Luminescência

A luminescência é um fenômeno de emissão de luz de uma substância, e ocorre por estados excitados eletronicamente. Quando a excitação eletrônica é causada pela interação da radiação com a matéria denomina-se de fotoluminescência. Quando uma radiação é incidida na amostra, esta pode absorver e liberar a energia de várias formas, uma delas é emitindo radiação, podendo inclusive ser radiação visível, luz. Essa luz emitida apresenta intensidade e comprimento de onda que caracteriza o material (VALEUR, 2001). A emissão de uma amostra devido a radiação, no intervalo do ultravioleta ao visível, ocorre por transições de energia eletrônicas. Esse fenômeno depende diretamente da estrutura e dos componentes do material.

2.1 Fotoluminescência

A fotoluminescência é classificada formalmente em duas categorias: fluorescência e fosforescência; que são definidas pela natureza do estado excitado (LAKOWICZ, 2006).

Na fluorescência apresenta-se o estado excitado singleto, o elétron no orbital excitado é pariado por um segundo elétron de spin oposto proveniente do orbital do estado fundamental. Consequentemente, retorna para o estado fundamental rapidamente, emitindo um fóton. A razão de emissão ocorre tipicamente numa frequência de 10^8 s^{-1} , sendo assim, o tempo de vida da fluorescência é próxima de 10 ns. Muitos fluoróforos atingem um tempo de vida de sub-nanossegundos (LAKOWICZ, 2006; KITAI, 2008).

A fosforescência é a emissão de luz a partir de um estado excitado de tripleto, em que o elétron no estado orbital de mais alta energia apresenta a mesma orientação do spin daquele que será excitado no estado fundamental. Assim, a razão da emissão nesse processo ocorre mais lentamente, de 10^{-1} até 10^3 s^{-1} , fazendo com que o tempo de vida da fosforescência seja maior, como algo em torno de milissegundos até segundos. Em alguns casos, até maior, como em brinquedos, acessórios e estampas que brilham no escuro. Esse fenômeno dificilmente ocorre em soluções fluidas a temperatura ambiente, isto porque existem muitos outros processos de desativação que concorrem com a emissão, como decaimentos não-radiativos e processos de supressão (*quenching*). Algumas vezes a distinção entre fosforescência e fluorescência não é tão trivial (LAKOWICZ, 2006; KITAI, 2008).

A fluorescência é o efeito luminescente que ocorre com mais frequência nos pontos quânticos de carbono, devido a esse fato o texto irá focar nesse processo.

2.1.1 Fluorescência

A espectroscopia de fluorescência é considerada uma das primeiras ferramentas para os estudos em bioquímica e biofísica. Ao longo do tempo seu uso foi variando e se expandindo em várias áreas diferentes. Atualmente muito utilizado na biotecnologia, diagnóstico, sequenciamento de DNA, ciências forenses, análises genéticas, entre outros. Uma área de pesquisa crescente para a fluorescência é no imageamento celular e molecular, podendo localizar e mensurar até nos níveis moleculares intracelulares (LAMPMAN; KRIZ; VYVYAN, 2013; LAKOWICZ, 2006; HOLLAS, 2004).

Normalmente a fluorescência ocorre em moléculas orgânicas aromáticas. Na figura 2.1 pode-se ver duas moléculas aromáticas derivadas da xantana, ambas amplamente utilizadas na imunofluorescência. Enquanto as moléculas do grupo de rodamina 2.1(a) apresentam uma fluorescência no vermelho, maior fotoestabilidade, sensibilidade ao pH se comparado a fluoresceína, que emite no verde, 2.1(b). Portanto, modificações químicas podem alterar as características de fluorescência de um composto. Um dos fluoróforos mais comuns é a quinina, que está presente em água tônica e outras bebidas. Muitos são os fluoróforos que se encontram no nosso dia a dia. Diferentemente de moléculas orgânicas aromáticas, átomos geralmente não são fluorescentes nas fases condensadas, uma exceção é o grupo de elementos dos lanatídeos. A fluorescência dos íons európios e térbio, por exemplo, resulta das transições eletrônicas dos orbitais f (VALEUR, 2001).

O espectro de fluorescência geralmente é apresentado por um gráfico de intensidade de fluorescência (I_f) versus comprimento de onda (em nanômetros, nm). Um exemplo de espectro de fluorescência é apresentado na figura 2.2 para as moléculas de hexano, em linha contínua, e tetraidrofurano (THF), em linha tracejada. O espectro de emissão pode variar bastante, e é dependente da estrutura do fluoróforo, e podendo ser influenciado pelo solvente no qual está inserido, e outras variáveis (LAKOWICZ, 2006).

Uma importante característica da fluorescência é a aplicação em detecção de materiais diversos. Um exemplo famoso ocorreu em 1877, onde foi demonstrado através da sensibilidade prolongada da fluorescência da fluorescina, que os rios Danúbio e Reno eram conectados por córregos subterrâneos. Hoje em dia essa molécula ainda é utilizada, por exemplo, em cápsulas espaciais que caem no Oceano Atlântico, como foi feito para locali-

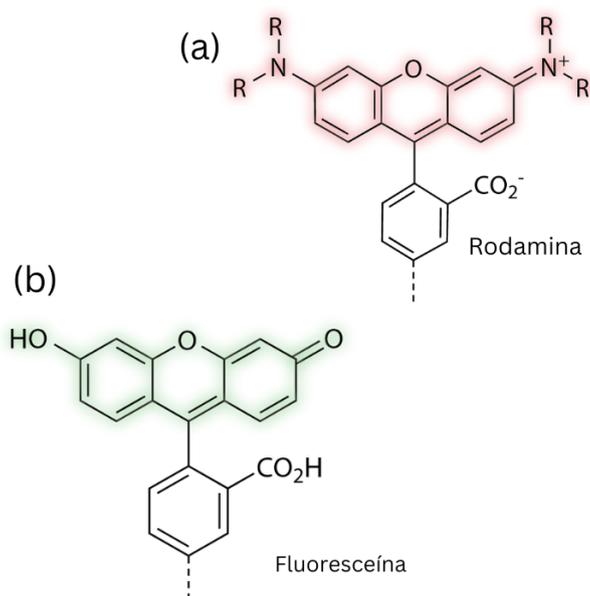


Figura 2.1 – Moléculas à base de xatana com fluorescência diferente. (a) Rodamina apresenta fluorescência no vermelho. (b) Fluoresceína apresenta fluorescência verde, adaptado de (VALEUR, 2001).

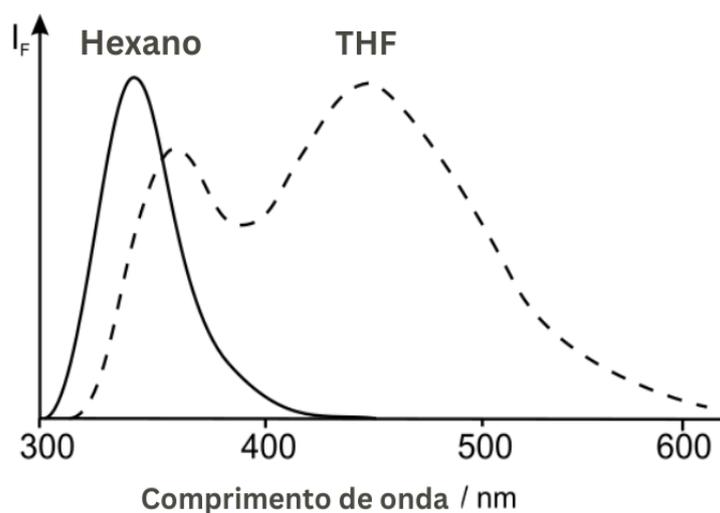


Figura 2.2 – Espectros de fluorescência sob temperatura ambiente do hexano e do THF, adaptado de (VALEUR, 2001).

zação da espaçonave Gemini 4, como mostrado na fotografia 2.3 (KITAI, 2008; LAKOWICZ, 2006).

2.1.2 Diagrama de Perrin-Jablonski

Os processos de absorção e emissão de luz são comumente ilustrados através dos diagramas de Perrin-Jablonski. Nesses diagramas é possível informar os processos moleculares que ocorrem nos estados excitados, e ainda indicar quais os estados que estão



Figura 2.3 – Espaçonave Gemini 4 localizada através de um marcador fluorescente altamente visível do ar, imagem por NASA.

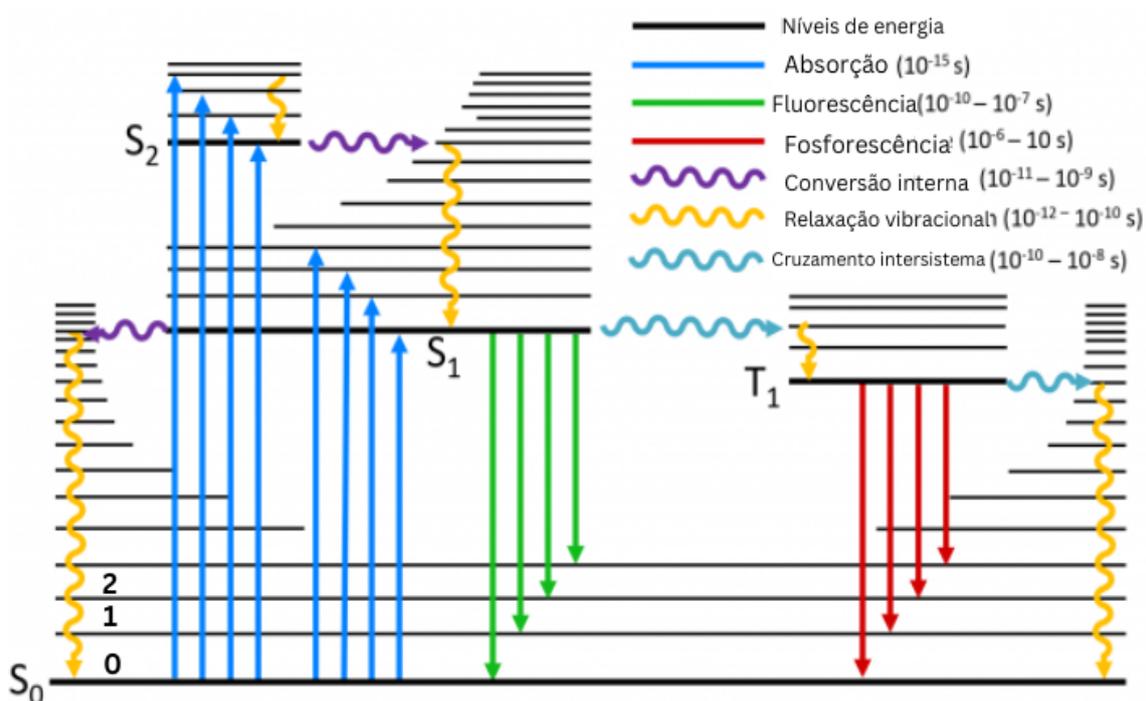


Figura 2.4 – Exemplo de um diagrama de Perrin-Jablonski, adaptado de (EDINST, 2022).

envolvidos nesses processos (VALEUR; BROCHON, 2001; LAKOWICZ, 2006). Um diagrama de Perrin-Jablonski típico é mostrado na figura 2.4.

O estado fundamental é designado por S_0 e o primeiro e segundo estado excitado por S_1 e S_2 , respectivamente. Em cada nível de energia eletrônica podem existir níveis de energia vibracional, designados por 0, 1, 2, e etc. As transições são indicadas por linhas/setas verticais (LAKOWICZ, 2006).

Na absorção de luz, o fluoróforo é usualmente excitado para um nível vibracional maior, S_1 ou S_2 , por exemplo. Com raras exceções, as moléculas que são excitadas para níveis maiores rapidamente relaxam para o estado S_1 . Este processo é denominado conversão interna, e ocorre em um intervalo de tempo de 10^{-8} s ou menos. Após a conversão interna, por exemplo, ocorrer entre S_2 e S_1 , passa-se do primeiro estado excitado para o estado estado fundamental, S_0 , resultando na emissão de luz, ou seja, no fenômeno de fluorescência. Lembrando que nesse tipo de processo não ocorre a mudança na direção do spin (VALEUR, 2001).

Outra possibilidade é que moléculas no primeiro estado excitado podem também submeter-se a conversão para o primeiro estado de tripleto, designado no diagrama de Perrin-Jablonski por T_1 . A emissão a partir da transição do nível T_1 para o estado fundamental é a fosforescência. A conversão entre S_1 e T_1 é chamado de cruzamento intersistema. Frequentemente átomos pesados, como bromo e o iodo são fosforescentes (VALEUR, 2001).

2.2 Características da Emissão Fluorescente

2.2.1 Relações entre os Espectros de Emissão, Excitação e Absorção

A absorção em compostos orgânicos pode promover um elétron que se encontra em um orbital molecular do tipo σ (lê-se "*sigma*"), formado por dois orbitais atômicos s , ou um orbital s e um orbital atômico p , ou também por dois orbitais atômicos p . A ligação formada por esses orbitais formam o orbital σ . Quando um elétron no orbital σ é promovido para o orbital antiligante σ^* , é chamada de $\sigma \rightarrow \sigma^*$, e é uma transição que exige alta energia.

Outra possibilidade é a promoção de um elétron que se encontra no orbital π (lê-se "*pi*") para um orbital antiligante π^* , e essa transição é indicada por $\pi \rightarrow \pi^*$. É possível, também, que um elétron no estado fundamental no orbital σ transite para o orbital π^* . Certas moléculas podem apresentar orbitais moleculares n , e a transição para um estado antiligante π^* é denotada por $n \rightarrow \pi^*$. Esta transição apresenta energia menor que a anterior, sendo identificada por comprimentos de ondas maiores no espectro de absorção. Observa-se que a depender da transição realizada a quantidade de energia varia seguindo a ordem apresentada na figura 2.5.

Um composto fluoróforo após a absorção de um fóton, irá liberar a energia absorvida em forma de fótons, contudo nem sempre esses fótons emitidos apresentaram características físicas idênticas daquele incidido. A saber, nem todas as transições que parecem ser

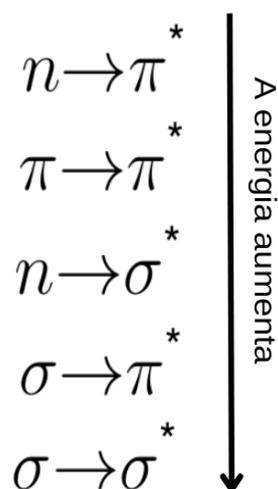


Figura 2.5 – Indicação do aumento de energia de absorção para as diferentes transições eletrônicas, (AUTORA).

possíveis de fato são observadas, isso porque existem certas restrições, conhecidas como *regras de seleção* (HOLLAS, 2004; LAMPMAN; KRIZ; VYVYAN, 2013).

Na mecânica quântica, o fenômeno de absorção pode ser entendido como um elétron em um sistema de dois níveis, um com energia S_0 indicando o estado fundamental, e outro com energia S_1 correspondente ao primeiro estado excitado, essa informação pode ser inserida no diagrama de Perrin-Jablonski.

Ao observar o diagrama na imagem 2.4 podemos notar que a energia de emissão é tipicamente menor do que a energia de absorção, as linhas verticais de absorção são maiores que as de fluorescência. Portanto, a fluorescência apresenta menores energias, ou pode-se dizer maiores comprimentos de onda, se comparado a absorção. Este fenômeno foi observado e analisado pela primeira vez em 1852 pelo Sir. G.G. Stokes (VALEUR; BROCHON, 2001; LAKOWICZ, 2006).

A perda de energia entre o processo de excitação e emissão é observada por diversas moléculas fluorescentes em solução. Essa diferença energética entre a banda de absorção e emissão é denominada de *deslocamento Stokes*. Esse deslocamento é comum em vários compostos, como mostrados na figura 2.6 para o derivado de benzoxazinona (BOZ 7) e a rodamina 6G, onde *ABS* indica o espectro de absorção e *EM* o espectro de emissão. Uma das principais causas de perda de energia são os decaimentos rápidos para os níveis S_1 , as conversões internas (LAKOWICZ, 2006). E ainda, em geral, o decaimento de emissão ocorre para o nível vibracional mais alto de S_0 , designado por 2 na figura 2.4. Adicionalmente os fluoróforos podem apresentar perdas por interação com os solventes, reações de estado excitado, formação de complexos, e/ou transferência de energia (REICHARDT;

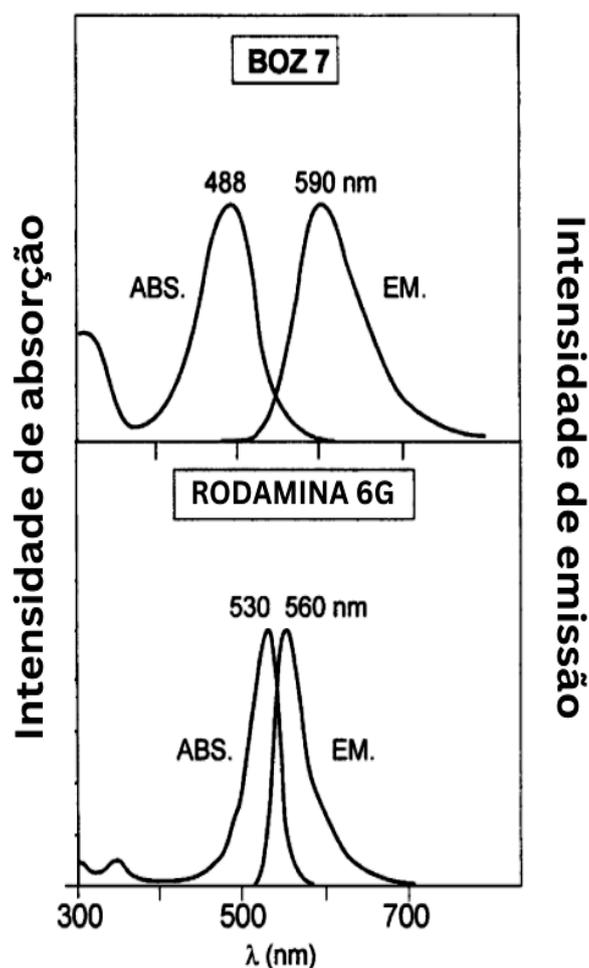


Figura 2.6 – Exemplos do deslocamento Stokes para as moléculas derivado de benzoxazina (BOZ 7) e rodamina 6G, adaptado de (VALEUR, 2001).

WELTON, 2011; VALEUR, 2001).

Na fluorescência é comum não ocorrer relação entre o comprimento de onda de emissão em relação ao comprimento de onda de excitação. Ou seja, o fluoróforo apresenta um único centro de fluorescência com band gap de energia de emissão fixo. Mesmo que excitado com diferentes energias o sistema relaxa para retornar ao nível excitado, para posteriormente decair e emitir. Este processo é conhecido como *regra de Kasha*, em homenagem ao cientista Michael Kasha que explicou o fenômeno. Embora Vavilov já houvesse descrito que o rendimento quântico era independente da excitação em 1922 (VALEUR, 2001). Esse efeito pode ser visto para o pireno excitado entre diferentes comprimentos de onda na figura 2.7. Isso ocorre pois a relaxação do estado excitado para o fundamental é rápida, em torno de 10^{-12} s. No entanto, existem materiais que são exceções a esta regra, tais como fluoróforos com dois estados de ionização e os pontos quânticos de carbono (LAKOWICZ, 2006).

Uma outra consequência dessa forma de relaxação é que o espectro de emissão, na

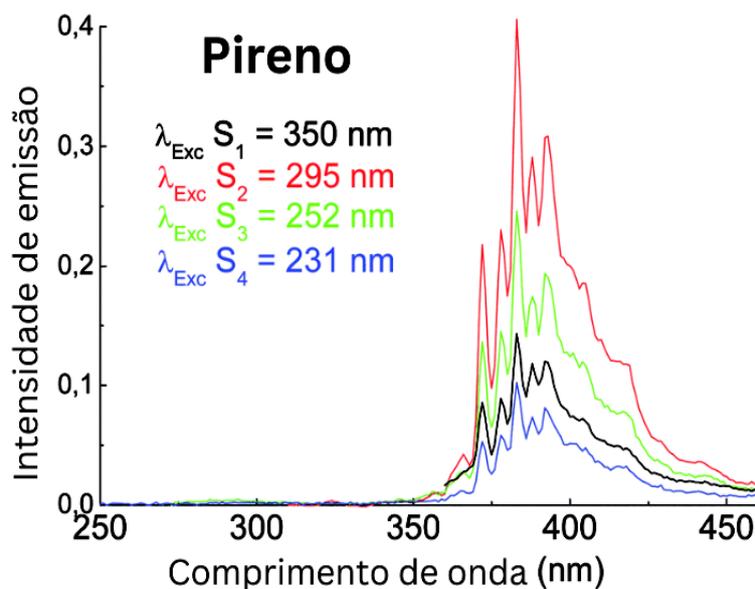


Figura 2.7 – Espectro de emissão do pireno em diferentes comprimentos de onda de excitação, adaptado de (VALLE; CATALAN, 2019)

maioria dos casos, é uma imagem espelhada do espectro de absorção, dizemos que os espectros são simétricos. Esse efeito é chamado de *regra do espelho*, como podemos ver um exemplo na figura 2.8, acima temos que o espectro de absorção tem perfil igual ao de emissão para a molécula de antraceno, com o desvio do comprimento de onda (deslocamento Stokes), e abaixo é possível visualizar o efeito em um diagrama de Jablonski. Observa-se que as distâncias entre os níveis de energia vibracional nos estados excitados e no estado fundamental são similares. Como resultado, os perfis vistos nos espectros de absorção e emissão são semelhantes (LAKOWICZ, 2006; VALEUR, 2001).

2.2.2 Tempo de Vida e Rendimento Quântico

Tempo de vida e rendimento quântico de fluorescência são propriedades importantes dos fluoróforos (VALEUR, 2001). O rendimento quântico é o número de fótons emitidos em relação ao número de fótons absorvidos. Substâncias que apresentam alto rendimento quântico são mais “brilhantes”, isto é, emitem uma maior quantidade de fótons. O tempo de vida determina o tempo disponível para o fluoróforo interagir com o meio (LAKOWICZ, 2006).

Afim de quantificar essas propriedades, é importante identificar a taxa de emissão do fluoróforo (Γ) e a taxa de decaimento não radiativo (k_{nr}). Ambas as taxas estão relacionados ao decaimento do estado excitado. Sendo assim, é possível descrever matematicamente o decaimento radiativo dos fluoróforos através do rendimento quântico (Q), que é dado por:

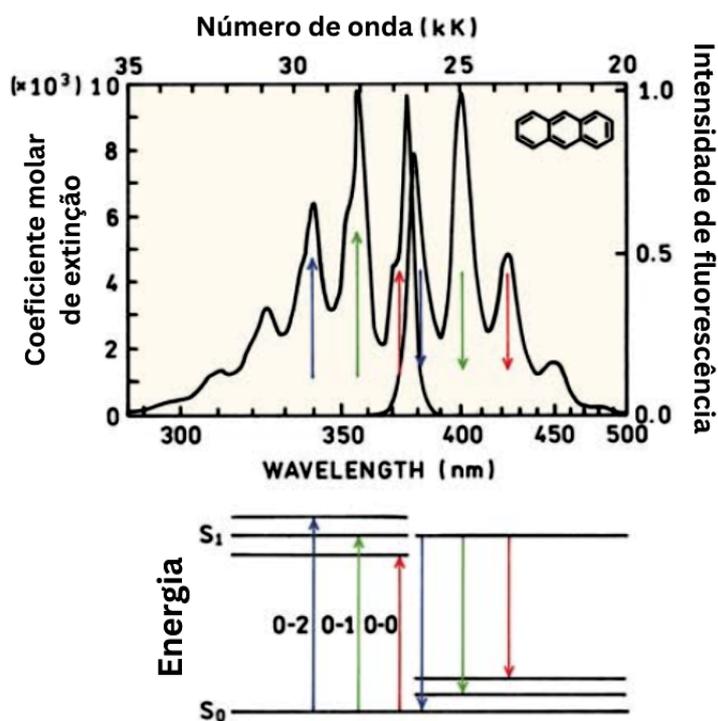


Figura 2.8 – Efeito espelho do espectro de absorção e emissão do antraceno. (Abaixo) efeito representado em um diagrama de Jablonski, adaptado de (LAKOWICZ, 2006).

$$Q = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}} \quad (2.1)$$

Conforme o valor de Q se aproxima da unidade (1) indica que a taxa de decaimento não radiativo é muito menor que a taxa de emissão (ou decaimento radiativo). Todas as possibilidades que geram o decaimento não radiativo estão inseridos na constante k_{nr} .

O tempo de vida do estado excitado (τ) é definido pelo tempo médio que o fluoróforo leva para ir do estado excitado para retornar ao estado fundamental, em geral, esse tempo é próximo a 10 ns, e é dado pela expressão:

$$\tau = \frac{1}{\Gamma + k_{nr}} \quad (2.2)$$

O significado dessas taxas também podem ser representadas no diagrama de Jablonski, como segue na figura 2.9.

Supondo que um fluoróforo é excitado com um feixe de luz e que n_0 é a população inicial no estado excitado, estes decaem com uma razão $\Gamma + k_{nr}$, de acordo com a expressão 2.3:

$$\frac{dn(t)}{dt} = -(\Gamma + k_{nr})n(t) \quad (2.3)$$

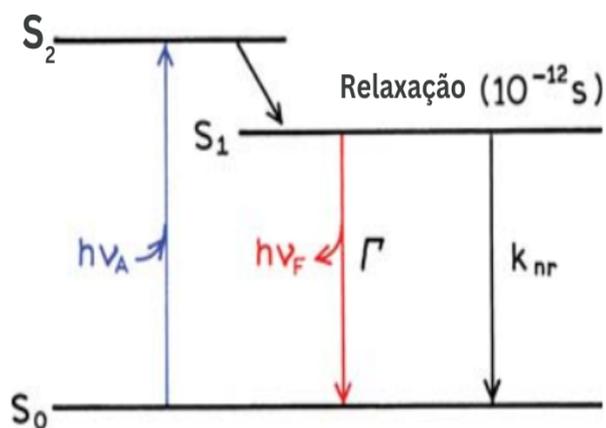


Figura 2.9 – Representação da taxa de emissão (Γ) e da taxa de decaimento não-radiativo no diagrama de Jablonski simplificado, no qual $h\nu$ representa a energia de absorção (A) e emissão de fluorescência (F), adaptado de (LAKOWICZ, 2006).

Onde $n(t)$ é o número de moléculas que ainda estão no estado excitado ao longo do tempo. Na espectroscopia de fluorescência não se conhece o número de moléculas excitadas, mas sabe-se que a intensidade é proporcional a $n(t)$. A emissão é um processo aleatório, e poucas moléculas ou compostos emitem fótons precisamente em um tempo $t = \tau$. Para o decaimento exponencial único aproximadamente 63% das moléculas decaem em $t = \tau$, e 37% decaem em $t > \tau$. Portanto, o tempo de vida é uma média estatística, já que o fluoróforo emite randomicamente. Alguns emitem rapidamente após a excitação, enquanto outros levam um tempo maior (LAKOWICZ, 2006).

2.2.3 Supressão da Fluorescência (*Quenching*)

Supressão ou *quenching* está relacionado ao decaimento da intensidade de fluorescência de um material. Esse efeito pode resultar de uma variedade de interações moleculares. Tem sido amplamente estudado como um fenômeno fundamental e funcionando como uma fonte de informação, isso ocorre por exemplo em sistemas bioquímicos (LAKOWICZ, 2006).

Algumas das interações que podem resultar em supressão da fluorescência inclui reações no estado excitado, variações de temperatura, reorganização molecular, transferência de energia, formação de complexos no estado fundamental e por colisão. Em geral, o *quenching* ocorre sem uma mudança permanente nas moléculas. O agente que gera esse efeito é frequentemente denominado de supressor ou *quencher*.

É muito comum ocorrer *quenching* por colisão. Esse efeito acontece quando o estado excitado do fluoróforo é desativado pelo contato com outra molécula na solução, o *quencher*. No entanto, não há uma mudança química das moléculas no processo. Essa forma de

quenching é descrito pela equação de Stern-Volmer, dada pela expressão 2.4:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K[Q] = 1 + k_q\tau[Q] \quad (2.4)$$

Onde I_0 é a intensidade da fluorescência sem a presença do *quencher*, I é a intensidade da fluorescência com a presença do supressor, K é a constante de Stern-Volmer, k_q é a constante de quenching da molécula, τ é o tempo de vida inicial (sem interação com o *quencher*), e $[Q]$ é a concentração do *quencher* (LAKOWICZ, 2006).

Várias moléculas podem atuar como *quenchers* por colisão, tais como as moléculas oxigenadas, as halogenadas, as aminas, entre outros. O mecanismo de supressão varia de acordo com o par, fluoróforo-*quencher* (VALEUR, 2001). A temperatura e a viscosidade também são agentes que podem influenciar diretamente na supressão por colisão, pelo fato de termodinamicamente está associado ao movimento das partículas em solução (LAKOWICZ, 2006).

2.2.4 Efeito de Solvente e Meio

A polaridade dos solventes e o meio tem profundos efeitos nas propriedades dos espectros de emissão dos fluoróforos (REICHARDT; WELTON, 2011). Esses efeitos podem resultar no deslocamento Stokes, por exemplo. Os efeitos dos solventes e do meio são complexos e ocorre a depender de vários fatores, tais como:

- Polaridade dos solventes;
- Viscosidade dos solventes;
- A taxa de relaxação dos solventes;
- Rigidez do meio;
- Transferência de carga interna;
- Reações no estado excitado;
- Modificações no decaimento radiativo e não radiativo, entre outros.

Portanto, geralmente, é difícil saber quais efeitos são dominantes no sistema nos resultados experimentais, em particular porque mais de um desses acontecem concomitantemente (LAKOWICZ, 2006). Quando se considera efeitos do meio, a polaridade é o primeiro tópico (KITAI, 2008; LAKOWICZ, 2006).

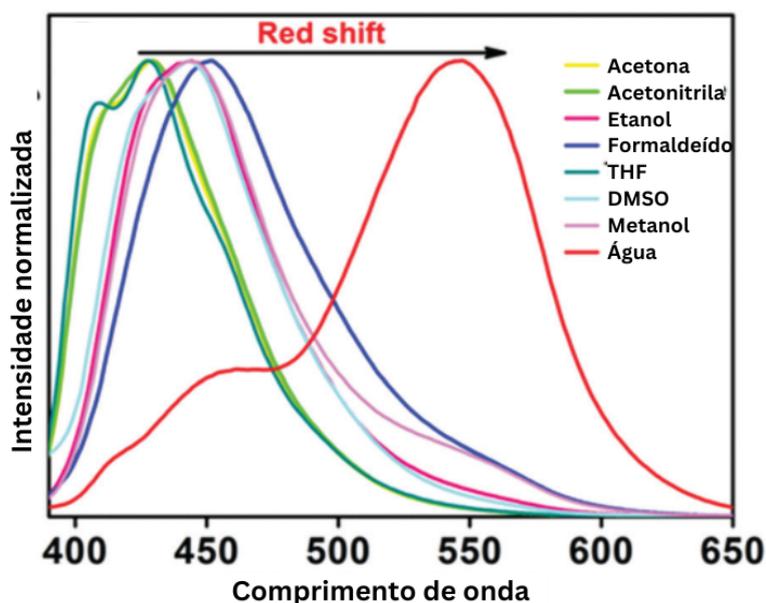


Figura 2.10 – Espectros de fluorescência normalizada de *cdots* em diferentes solventes sob excitação de 360 nm, adaptado de (ARSHAD; SK, 2019)

Os efeitos do solvente desloca a emissão para menores energias devido a estabilização do estado excitado pelas moléculas polares. Tipicamente os fluoróforos tem um valor de momento de dipolo maior no estado excitado (μ_e) do que no estado fundamental (μ_f). Os dipolos do solvente podem reorientar ou relaxar, abaixando a energia do estado excitado. Por isso, muitas vezes, quanto maior a polaridade do solvente maior o deslocamento do espectro de emissão. A relaxação causada pelo solvente, em temperatura ambiente controlada, é da ordem de 10-1000 ps, por isso este efeito atinge a fluorescência (1-10 ns). O solvente pode gerar um efeito drástico na fluorescência de um material (REICHARDT; WELTON, 2011; LAKOWICZ, 2006). Já existem trabalhos que mostram desvios desse tipo para os *cdots*, como mostra a figura 2.10.

Vários são os fatores relatados que afetam a emissão de um fluoróforo (VALEUR, 2001). A estrutura, a composição, a escala, entre outras características do próprio fluoróforo podem indicar os efeitos mais importantes ou possíveis de ocorrer (VALEUR, 2001; KITAI, 2008; LAKOWICZ, 2006).

2.3 Fluorescência dos Pontos Quânticos de Carbono

Segundo Hata (HATA, 2019), se um elétron está confinado em um sistema menor do que o comprimento de onda de Fermi (entre 2-100 nm), os níveis de energia discretos são formados. Um exemplo de sistema em que o confinamento ocorre nas três dimensões é o ponto quântico. Os pontos quânticos de carbono são sintetizados a partir de materiais diver-

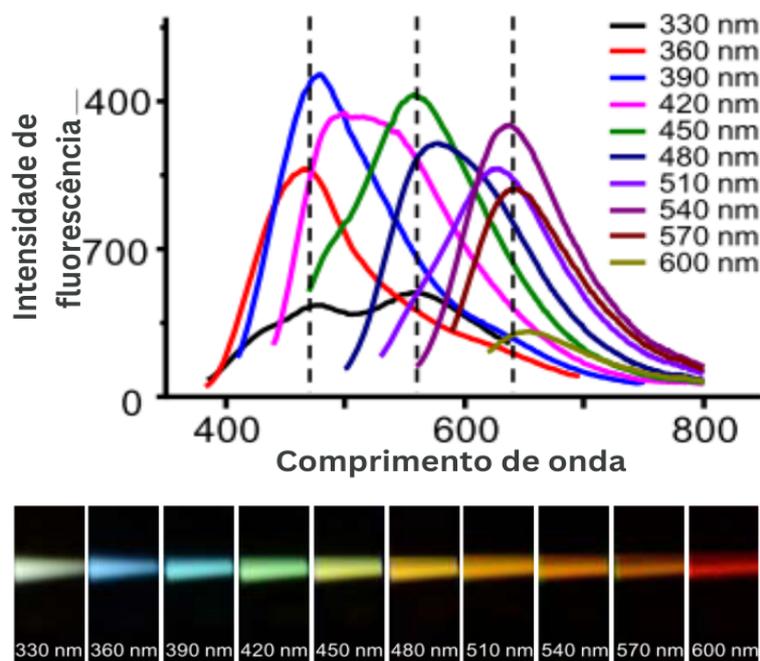


Figura 2.11 – Espectros de fluorescência de cdots sob diferentes comprimentos de onda de excitação, adaptado de (PAN et al., 2015).

so a base de carbono, e com várias possibilidades de procedimentos de síntese (SCHMID, 2010).

Esse confinamento do sistema atinge diretamente os portadores de carga podendo influenciar na fluorescência do nanomaterial. Nesse processo o aspecto mais marcante dos cdots é a emissão dependente da excitação. Podendo apresentar larga faixa de comprimentos de onda de emissão, denominado como multicolorido, e alta intensidade (JELINEK, 2017; LIU et al., 2009; ZHU et al., 2013; QIAO et al., 2010).

Pan *et al.* (PAN et al., 2015) apresenta um cdot com comprimento de onda de emissão variando conforme a excitação, alcançando todas as cores do espectro, como é possível ver na figura 2.11. Essa característica de dependência emissão-excitação chama atenção tanto no aspecto de explicar os mecanismos que causam essa relação, até as aplicações possíveis devido a esse comportamento.

Enquanto no estudo das “cores” corresponde a efeitos de confinamento quântico e tamanho das nanopartículas, com os pontos quânticos (do inglês *quantum dots*, ou *qdots*, que se refere a pontos quânticos inorgânicos), a luminescência dos cdots apresenta várias explicações (SCHMID, 2010; BRAZIS, 2017; YAN et al., 2019). As origens da fotoluminescência dos cdots ainda necessitam de mais investigações. No entanto, a principal causa apontada para a fluorescência dos cdots é o efeito sinérgico entre o núcleo carbônico (tamanho e estrutura) e grupos químicos de superfície (YU et al., 2021).

Ai *et al.* (Al *et al.*, 2021) aponta que o comportamento ótico dos cdots é afetado pelo núcleo e pela superfície do mesmo, e que em conjunto podem influenciar na fotoluminescência. Esses fatores são classificados em duas classes: internos e externos. Como fatores internos são citados o tamanho das partículas, os estados de superfície, a dopagem, o núcleo carbônico, os grupos funcionais de superfície, entre outros. Como fatores externos já apresentado em vários trabalhos indica os estados moleculares, sistemas de pequenas moléculas, o meio, os solventes, a temperatura e a pressão (YU *et al.*, 2012; SHI; LI; MA, 2012; WANG *et al.*, 2015; LU *et al.*, 2022; MINTZ; ZHOU; LEBLANC, 2019; ARSHAD; SK, 2019). Portanto, tanto fatores internos podem dominar a emissão dos cdots, quanto fatores externos ao nanomaterial.

Observa-se que a modulação dos estados de superfície dos cdots pode ser a fonte da dependência entre a emissão e a excitação (JELINEK, 2017; SONSIN *et al.*, 2021). E de fato, existem alguns trabalhos que inclusive moldam a superfície até tornar as propriedades de emissão dos cdots independente da excitação (YAN *et al.*, 2019; RODRIGUES *et al.*, 2021; SONSIN *et al.*, 2021). Além disso, os intervalos de dependência podem variar, podendo ser de longo alcance, como os chamados cdots multicoloridos (ZHU *et al.*, 2013; DING *et al.*, 2016; ZHU *et al.*, 2019); até curto alcance, como os cdots com dual cor (ZHANG *et al.*, 2019a; TIAN *et al.*, 2020; LU *et al.*, 2022).

Os cdots que apresentam abundância em grupos funcionais de superfície (como ligações C=N, C=O e C-N) mostram uma variação considerável na emissão (JELINEK, 2017). Demonstra-se que distribuições diferentes de unidades químicas na superfície correspondem as mudanças nas “cores” de emissão. Muitos são os trabalhos que apresentam essa relação (PAN *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2014; HE *et al.*, 2017; DING *et al.*, 2016).

Outros trabalhos examinam propriedades fluorescentes de diferentes frações de cdots, revelando que a relação de dependência entre o par emissão-excitação ocorre apenas em cdots de tamanhos menores que 5 nm, enquanto cdots maiores apresentam a mesma emissão (comprimento de onda) em diferentes excitações (comprimentos de onda) (SUN *et al.*, 2006; ZHANG; YU, 2016; DING *et al.*, 2016). Pesquisadores propõem que para os cdots menores a fluorescência é mais fortemente regida pelos estados de energia superficial, já que a área superficial é predominante em comparação ao núcleo (razão de aspecto). Nos tamanhos maiores a emissão é afetada principalmente pelo arcabouço carbônico do núcleo. Para além disso, sugere que a distribuição de tamanhos também pode influenciar nessa relação de dependência (JELINEK, 2017; YAN *et al.*, 2019). Na literatura também se apresentam outros aspectos que podem interferir na fluorescência dos cdots (JELINEK,

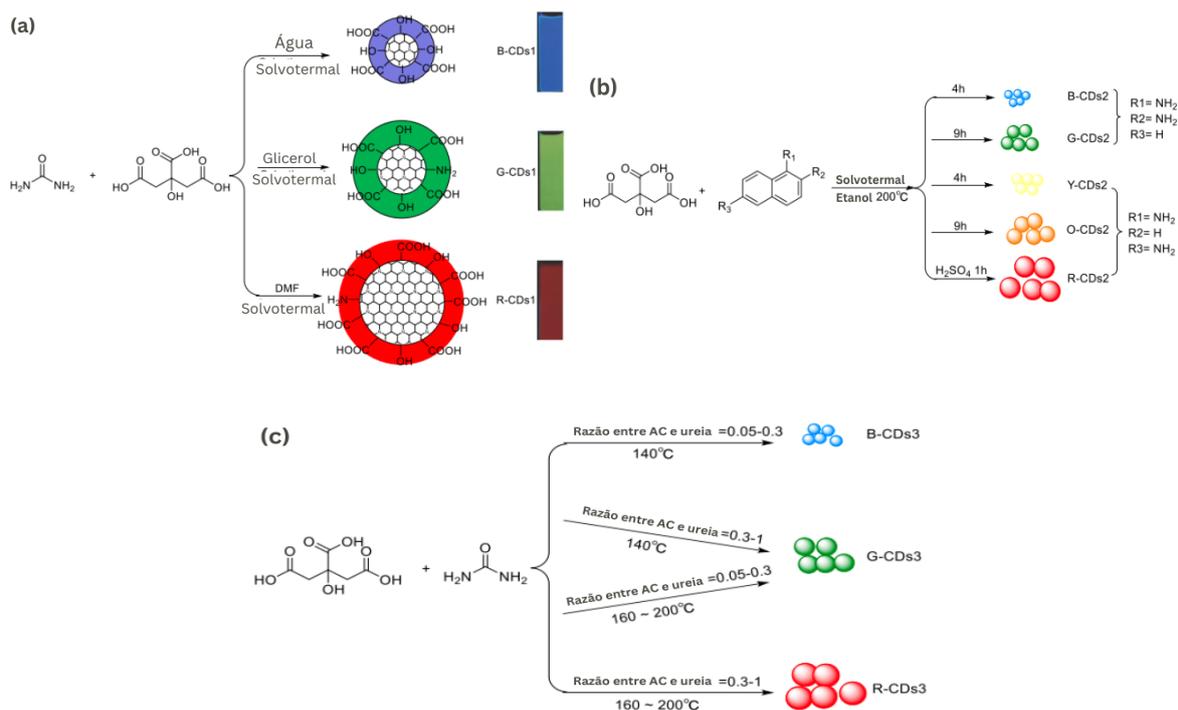


Figura 2.12 – Esquemas de síntese dos cdots com finalidade de obter diferentes tamanhos que alteram a emissão, adaptado de (YAN et al., 2019).

2017; YAN et al., 2019).

Do ponto de vista físico, os fatores alteram a fluorescência pois há uma mudança no band gap de energia de absorção ou de emissão, ou mesmo, em ambos. A população de carreadores que são excitados também pode modificar.

Para cdots menores ou que apresentam pouco grupos de superfície o confinamento quântico é a causa que domina a fluorescência. Os domínios π conjugados do núcleo são os principais responsáveis pelos níveis de energia. A relação tamanho e energia é a principal responsável pela modulação da emissão, sendo descrita pelo problema quântico da partícula dentro da caixa, onde a energia é inversamente proporcional ao tamanho da caixa (BRAZIS, 2017). Para essa classe de cdot, quanto menor o diâmetro maior será a energia, e teremos um *blue-shift* no espectro de emissão, ou seja, o comprimento de onda da emissão diminui.

Assim, alguns trabalhos tem o objetivo de modificar o tamanho para modular a emissão do cdot. Essa mudança pode ser feita através do processo de síntese, como é possível ver na figura 2.12. Observa-se que as variações podem ocorrer no solvente (figura 2.12(a)), no tempo (figura 2.12(b), temperatura ou razão de precursores (figura 2.12(c)) da síntese (YAN et al., 2019).

Para cdots maiores, em geral acima de 5 nm, ou que apresentem uma superfície com

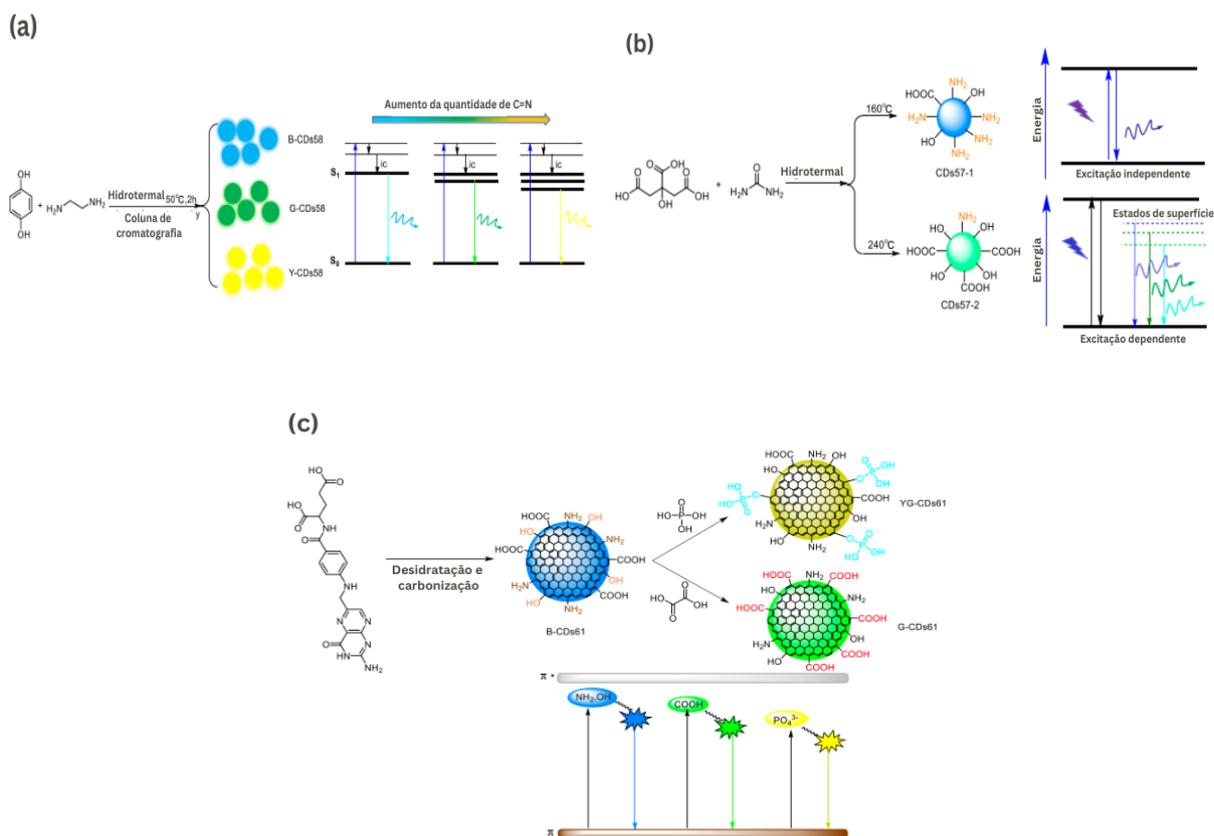


Figura 2.13 – Esquemas de síntese e os diagramas de Jablonski simplificado dos cdots com finalidade de variar a superfície de tal forma que a emissão seja alterada, adaptado de (YAN et al., 2019).

quantidade relevante de heteroátomos, esta se torna a causa predominante para fluorescência, bem como variações nesta. Sendo as ligações sp^2 e sp^3 de carbonos híbridos e outros elementos que podem liderar na mudança do band gap de energia, alterando as características espectroscópicas. É possível observar as mudanças nos níveis de energia, logo na emissão, decorrentes da superfície em alguns trabalhos, como apresentado na figura 2.13.

Nota-se que nas figuras 2.13(a) e (b) modificações no processo de síntese alteram a quantidade de grupos superficiais nitrogenados, consequentemente modificando o band gap de energia de emissão, como mostra-se nos diagramas ao lado de cada esquema de síntese. Na figura 2.13(a) o aumento dos radicais nitrogenados, criam novos níveis de energia excitado mais baixo, diminuindo o band gap e causando um *red-shift* da emissão.

Para a situação apresentada no esquema 2.13(b) a variação de nitrogênio reflete no comportamento de dependência entre a excitação e emissão. Em resumo, os fatores que são frequentemente mencionados, e que afetam a dependência do comprimento de onda de emissão com o comprimento de onda de excitação incluem: (1) larga distribuição de

tamanhos; (2) rica variedade de estados de superfície; e (3) estruturas carbônicas diferentes (YU et al., 2021).

Por fim, na figura 2.13(c) mostra-se que diferentes frações de compostos oxigenados, bem como a dopagem com fósforo, na superfície dos cdots, modificam as propriedades espectroscópicas, representadas no diagrama de Jablonski simplificado abaixo. Com o aumento de oxigênio e ao acrescentar fosfato ocorre um *red-shift* da emissão.

2.4 Aplicações da Fluorescência dos Pontos Quânticos de Carbono

As aplicações dos cdots são variadas, sendo encontrados em pesquisa de marcação celular até ciências forenses (EHTESABI et al., 2020; VERHAGEN; KELARAKIS, 2020; AI et al., 2021). Várias características, como fotoestabilidade, solubilidade em água controlável, biocompatibilidade, síntese fácil e barata, tamanho, baixa citotoxicidade, fazem com que os cdots recebam essa atenção, podendo ser substituto ou agregado de outros materiais para uma determinada função.

Ainda que as aplicações sejam vistas como essenciais, compreender o mecanismo de síntese, formação e das propriedades é um guia que otimiza a aplicabilidade do material posteriormente. Recentemente, algumas das aplicações mais encontradas na literatura são na área de bioimagem (*in vitro* e *in vivo*) (CAO et al., 2007; ZHANG; YU, 2016; JALEEL; PRAMOD, 2018; SONSIN et al., 2022); em diodos de emissão de luz, mais conhecido como *LEDs* (do inglês, *light-emitting diode*) (HU et al., 2019; ZHAO; TAN, 2021); e em sensores, químicos ou biológicos, este último conhecido como biossensores (WANG; WANGB; SUN, 2017; BARATI; SHAMSIPUR; ABDOLLAHI, 2016; AFONSO et al., 2021).

A primeira aplicação foi na área biológica, onde um grupo de pessoas pesquisadoras avaliou a citotoxicidade dos pontos quânticos de carbono passivados com PEG_{1500N}, uma representação é mostrada à esquerda da figura 2.14. Foi analisado a viabilidade e proliferação celular em células de câncer de mama do tipo MCF-7, mostrando que as células não eram afetadas pelos cdots, até uma concentração de 50 µg/mL, que é uma concentração viável segundo o trabalho (YANG et al., 2009). As células com cdots podem ser observadas na figura 2.14.

Essa pesquisa influenciou muitos outros estudos com testes *in vitro* e *in vivo* de imageamento usando os cdots. E foi o que se mostrou em vários trabalhos a seguir, por exem-

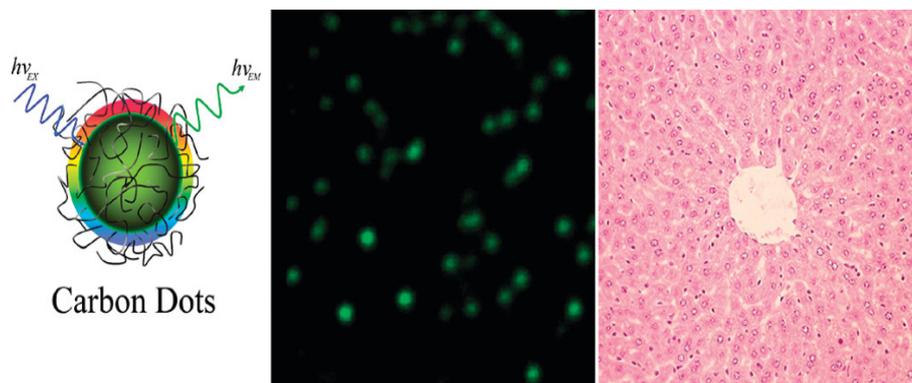


Figura 2.14 – Ilustração do cdot com PEG e imagens dos cdots em células, figura de (YANG *et al.*, 2009).

plo, Ding *et al.* (DING *et al.*, 2017) apresentaram imagens fotoluminescentes de um rato contendo cdots vermelhos. Cada cdot possui sua característica físico-química, como composição, e portanto a afinidade com segmentos celulares, organelas, estruturas ou tipo de células podem variar (JORNS; PAPPAS, 2021). O fato de que os cdots apresentam afinidade química particular, sensibilidade em relação a diferentes valores de pH e temperatura, aumentaram as possibilidades de obter informações até em meios microcelulares (JORNS; PAPPAS, 2021).

Já na entrega de fármacos os cdots apresentam especificidades de interesse, como superfície de fácil modificação e tamanho diminuto, facilitando a internalização no interior de células ou mesmo, passando por camadas e tecidos onde fármacos tem difícil acesso. Um dos primeiros trabalhos usando cdots nesse sentido foi o de Sun *et al.* (SUN *et al.*, 2008) no qual o fármaco foi conjugado na superfície do cdot. Ao se aproximar da célula de tumor, por ser um ambiente mais ácido, para este caso, os cdots liberaram o fármaco (SUN *et al.*, 2008). Posteriormente, outros trabalhos desenvolveram aplicações nessa área (EHTESABI *et al.*, 2020; JORNS; PAPPAS, 2021).

Aplicações interessantes dos cdots foram desenvolvidas no controle de qualidade de alimentos e no monitoramento ambiental. Um grupo desenvolveu um cdot capaz de detectar o corante amarantho, que é utilizado em bebidas e alimentos, cuja coloração é em tons de vermelho, apesar de ser aceito um consumo de 0.5 mg/kg por dia, faz-se necessário avaliar as concentrações presentes. O cdot em questão apresentou um quenching na fluorescência correlato com a concentração, como se pode ver na figura 2.15, e também se mostrou seletivo (LIU *et al.*, 2019). Outro exemplo de seletividade, foi o cdot sintetizado pelo grupo de Mohd Yazid que detectou o Sn(II) em amostras de água, mesmo na presença de outros metais, tal como o cádmio (YAZID *et al.*, 2013).

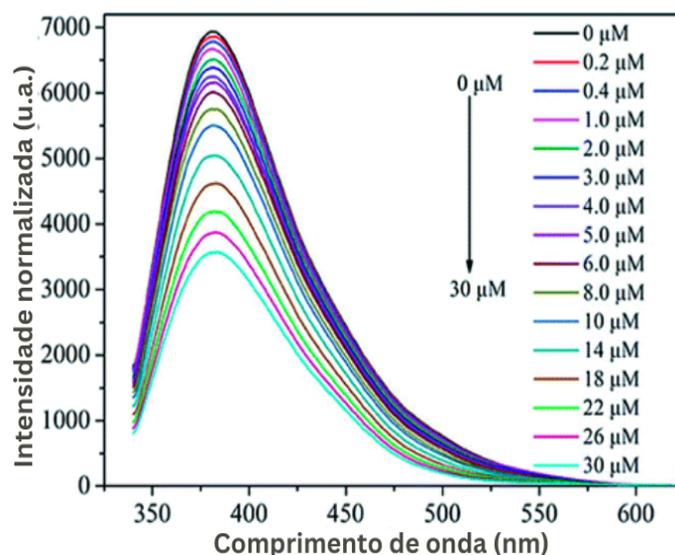


Figura 2.15 – Espectro de fluorescência dos cdots com a adição de diferentes quantidades de amaranço, adaptado de (LIU et al., 2019).

Um parâmetro importante, seja seguindo a área de monitoramento celular, ambiental ou consumo é a avaliação quantitativa de íons hidrônios e hidróxidos representados pela medida do pH. No nível celular o valor do pH, por vezes, tem um papel essencial na apoptose, na regulação de cálcio, no transporte de íons e na resposta as terapias (HAN; BURGESS, 2010). Sensibilidade e seletividade se mostram essenciais para entender melhor os efeitos biológicos causados pelo gradiente do pH. As vantagens do uso dos cdots na aplicação de análises ambientais são a baixa toxicidade e a facilidade de dispersão em meio aquoso, sem necessidade de modificações extras (EHTESABI et al., 2020).

Os cdots também vem se mostrando um aliado das ciências forenses desde 2012. Devido as suas propriedades, em especial a fluorescência, o material tem apelo na aplicação de identificação de analitos, drogas, componentes explosivos, digitais latentes e pode ser utilizado como marcação para antifalsificação (VERHAGEN; KELARAKIS, 2020).

No trabalho aqui desenvolvido, as aplicações estão relacionadas ao sensoriamento de pH e ciências forenses. E também será apresentado um dos primeiros estudos sobre a avaliação de concentração em surfactante.

2.4.1 Sensoriamento de pH

O trio de propriedade responsável pelo amplo uso desse nanomaterial é: a fotoestabilidade, baixa toxicidade, e fácil síntese e modificação. A utilização dos pontos quânticos de carbono é ampla, podendo ser encontrados em trabalhos de nanossensores (SONG et al., 2016b; TIAN et al., 2020), catálise (HUTTON; MARTINDALE; REISNER, 2017), baterias

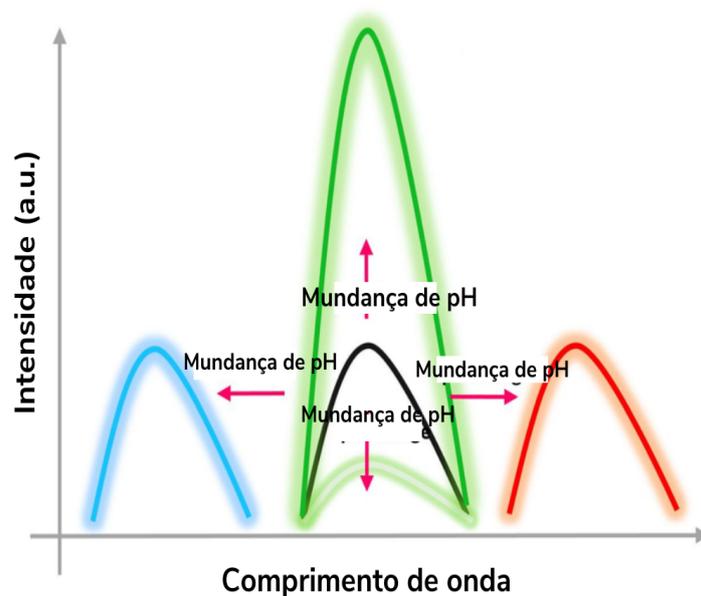


Figura 2.16 – Possíveis variações do espectro da fotoluminescência dos cdots com a mudança de pH do meio, adaptado de (EHTESSABI et al., 2020).

(SONG et al., 2020; HU et al., 2019), bioimagem (BHUNIA et al., 2013; DING et al., 2016; EHTESSABI et al., 2020), nanotermometria (WANG et al., 2015; SONSIN et al., 2021; GUO et al., 2020), agentes de terapia fotodinâmica (BAO et al., 2018; GE et al., 2014), identificador de vários tipos de analitos (íons metálicos, enzimas, oxigênio reativo, pH) (SONG et al., 2016b; HU; LI; JIN, 2017; TIAN et al., 2020; TANG et al., 2013), entre outras.

Os cdots podem apresentar diferentes sensibilidades em diferentes níveis, fazendo com que a caracterização físico-química do material seja essencial para o encaminhamento da aplicação. Como funciona a correlação entre as propriedades dos cdots e sua sensibilidade ainda não é totalmente compreendida, o que se apresenta, em alguns poucos casos, é um estudo de mecanismo frente as variações e suas respectivas respostas (ZHANG; HE, 2015; YU et al., 2012; SONSIN et al., 2021; HU; LI; JIN, 2017; CHOUDHURY et al., 2017).

Já é relatado na literatura alguns cdots que possuem uma sensibilidade em relação as mudanças nos valores de pH, a maioria de maneira restrita, identificando pequenas faixas de variações de pH (WANG et al., 2015; TIAN et al., 2020; EHTESSABI et al., 2020; GUO et al., 2020). Como a mudança na luminescência ocorre, pode mudar de cdot pra cdot, como mostra a figura 2.16.

Na representação das possíveis mudanças no espectro de luminescência da figura 2.16 observa-se que tanto o comprimento de onda quanto a intensidade pode variar em diferentes sentidos. Em alguns casos, ambas variáveis podem se alterar. Essas variações, em geral, ocorre em um pequeno intervalo de valores de pH, sendo constante para os demais valores (EHTESSABI et al., 2020).

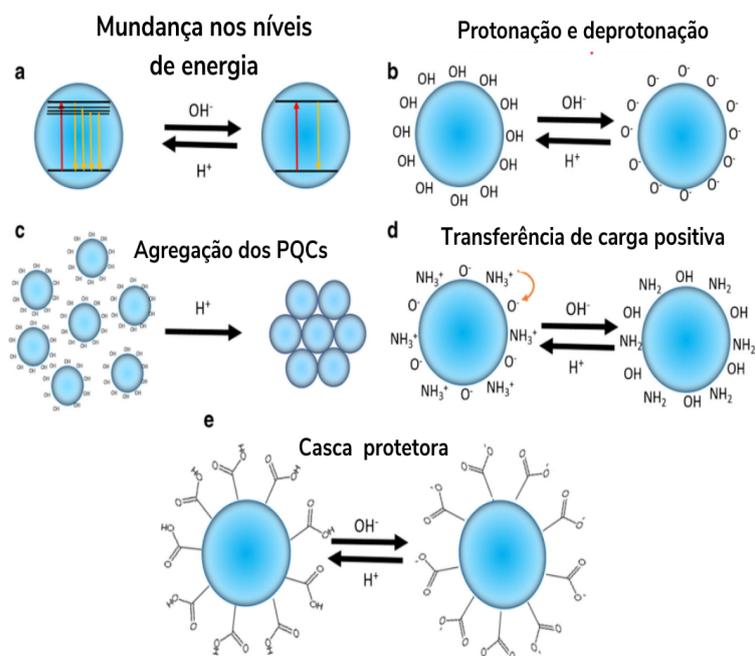


Figura 2.17 – Características que podem ser responsáveis pela mudança na luminescência com a alteração do valor do pH, adaptado de (VERHAGEN; KELARAKIS, 2020).

Na literatura são apresentados cinco causas responsáveis pela variação da fluorescência dos cdots com a mudança do valor do pH, no qual se encontram: agregação/dispersão, (de)protonação, mudança nos níveis de energia, transferência de próton e “casca de proteção”, como mostra na figura 2.17 (EHTESABI et al., 2020). Muitos trabalhos mostram apenas o comportamento da luminescência em relação ao analito em estudo e aplicam, contudo não apresentam uma investigação mais profunda com a finalidade de identificar o mecanismo que causa a mudança.

Para além da variação apresentada no espectro de emissão, analisa-se também a sensibilidade para identificação de pH em amostras reais, seja no sentido de análises ambientais (água natural) ou biológicas (marcação de células com variação de pH), entre outras (SHANGGUAN et al., 2016; FAN et al., 2017; FENG et al., 2016; AFONSO et al., 2021; AZAD; EHTESABI; REZAEI, 2021).

De forma breve, entende-se que para pHs baixos (menores que 7) apresenta-se um sistema ácido, no qual apresenta maior concentração de íons hidrônios (H_3O^+). Enquanto em meio básico (maior que 7) a presença de hidróxidos (OH^-) supera a de hidrônios (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2016). Esses íons que, *a priori*, em solução aquosa, ficam dispersos, na presença dos cdots podem interagir de forma que alterem suas propriedades ópticas (EHTESABI et al., 2020).

2.4.2 Análises Forenses

O uso de métodos fluorescentes vem sendo usado para inspeção visual nas ciências forenses devido a alta sensibilidade, boa seletividade, resposta de rápida e fácil análise. Mais uma vez, devido ao conjunto de propriedades vantajosas, os pontos quânticos de carbono entra como nanomaterial promissor para esse tipo de estudo desde 2012. Atuando na identificação de digitais latentes (*DLs*), em produção de tintas antifalsificação ou detecção de componentes biológicos, drogas ilícitas, explosivos, metais pesados e venenos (TIAN et al., 2020; VERHAGEN; KELARAKIS, 2020).

Falsificação e cópia constituem em crimes globais que podem trazer riscos financeiros e de saúde para a população de um país. Além disso, a produção não autorizada de propriedades intelectuais desencorajam investimentos em inovação e pesquisas científicas (SPINK et al., 2013). Portanto, torna-se essencial o desenvolvimento de métodos e materiais para o processo de antifalsificação eficiente. As estratégias são diversas, tais como hologramas, dispositivos ópticos, marcas d'água, códigos a laser, entre outros. Recentemente, pessoas pesquisadoras investiram em testes usando corantes orgânicos poliaromáticos e pontos quânticos, contudo esses materiais apresentam algumas desvantagens, como alto custo, instabilidade e algumas vezes, efeitos tóxicos (LIU et al., 2019; VERHAGEN; KELARAKIS, 2020).

Assim, surge a oportunidade de aplicar de forma inovadora e sustentável a nanotecnologia baseada em *cdots*. Geralmente, os *cdots* vem sendo usado associado a outra nanopartícula ou molécula. No entanto já existem pesquisas iniciais com a aplicação apenas dos *cdots* (CHEN et al., 2017; WANG et al., 2018; KATHIRAVAN et al., 2020). A princípio, através de testes em papéis, mostrou-se uma aplicabilidade em tintas antifalsificação, devido sua alta fotoestabilidade, sem marcação a luz visível comum, luminescência sob luz ultravioleta, e fácil manipulação (ZHU et al., 2013; SONG et al., 2016b; TIAN et al., 2020; VERHAGEN; KELARAKIS, 2020). Um exemplo de *cdots* usados como tinta para escrita pode ser observada na figura 2.18, resultado de um trabalho sobre *cdots* com emissão tripla (JIANG et al., 2016).

Já as análises de digitais (datiloscopia) é de extrema importância nas investigações criminais. A técnica tem como base os padrões da epiderme dos dedos, que funcionam como uma marca única para cada indivíduo (VERHAGEN; KELARAKIS, 2020). A coleta dessas marcas pode ser feita através da técnica de decalque ou por fotografia sob luz UV ou outra fonte de radiação, a escolha vai depender da disponibilidade de equipamento e do

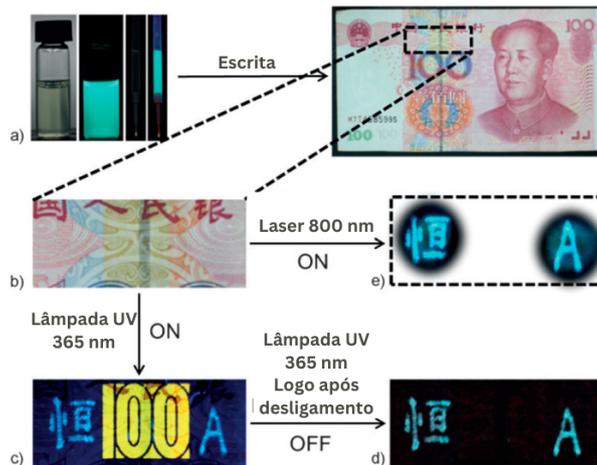


Figura 2.18 – (a) Cdots com emissão tripla em uma nota, (b) sob luz comum, (c) sob luz UV, (d) logo após desligamento, (e) sob laser 800 nm, adaptado de (JIANG et al., 2016).

local onde as marcas se encontram (HAZARIKA; RUSSELL, 2012). A imagem obtida das digitais são divididas em três sistemas: marginal, nuclear e basilar. Esses sistemas indicam as regiões, no qual a digital é dividida em três partes, significando respectivamente, área superior, central e inferior. Os detalhes das digitais também recebem uma nomenclatura específica, minúcias, e a partir destas, realizam-se as identificações comparando com o banco de dados. Segundo o sistema Vucetich existem 4 desenhos principais: arco, presilha interna, presilha externa e verticilo (DEFESA, 2022).

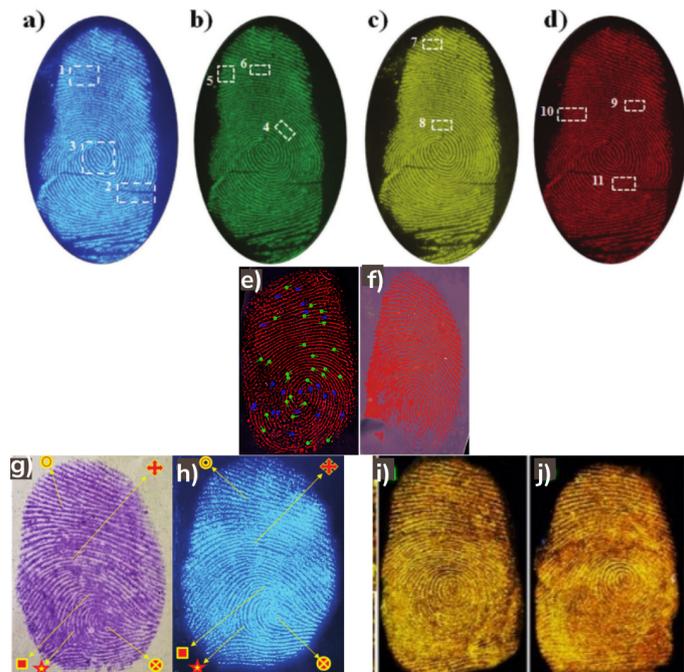


Figura 2.19 – Aplicações dos cdots em digitais latentes, adaptado de (a,b,c,d)(WANG et al., 2018), e,f)(CHEN et al., 2017), g,h)(KATHIRAVAN et al., 2020) e i,j)(TANG et al., 2019)).

Recentes pesquisas levam a uma expansão de materiais com potencial para análises forenses, auxiliando a visualização dessas marcas, tanto em formulações em pó como em líquido, combinando forte adesão, alta resolução e baixo custo (HAZARIKA; RUSSELL, 2012). O mesmo vem acontecendo com os cdots, inicialmente acoplado com outros materiais já utilizados na datiloscopia, aplicado para aperfeiçoar a visualização de DLs. Posteriormente, iniciaram-se as investigações apenas com os cdots sobre as DLs (VERHAGEN; KELARAKIS, 2020). Mostrou-se que alguns cdots, especialmente dopados com grupos nitrogenados, apresentavam interação com o sebum deixado em superfícies que formam as DLs. Essa marcação foi possível ser feita em diferentes substratos (sílica, plástico, vidro, entre outros). Isso fornece a área de pesquisa em datiloscopia um material de produção fácil e barato, com ótima marcação (TANG et al., 2019; VERHAGEN; KELARAKIS, 2020). Podemos ver alguns exemplos dessa aplicação na figura 2.19.

2.4.3 Cdots e Surfactantes

Os surfactantes são monômeros anfifílicos. Na terminologia padrão dos surfactantes, a *cabeça* refere-se a região hidrofílica (polar) do surfactante, enquanto que para a parte hidrofóbica (apolar) é denominado de *cauda* (MITTAL; FENDLER, 1982; MYERS, 2006). Essa nomenclatura se deve ao formato estrutural da molécula, como mostra na representação da figura 2.20.

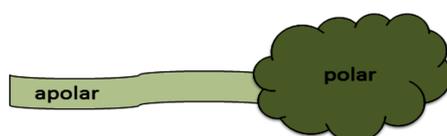


Figura 2.20 – Representação simplificada de uma molécula de surfactante, (AUTORA).

O grupo hidrofóbico, em geral, pode ser um hidrocarboneto de cadeia longa, fluorocarbono ou uma cadeia polimérica curta, enquanto que o grupo hidrofílico será um composto iônico ou um grupo altamente polar, especialmente para aqueles que são iônicos. Nesse caso, na região polar apresenta-se o contra-íon, que tal como a cadeia carbônica pode variar. Assim, os surfactantes podem ser classificados, de acordo com o tipo de polaridade que apresentam, como: aniônicos, catiônicos, zwitteriônicos, semipolares ou não-iônicos (BRUICE, 2006; CLINT, 1992).

Ao ser adicionado em um líquido, seja ele polar ou não, os surfactantes apresentam a propriedade de alterar a tensão superficial e interfacial. Por este motivo, essas moléculas também são conhecidas como tensoativos (ROSSI et al., 2006).

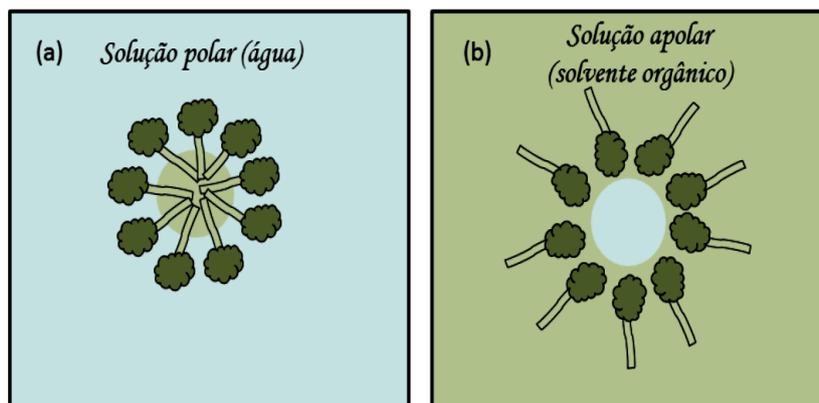


Figura 2.21 – Representação da secção de micelas esféricas (a) em solvente polar; (b) solvente apolar, autora.

Outra característica dos surfactantes é a possibilidade de agregar-se, formando aglomerados dinâmicos a partir de determinada concentração. Essa concentração varia conforme a estrutura química da molécula e o solvente no qual a mesma se encontra. Dependendo da polaridade do solvente pode-se apresentar micelas diretas ou reversas, como se pode ver na figura 2.21.

As concentrações em que as micelas são formadas em maior quantidade do que monômeros livres, são chamadas de concentrações micelares críticas (CMCs). Essa concentração tem um papel essencial para os surfactantes, podendo modificar as propriedades físico-químicas da solução (CLINT, 1992; TANFORD, 1974).

A maioria dos surfactantes apresentam duas CMCs. A primeira CMC é a concentração mais fácil de identificar, onde o número de micelas esféricas (aglomerados moleculares dinâmicos esféricos) ultrapassa o número de monômeros livres, nessa concentração algumas propriedades mudam drasticamente (SCHOLZ; BEHNKE; RESCH-GENGER, 2018). Antes da concentração que marca a primeira CMC, parte dessas moléculas, devido a anfifilicidade, se direcionam a superfície do solvente. As demais moléculas estão dispersas no solvente, ou seja, os monômeros estão livres sob movimento browniano.

A identificação da primeira CMC ocorre a partir das modificações que os surfactantes causam na solução. Por exemplo, a mais comum é a variação da tensão superficial. Ao adicionar um surfactante em água a tensão superficial desta apresenta uma queda, como se pode ver no gráfico 2.22. Conforme a concentração de surfactante aumenta, a tensão diminui, já que os monômeros livres buscam a superfície quebrando as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água. Após a primeira CMC, o valor da tensão superficial se torna constante, ainda que aumente a concentração de surfactante. Essa propriedade é medida através da técnica de tensiometria óptica.

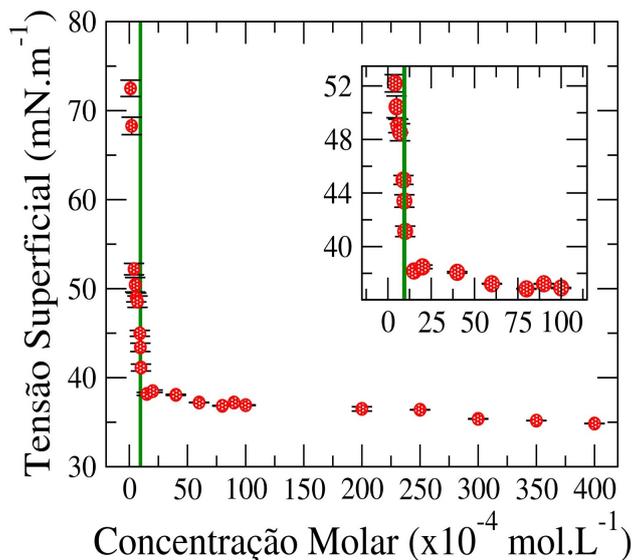


Figura 2.22 – Tensiometria da solução aquosa de surfactante (CTAB) em diferentes concentrações, a linha em verde marca a primeira CMC, (AUTORA).

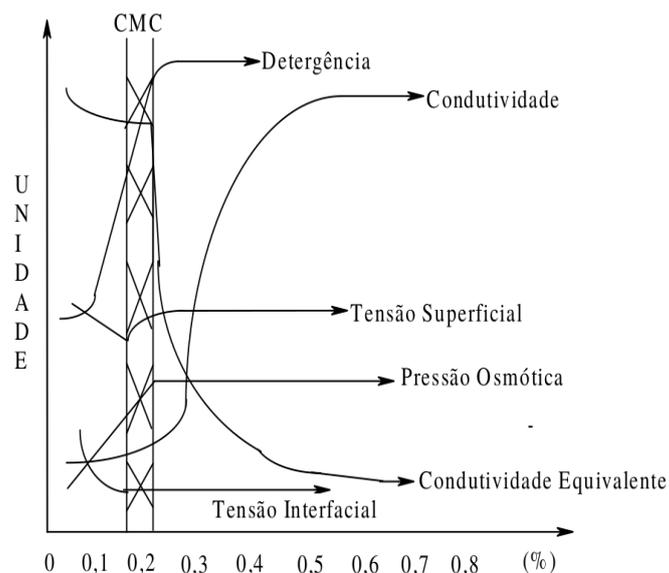


Figura 2.23 – Representação gráfica das mudanças nas propriedades decorrentes da adição de surfactante, imagem de (ROSSI et al., 2006).

Outras propriedades físico-químicas também mudam ao adicionar surfactante, como a polarização, condutividade elétrica, pressão, turbidez, espalhamento de luz, entre outros. Como é apresentado na figura 2.23, os pontos de inflexão identificam a concentração micelar.

Já na segunda CMC, apresenta-se uma modificação na estrutura desses aglomerados, as micelas deixam de ser esféricas e passam a apresentar um formato de esfero-bastão (semelhantes a ossos longos) (SILVA, 2010; BERGSTRÖM, 2016; KUNI et al., 2004). Essa 2ª concentração apresenta limitações quanto a identificação, necessitando de técnicas muito

laborosas e/ou dispendiosas. Para melhor visualização das formas micelares possíveis ver figura 2.24.

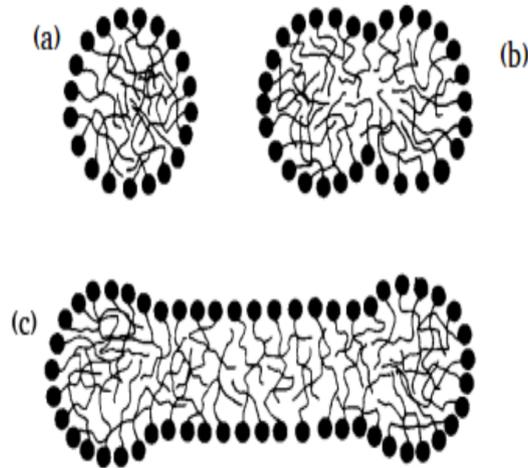


Figura 2.24 – Representação das estruturas das micelas durante a (a) primeira CMC, (b) entre a primeira e segunda CMC, (c) e na segunda CMC, de (NAGARAJAN, 1991).

O processo de micelização é visto como um processo de auto-organização, isto é, uma organização espontânea das substâncias sob condições e proporções apropriadas. Considera-se como um processo reversível e representa um ponto de equilíbrio termodinâmico. As propriedades termodinâmicas e de transporte das soluções de surfactantes são afetadas pelo tamanho e formato das micelas (IYER; BLANKSCHTEIN, 2012).

A identificação eficiente dessas CMCs é importante para a otimização do uso dos surfactantes nas aplicações industriais e tecnológicas (CUPPO; NETO, 2002). Compreender as propriedades físico-químicas de sistemas auto-organizáveis mais simples, como as micelas, também é de interesse teórico, especialmente para a bioquímica e biologia celular (ISRAELACHVILI; MITCHELL; NINHAM, 1976).

Alguns surfactantes são bastante utilizados para fins de testes de identificação de CMCs, visto que já são amplamente utilizados e caracterizados, tais como o dodecilsulfato de sódio (SDS), brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB) e o 4-(1,1,3,3-tetrametilbutilfenil)-polietileno glicol (Triton X-100), entre outros (MYERS, 2006; LU et al., 2022).

3 Métodos Experimentais

3.1 Síntese dos cdots e Preparação das Amostras

3.1.1 Síntese do cis-cdot

Os pontos quânticos de carbono estudados neste trabalho foram sintetizados a partir da L-cisteína e o ácido cítrico. A síntese foi adaptada das metodologias dos trabalhos de Zhang *et al.* (ZHANG; HE, 2015) e Guo *et al.* (GUO et al., 2020). Usou-se a água como solvente. As proporções utilizadas foram, 0,3 g de cisteína e 0,2g de ácido cítrico para 10 mL de água destilada.

O método realizado foi o hidrotermal. A solução foi colocada em um reator de 25mL, numa mufla por 5 horas sob temperatura de 200 °C. Formou-se uma solução amarelo-amarronzada de forte odor. A L-cisteína e o ácido cítrico forneceram os grupos funcionais com nitrogênio, oxigênio e enxofre, para os cdots formados. O enxofre foi o responsável pelo cheiro característico. 2 mL de acetona foi acrescentada a solução final, posteriormente sujeita a centrifugação a 12000 rpm por 8 minutos, e purificada via filtro de 0,22 μm para remoção de partículas maiores. O produto dessa síntese foi chamado de *cis-cdot*. A concentração da solução final foi de 26 mg/mL. Para realizar as caracterizações e aplicações essa solução foi diluída numa proporção 1:10 de água, essa relação foi otimizada anteriormente. Um esquema simplificado da síntese pode ser visto no esquema 3.1.

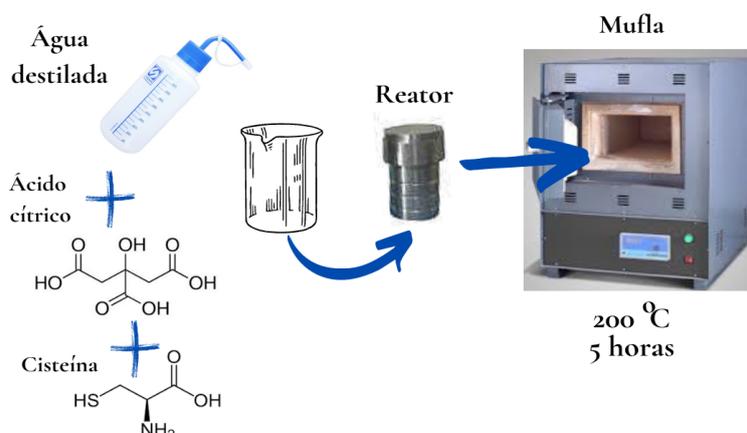


Figura 3.1 – Esquema de síntese por tratamento hidrotérmico utilizando-se a cisteína e o ácido cítrico a 200°C por 5 horas em uma mufla, autora.

3.1.2 Rendimento quântico

O rendimento quântico (QY , do inglês *quantum yield*) dos cis-cdots foi medido através da espectroscopia de absorção e emissão, usando o sulfato de quinina como padrão, dissolvido numa solução de ácido sulfúrico na concentração de 0.1 M. A equação para calcular o QY usada foi:

$$\phi = \phi_s \left(\frac{I_c}{I_q} \right) \left(\frac{\eta_c}{\eta_q} \right) \quad (3.1)$$

Onde ϕ indica o rendimento quântico, I é a intensidade dada no gráfico e η é o índice de refração. O subscrito “q” se refere ao sulfato de quinina e “c” refere-se ao cis-cdot.

3.1.3 Preparação das amostras de cis-cdots variando pH

Para variação dos valores de pH do solvente foram utilizadas duas soluções tampão comercial (pH 4 e pH 7 da Dinâmica - Reagentes e Soluções). E para os demais pHs utilizou-se diferentes concentrações de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) em água destilada. Após o preparo das soluções de pH variando de 1 a 12, adicionou-se a solução “bruta” do cis-cdot na mesma proporção realizada para referência (1:10), trocando a água pela solução de pH determinado.

3.1.4 Teste de pH em amostras reais

Afim de averiguar a eficiência de detecção do pH usando o método de fluorescência dos cis-cdots, coletou-se amostras de água destilada e água da torneira do Laboratório de Preparação de Amostras do GON. Os valores de pH destas amostras foram medidas usando um pHmetro digital da KASVI como medida padrão. Mais uma vez, foi utilizado a proporção convencional neste trabalho de cis-cdot para amostras de água, de 1:10.

Para os testes visuais na câmara-UV foram utilizados papéis filtro. Gotejou-se a solução de cis-cdot e esperou secar, repetindo esse procedimento. Depois, sob o mesmo local, gotejou-se água com pHs modificados em laboratório, e observou-os na câmara sob luz UV.

Também foi realizado o teste da solução de cis-cdot com pH já modificado, gotejando sob o papel e observando a estabilidade luminescente sob luz ultravioleta por 90 dias. Utilizando um pincel testou-se a escrita com cis-cdots em solução.

3.1.5 Dactiloscopia

Após análise da fotoestabilidade, as soluções de cis-cdots foram testadas em amostras de digitais latentes (DLs) sobre lâminas de vidro. Utilizando-se da amostra em estado líquido, depositou-se uma pequena quantidade com auxílio de uma micropipeta sobre a DL, após retirarmos o excesso, levou-se a lâmina para câmara-UV. O procedimento está representado na figura 3.2.

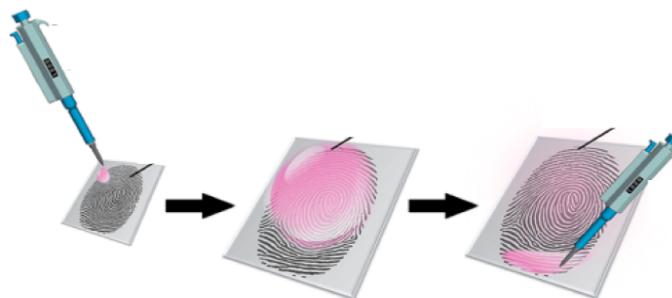


Figura 3.2 – Processo de identificação de DLs usando solução de cis-cdots, adaptado de (VERHAGEN; KELARAKIS, 2020).

3.1.6 Preparação de amostras de cis-cdots variando a concentração de surfactante

Inicialmente, o surfactante utilizado para esse estudo foi o brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB), com fórmula molecular mostrada na figura 3.3. A escolha deste surfactante foi devido sua ampla caracterização e utilização, como citado anteriormente. Soluções com diferentes concentrações que variavam de $1 \cdot 10^{-4}$ M até $3 \cdot 10^{-2}$ M foram preparadas. As soluções cis-cdot-CTAB ficaram na mesma proporção, 1:10.

O mesmo preparo foi repetido com o surfactante cloreto de cetil trimetil amônio (CTAC), de fórmula molecular apresentada na figura 3.3. As concentrações variaram de $1 \cdot 10^{-4}$ M até $5 \cdot 10^{-2}$ M.

As concentrações foram escolhidas a partir das CMCs de cada surfactante já apresentados na literatura.

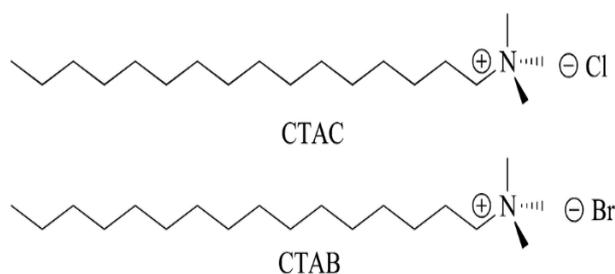


Figura 3.3 – Estruturas moleculares dos surfactantes usados nesta pesquisa, (OMAR; ABLAJAN; HAMDULLA, 2017).

3.2 Análises Espectroscópicas

3.2.1 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível

Se um composto é atravessado por uma radiação, uma parte desta pode ser absorvida. Quando isso ocorre se produz um espectro com regiões transparentes, denominado *espectro de absorção*. O resultado da absorção de energia, seja em átomos ou moléculas, é a transição do elétron de um estado de menor energia (inicial ou fundamental) para um estado de maior energia (excitado). Portanto, a radiação eletromagnética absorvida tem energia igual à diferença de energia entre o estado fundamental e excitado (HOLLAS, 2004; LAMPMAN; KRIZ; VYVYAN, 2013).

Quando um átomo absorve na região ultravioleta-visível (UV-vis), o espectro é composto de linhas agudas. Para moléculas ou compostos os espectros são mais complexos, apresentando uma ampla faixa de comprimentos de onda. Como há muitas possibilidades de transições, forma-se um conjunto de linhas tão próximas que o espectrofotômetro não consegue defini-las, traçando uma banda sobre o padrão de linhas, onde cada banda larga de absorção é centrada próximo do comprimento de onda da transição principal (LAMPMAN; KRIZ; VYVYAN, 2013). Essas bandas mais largas podem ser vistas no exemplo de espectro de absorção na imagem 3.4.

O espectrofotômetro de absorção no ultravioleta e visível é composto basicamente por: fonte de luz; compartimento de amostra; monocromador; e detector, um esquema é visto na figura 3.5. A fonte de luz utilizada neste trabalho é uma lâmpada de halogênio. O monocromador é formado por uma rede de difração, cuja função é separar o feixe de luz nos comprimentos de ondas. O detector geral é um fotodiodo de *InGaAs*. O instrumento utilizado é do tipo feixe duplo, onde a luz da fonte é dividida em dois feixes, o feixe da amostra e o feixe da referência. Quando não há amostra não há diferença entre estes feixes, e então a intensidade da luz detectada é igual ao da fonte, indicado por I_0 (LAMPMAN; KRIZ;

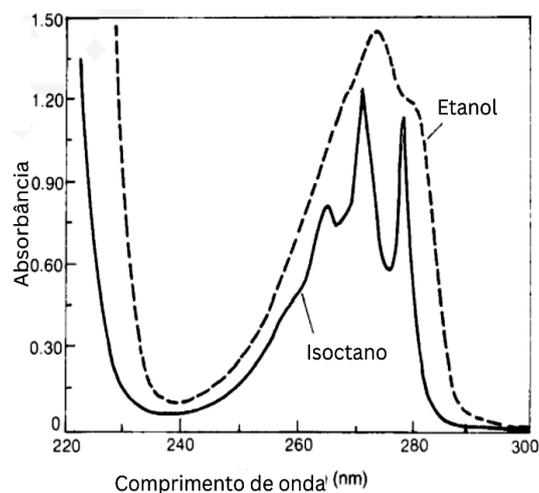


Figura 3.4 – Espectro de absorção no ultravioleta do fenol em etanol e em isoctano, adaptado de (LAKOWICZ, 2006).

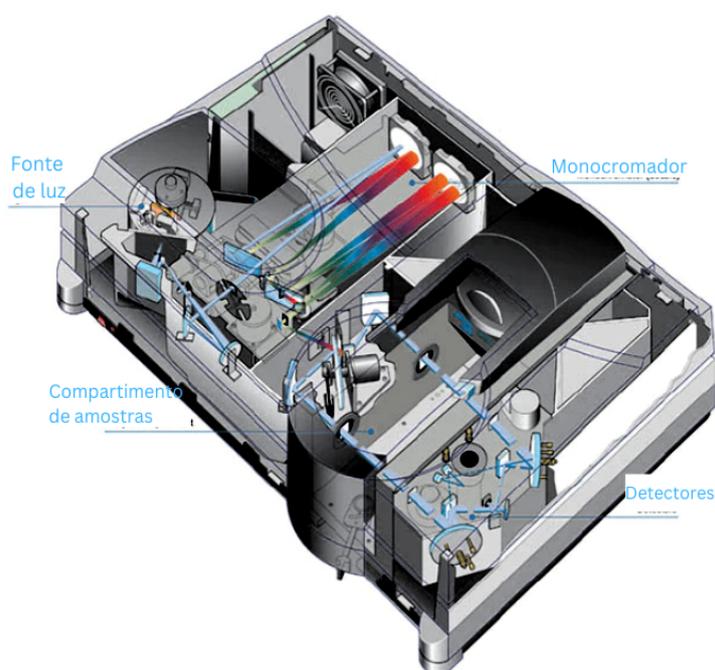


Figura 3.5 – Esquema interno de um espectrofotômetro de absorção no ultravioleta e visível indicando as componentes principais, adaptado de (AGILENT, 2022).

VYVYAN, 2013).

As medidas de absorção no espectro UV-vis foram realizadas com as amostras líquidas em cubetas (celas) de quartzo sob condições ambientes. O equipamento utilizado foi o espectrômetro UV-3600 (Shimadzu, Kyoto, Japão). O espectro ultravioleta-visível foi registrado como uma função da absorbância *versus* comprimento de onda (nm).

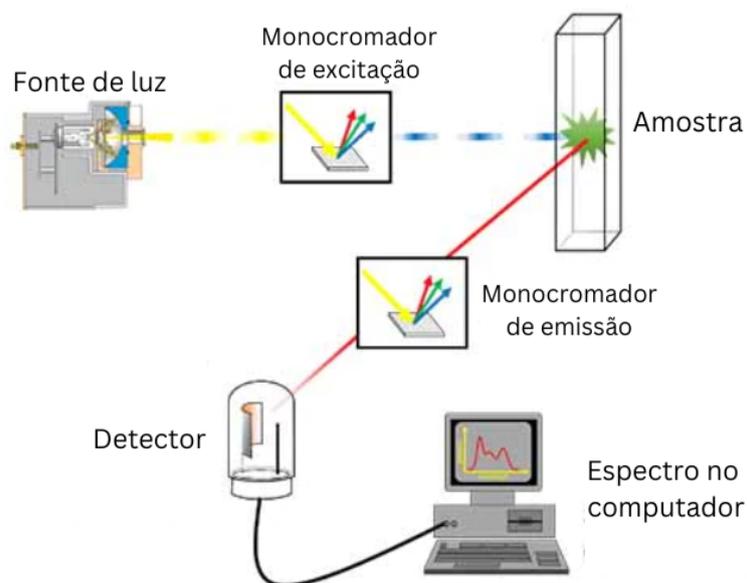


Figura 3.6 – Setup instrumental simplificado do espectrofluorímetro, adaptado de (AGILENT, 2022).

3.2.2 Espectroscopia de Fotoluminescência

A maior parte dos espectrofluorímetros possuem a capacidade de medir espectros de emissão e excitação (no visível). O espectrofluorímetro é composto por uma lâmpada, que é a fonte de luz de excitação, monocromadores, que selecionam os comprimentos de onda e detectores de fótons. No esquema mostrado em 3.6 observa-se os componentes básicos do sistema instrumental do espectrofluorímetro. Tal como na espectroscopia de absorção, um feixe de luz é incidido sob a amostra que ao fluorescer emite fótons em determinados comprimentos de onda, que serão identificados por detectores, e expresso no espectro de emissão (LAKOWICZ, 2006).

Os espectros de emissão e excitação deste trabalho foram obtidos a partir da análise dos pontos quânticos de carbono em solução. Usando-se o espectrofluorímetro FluoroLog®-3 (HORIBA, Kyoto, Japão) equipado com lâmpada de xenônio (CW 450W) e uma fotomultiplicadora detectora (modelo R928P). Para análise da dependência emissão-excitação varreu-se de 260 a 500 nm.

3.2.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Os compostos orgânicos ou inorgânicos que apresentam ligações covalentes podem absorver nas frequências de radiação eletromagnética do infravermelho. Os comprimentos de onda do infravermelho são maiores que os comprimentos do visível e menores que os micro-ondas, indo de 800 nm até 1 mm. Para análise dos compostos é interessante

analisar entre 2,5 μm e 25 μm , que é conhecida como a região vibracional (LAMPMAN; KRIZ; VYVYAN, 2013). É comum encontrar-se espectros no infravermelho que apresente a intensidade em função do número de onda (ν) em vez de comprimento de onda (λ). A relação entre ambas as unidades é que o número de onda pode ser calculado como o inverso do comprimento de onda, como mostra a equação 3.2, diferenciando da frequência por um termo de velocidade da luz (c) (HOLLAS, 2004).

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (3.2)$$

O número de onda do espectro no infravermelho é dado em centímetros recíprocos (cm^{-1}), e esta é a unidade adotada neste trabalho. A motivação para se utilizar essa grandeza é que ela é proporcional à energia, como mostra a expressão 3.3. Em termos de número de onda, o infravermelho vibracional vai de 4000 a 400 cm^{-1} (LAMPMAN; KRIZ; VYVYAN, 2013).

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} = h \cdot \nu \quad (3.3)$$

Assim como outros tipos de absorções, quando uma molécula absorve radiação no infravermelho, são excitadas para um estado de maior energia. Este é um processo quantizado. Essa absorção corresponde a uma variação de energia da ordem de 8 a 40 kJ/mol. Essa faixa de energia corresponde as frequências vibracionais de estiramento e dobramento das ligações, a energia absorvida no infravermelho pode aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações moleculares. Mas nem todos os tipos de ligações conseguem absorver esse tipo de energia, apenas aquelas que apresentem um momento de dipolo que é dependente do tempo. Para transferir a energia, a molécula deve apresentar um dipolo elétrico que mude na mesma frequência da radiação incidida, esse dipolo oscilante pode então acoplar-se com o campo eletromagnético (LAMPMAN; KRIZ; VYVYAN, 2013).

Os padrões de absorção no infravermelho (espectro infravermelho) são únicos. Cada ligação tem sua frequência de vibração, assim duas moléculas de estruturas diferentes nunca apresentarão o espectro infravermelho igual. E portanto, uma das funções mais utilizadas desse espectro é a identificação estrutural, as absorções de cada tipo de ligação (N-H, C-H, O-H, C=C, entre outros) são encontradas em certas regiões do espectro infravermelho vibracional, que são tabeladas (LAMPMAN; KRIZ; VYVYAN, 2013; MEYERS, 2011).

Algumas vezes as frequências vibracionais num determinado composto se acoplam, dando origem a uma vibração com uma nova frequência. Quando duas bandas interati-

vas se somam são chamadas de *banda de combinação*, quando essas bandas interagem de forma destrutiva, ou seja, essas bandas se subtraem, são conhecidas como *banda de diferença*. Essas interações podem ser totais ou parciais (LAMPMAN; KRIZ; VYVYAN, 2013).

O instrumento que obtém esse tipo de espectro é chamado de espectrômetro de infravermelho. Podendo ser classificado como *dispersivo* ou *por transformada de Fourier*, este último foi utilizado nesse trabalho. O espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (ou *espectrômetro de FTIR*) gera um padrão chamado interferograma, que apresenta todas as frequências que formam o espectro infravermelho vibracional. É representado por um gráfico de intensidade *versus* tempo, que a partir da operação matemática, denominada Transformação de Fourier, gera um gráfico equivalente relacionando intensidade *versus* frequência. Nos espectrômetros atuais essa transformação é realizada no próprio software (HOLLAS, 2004; LAMPMAN; KRIZ; VYVYAN, 2013).

Para obter o espectro de qualquer amostra é essencial medir um interferograma de fundo (*baseline*), que consiste em informações dos gases atmosféricos ativos no infravermelho, como o dióxido de carbono e o vapor d'água. Esse espectro é gravado e depois subtraído do espectro da amostra a ser analisada automaticamente pelo software. Observa-se que ocorre pequenas flutuações em que essa subtração não é realizada completamente, como por exemplo a presença do duplete do dióxido de carbono no espectro em 2350 cm^{-1} . Felizmente são pouquíssimos os grupos funcionais que absorvem nessa região, facilitando a identificação dessa flutuação (REICHARDT; WELTON, 2011).

O espectrômetro de FTIR é formado por vários sistemas ópticos, contando com um interferômetro de Michelson acoplado. Este tipo de interferômetro é constituído de um separador de feixe (*beam splitter*), e dois espelhos, no qual um espelho se mantém fixo enquanto o outro é móvel, todos encontram-se numa mesma base. A radiação proveniente da fonte incide sobre o beam splitter onde é dividida em dois feixes iguais. Nos espelhos esses feixes refletem e tornam a se combinar novamente no beam splitter, resultando num padrão de interferência da radiação. Pode-se observar uma estrutura simplificada deste aparato na figura 3.7.

Observa-se que o feixe incidido na amostra é resultante de um processo de interferência que pode variar. para obter a intensidade do feixe que chega ao detector (passando ou não por uma amostra), calcula-se:

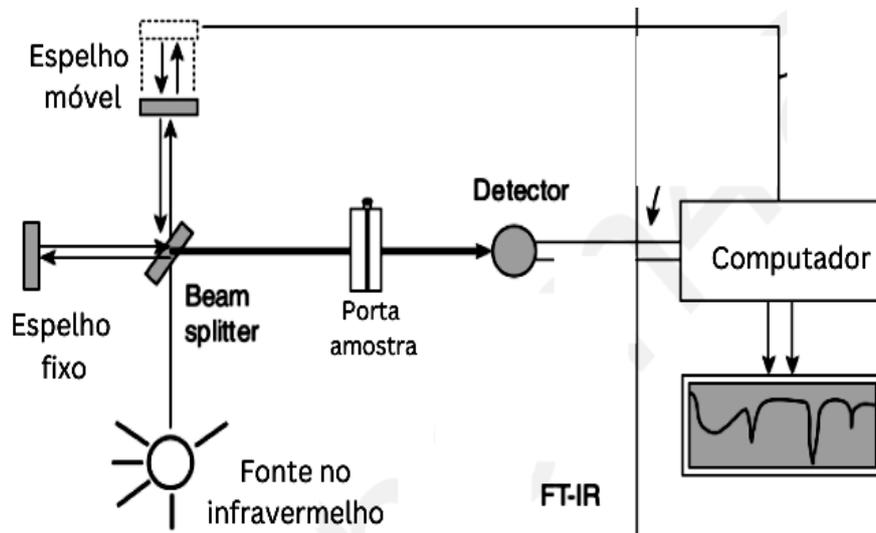


Figura 3.7 – Esquema experimental do espectrômetro de FTIR, adaptado de (LAMPMAN; KRIZ; VYVYAN, 2013).

$$I(\lambda) = 4RTS(\lambda) \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left(2\pi \frac{X}{1} \right) \right] \quad (3.4)$$

No qual R é a energia refletida pelo beam splitter, T é a energia transmitida, $S(\lambda)$ é a energia de radiação da fonte, X é o caminho óptico, e $I(\lambda)$ denota a intensidade da luz. Essa intensidade (equação 3.4) pode ser reescrita em termos do número de onda (σ):

$$I(X) = B(\sigma) \cos(2\pi\sigma X) \quad (3.5)$$

Onde:

$$B(\sigma) = 4RTS(\lambda) \cdot \frac{1}{2} \quad (3.6)$$

As equações apresentadas são para uma fonte de luz monocromática, no caso da espectroscopia de absorção no infravermelho temos uma luz policromática, sendo assim faz-se necessário uma integração das equações. Da equação 3.5, teremos então:

$$I(X) = \int_0^{\infty} B(\sigma) \cos(2\pi\sigma X) d\sigma \quad (3.7)$$

Portanto, a transformada de Fourier da equação 3.6 é dada pela seguinte expressão:

$$B(\sigma) = \int_0^{\infty} I(X) \cos(2\pi\sigma X) dX \quad (3.8)$$

Esse processo é realizado no próprio software do espectrômetro de FTIR. Os espectros de FTIR apresentados nesse trabalho foram obtidos utilizando o *IRPrestige-21* (Shimadzu, Kyoto, Japão) acoplado a um atenuador total da reflectância (ATR) com cristal de *ZnSe*. A

fonte de luz cerâmica apresenta alta luminescência e vida longa. Os espectros é varrido em número de onda ($1/\lambda$) dentro da faixa do infravermelho médio, com unidade sendo em cm^{-1} . E as intensidades expressas em transmitância (%). Todas as amostras analisadas estavam em estado líquido.

3.3 Avaliação de Distribuição e Tamanho

3.3.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão

O microscópio de transmissão eletrônica não usa ondas eletromagnéticas, como os microscópios classificados de ópticos, e sim elétrons. A resolução máxima de um microscópio óptico é limitada pelo comprimento de onda eletromagnético. No entanto, devido ao comportamento dual (onda-partícula) identificado na matéria, como nos elétrons, é possível utilizar um feixe de elétrons formando a imagem, com uma resolução maior (YOUNG; FREEDMAN, 2009; PAIS, 1988).

Foi em 1930 que os físicos Max Knoll e Ernst Ruska fizeram, pela primeira vez, uma imagem através do método de microscopia de transmissão eletrônica (*TEM*, do inglês *Transmission electron microscopy*). E apenas 5 anos depois, o equipamento já era produzido para fins comerciais. Esse método é pioneiro em imageamento na nanoescala (GRAEF, 2003; PAIS, 1988; MULVEY, 1996).

O comprimento de onda (λ) gerado pelo elétron é descrito como na equação 3.9, quando os elétrons são acelerados por potenciais da ordem de KeV (quilo-elétron-volts) adquirem energia suficiente para que seu comprimento de onda seja na ordem de angstroms, muito menor do que aqueles obtidos por ondas eletromagnéticas visíveis (YOUNG; FREEDMAN, 2009). Enquanto um microscópio óptico de comprimento de onda de 400 nm tem uma resolução de 174 nm, um microscópio eletrônico pode ter um comprimento 0,0037 nm a 100 KeV com uma resolução de até 0,13 nm (GRAEF, 2003).

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{\left[2m_0eV\left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2}\right)\right]}} \quad (3.9)$$

Na eq. 3.9, h é a constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{J.s}$), m_0 é a massa de repouso do elétron ($9,109 \cdot 10^{-31} \text{kg}$), V é a diferença de potencial que atinge o elétron, e e é a carga do elétron ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$).

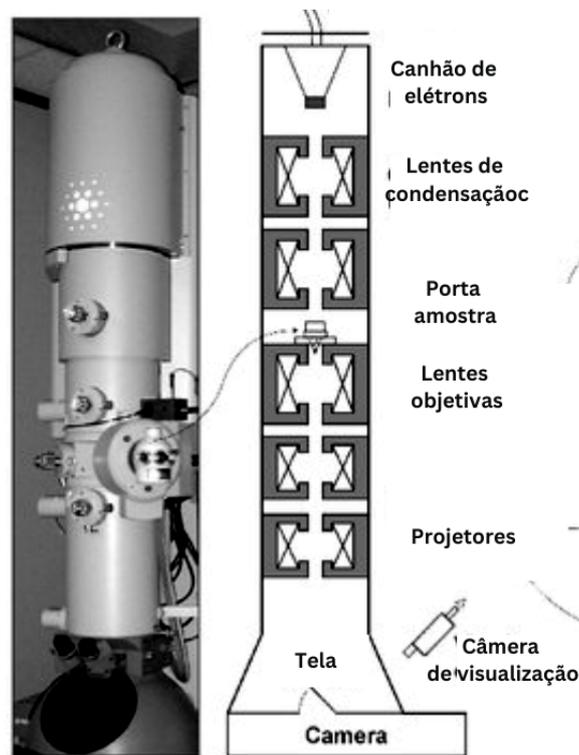


Figura 3.8 – Esquema experimental em desenho e fotografia de um microscópio eletrônico de transmissão, com indicações de componentes principais, adaptado de (GRAEF, 2003).

O TEM vem sendo utilizado amplamente para materiais na escala nanométrica, ultrapassando a resolução dos microscópios comuns (MULVEY, 1996). É também possível encontrar imagens realizadas através da *HRTEM*, que é a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, e apresenta a mesma base teórica de funcionamento do TEM com uma ampliação mais acurada, conseguindo identificar e quantificar os espaçamentos de redes no interior de nanopartículas. De forma geral, o TEM e o HRTEM envolvem um complexo controle computacional e princípios de física modernos (GRAEF, 2003).

O equipamento que realiza esse tipo de microscopia pode ser dividido em cinco componentes principais: o canhão de elétrons, o estágio de iluminação, sistema de lentes, sistema de projeção e ampliação, e os detectores. E ainda há alguns subsistemas que são vitais para o funcionamento da operação, como o sistema de alta voltagem, o sistema de vácuo, operador de resfriamento, escudos de radiação e o sistema de câmeras. É possível incluir outros subsistemas de análise a depender do objetivo da análise a ser realizada (GRAEF, 2003). O equipamento com indicações das componentes básicas pode ser visto na figura 3.8.

As medidas apresentadas neste trabalho foram realizadas em um microscópio eletrônico JEM 2100 (JEOL), operando sob um potencial de 200KeV. As soluções com pontos quânticos

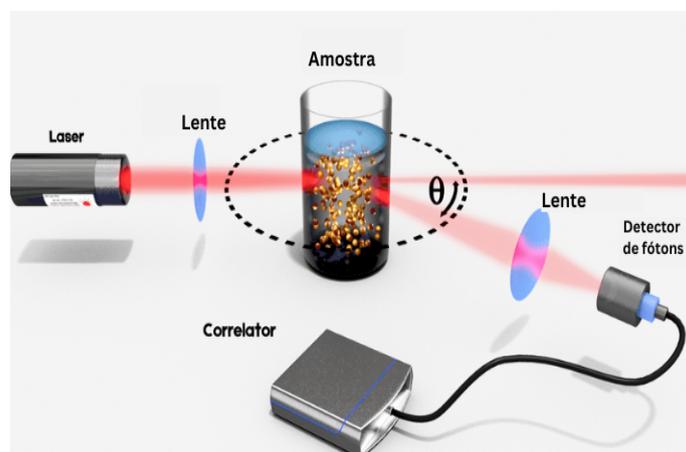


Figura 3.9 – Setup experimental dos componentes internos de um analisador de DLS, adaptado de (INSTRUMENTS, 2022).

tigos de carbono foram depositadas em uma grade de cobre revestida em carbono com malha de 400 (Ted Pella Inc., Redding, CA, EUA) e o excesso do solvente foi evaporado sob condições ambientais.

3.3.2 Espalhamento Dinâmico da Luz

O espalhamento dinâmico da luz (*DLS*, do inglês *Dynamic Light Scattering*) é utilizado para avaliação do tamanho de partículas em suspensão. Essa técnica também é denominada de espectroscopia de correlação de fótons. O método tem como base o movimento browniano das partículas dispersas, quanto menor a velocidade de movimentos destas, maior o tamanho dessas partículas, influenciando o resultado do espalhamento dinâmico da luz (CHU, 1991; BERNE; PECORA, 2013).

Quando a partícula é iluminada por uma fonte de luz, ela espalha luz em todas as direções (COHEN-TANNOUDJI; DIU; LALOE, 1991). Esta técnica analisa as flutuações de intensidade da luz espalhada em um determinado ângulo. Através do ângulo, do índice de refração do solvente em que as partículas estão dispersas e do comprimento de luz se incide sobre a amostra é possível, através da teoria de espalhamento da luz, obter o diâmetro efetivo das partículas. O diâmetro efetivo está relacionado com o diâmetro da partícula, os contra-íons associados e a camada de hidratação, que se difundem junto com a partícula. Os sistemas de interesse neste trabalho não são monodispersos, contêm partículas de tamanhos variados. Supõe-se assim que as diversas taxas presentes na amostra são distribuídas segundo uma função que caracteriza o sistema. Vários métodos são usados para estimar a forma de distribuição em amostras polidispersas (BERNE; PECORA, 2013; NOMURA et al., 2013).

O analisador para DLS é composto, basicamente, por uma fonte de radiação (laser), sistema de lentes, detector de fótons, como podemos ver no esquema 3.9. O equipamento que foi usado neste trabalho foi cedido pelo GCar, Microtrac Zetatrac (modelo NPA 151-31A 10M).

4 Resultados e Discussões

4.1 Caracterização dos Cis-cdots

Independente do método de síntese utilizado para produção dos cdots, é essencial realizar a caracterização do material, para comprovar e especificar a formação dos mesmos. Portanto, segue-se nas próximas seções a caracterização físico-química dos cis-cdots sintetizados conforme a metodologia proposta.

O valor do QY obtido foi de 37.3%.

4.1.1 Tamanho e Formato

Os cdots apresentam uma morfologia semi-esférica. Utilizando-se das imagens obtidas através da microscopia eletrônica de transmissão (*TEM*) observou-se a formação dos cdots, e analisando a curva gaussiana da distribuição, o tamanho médio observado foi de 3.5 nm (± 1.2 nm), como se pode ver na figura 4.1.

Este tamanho é consistente com o que se encontra na literatura, no qual é possível encontrar cdots de 2 nm até 12 nm (JELINEK, 2017). E com as imagens obtidas através da HRTEM foi possível observar que os cdots apresentam um formato esférico com o espaçamento da rede de 0.23 nm indicadando o plano (100) relacionado a rede gráfica (TANG et al., 2013; ZHANG; HE, 2015; SONSIN et al., 2021). Os dados do HRTEM confirma o processo de grafitação, essencial para a formação dos pontos quânticos de carbono.

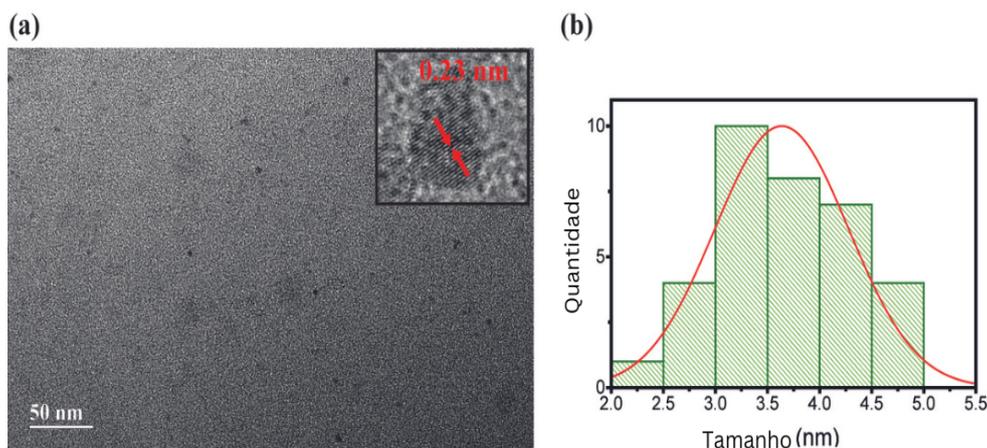


Figura 4.1 – (a) TEM dos cis-cdots com inset apresentando o HRTEM e o espaçamento. (b) Curva gaussiana da distribuição de tamanhos dos cis-cdots, (AUTORA).

4.1.2 Propriedades Ópticas

Com a finalidade de apresentar a caracterização óptica avaliando a fluorescência, realizou-se espectroscopias de emissão, excitação e absorção dos cis-cdots.

Uma propriedade peculiar dos cdots é a dependência entre a emissão e excitação da fluorescência (ZHU et al., 2013; DING et al., 2016; ZHANG et al., 2019b). Mas, também há trabalhos que buscam e apresentam cdots que exibem independência entre essas propriedades (YU et al., 2012; YAN et al., 2019). As principais razões para a dependência são: a variação da distribuição de tamanho e os grupos funcionais/heteroátomos presentes na superfície (YU et al., 2012; YU et al., 2021). Assim, neste trabalho buscou-se um cdot que apresentasse independência emissão-excitação para posterior estudo e aplicação.

Portanto, a princípio foi medido o espectro de fotoluminescência de emissão variando o comprimento de onda de excitação sobre a amostra de cis-cdot, como é possível ver na figura 4.2(a):

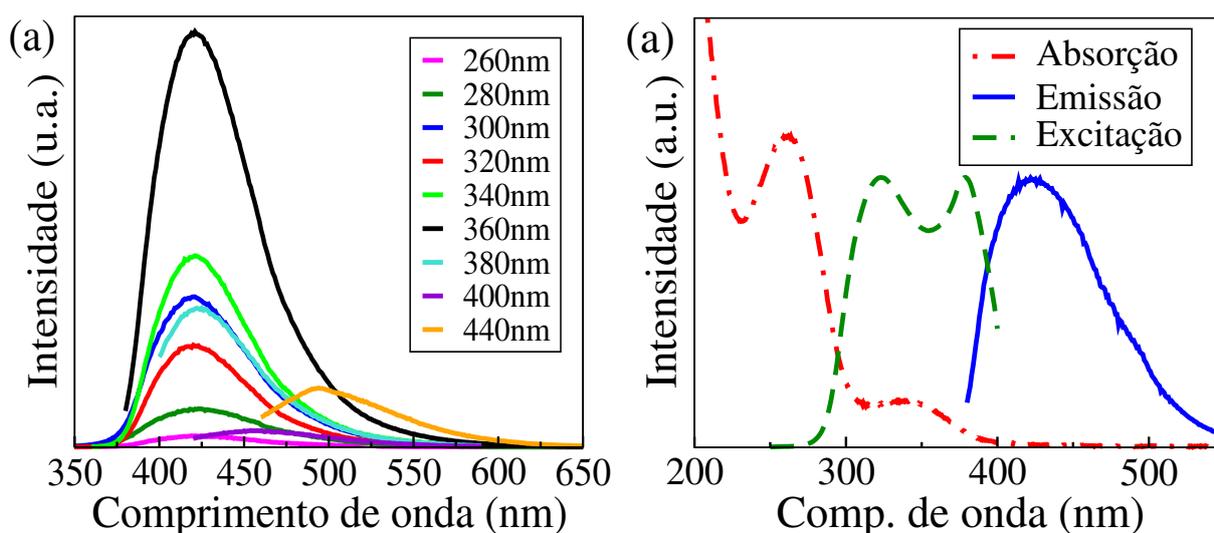


Figura 4.2 – (a) Espectro de fotoluminescência dos cis-cdots variando o comprimento de onda de excitação (260 - 440 nm); (b) Caracterização óptica do cis-cdots: azul - espectro de emissão sob excitação de 360 nm, vermelho - absorção no UV-vis, verde - espectro de excitação em 420 nm, (AUTORA).

Pode-se observar que o cis-cdot apresentou uma faixa de independência, entre os comprimentos de onda de excitação de 260 até 380 nm. Este resultado já foi apresentado para outros cdots produzidos a partir da cisteína (ZHANG; HE, 2015; GUO et al., 2020). A intensidade mudou para os vários comprimentos de onda de excitação, atingindo a intensidade de emissão máxima sob excitação de 360 nm e comprimento de onda de emissão de 421 nm, identificando-o como um cdot de fluorescência no visível, especificamente na faixa do azul.

A intensidade da fluorescência dos cdots varia pois a população de carreadores excitados e emitidos variam conforme o comprimento de onda, isto é, a energia, incidido sobre a amostra. Sendo assim, sob a excitação de 360 nm uma maior quantidade de elétrons é excitado e posteriormente, decai, liberando mais fótons.

No intervalo apresentado de independência (260 - 380 nm) observa-se um band gap de energia onde ocorre a maior parte da emissão, de comprimento de onda de 421 nm. Essa independência excitação-emissão muda a partir do comprimento de onda de 400 nm, revelando um red-shift do espectro, como é possível observar no gráfico apresentado em 4.2 e representado através do diagrama de Jablonski-Perri 4.3.

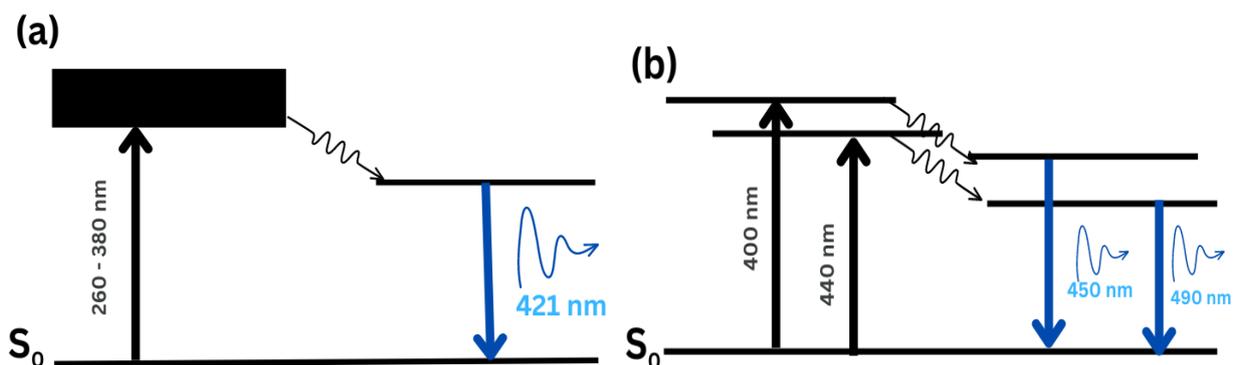


Figura 4.3 – Diagrama representativo de Jablonski-Perri simplificado referente a relação entre a excitação e a emissão dos cis-cdots em solução aquosa. (a) Intervalo de comprimentos de onda de excitação nos quais a emissão do cdot é independente, (b) dependência entre os comprimentos de onda de excitação e emissão, (AUTORA).

Outra caracterização óptica realizada foi o espectro de absorção no UV-vis e o espectro de excitação. Na figura 4.2(b) observa-se os três espectros para os cis-cdots.

No espectro em linha-ponto vermelho apresenta-se o espectro de absorção do material correspondente com a literatura (SONG et al., 2016b; YU et al., 2012). A primeira banda (pico) é referente a transição $\pi-\pi^*$, característica da ligações duplas de carbono encontradas principalmente no núcleo. As duas próximas bandas são caracterizadas como transição $n-\pi^*$, referente as ligações simples entre carbonos, e carbono e heteroátomos. E ainda, o terceiro pico é indicado como ligações entre carbono e heteroátomo presentes na superfície dos cdots (VALEUR, 2001; SONG et al., 2016b), isto é transições do tipo $n-\pi^*$. Neste caso, como os precursores são bem conhecidos, esses heteroátomos são: oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S).

O espectro de fluorescência da figura 4.2(b) em linha contínua azul é o que apresenta máxima intensidade de emissão, isto é, sob o comprimento de onda de excitação de 360

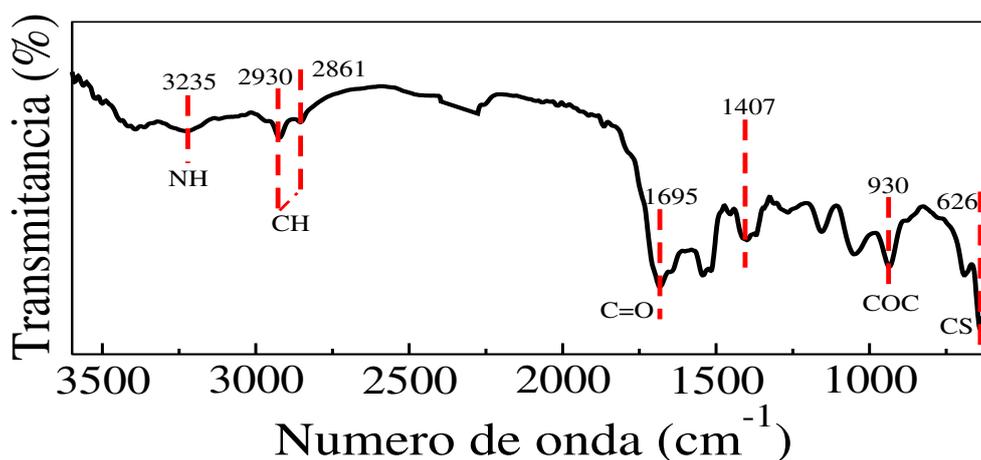


Figura 4.4 – Espectro de FTIR dos cis-cdots com identificação dos picos principais, (AUTORA).

nm.

Através dos parâmetros de intensidade e comprimento de onda de emissão, o espectro de excitação foi mensurado, como mostra na figura 4.2(b), sob comprimento de onda de 420 nm, no perfil em verde tracejado. Apresenta dois picos, um no comprimento de onda de 323 nm, e outro em 380 nm. Com essas informações é possível afirmar que a faixa de comprimento de onda de excitação responsável pela emissão está entre 320 e 380 nm, concordando com o espectro de fluorescência, e portanto, identificando a terceira banda de absorção como a principal responsável pela emissão do material.

Com essas análises foi possível compreender a performance fotoluminescente da nanopartícula. Percebe-se que perdas não radiativas ocorrem durante o processo, já que os comprimentos de onda de excitação são sempre menores que o da emissão. O cis-cdot mostrou um rendimento quântico de 37.3%. Ao comparar este rendimento com outros descritos na literatura percebe-se que é um rendimento acima da média para os cdots (SONG et al., 2016b; LIU et al., 2016; WANG et al., 2015; BHUNIA et al., 2013; YU et al., 2021).

4.1.3 Caracterização Estrutural

Devido a importância dos efeitos da superfície na luminescência para os cdots com diferentes heteroátomos, é essencial caracterizá-la. Para tal análise foi utilizado a espectroscopia de absorção por transformação de fourier no infravermelho (*espectroscopia de FTIR*). O espectro 4.4 apresenta picos característicos de ligações entre carbono, visto que é o principal componente dos cdots, e confirma a autodopagem com heteroátomos presentes nos precursores (O, N e S), tal como o espectro de absorção no UV-vis já havia mostrado na figura 4.2(b).

Na figura 4.4 apresenta-se uma dupla de pico, 2930 e 2861 cm^{-1} , que é definido como vibração de alongamento das ligações C-H (SONG et al., 2016b; TANG et al., 2019; JIAO et al., 2019). Os picos 1150 cm^{-1} e 626 cm^{-1} são atribuídos a ligações O-S-O e C-S respectivamente, confirmando a presença de enxofre (S) na superfície dos cis-cdots (SONG et al., 2016b; TANG et al., 2019). Grupos nitrogenados foram identificados pelos picos 3235 cm^{-1} (N-H) e 1407 cm^{-1} (C-N) (ZHANG; HE, 2015; GUO et al., 2020; SONG et al., 2016b). Os picos 1695 cm^{-1} , 1535 cm^{-1} , 1280 cm^{-1} e 930 cm^{-1} são descritos como grupos oxigenados, carbonila (C=O-), carboxilatos (COO⁻), COH e C-O-C, respectivamente (GUO et al., 2020; TANG et al., 2019). Portanto, através da técnica de FTIR foi possível confirmar a autodopagem dos cis-cdots. Assim, através de uma síntese rápida e simples foram formados cdots com características adequadas para o presente estudo.

4.2 Análise dos cis-cdots variando o pH

A princípio foram selecionados algumas soluções de cdots sintetizados e estudados em uma parceria Grupo de Óptica e Nanoscopia (GON) e o Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR) para analisar a influência da modificação do pH sobre as propriedades luminescentes destes. O objetivo foi escolher o cdot com maior sensibilidade a variação do pH do meio. Esse efeito já é previsto em alguns trabalhos (WANG et al., 2015; AFONSO et al., 2021; EHTESABI et al., 2020). Então, foi escolhido o cdot produzido a partir da molécula de L-cisteína com ácido cítrico, por apresentar sensibilidade em um largo intervalo de valores de pH.

4.2.1 Fluorescência

A mudança dos valores de pH foi realizada através da troca do solvente água por soluções tampão, ácido ou base. O intervalo do pH analisado foi de 1 até 12. Observou-se que os cdots de cisteína apresentaram uma excelente sensibilidade em relação ao pH, não só variando a intensidade da fluorescência como também o comprimento de onda de emissão, como se pode ver na figura 4.5(a).

As análises de cada amostra foram realizadas sob o mesmo comprimento de onda de excitação (360 nm), para evitar outras variáveis que pudessem influenciar na luminescência da amostra. Esse comprimento foi escolhido pois é neste que o cis-cdot apresenta maior intensidade de luminescência, como discutido através da figura 4.2(a).

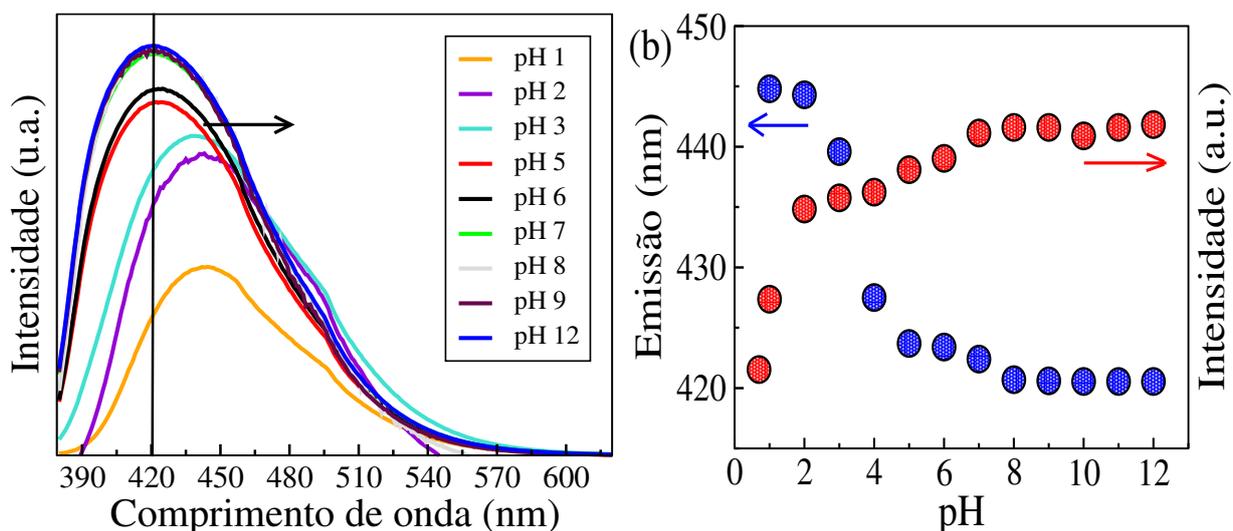


Figura 4.5 – (a) Fotoluminescência dos cis-cdots variando o pH do meio no qual se encontram, sob excitação de 360 nm. (b) Variação da intensidade e do comprimento de onda de emissão dos cis-cdots ao longo dos valores de pH, (AUTORA).

Na figura 4.5(b) é possível observar as alterações de intensidade e comprimento de onda de emissão, que ocorreram especialmente entre os valores de pH 1 até o 9. Nota-se que em ambas variáveis, a partir do pH 9, se tornam constantes. Esse intervalo de sensibilidade frente aos valores de pH ainda é difícil de ser apresentado por amostras de cdots, e ainda mais para aqueles que apresentam uma síntese simples e rápida, como se pode identificar na tabela 4.1 através de uma revisão realizada em trabalhos recentes. A região de detecção percorre do ácido, passando pelo neutro até o básico, indicando que não há limitação para aplicação do nanomaterial no sensoriamento do pH.

Com a finalidade de compreender o motivo da variação da luminescência do cdot em relação aos diferentes pHs, investigou-se as propriedades físico-químicas dos cdots nos pHs extremos, avaliando por diferentes técnicas e usando-se do que já se apresenta na literatura. Os espectros de fluorescência para os pHs 2 e 12 permaneceram independentes dentro de um intervalo de comprimentos de onda de excitação.

No entanto, o comprimento de onda de emissão do grupo de espectros apresentou um red-shift (comprimento de onda maior) em soluções ácidas em relação as soluções básicas, como se pode perceber pelos gráficos 4.6(a) e (b). Esse fenômeno pode ser representado pelo diagrama de Jablonski-Perri como mostra na figura 4.7(a). Onde mostra que a perda não radiativa é maior no pH 2, ou seja, conseqüentemente a energia emitida nesse pH é menor do que no meio básico.

A relação entre os comprimentos de onda de emissão e excitação para avlores de pH 2 e 12 está apresentada na figura 4.6(c), e pode indicar modificações estruturais nos cis-

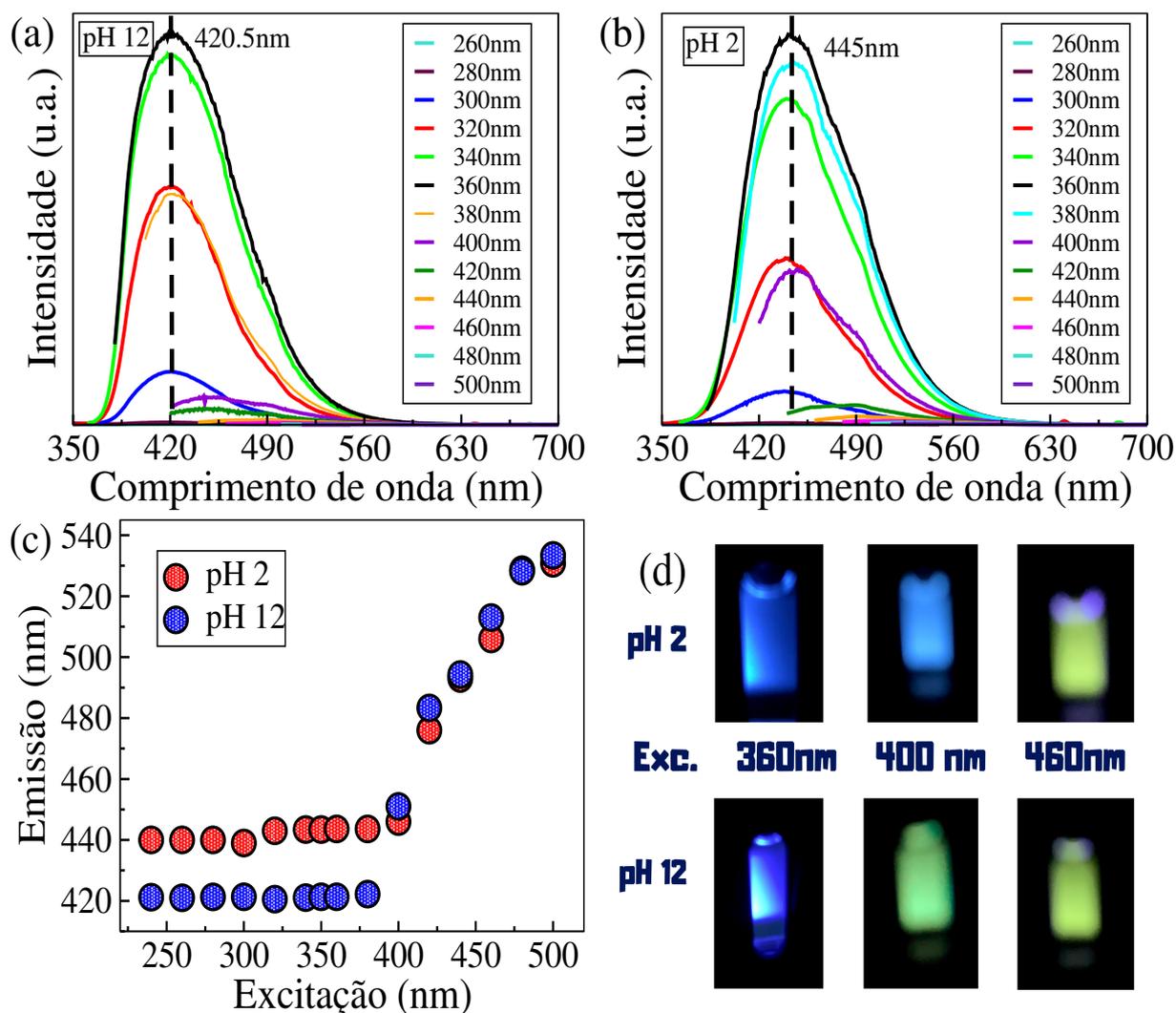


Figura 4.6 – (a) Espectro de fluorescência variando a excitação para os cis-cdots em pH = 12. (b) Espectro de fluorescência variando a excitação para os cis-cdots em pH = 2. (c) Variação dos comprimentos de onda de emissão em relação aos de excitação para ambos valores de pH. (d) Fotografia das soluções de cis-cdots em pH 12 (abaixo) e pH 2 (acima) sob diferentes valores de excitação (valores na imagem), (AUTORA).

cdots ao variar o pH do meio no qual se encontram. Através desta figura 4.6(c) observa-se que o comprimento de onda de emissão dos cis-cdots em pH ácido (círculos em vermelho) apresenta um comprimento de onda de emissão (445 nm) constante numa faixa maior de valores de comprimentos de onda de excitação. A emissão permanece em 445 nm para excitação entre 240 até 400 nm.

Enquanto que, para a solução básica, os cis-cdots apresentam uma variação da emissão antecipada. A constância na emissão no comprimento de onda de 420,5 nm vai do comprimento de onda de excitação entre 240 até 380 nm (círculos em azul).

Pode-se observar melhor nas imagens apresentadas na figura 4.6(d), onde a solução de cis-cdots permanece em azul sob o comprimento de onda de 400 nm no meio ácido,

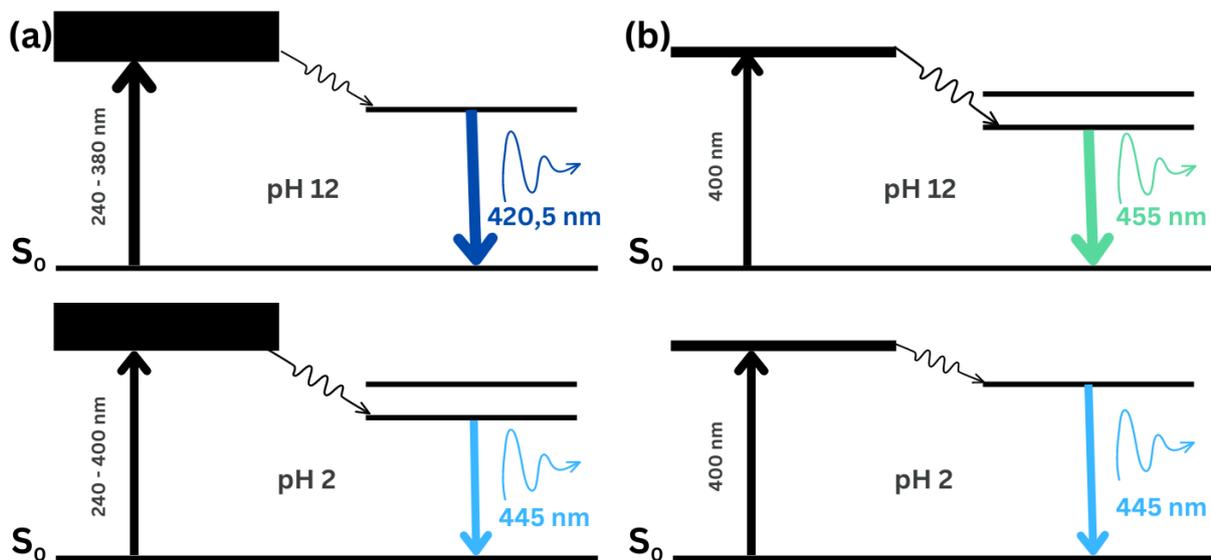


Figura 4.7 – (a) Diagrama de Jablonski-Perri simplificado para a relação de independência excitação-emissão em pHs extremos e (b) para o efeito na emissão sob comprimento de onda de 400 nm, (AUTORA).

enquanto apresenta uma cor esverdeada para a solução básica. Esse efeito pode ser representado no diagrama de Jablonski-Perri como mostra na figura 4.7(b), no qual há um acréscimo no comprimento de onda de emissão no pH 12, ou seja, o band gap de energia de emissão diminui.

4.2.2 Tamanho e Distribuição na Variação de Tamanho

Através das imagens obtidas pelo TEM, observou-se os tamanhos dos cdots nos pHs extremos, essa análise foi realizada pois o tamanho é uma das causas de desvio no comprimento de onda de emissão das nanopartículas (YAN et al., 2019). Contudo, não foi possível notar uma mudança relevante no tamanho destes, como se pode ver nas imagens apresentadas na figura 4.8.

Note que através da distribuição gaussiana feita a partir das imagens de TEM, os tamanhos não apresentaram grandes variações, sendo 3.5 nm para o pH 2, e 3 nm para o pH 12 (± 1.2 nm). Uma outra propriedade a ser analisada é a dispersão dos cis-cdots, apesar que em todos os casos o nanomaterial apresentou solubilidade em água sem formação de precipitados. Para uma análise minuciosa da dispersão utilizou-se o *DLS*. Tal como foi feito anteriormente, a medida foi realizada para os extremos, como mostra nos gráficos 4.9 em barras vermelhas para o pH 2, e em azul, para o pH 12.

A análise de DLS realizada em pH básico mostrou uma maior homogeneidade nos tamanhos, tendo 60% do material apresentado um raio hidrodinâmico próximo de 3 nm (tal

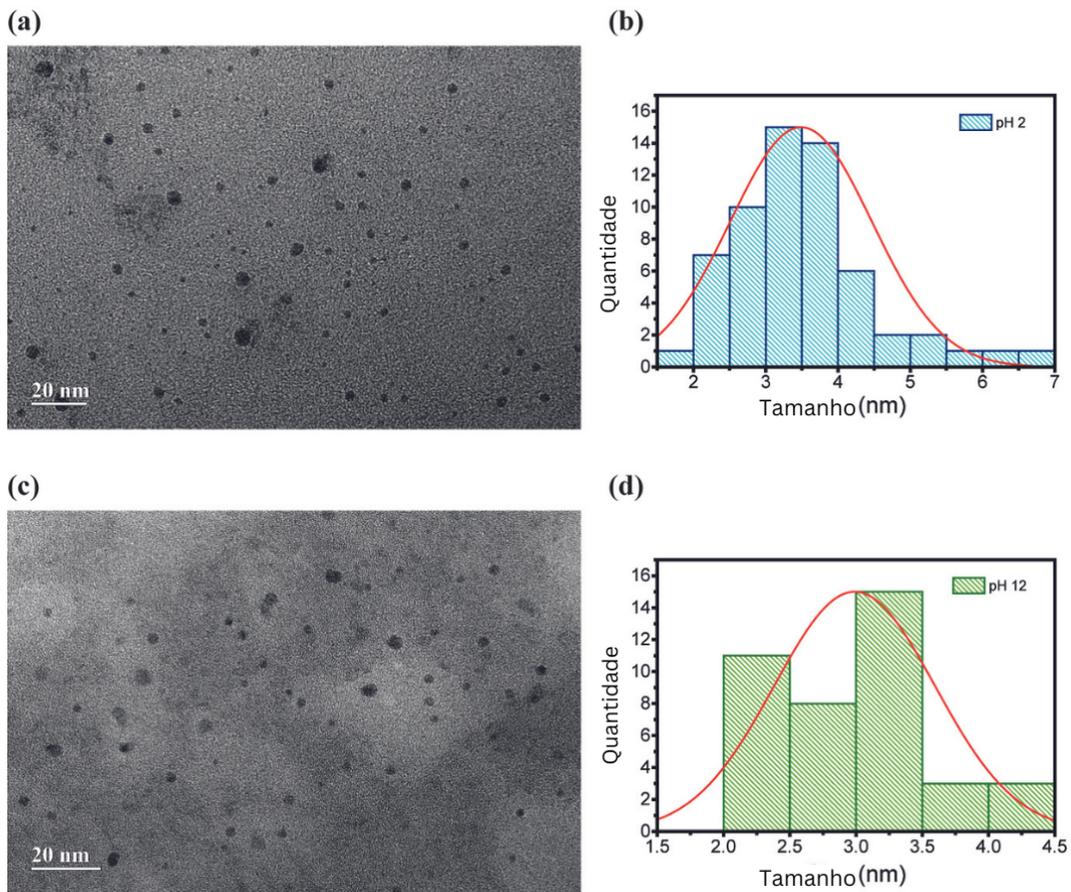


Figura 4.8 – Imagem do TEM dos cis-cdots em pH (a) 2 (c) 12. Distribuição gaussiana dos tamanhos em pH (b) 2 e (d) 12, (AUTORA).

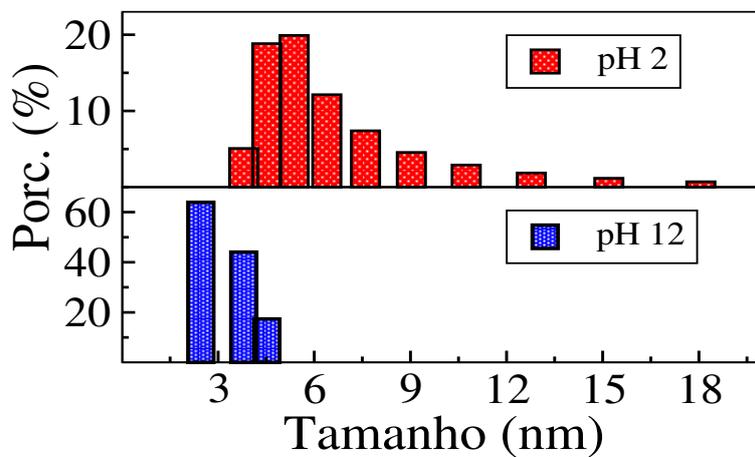


Figura 4.9 – Distribuição do raio hidrodinâmico das partículas via DLS das amostras de cis-cdots em pH 2 (em barras vermelhas) e pH 12 (com barras azuis), (AUTORA).

como apresentado no TEM 4.8). Contudo para pH ácido a amostra apresentou uma variação na distribuição de tamanhos, chegando até em 18 nm. É importante salientar que isso não significa que a nanopartícula “cresceu” até 18 nm, por essa técnica avalia-se a aglomeração, a hidratação e os contra-íons associados. Assim, sugere-se que os cis-cdots em solução ácida se aglomera mais facilmente formando centros de espalhamento da luz maiores captado pela técnica. Esses aglomerados podem contribuir para a modificação da fluorescência.

4.2.3 Avaliação dos Componentes Estruturais

Outro aspecto que pode influenciar na fluorescência, como foi apresentado no Capítulo 2, é a variação nas componentes moleculares, especialmente referente aos heteroátomos e grupos funcionais na superfície dos cdots. A técnica utilizada para tal avaliação foi a espectroscopia de FTIR. Observou-se que alguns grupos apresentam uma maior relevância, com variações de intensidade ao compararmos o espectro entre os cis-cdots em pH 2 (espectro em vermelho) e 12 (espectro em azul) na figura 4.10(a).

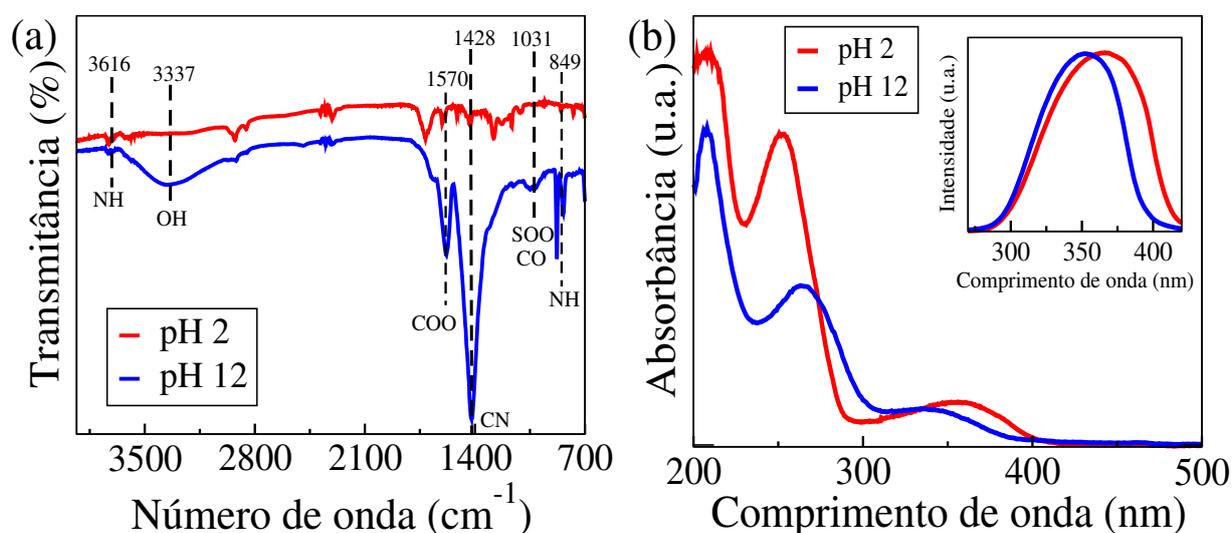


Figura 4.10 – (a) Espectros de FTIR. (b) Espectros de absorção no UV-vis e de excitação (inset) para soluções de cis-cdots em meio ácido (em vermelho) e meio básico (em azul), (AUTORA).

A banda identificada como vibração do grupo O-H em 3337 cm^{-1} apresenta uma banda larga para a amostra em meio básico. A banda do O-H indica a presença de grupos hidroxilas na superfície, podendo resultar em uma hidrofiliabilidade do cdot (GUO et al., 2020; ZHANG; HE, 2015). O pico 1570 cm^{-1} representa a deprotonação dos grupos carboxílicos formando carboxilatos. Esta formação nos cis-cdots em meio básico cria uma carga negativa, como uma “casca protetora” (EHTESABI et al., 2020). Estas caracterizações ob-

servadas justificam a facilidade de dispersão do material em pH básico, como foi mostrado na análise de DLS em 4.9, barras em azul.

O pico mais proeminente em pH 12 é em 1428 cm^{-1} , identificado como uma banda típica do grupo amina C-N (ZHANG; HE, 2015; CARVALHO et al., 2019). Já é compreendido que a deprotonação de grupos nitrogenados favorece a formação de aminas (ZHANG; HE, 2015). Enquanto isso, em meio ácido a protonação de grupos hidroxila e carboxila contribuem para a formação de ligações de hidrogênio resultando em agregação das nanopartículas, e portanto concordando com a análise do *DLS* em meio ácido (ver figura 4.9, barras em vermelho), e influenciando nas alterações da luminescência. Mostra-se, assim, que as diferentes espécies químicas apresentadas nos cis-cdots variando o pH contribuiu para a mudança da luminescência de forma direta e indireta.

As mudanças na superfície dos cdots também foram observadas através do espectro de absorção do UV-vis. Nota-se um desvio para maior comprimento de onda, do básico para o ácido. O desvio na terceira banda desse espectro, que foi identificado como principal fonte para luminescência do material, e é caracterizado como a transição $n-\pi^*$ que ocorrem entre carbono e os heteroátomos. Os grupos funcionais formados por estes heteroátomos ficam preferencialmente na superfície dos cdots. Sendo assim, indicando que ocorre modificação na superfície de tal modo a alterar as propriedades ópticas. E em uma terceira análise, apresentou-se o mesmo comportamento no espectro de excitação, *inset* do gráfico 4.10(b).

Portanto, a mudança na fluorescência dos cis-cdots ao variar os valores de pH do meio é um efeito sinérgico. Primeiramente, inclui a aglomeração, formando centros de luminescência maiores, em meio ácido, diminuindo o gap de energia da emissão, como está representado no diagrama 4.7(a). Resultando no desvio para maiores comprimentos de onda. Contudo, essa aglomeração, como já discutido, ocorreu devido a uma mudança nos grupos funcionais na superfície.

Para além disso, essa variação nos grupos funcionais pode também gerar ou extinguir centros de luminescência, níveis de energia excitados no qual os elétrons decaíam emitindo fótons. Esse comportamento já é mostrado em trabalhos que usam cdots dopados de nitrogênio e outros heteroátomos (TANG et al., 2019; KOZAK et al., 2016; ZHANG; HE, 2015; GUO et al., 2020).

Sendo assim, concluímos com evidências, que a variação da fluorescência sob diferentes valores de pH nas soluções de cis-cdots é resultante de uma sinergia entre efeito de aglomeração/dispersão e variação de grupos de superfície.

4.3 Avaliação da Interação dos Cis-cdots e Surfactantes

Os surfactantes podem ser caracterizados a partir das concentrações micelares críticas, CMCs, contudo identificá-las nem sempre é um trabalho simples. Esse desafio é descrito tanto na pesquisa experimental quanto teórica (SANTOS; PANAGIOTOPOULOS, 2016; MAY; BEN-SHAU, 2001; NAGARAJAN, 1991). Sendo assim, utilizando-se mais uma vez da fluorescência e sensibilidade dos cis-cdots, iniciou-se o estudo de detecção das CMCs.

4.3.1 Fluorescência

Como já foi caracterizado a fotoluminescência da solução de cis-cdots, foi selecionado o comprimento de onda de excitação de 360 nm, que apresenta uma maior intensidade de emissão, para analisar a interação do nanomaterial com os surfactantes. O surfactante escolhido para iniciar esse trabalho foi o brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB), por ser um tensoativo bastante utilizado e já bem caracterizado, com a finalidade de ser um componente avaliador desse método (SHI; LUO; LI, 2011; SCHOLZ; BEHNKE; RESCH-GENGER, 2018; BERGSTRÖM; GRILLO, 2014). O CTAB apresenta a primeira CMC em 1 mM e a segunda em 20 mM. Portanto, para testar a identificação dessas CMCs através da fluorescência das soluções de cis-cdots, as concentrações foram preparadas entre esses valores críticos.

O espectro de fluorescência dos cis-cdots em diferentes concentrações de CTAB sob excitação de 360 nm, está apresentado em 4.11. Mostrando que ocorreu um quenching correlato com a quantidade de surfactantes presentes na solução na maior parte das amostras. Esse efeito é observado até aproximadamente a segunda CMC.

A partir dos espectros apresentados na figura 4.11, identificando a intensidade máxima do pico do espectro para cada concentração, foi construído os gráficos 4.12. No gráfico 4.12(a) observou-se que a primeira CMC é marcada pelo início do declínio da intensidade da emissão, outras técnicas apresentam propriedades com comportamento semelhante (SHI; LUO; LI, 2011; SCHOLZ; BEHNKE; RESCH-GENGER, 2018). Contudo, o que chama mais atenção é o comportamento apresentado na segunda CMC, no qual há um aumento na fluorescência que se torna constante. Para uma melhor visualização desses pontos de mudança apresentam-se os cortes em 4.12(b). Essas inflexões são características de outros resultados de caracterização da primeira CMC (SHI; LUO; LI, 2011; SCHOLZ; BEHNKE; RESCH-GENGER, 2018).

Uma influência semelhante ocorre com o pireno (fluoróforo) em diferentes concentra-

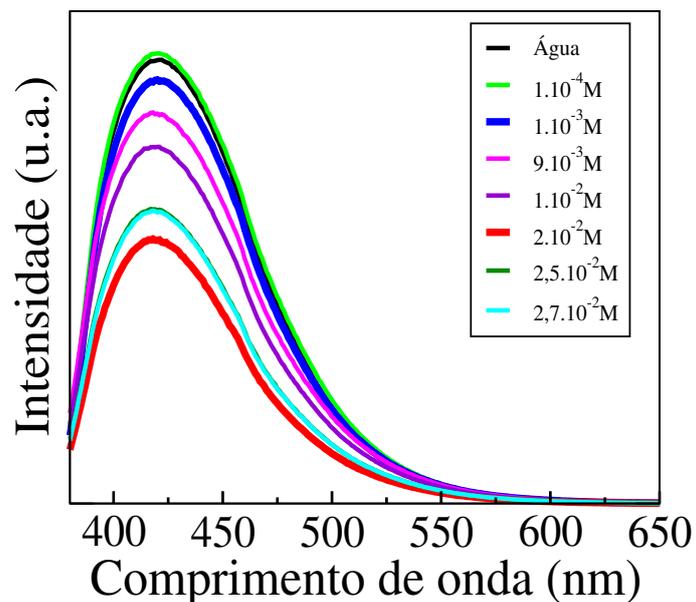


Figura 4.11 – Espectros de emissão das soluções de cis-cdots em diferentes concentrações de CTAB sob comprimento de onda de excitação de 360 nm, (AUTORA).

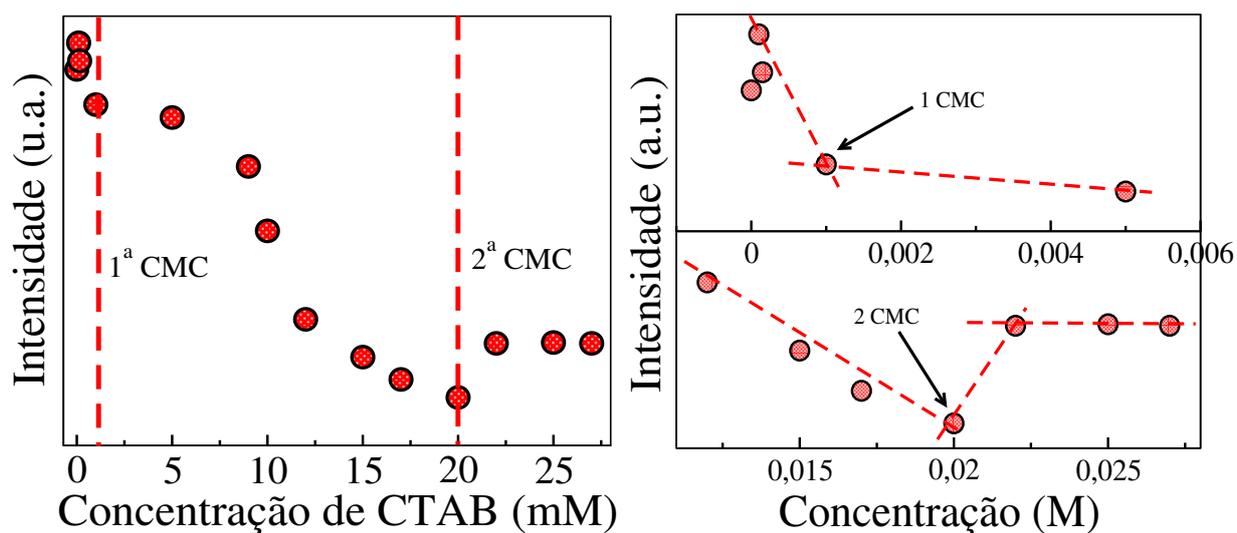


Figura 4.12 – Variação das intensidades máximas sob excitação de 360 nm dos cis-cdots em concentrações diferentes de CTAB; (b) Aproximação dos pontos que indicam as CMCs para o CTAB, (AUTORA).

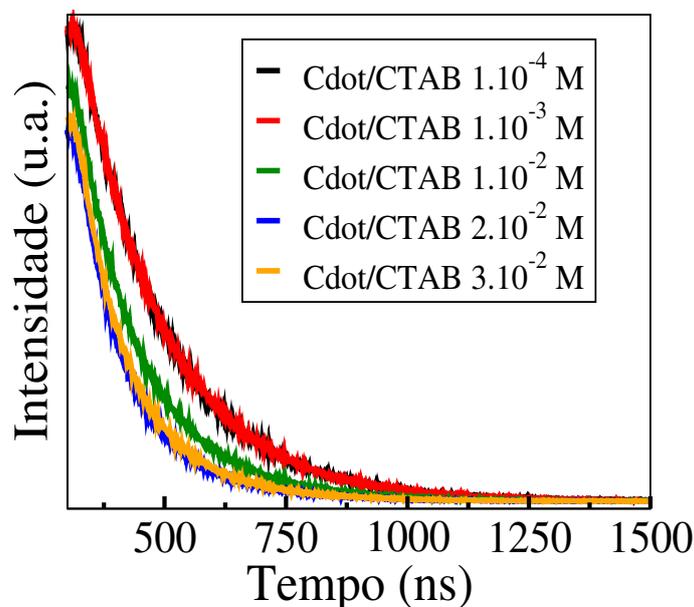


Figura 4.13 – Tempo de vida dos cis-cdots para diferentes concentrações de CTAB, (AUTORA).

ções de CTAB (GRAETZEL; THOMAS, 1973). Contudo, esta molécula apresenta 4 picos no espectro de emissão, que quando em contato com diferentes concentrações de CTAB variam de intensidade, fazendo com que o trabalho de identificação seja mais complexo (RAY; CHAKRABORTY; MOULI, 2006). Além disso, é um material caro (100 g - R\$ 710,00 - dia 15/09 às 17:20 <https://www.sigmaaldrich.com/BR>). Portanto, o cdot surge como uma opção mais barata e de fácil análise.

Para confirmar o aumento da luminescência após a segunda CMC, foi analisado o tempo de vida. Pode-se ver que o decaimento do tempo de vida das amostras está de acordo com a intensidade de fluorescência. Apresenta um decréscimo do parâmetro ao aumentar a concentração de CTAB até a segunda CMC, e posteriormente, o tempo de vida volta a crescer, concordando com o aumento da intensidade de luminescência após a segunda CMC. O perfil do tempo de vida dos cis-cdots para as diferentes concentrações de CTAB é mostrado na figura 4.13.

Visto que essa interação é pouco estudada, buscou-se compreender as características dos materiais através de análises complementares. Destaca-se aqui que todas as medidas foram feitas em temperatura ambiente, pois os surfactantes em solução são sensíveis a variação de temperatura, evitando interferências externas.

Foi realizado também uma análise fluorescente de identificação de CMCs para outro surfactante, o cloreto de cetil trimetil amônio (CTAC) usando os cis-cdots, como pode-se ver na figura 4.14.

Neste caso houve apenas uma supressão da luminescência dos cis-cdots ao aumentar

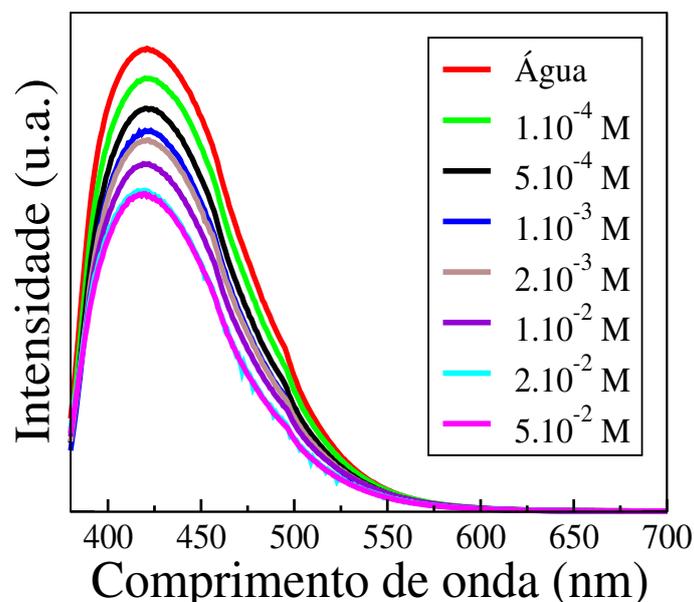


Figura 4.14 – Espectros de emissão dos cis-cdots em diferentes concentrações de CTAC, (AUTORA).

a concentração do surfactante CTAC. Ambas as moléculas, CTAB e CTAC são catiônicas, apresentam a mesma cadeia carbônica, contudo se diferem pelo contra-íon. Enquanto o CTAB tem como contra-íon o elemento bromo, o CTAC tem o cloro, que é mais eletronegativo, indicando que pode permanecer mais fortemente em interação com a superfície dos cis-cdots.

4.3.2 Avaliação dos Componentes Estruturais

A interação do cis-cdot com o surfactante CTAB foi estudada para compreender se ocorreria uma alteração na superfície da nanopartícula através dos espectros do FTIR. Essa análise não apresenta alterações em concentrações diferentes de surfactante em água, como mostra-se na 4.15(a). Também realizou-se a comparação dos espectros individuais de cada material em solução aquosa, para identificar quais bandas são características de cada material, como é possível ver na figura 4.15(b).

Na figura 4.15(a) apresenta os espectros de FTIR de soluções aquosas com diferentes concentrações de CTAB, mostrando sempre as mesmas bandas, ou seja a variação da quantidade de tensoativo em solução não altera o espectro no infravermelho. Já na figura 4.15(b) compara-se os espectros de FTIR da solução aquosa de CTAB (vermelho) e da solução aquosa dos cis-cdots (azul escuro).

Por fim, variou-se a concentração do CTAB na presença dos cis-cdots, gerando espectros que mostram algumas bandas características de ambos materiais, mas o mais impor-

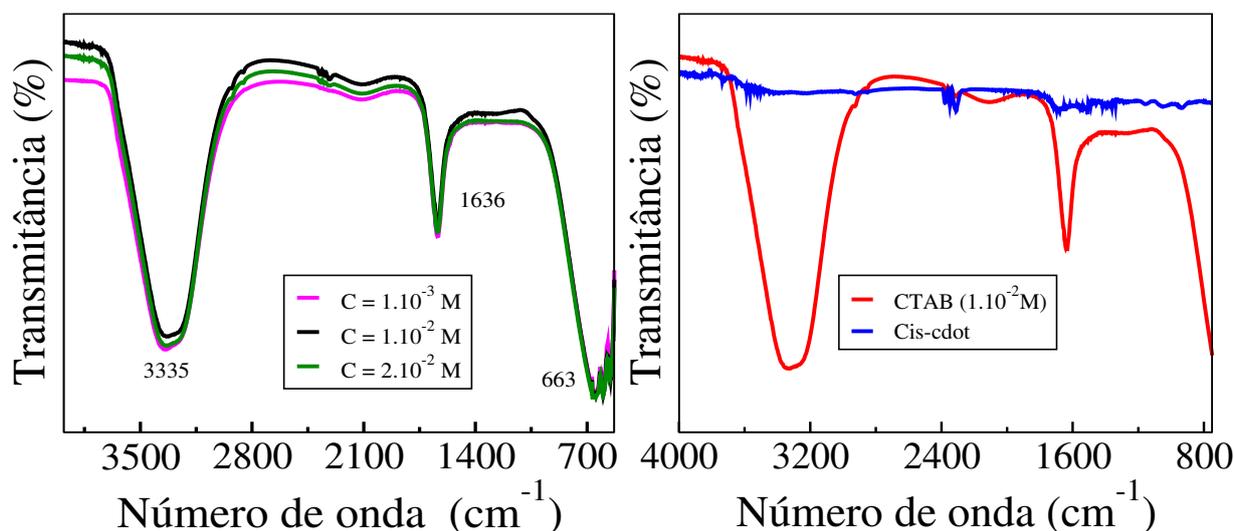


Figura 4.15 – (a) Espectro de FTIR das soluções aquosas de CTAB em diferentes concentrações. (b) Espectros de FTIR de soluções aquosas do CTAB e dos cis-cdots, (AUTORA).

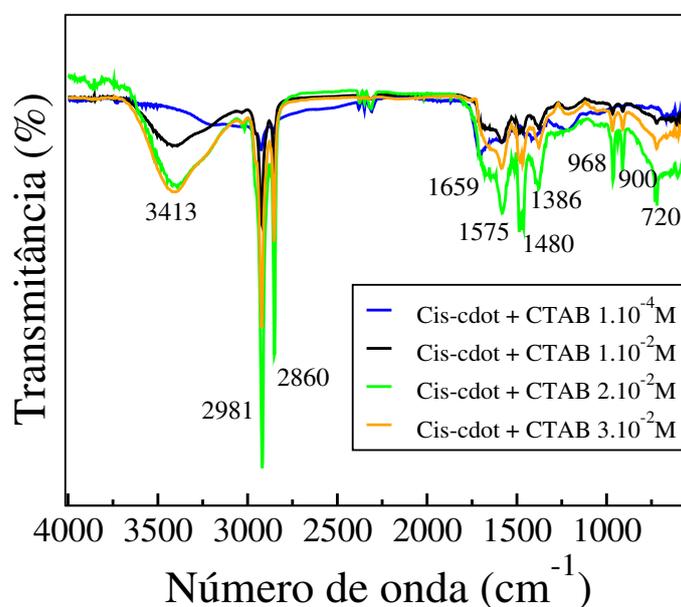


Figura 4.16 – Espectros de FTIR das soluções de cis-cdots com CTAB em diferentes concentrações, (AUTORA).

tante foi a modificação de algumas bandas com a variação da concentração do CTAB, como observa-se na figura 4.16. Comprovando a interação entre os materiais.

O aumento na presença de grupos nitrogenados, ligações carbônicas e a presença do boro foram detectadas no espectro de FTIR 4.16 (MEYERS, 2011). É possível identificar a presença de ligações de nitrogênio através das bandas 1581 cm^{-1} (=N-H e NH) e 1369 cm^{-1} composto nitrogenado alifático, de estiramento em 3418 cm^{-1} (N-H) e aromático em 1470 cm^{-1} . Carbonos alifáticos em 2910 cm^{-1} (=CH₂) e 2853 cm^{-1} (=CH-), que foram as mudanças mais evidentes podendo sugerir uma agregação dos monômeros na superfície do cdot. A

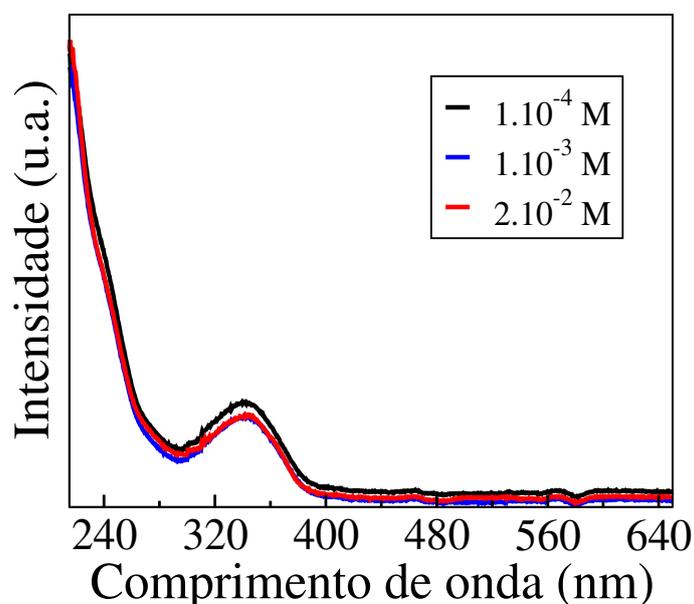


Figura 4.17 – Espectro de absorção no UV-vis das soluções de cis-cdots contendo CTAB em diferentes concentrações, (AUTORA).

banda em 960 cm^{-1} indica ligação de carbono aromático (C-H).

Como consequência dos resultados apresentados até aqui sugere-se que os monômeros/micelas dos surfactantes interagem com a superfície dos cis-cdots, diminuindo a intensidade de luminescência do nanomaterial. Isso ocorre especialmente após a primeira CMC, indicando que os monômeros livres restantes estão interagindo com a superfície da nanopartícula. Como o cis-cdot é solúvel em água, sua superfície é polar e atrai a cabeça desses monômeros, assim minimizando a energia livre do sistema. Ao ficar em contato com a superfície perdas não radiativas de interação ocorrem entre essa interação, diminuindo a intensidade de luminescência dos cdots. No entanto, observou-se que essas modificações não alteram o espectro de absorção, como pode-se notar na figura 4.17. A principal alteração causada pela adição de surfactantes seria na população que decai radiativamente.

Na figura 4.16 observa-se que após a segunda CMC os picos que foram ressaltados voltam a diminuir, como se as mudanças após essa CMC retrocedessem, indicando uma possível causa do aumento da intensidade de emissão dos cis-cdots. O que se pode inferir é que os monômeros passam a não interagirem tanto com a superfície dos cdots, isso é possível visto que o número de monômeros livres a partir da segunda CMC diminui drasticamente. Certamente um efeito entre energia e entropia desse sistema afeta as propriedades ópticas dos cdots. De toda forma os cis-cdots apresentam uma performance de sensibilidade perante as concentrações dos surfactantes catiônicos.

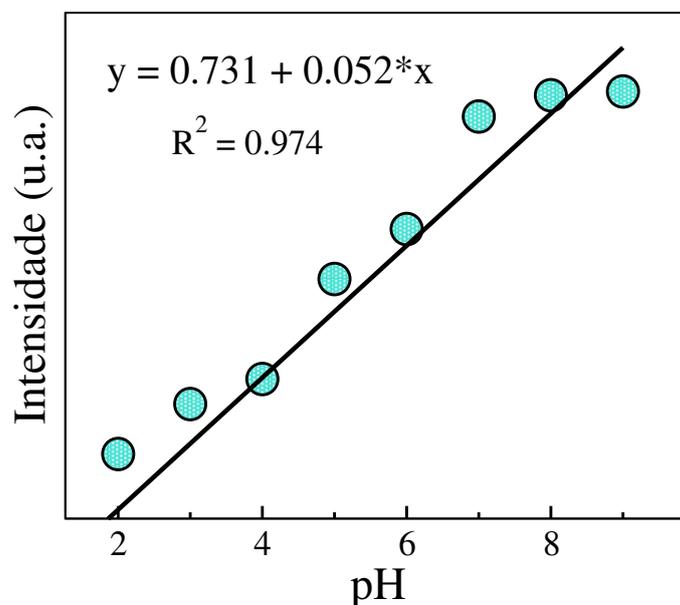


Figura 4.18 – Regressão linear da intensidade da emissão dos cis-cdots em cada pH (de 2 a 9), (AUTORA).

4.4 Aplicações dos Cis-cdots

Com o advento da nanociência as mais diversas áreas viram possibilidades para a inclusão dos nanomateriais. Assim, seja na medicina, oceanografia, engenharias, biologia, física, climatologia e tantas outras, esses materiais vem sendo aplicados (SCHMID, 2010; HORIKOSHI; SERPONE, 2013).

A partir das investigações relacionadas à sensibilidade dos cis-cdots observou-se que a detecção dos valores de pH apresentava uma larga faixa, alcançando do meio mais ácido ao básico. Com o intuito de utilizar essa característica em uma aplicação, foi realizado testes em amostra real. Conforme os estudos foram se desenvolvendo outras possibilidades foram observadas.

4.4.1 Sensoriamento de pH em Amostras Reais

Durante a análise da fluorescência dos cis-cdots perante diferentes valores de pH, percebeu-se um crescimento linear na intensidade conforme esse valor crescia, se tornando constante após o pH = 9. Uma regressão linear foi feita usando os pontos máximos de intensidade dos espectros de fluorescência dos cis-cdots para cada pH, sob excitação de 360 nm, do pH 2 até 9, como apresentado em 4.18.

A equação da regressão foi obtida através do programa de gráficos chamado *XMGrace*, e é dada por:

$$I = 0,731 + 0,052.x \quad (4.1)$$

No qual “*I*” é a intensidade e “*x*” é o valor do pH. A partir dos dados apresentados no gráfico 4.18, calculou-se o coeficiente de correlação (R^2) resultando num valor de 0.974. A equação linear simplifica a análise para detectar o valor do pH de um meio (TIAN et al., 2020).

Comparado com outros cdots publicados em diversos trabalhos (ver na tabela 4.1) o cis-cdot apresentou um largo intervalo de valores de pH detectáveis. Também mostra uma síntese de curto período e simples. Nota-se que a detecção não se restringe a uma faixa específica, podendo identificar meios ácidos, neutros e básicos, indicando que o mesmo apresenta potencial para um novo tipo de nanosensor de pH. Maior parte dos trabalhos indicados na tabela 4.1 apresenta a L-cisteína como precursor, no entanto a faixa de valores de pH detectáveis é curta, ou a síntese exige um longo tempo de preparo. E mais, duas dessas sínteses precisam passar por um processo de diálise adicional (SONG et al., 2016a; GUO et al., 2020). Alguns trabalhos indicados na tabela não mostram aplicações diretas das análises obtidas frente a variação de pH pelos cdots produzidos.

Tabela 4.1 – Performances de cis-cdots em identificação de pH (amostras reais).

Precursores	Faixa de pH	Síntese	Apl.*	Ref.
Suco de limão	5 - 9	Termólise (100°C - 90 min)	não	(CHOUDHURY et al., 2017)
Quitosana	2 - 5	Hidrotermal (160°C - 12 h)	não	(TIAN et al., 2020)
L-cisteína e hidróxido de amônio	5 - 7	Hidrotermal/diálise (100°C - 60 h)	sim	(SONG et al., 2016b)
L-cisteína e etil.	1 - 3	Hidrotermal/diálise (200°C - 28 h)	não	(GUO et al., 2020)
L-cisteína e o-fenil. KCl	1 - 3	Microondas (1 semana)	não	(ZHANG et al., 2019a)
(Tris) e ácido cítrico	3 - 5	Microondas/diálise (160°C - 12 h)	não	(ZHENG; AN; GONG, 2015)
Clorof. e dietil.	5 - 8	Refluxo/diálise (1 - 60 h)	sim	(NIE et al., 2014)
Ureia e sucrose	6 - 11	Solvotermal (250°C)	sim	(LIU et al., 2017)
PEI e ácido nítrico	2 - 12	Vários processos (120°C, 4°C; 10h - 76 h)	não	(SHEN et al., 2013)
L-cisteína e ácido cítrico	2 - 9	Hidrotermal (200°C - 4 h)	sim	Este trabalho

*Aplicações.

A equação 4.1 obtida através da regressão foi testada para detecção de pH de amostras reais. Na tabela 4.2 é apresentado duas amostras reais que foram medidas o valor do pH através do modelo, e com um pHmetro digital como padrão. Foram utilizados duas amostras de água: destilada e da torneira. Mesmo com uma pequena diferença, o modelo apresentou um resultado coerente. Dado essas informações, os cdots de cisteína pode ser um nanossensor fluorescente de pH.

Com a finalidade de estender essa aplicação, e verificando que medidas de detecção de pH em amostras reais, geralmente ocorre em sistemas complexos, com outras variáveis, a resposta da fluorescência dos cis-cdots na presença de sal e de íons foram avaliados, sob comprimento de onda de excitação de 360 nm. Na figura 4.19 apresenta o espectro de emissão dos cis-cdots em diferentes concentrações do cloreto de sódio (*NaCl*), e não ocorreu variação do perfil. Sendo assim, especula-se que neste caso, a detecção de pH em amostras reais pode ser ampliada para amostras de água salina.

A luminescência dos cdots não apresentou mudanças efetivas na presença de 5 diferentes íons que podem ser encontrados em amostras de água real. A análise foi feita numa

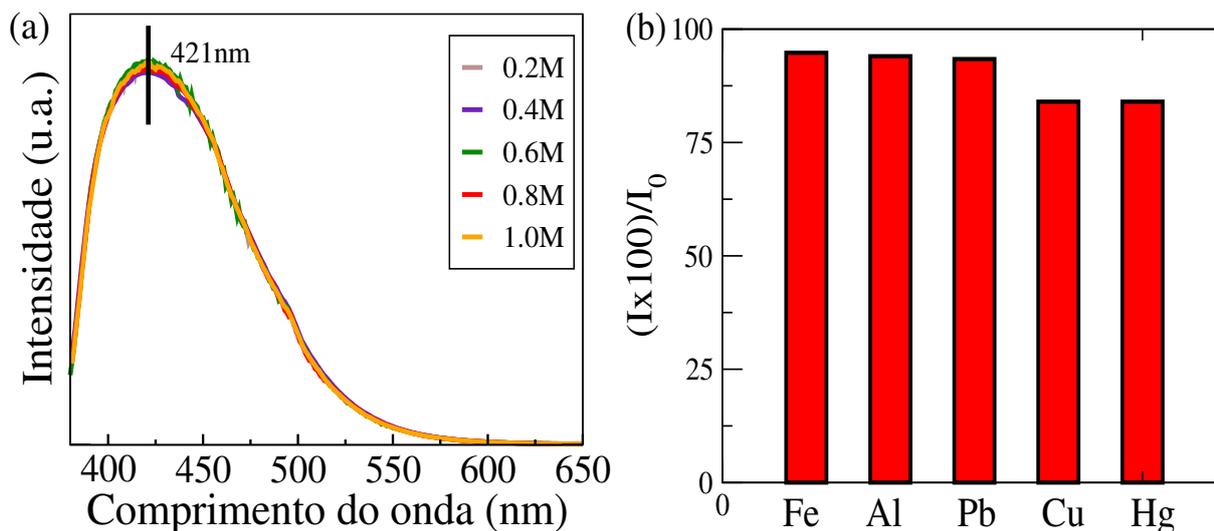


Figura 4.19 – (a) Espectro de emissão dos cis-cdots em diferentes concentrações de sal (cloreto de sódio - NaCl). (b) Avaliação de interferência da presença de íons na fluorescência da solução dos cdots, autora.

concentração elevada de íons, 50 μ M. O eixo "y" do gráfico apresentado na figura 4.19 é uma relação percentual da intensidade máxima dos cis-cdots, no qual " I_0 " representa a intensidade dos cdots sem modificações ou presença de outra substância, enquanto " I " representa a intensidade resultante na presença de algum íon. Para os íons de ferro, alumínio e chumbo foi apresentando um percentual de 100%, ou seja, não ocorreu nenhuma alteração na intensidade dos cis-cdots. Os íons de cobre e mercúrio apresentou uma pequena alteração, ainda mostrando um percentual estável, em torno de 80%. Observa-se que amostras reais em condições normais apresentarão concentrações abaixo das analisadas, diminuindo a probabilidade de supressão, seja por colisão, seja por interação.

Portanto, como no geral não ocorreu mudança relevante no perfil do espectro de fluorescência na presença de interferentes, mostra-se a seletividade dos cis-cdots para detecção de pH, aspecto importante para aplicação como nanossensor.

Tabela 4.2 – Medida de pH em amostras reais.

Amostra de água	pH ^a	pH ^b
Torneira	6,00	6,00
Destilada	6,20	6,13

^a pH medido com phmetro digital pocket da Kasvi;

^b pH medido através da regressão linear da FL (usando o nanossensor fluorescente de cis-cdots).

O próximo passo, seguindo que para além de uma variação de intensidade, ocorreu um deslocamento no comprimento de onda de emissão, esperou-se portanto alguma diferença na fluorescência dos papeis utilizados para teste rápido embebidos em valores extremos

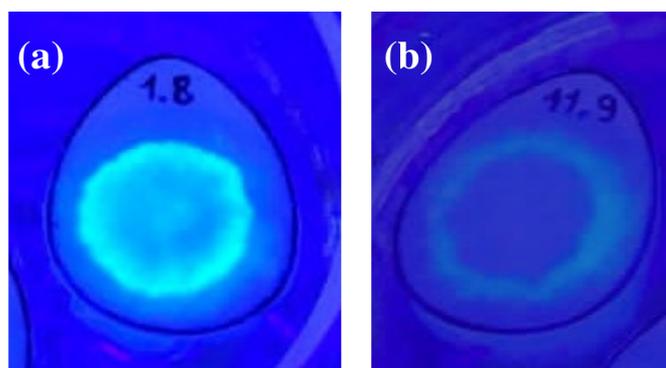


Figura 4.20 – Imagem do teste rápido em papel filtro sob luz UV para cdots em (a) pH 2 e (b) pH 12, autora.

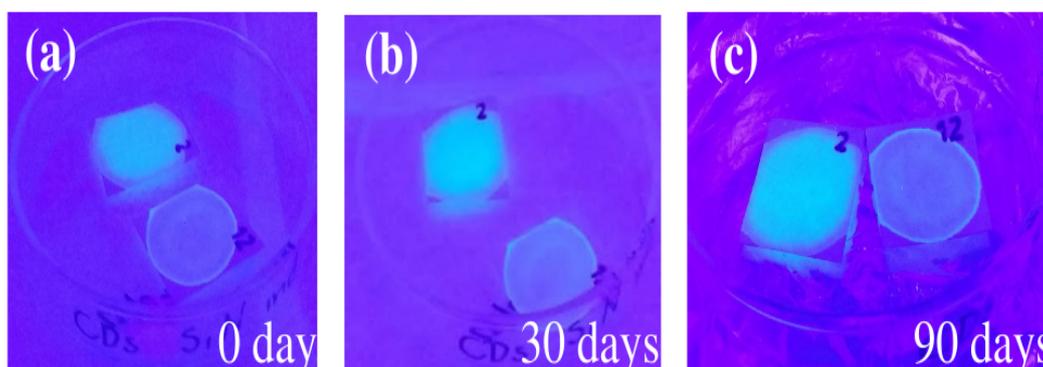


Figura 4.21 – Avaliação temporal da imagem do teste rápido em papel filtro sob luz UV para pH 2 e 12 (a) no mesmo dia, (b) 30 dias depois, e (c) 90 dias depois do preparo (papel + cis-cdot), (AUTORA).

de pH. O resultado foi satisfatório, para pHs extremos (2 e 12) a coloração apresentou uma modificação, sendo de fácil visualização na câmara com luz ultravioleta, como apresenta a imagem 4.20.

4.4.2 Tinta Antifalsificação

Como uma consequência do resultado no teste rápido em papel, analisou-se a estabilidade temporal da fluorescência em ambos valores extremos de pH. Acompanhando ao longo de três meses, a coloração do cis-cdots no papel filtro sob luz UV. Foi possível observar uma excelente estabilidade, sem perda da intensidade da luminescência, como mostram as fotografias na figura 4.21.

Demonstrou-se que ao modificar o pH do meio da solução de cis-cdots, estes poderiam atuar como uma tinta antifalsificação. Essa possibilidade foi identificada devido a fotoestabilidade do nanomaterial, a coloração intensa sob luz ultravioleta (como mostram as imagens 4.21, 4.22 e 4.23(a)), e não apresentou marcas a luz visível (ver em 4.23(b)).

A escrita para indicação de uso das soluções de cis-cdots como tinta antifalsificação

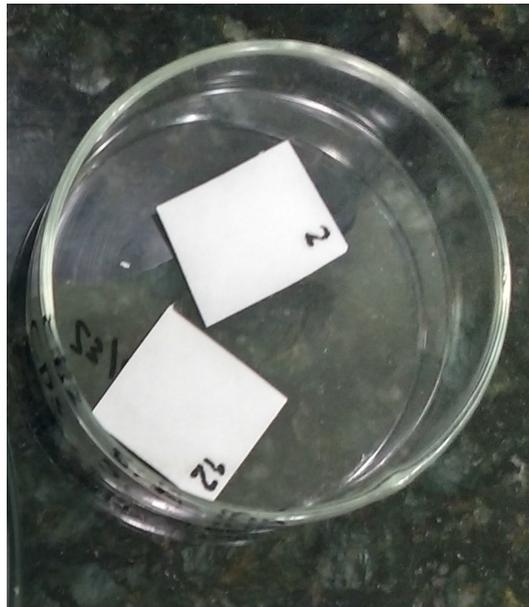


Figura 4.22 – Imagem dos testes em papel para pHs extremos a luz visível, (AUTORA).

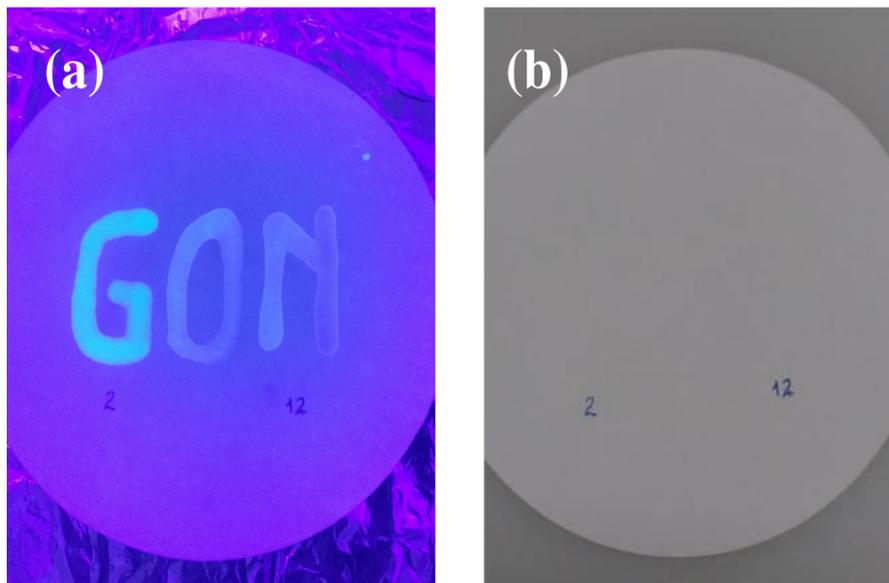


Figura 4.23 – Imagem do acrônimo GON feito com solução de cis-cdots em pHs extremos, (AUTORA).

foram fotografadas no papel filtro sob luz UV 4.23(a) e luz visível 4.23(b), com as iniciais do grupo no qual o estudo foi realizado, GON (Grupo de Óptica e Nanoscopia).

Com todas essas características observadas, a seguir foi testado o uso do nanomaterial na aplicação para análise forense de digitais latentes.

4.4.3 Datiloscopia

Recentemente a inclusão de nanopartículas vem crescendo no processo de aprimorar as imagens de digitais e o reconhecimento através delas. Assim, buscam-se materiais que

apresentem boa visibilidade, interação com o *sebum* deixado, marquem os detalhes das digitais, chamadas de *minúcias*, e que consigam realizar a identificação independente da superfície sobre o qual essas digitais estejam impregnadas.

Alguns trabalhos já apresentam essa interação incluindo os cdots, por exemplo numa mistura de sílica e c-dot. Outras pesquisas mais recentes apresentam apenas os cdots como material para estudos de datiloscopia (CHEN et al., 2017; VERHAGEN; KELARAKIS, 2020). Inspirado em trabalhos assim, juntamente com os resultados obtidos, os cis-cdots ácidos foram testados para imageamento de digitais latentes em lâminas de vidro (um dos materiais de maior dificuldade de marcação (VERHAGEN; KELARAKIS, 2020)). O nanomaterial foi usado na sua forma aquosa, seguindo o método formulado por Tang *et al.* (TANG et al., 2013).

Os cis-cdots em meio ácido mostrou interação com o sebum que estava sobre o vidro. Apresentando visibilidade sob luz ultravioleta, e marcando algumas minúcias.

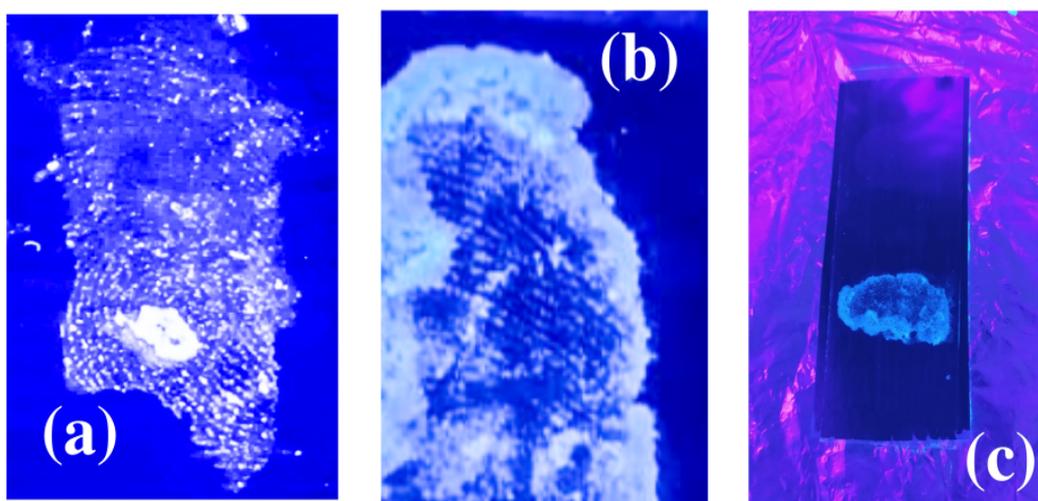


Figura 4.24 – Marcação de digitais em lâminas de vidro com o uso dos cis-cdots em meio ácido, (AUTORA).

Contudo ainda será necessário aprimorar a deposição dos cdots que, como é possível ver na imagem 4.24, mostrou formação de aglomerados, atrapalhando a visibilidade da digital como um todo. Apresentando, como se pode ver na imagem, detalhes apenas de algumas regiões e/ou sistemas.

5 Conclusão e Perspectivas

Pontos quânticos de carbono (*cdots*) autodopados podem ampliar a possibilidade de interação com diferentes analitos, devido ao seu tamanho e as variações de superfície que podem ser formadas. A cisteína (*cis*) e o ácido cítrico, como precursor, acrescenta heteroátomos como o nitrogênio, oxigênio e enxofre, que influencia no potencial de ionização e a eletronegatividade dos *cis*-*cdots*, e também pode promover um aumento na eficiência quântica. Os *cis*-*cdots* apresentaram sensibilidade com alteração do meio, mais especificamente a presença de íons hidrônios e hidróxidos, isto é, variação dos valores de pH do meio, e a presença de surfactantes.

Ao analisar as propriedades dos *cis*-*cdots* nos diferentes pHs, nota-se uma variação efetiva em grupos funcionais da superfície influenciando no processo de dispersão das nanopartículas. Esse efeito afeta diretamente as propriedades ópticas, como a fotoluminescência do material. Essa sensibilidade luminescente traz diversas possibilidades de aplicações, desde identificação dos valores do pH em amostras reais até análises forenses.

Também foi apresentado a interação dos *cis*-*cdots* e dos surfactantes, através das caracterizações ópticas. Os monômeros foram detectados pelos *cdots* a partir do processo de fluorescência, performando um perfil de identificação das concentrações micelares críticas, os CMCs, sendo demonstrado pela primeira vez com o uso de *cdots*.

Para além da pesquisa dos mecanismos que causam variações nas propriedades e interações, também foram realizadas aplicações com finalidades em duas diferentes áreas, ambiental e forense.

Vale salientar que a produção dos *cis*-*cdots* foi otimizada em tempo, temperatura, custo e eficiência. Estudar, manipular e controlar os materiais, equipamentos e análises envolvidos nesta tese também é um resultado essencial para o desenvolvimento da pesquisa que se seguiu.

Como perspectiva de trabalhos futuros, mais um artigo envolvendo os *cis*-*cdots* está sendo submetido em revista científica, e outro está em fase de escrita. Outros trabalhos estão em construção em colaboração, por exemplo, *cdots* sintetizados com outros precursores, análises térmicas e biológicas usando *cdots*. Experimentos com síntese de *cdots* a partir de biomassa estão em desenvolvimento. Pretende-se também realizar interações dos *cdots* com pontos quânticos inorgânicos, bem como com resinas, pensando na estrutura de

microfabricação que o grupo possui.

Referências

AFONSO, A. C. P. et al. An active surface preservation strategy for the rational development of carbon dots as ph-responsive fluorescent nanosensors. *Chemosensors*, v. 9, p. 191, 2021.

AGILENT. *UV-Vis Spectroscopy Spectrophotometer*. 2022.

Url <https://www.agilent.com/en/support/molecular-spectroscopy/uv-vis-uv-vis-nir-spectroscopy/uv-vis-spectroscopy-spectrophotometer-basics>.

Al, L. et al. Insights into photoluminescence mechanisms of carbon dots: advances and perspectives. *Science Bulletin*, v. 66, p. 839–856, 2021.

ARSHAD, F.; SK, M. P. Aggregation-induced red shift in n,s-doped chiral carbon dot emissions for moisture sensing. *New J. Chem.*, v. 43, p. 13240–13248, 2019.

ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. *Chemical Principles*. 7th ed. ed. [S.I.]: Macmillian Learning, 2016. ISBN 9781319203306.

AZAD, L. M.; EHTESABI, H.; REZAEI, A. Smartphone-based fluorometer for ph detection using green synthesized carbon dots. *Nano-structures Nano-Objects*, v. 26, p. 100722, 2021.

BAO, X. et al. In vivo theranostics with near-infrared-emitting carbon dots—highly efficient photothermal therapy based on passive targeting after intravenous administration. *Light: Sci. App.*, v. 7:91, n. 21, p. 2047–7538, 2018.

BARATI, A.; SHAMSIPUR, M.; ABDOLLAHI, H. Carbon dots with strong excitation-dependent fluorescence changes towards ph. application as nanosensors for a broad range of ph. *Analytica Chimica Acta*, v. 931, p. 25–33, 2016.

BERGSTRÖM, L. M. Second cmc in surfactant micellar systems. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, v. 22, p. 46–50, 2016.

BERGSTRÖM, L. M.; GRILLO, I. Correlation between the geometrical shape and growth behaviour of surfactant micelles investigated with small-angle neutron scattering. *Soft Matter*, v. 10, p. 9362, 2014.

BERNE, B. J.; PECORA, R. *Dynamic light scattering*. Dover Publications, 2013.

BHUNIA, S. K. et al. Carbon nanoparticle-based fluorescent bioimaging probes. *Scientific Reports*, v. 3, 2013.

BISOGNIN, E. et al. Ensino e aprendizagem de conceitos matemáticos relacionados a nanociência por meio da modelagem matemática. *Acta Scient.*, v. 14, n. 2, 2012. ISSN 2178-7727.

BRAZIS, P. W. Quantum dots and their potential impact on lighting and display applications. *UL*, 2017.

BRUICE, P. Y. *Química Orgânica*. [S.I.]: Pearson Universidades, 2006. ISBN 8576050048.

CAO, L. et al. Carbon dots for multiphoton bioimaging. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 129, n. 37, p. 11318–11319, 2007.

CARVALHO, J. et al. Hydrothermal synthesis to water-stable luminescent carbon dots from acerola fruit for photoluminescent composites preparation and its application as sensors. *Materials Research*, v. 22, n. 3, 2019.

CHEN, J. et al. Red-emissive carbon dots for fingerprints detection by spray method: Coffee ring effect and unquenched fluorescence in drying process. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 9, p. 1842918433, 2017.

CHOUDHURY, S. D. et al. Ph-elicited luminescence functionalities of carbon dots: Mechanistic insights. *Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 8, n. 7, p. 1389–1395, 2017.

CHU, B. Laser light scattering. basic principles and practice. Academic Press, 1991.

CLINT, J. H. *Surfactants Aggregation*. [S.l.]: Springer Science and Business Media, 1992. ISBN 978-94-010-5008-1.

COHEN-TANNOUJJI, C.; DIU, B.; LALOE, F. Quantum mechanics. *Ed. Wiley-VCH*, v. 2, 1991.

CUPPO, F. L. S.; NETO, A. M. F. Thermal and nonlinear optical properties of potassium laurate/water solutions at amphiphilic concentrations around the critical micellar concentration: A laser gaussian single beam experiment in millisecond timescales. *Langmuir*, v. 18, p. 9647–9653, 2002.

DAS, M.; MBBS, W. D.; K.SAHOO, S. Multifunctional nanoparticle–epcam aptamer bioconjugates: A paradigm for targeted drug delivery and imaging in cancer therapy. *React. Chem. Eng*, v. 11, p. 379–389, 2015.

DAS, R.; BANDYOPADHYAY, R.; PRAMANIK, P. Carbon quantum dots from natural resource: A review. *Mat. Today Chem.*, v. 8, p. 96–109, 2018.

DEFESA, M. da. *Datiloscofia*. 2022. Disponível em: <<http://www.esie.eb.mil.br/>>.

DING, H. et al. Highly efficient red-emitting carbon dots with gram-scale yield for bioimaging. *Langmuir*, v. 33, p. 12635–12642, 2017.

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

DRESSELHAUS, M. S. The fermi surface of graphite. *IEEE Transactions on Education*, v. 18, n. 1, p. 30 – 34, 1975.

DRESSELHAUS, M. S.; MAVROIDES, J. G. The fermi surface of graphite. *IBM Journal*, v. 8, n. 3, p. 262 – 267, 1964.

EDINST. *What is a Jablonski Diagram (Perrin-Jablonski Diagram)?* 2022. [Urlhttps://www.edinst.com/blog/jablonski-diagram-2/](https://www.edinst.com/blog/jablonski-diagram-2/).

EDVISSON, T. Optical quantum confinement and photocatalytic properties in two-, one-, and zero- dimensional nanostructures. *R. Soc. open sci.*, v. 5, 2018.

EHTESABI, H. et al. Carbon dots with ph-responsive fluorescence: a review on synthesis and cell biological applications. *Microchimica Acta*, v. 187, n. 2, 2020.

FAN, Z. et al. ph-responsive fluorescent graphene quantum dots for fluorescence-guided cancer surgery and diagnosis. *Nanoscale*, v. 9, p. 4928–4933, 2017.

FENG, T. et al. Dual-responsive carbon dots for tumor extracellular microenvironment triggered targeting and enhanced anticancer drug delivery. *ACS Appl Mater Interfaces*, v. 8, p. 18732–18740, 2016.

FEYNMAN, R. Plenty of room at the bottom. *Engineering and Science*, v. 23, n. 5, 1960.

GALSTYAN, V. et al. Metal oxide nanostructures in food applications: Quality control and packaging. *Chemosensors*, v. 6, 2018.

GAYEN, B.; PALCHOUDHURY, S.; CHOWDHURY, J. Carbon dots: A mystic star in the world of nanoscience. *Jour. of Nanomaterials*, v. 2019, p. 19, 2019.

GE, J. et al. A graphene quantum dot photodynamic therapy agent with high singlet oxygen generation. *Nature Comm.*, v. 5, n. 4596, 2014.

GRAEF, M. D. *Introduction to Conventional Transmission Electron Microscopy (Cambridge Solid State Science)*. [S.I.]: Cambridge University Press, 2003. ISBN 9780511077531.

GRAETZEL, M.; THOMAS, J. K. Dynamics of pyrene fluorescence quenching in aqueous ionic micellar systems - factors affecting the permeability of micelles. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 95, p. 6885–6889, 1973.

GUO, Z. et al. A facile synthesis of high-efficient n,s co-doped carbon dots for temperature sensing application. *Dyes and Pigments*, v. 173, p. 107952, 2020.

HAN, J.; BURGESS, K. Fluorescent indicators for intracellular pH. *Chem. Rev.*, v. 110, p. 2709–2728, 2010.

HATA, T. *Non-equilibrium Many-body States in Carbon Nanotube Quantum Dots-Springer*. [S.I.]: Springer Theses, 2019. ISBN 978-981-13-7660-3.

HAZARIKA, P.; RUSSELL, D. A. Advances in fingerprint analysis. *Ang. Chemie International*, v. 51, p. 3524–3531, 2012.

HE, G. et al. Microwave formation and photoluminescence mechanisms of multi-states nitrogen doped carbon dots. *App. Surf. Sci.*, v. 422, p. 257–265, 2017.

HOLA, K. et al. Graphitic nitrogen triggers red fluorescence in carbon dots. *ACS Nano*, v. 11, n. 12, p. 12402–12410, 2017.

HOLLAS, J. M. *Modern Spectroscopic*. [S.I.]: Ed. Wiley and Sons, 2004. ISBN 978-0-470-84416-8.

HORIKOSHI, S.; SERPONE, N. Introduction to nanoparticles. *Materials Science*, 2013.

HSU, P.-C.; CHANG, H.-T. Synthesis of high-quality carbon nanodots from hydrophilic compounds: role of functional groups. *Chem. Commun.*, v. 48, p. 3984–3986, 2012.

HU, C. et al. Design and fabrication of carbon dots for energy conversion and storage. *Chem. Soc. Rev.*, v. 48, p. 2315–2337, 2019.

HU, Q. et al. Characterization and analytical separation of fluorescent carbon nanodots. *Jour. of Nanomaterials*, v. 2017, p. 23, 2017.

HU, R.; LI, L.; JIN, W. J. Controlling speciation of nitrogen in nitrogen-doped carbon dots by ferric ion catalysis for enhancing fluorescence. *Carbon*, v. 111, p. 133–141, 2017.

HUTTON, G. A. M.; MARTINDALE, B. C. M.; REISNER, E. Carbon dots as photosensitisers for solar-driven catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, v. 46, p. 6111–6123, 2017.

INSTRUMENTS, L. *Dynamic Light Scattering DLS*. 2022.
Url <https://lsinstruments.ch/en/theory/dynamic-light-scattering-dls/introduction>.

ISRAELACHVILI, J. N.; MITCHELL, D. J.; NINHAM, B. W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, v. 72, p. 1525–1568, 1976.

IYER, J.; BLANKSCHTEIN, D. Are ellipsoids feasible micelle shapes? an answer based on a molecular-thermodynamic model of nonionic surfactant micelles. *Journal of Physical Chemistry*, v. 116, p. 6443–6454, 2012.

JALEEL, J. A.; PRAMOD, K. Artful and multifaceted applications of carbon dot in biomedicine. *J. Contr. Rel.*, v. 269, n. 7, p. 302–321, 2018.

JAVEDA, R. et al. Chitosan encapsulated zno nanocomposites: Fabrication, characterization, and functionalization of bio-dental approaches. *Materials Science and Engineering: C*, v. 116, p. 111184, 2020.

JELINEK, R. *Carbon Quantum Dots: Synthesis, Properties and Applications*. [S.l.]: Springer, 2017. ISBN 978-3-319-43911-2.

JIANG, K. et al. Triple-mode emission of carbon dots: Applications for advanced anti-counterfeiting. *Angew. Chem.*, v. 55, p. 7231–7235, 2016.

JIAO, X. Y. et al. The synthesis of fluorescent carbon dots from mango peel and their multiple applications. *Col. and Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 577, p. 306–314, 2019.

JORIO, A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*. [S.l.]: Springer, 2008. ISBN 978-3-540-72864-1.

JORNS, M.; PAPPAS, D. A review of fluorescent carbon dots, their synthesis, physical and chemical characteristics, and applications. *Nanomaterials*, v. 11, p. 1448, 2021.

JOURNET, C. et al. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature*, v. 388, p. 756–758, 1997.

KATHIRAVAN, A. et al. A simple and ubiquitous device for picric acid detection in latent fingerprints using carbon dots. *Analyst*, v. 145, p. 4532–4539, 2020.

KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 12, p. 908–931, 2019.

KITAI, A. *Luminescent Materials and Applications*. [S.l.]: Ed. Wiley and Sons, 2008. v. 1 ed. ISBN 9780470985670.

KOZAK, O. et al. Photoluminescent carbon nanostructures. *Chem. Mat.*, v. 28, n. 12, p. 4085–4128, 2016.

KUNI, F. M. et al. Concentrations of monomers and cylindrical micelles above the second cmc. *Colloid Journal*, v. 66, p. 204–215, 2004.

- LAI, C.-W. et al. Facile synthesis of highly emissive carbon dots from pyrolysis of glycerol; gram scale production of carbon dots/msio₂ for cell imaging and drug release. *J. Mater. Chem.*, v. 22, n. 29, p. 14403–14409, 2012.
- LAKOWICZ, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy. Ed. Springer, v. 3 ed., 2006.
- LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. *Introdução à Espectroscopia*. [S.l.]: Cengage Learning, 2013. v. 4 ed. ISBN 978-85-221-0708-7.
- LI, H. et al. Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design. *Ang. Chemie - International Edition*, v. 49, n. 26, p. 4430–4434, 2010.
- LI, H. et al. One-step ultrasonic synthesis of water-soluble carbon nanoparticles with excellent photoluminescent properties. *Carbon*, v. 49, n. 2, p. 605–609, 2010.
- LI, X. et al. Engineering surface states of carbon dots to achieve controllable luminescence for solid-luminescent composites and sensitive be₂₁ detection. *Scientific Reports*, v. 4, p. 1–8, 2014.
- LIM, S. Y.; SHEN, W.; GAO, Z. Carbon quantum dots and their applications. *Chem. Soc. Rev.*, v. 44, n. 1, p. 362–381, 2015.
- LIU, L. et al. Highly selective and sensitive detection of amaranth by using carbon dots-based nanosensor. *RSC Adv.*, v. 9, p. 26315–26320, 2019.
- LIU, R. et al. An aqueous route to multicolor photoluminescent carbon dots using silica spheres as carriers. *Ang. Chemie - International Edition*, v. 48, n. 25, p. 4598–4601, 2009.
- LIU, X. et al. N-doped carbon dots: Green and efficient synthesis on a large-scale and their application in fluorescent ph sensing. *New Journal of Chemistry*, v. 41, n. 19, p. 10607–10612, 2017.
- LIU, X. et al. Simple approach to synthesize amino-functionalized carbon dots by carbonization of chitosan. *Scientific Reports*, v. 6, n. 31100, 2016.
- LIU, Y. et al. Inkjet-printed unclonable quantum dot fluorescent anti-counterfeiting labels with artificial intelligence authentication. *Nature Comm.*, v. 2409, n. 10, 2019.
- LU, W. et al. Dual emissive amphiphilic carbon dots as ratiometric fluorescent probes for the determination of critical micelle concentration of surfactants. *Anal. Methods*, v. 14, p. 672–677, 2022.
- MARTINEZ, D. S. T. *Curso de Introdução – Nanotecnologia e Nanotoxicologia*. 2022. Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Disponível em: <<https://pages.cnpem.br/intronanotox/>>.
- MAY, S.; BEN-SHAU, A. Molecular theory of the sphere-to-rod transition and the second cmc in aqueous micellar solutions. *J. Phys. Chem. B*, v. 105, p. 630–640, 2001.
- MEYERS, R. A. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. [S.l.]: Wiley–Blackwell, 2011. ISBN 9780470027318.
- MINTZ, K. J.; ZHOU, Y.; LEBLANC, R. M. Recent development of carbon quantum dots regarding their optical properties, photoluminescence mechanism, and core structure. *Nanoscale*, v. 11, p. 4634–4652, 2019.

- MITTAL, K. L.; FENDLER, E. J. *Solution Behavior of Surfactants - Theoretical and Applied Aspects*. [S.I.]: Plenum Press, 1982. v. 1. ISBN 978-1-4613-3491-0.
- MULVEY, T. *Advances in Imaging and Electron Physics - The Growth of Electron Microscopy*. [S.I.]: Academic Press, 1996. ISBN 0-12-014738-6.
- MYERS, D. *Surfactants Science and Technology*. 3rd ed. ed. [S.I.]: John Wiley Sons, 2006. ISBN 10 0-471-68024-9.
- NAGARAJAN, R. Theory of surfactant self-assembly: A predictive molecular thermodynamic approach. *Langmuir*, v. 7, p. 2934–2969, 1991.
- NIE, H. et al. Carbon dots with continuously tunable full-color emission and their application in ratiometric pH sensing. *Chem. Mater.*, v. 26, p. 3104–3112, 2014.
- NOMURA, D. A. et al. Discussing the use of light scattering in the characterization of polydisperse colloidal systems. *LII Reunión anual de la Sociedad Argentina de Biofísica*, 2013.
- OMAR, A.; ABLAJAN, K.; HAMDULLA, M. Cetyltrimethylammonium chloride (ctac) catalyzed one-pot synthesis of novel coumarin-4h-pyran conjugates in aqueous media. *Chinese Chemical Letters*, v. 28, p. 976–980, 2017.
- PAIS, A. *Inward Bound: Of Matter and Forces in the Physical World*. [S.I.]: Oxford University Press, 1988. ISBN 0198519974,9780198519973.
- PAN, L. et al. Truly fluorescent excitation-dependent carbon dots and their applications in multicolor cellular imaging and multidimensional sensing. *Adv. Materials*, v. 27, n. 47, p. 7782–7787, 2015.
- QIAN, Z. et al. Highly luminescent n-doped carbon quantum dots as an effective multifunctional fluorescence sensing platform. *Chem. Eur. J.*, v. 20, p. 2254 – 2263, 2014.
- QIAO, Z.-A. et al. Commercially activated carbon as the source for producing multicolor photoluminescent carbon dots by chemical oxidation. *Chem. Commun.*, v. 46, p. 8812–8814, 2010.
- RAY, G. B.; CHAKRABORTY, I.; MOULI, S. P. Pyrene absorption can be a convenient method for probing critical micellar concentration (cmc) and indexing micellar polarity. *Journal of Colloid and Interface Science.*, v. 294, p. 248–254, 2006.
- REICHARDT, C.; WELTON, T. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. [S.I.]: Ed. Wiley-VCH, 2011. v. 4 ed. ISBN 9783527324736.
- RODRIGUES, L. S. et al. An eco-friendly green and facile synthesis of carbon dots from red propolis wax with photoluminescence dependent of reaction time and thermal treatment in solid state. *J. Nanopart Res.*, v. 23, 2021.
- ROSSI, C. G. F. T. et al. Tensoativos: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. *Rev. Univ. Rural. Sér. Ci. Exatas e da Terra*, v. 26, p. 59–71, 2006.
- SANTOS, A. P.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Determination of the critical micelle concentration in simulations of surfactant systems. *J. Chem. Phys.*, v. 144, p. 044709, 2016.
- SARKAR, S. et al. Graphitic nitrogen doping in carbon dots causes red-shifted absorption. *J. Phys. Chem. C*, v. 120, n. 2, p. 1303–1308, 2016.

- SCHMID, G. *Nanoparticles - From Theory to Application*. 2nd edition. ed. [S.I.]: Wiley-VCH, 2010. ISBN 978-3-527-32589-4.
- SCHOLZ, N.; BEHNKE, T.; RESCH-GENGER, U. Determination of the critical micelle concentration of neutral and ionic surfactants with fluorometry, conductometry, and surface tension — a method comparison. *Journal of Fluorescence*, v. 28, p. 465–476, 2018.
- SHANGGUAN, J. et al. Label-free carbon-dots-based ratiometric fluorescence ph nanoprobe for intracellular ph sensing. *Analytical Chemistry*, v. 88, n. 15, p. 7837–7843, 2016.
- SHELLEY, M. *Frankenstein*. [S.I.]: LPM Pocket, 2010. ISBN 9788525406613.
- SHEN, L. et al. The production of ph-sensitive photoluminescent carbon nanoparticles by the carbonization of polyethylenimine and their use for bioimaging. *Carbon*, v. 55, p. 343–349, 2013.
- SHI, W.; LI, X.; MA, H. A tunable ratiometric ph sensor based on carbon nanodots for the quantitative measurement of the intracellular ph of whole cells. *Ang. Chemie - International Edition*, v. 51, n. 26, p. 6432–6435, 2012.
- SHI, Y.; LUO, H. Q.; LI, N. B. Determination of the critical premicelle concentration, first critical micelle concentration and second critical micelle concentration of surfactants by resonance rayleigh scattering method without any probe. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 78, p. 1403–1407, 2011.
- SILVA, M. G. A. da. *Síntese, dinâmica da formação, caracterização e propriedades ópticas de nanobastões de ouro dispersos em meio aquoso e matrizes orgânicas*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Alagoas, 2010.
- SONG, T.-B. et al. Applications of carbon dots in next-generation lithium-ion batteries. *Chem. Nano. Mat.*, v. 6, p. 1421 – 1436, 2020.
- SONG, Y. et al. Polymer carbon dots—a highlight reviewing their unique structure, bright emission and probable photoluminescence mechanism. *Journal of Polymer Science*, v. 55, p. 610–615, 2016.
- SONG, Z. et al. Multifunctional n,s co-doped carbon quantum dots with ph- and thermo-dependent switchable fluorescent properties and highly selective detection of glutathione. *carbon*, v. 104, p. 169–178, 2016.
- SONSIN, A. F. et al. Temperature-dependence on the optical properties of chitosan carbon dots in the solid state. *RSC Advances*, v. 11, p. 2767–2773, 2021.
- SONSIN, A. F. et al. Tuning the photoluminescence by engineering surface states/size of s, n co-doped carbon dots for cellular imaging applications. *Nanotechnology*, v. 33, p. 235708, 2022.
- SPINK, J. et al. Defining the types of counterfeiters, counterfeiting, and offender organizations. *Crime Sci.*, v. 2, n. 8, 2013.
- STARK, W. J. et al. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Chem. Soc. Rev.*, v. 44, 2015.

- SUDA, Y. et al. Preparation of carbon nanoparticles by plasma-assisted pulsed laser deposition method—size and binding energy dependence on ambient gas pressure and plasma condition. *Thin Solid Films*, v. 415, p. 15–20, 2002.
- SUDOLSKA, M.; OTYEPKA, M. Exact roles of individual chemical forms of nitrogen in the photoluminescent properties of nitrogen-doped carbon dots. *Applied Materials Today*, v. 7, p. 190–200, 2017.
- SUN, X. et al. Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery. *Nano Res.*, v. 1, p. 203–212, 2008.
- SUN, Y. P. et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 128, n. 24, p. 7756–7757, 2006.
- TANFORD, C. Theory of micelle formation in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 78, p. 2469–2479, 1974.
- TANG, L. et al. Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots. *ACS Nano*, v. 6, p. 5102–5110, 2012.
- TANG, L. et al. Energy-level structure of nitrogen-doped graphene quantum dots. *J. Mater. Chem. C*, v. 1, p. 4908, 2013.
- TANG, M. et al. Facile synthesis of orange emissive carbon dots and application for mercury ion detection and fast fingerprint development. *Analytical Methods*, v. 11, p. 2072–2081, 2019.
- THOMAS, S. et al. *Handbook of Carbon-Based Nanomaterials*. [S.l.]: Springer Cham, 2021. ISBN 978-0-12-821996-6.
- TIAN, H. et al. Dansyl-modified carbon dots with dual-emission for pH sensing, Fe³⁺ ion detection and fluorescent ink. *RSC Advances*, v. 10, p. 36971–36979, 2020.
- VALEUR, B. *Molecular Fluorescence Principles and Applications*. [S.l.]: Ed. Wiley-VCH, 2001. v. 1 ed. ISBN 9783527650002.
- VALEUR, B.; BROCHON, J.-C. *New Trends in Fluorescence Spectroscopy*. [S.l.]: Springer, 2001. ISBN 978-3-642-56853-4.
- VALLE, J. C. del; CATALAN, J. Kasha's rule: a reappraisal. *Phys. Chem. Chem. Phys*, v. 21, p. 10061–10069, 2019.
- VERHAGEN, A.; KELARAKIS, A. Carbon dots for forensic applications: A critical review. *Nanomaterials*, v. 10, n. 8, p. 1–27, 2020.
- WANG, C. et al. A hydrothermal route to water-stable luminescent carbon dots as nanosensors for pH and temperature. *Carbon*, v. 82, p. 87–95, 2015.
- WANG, C. et al. Rapid visualization of latent fingerprints with color-tunable solid fluorescent carbon dots. *Part. and Part. Syst. Charact.*, v. 35, n. 3, p. 1700387, 2018.
- WANG, R.; WANG, X.; SUN, Y. One-step synthesis of self-doped carbon dots with highly photoluminescence as multifunctional biosensors for detection of iron ions and pH. *Sens. and Act. B: Chemical*, v. 241, p. 73–79, 2017.

- WU, K.-J.; TORRENTE-MURCIANO, L. Continuous synthesis of tuneable sized silver nanoparticles via a tandem seed-mediated method in coiled flow inverter reactors. *React. Chem. Eng.*, v. 3, 2018.
- XIA, C. et al. Evolution and synthesis of carbon dots: From carbon dots to carbonized polymer dots. *Adv. Sci.*, v. 6, 2019.
- XU, A. et al. Carbon-based quantum dots with solid-state photoluminescent: Mechanism, implementation, and application. *Nano Micro Small*, v. 16, p. 2004621, 2020.
- XU, X. et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 126, n. 40, p. 12736–12737, 2004.
- YAN, F. et al. The fluorescence mechanism of carbon dots, and methods for tuning their emission color: a review. *Micro. Acta*, v. 31, n. 13, p. 186–583, 2019.
- YANG, N.; JIANG, X.; PANG, D.-W. *Carbon Nanoparticles and Nanostructures*. [S.l.]: Springer Cham, 2016. ISBN 978-3-319-28782-9.
- YANG, S. et al. Carbon dots as nontoxic and high-performance fluorescence imaging agents. *J. Phys. Chem. C Nanomater. Interfaces*, v. 113, p. 18110–18114, 2009.
- YAZID, S. M. et al. Detection of sn(ii) ions via quenching of the fluorescence of carbon nanodots. *Microchim. Acta*, v. 180, p. 137–143, 2013.
- YOSHIMURA, M.; BYRAPPA, K. Hydrothermal processing of materials: past, present and future. *J. Mater. Sci.*, v. 43, p. 2085–2103, 2008.
- YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. *Física IV - Ótica e Física Moderna*. [S.l.]: Pearson, 2009. ISBN 978-85-88639-35-5.
- YU, J. et al. Theoretical understanding of structure-property relationships in luminescence of carbon dots. *J. of Phys. Chem. Lett.*, v. 32, p. 7671–7687, 2021.
- YU, P. et al. Temperature-dependent fluorescence in carbon dots. *The J. of Phys. Chem. C*, v. 116, n. 48, p. 25552–25557, 2012.
- ZHANG, J.; YU, S.-H. Carbon dots: large-scale synthesis, sensing and bioimaging. *Materials Today*, v. 19, n. 7, p. 382–393, 2016.
- ZHANG, M. et al. Red/orange dual-emissive carbon dots for ph sensing and cell imaging. *Nano Research*, v. 12, n. 4, p. 815–821, 2019.
- ZHANG, T. et al. Tricolor emissive carbon dots for ultra-wide range ph test papers and bioimaging. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 298, p. 126869, 2019.
- ZHANG, Y.; HE, J. Facile synthesis of s, n co-doped carbon dots and investigation of their photoluminescence properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, n. 31, p. 20154–20159, 2015.
- ZHAO, B.; TAN, Z. Fluorescent carbon dots: Fantastic electroluminescent materials for light-emitting diodes. *Advanced Science*, v. 8, p. 2001977, 2021.
- ZHENG, C.; AN, X.; GONG, J. Novel ph sensitive n-doped carbon dots with both long fluorescence lifetime and high quantum yield. *RSC Advances*, v. 5, n. 41, p. 32319–32322, 2015.

ZHU, P. et al. Origins of efficient multiemission luminescence in carbon dots. *Chem.Mater.*, v. 31, n. 13, p. 4732–4742, 2019.

ZHU, S. et al. Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 52, p. 1–6, 2013.

A Apêndice A

RSC Advances



PAPER

View Article Online
View Journal | View Issue



Cite this: *RSC Adv.*, 2021, 11, 2767

Temperature-dependence on the optical properties of chitosan carbon dots in the solid state†

Artur F. Sonsin,^a Sendy M. S. Nascimento,^a Itiara Mayra B. Albuquerque,^a Elaine C. O. Silva,^a José Carlos A. Rocha,^a Raissa S. Oliveira,^b Cintya D'Angeles E. S. Barbosa,^b Samuel T. Souza^a and Eduardo J. S. Fonseca^{a*}

We report the synthesis of chitosan-derived aminated carbon dots with dual fluorescence bands and their influence on the morphology, absorption and emission spectral profiles as well as on the band gap energy in relation to thermal treatment after synthesis. To unravel these changes, we performed spectroscopic measurements in the solid state on two stages at temperatures ranging from 303 to 453 K. For the first heating stage, the emission spectrum showed a 20 nm red shift and a new absorption band at 350 nm, possibly related to new bonds and/or nitrogenous molecular fractions. For the second heating stage in the same temperature range, no displacements in the emission spectrum were observed and both the energy gap and bandwidths for the two emission bands are practically constant, indicating a change nitrogen moiety exposed on the surface. Furthermore, through atomic force microscopy it was noted that the morphology and size of the CDs were not significantly affected by the increase in temperature. It is noteworthy that the values of the Huang–Rhys factor, respectively, 2.584×10^{-10} and 2.315×10^{-9} for band I and II emission after the second heating indicate a mechanism of weak electron–phonon interactions. This work may open a novel perspective for the development of new surface modulation strategies for carbon dots subjected to thermal treatment in the solid state.

Received 10th September 2020
Accepted 3rd January 2021

DOI: 10.1039/D0RA07779H

rsc.li/rsc-advances

Introduction

Carbon dots (CDs) are a class of carbon-based nanomaterials that have attracted researchers' attention because of their excellent optical and electrical properties, low cytotoxicity,¹ excellent biocompatibility, and impressive photostability.² Furthermore, the low cost, tunable excitation and emission wavelength, and superior solubility in water are some of the key features that have made research into them increase exponentially in the last 10 years.³

Due to their excellent photoluminescence (PL) properties, CDs have been shown to be immensely promising for diverse applications, particularly biological ones.^{4–6} They have been used as probes for different analytical uses⁷ and also in studies of photocatalysis, energy conversion, optoelectronics, and sensing.^{8–11} Scientific papers about new applications and reviews of CDs have greatly increased since their discovery.^{12–14}

CDs have also several advantages over the already well-known quantum dots (QDs), such as neglectable cytotoxicity as well as easy and inexpensive synthesis. These properties make them strong competitors to QDs, because they can be used as a new type of fluorescent material to replace QDs in many applications.^{15,16}

The optical properties of CDs have been extensively investigated and most of works has been focused on PL associated with the variety of synthesis procedures.^{15,17} CDs emission spectrum may or may not be dependent of the excitation wavelength and the surface structure is considered to be the main reason for that. Some studies have shown a ratio between PL intensity and particle size,^{18–21} surface states^{1,22–25} and heteroatom (presence of oxygen, nitrogen or sulfur).^{22,26,27} These properties can be defined during the synthesis process or through some type of treatment after synthesis.

The PL spectrum of CDs show excitation-, pH-, solvent- and temperature dependence.^{1,18,19,28,29} It is important to notice that is possible to do some kind of treatment after CDs synthesis such as chemical reaction, different solvent, add ions, pH values or temperature.³⁰ Among such effects, the temperature is very prospected to understand the CDs' photophysical properties and for application in the field of thermometry. In the most common cases the temperature leads to a decrease in the PL

^aOptics and Nanoscopy Group, Institute of Physics, Federal University of Alagoas (UFAL), 57072-970, Maceió, Alagoas, Brazil. E-mail: arturfalq@ufal.br; eduardo@fu.ufal.br

^bInstitute of Chemistry and Biotechnology, Federal University of Alagoas (UFAL), 57072-970, Maceió, Alagoas, Brazil

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/D0RA07779H



Tuning the photoluminescence by engineering surface states/size of S, N co-doped carbon dots for cellular imaging applications

Artur F Sonsin^{1,*}, Elaine C O Silva¹, Aldilane L X Marques²,
Lais V A T Silva¹, Sendy M S Nascimento³, Samuel T Souza¹,
Alexandre U Borbely², Cintya D' Angeles E S Barbosa¹ and
Eduardo J S Fonseca^{1,*}

¹Optics and Nanoscopy Group, Institute of Physics, Federal University of Alagoas (UFAL), 57072-970, Maceió, Alagoas, Brazil

²Cell Biology Laboratory, Institute of Health and Biological Sciences, Federal University of Alagoas, Av. Lourival Melo Mota S/n, 57072-970, Maceió, Brazil

³Institute of Chemistry and Biotechnology, Federal University of Alagoas (UFAL), 57072-970, Maceió, Alagoas, Brazil

E-mail: arturfaqueto_sonsin@hotmail.com and eduardo@fis.ufal.br

Received 22 December 2021, revised 17 February 2022

Accepted for publication 20 February 2022

Published 17 March 2022



CrossMark

Abstract

In this research, we have synthesized carbon dots (CDs) co-doped with nitrogen and sulfur by facile hydrothermal method, using citric acid and cysteine as carbon source. The effect of solid-state thermic treatment (STT) at 303–453 K on the size, surface, fluorescence and cellular cytotoxicity of the CDs were systematically investigated. Through a simple STT, it was possible to tune surface states and the average size of the CDs, causing a permanent red shift. Initially, CDs showed a decrease in cell viability with increasing concentration. However, after STT, its viability remained constant with an increase in concentration. Here, we show the possibility to label the cells cytoplasm according to the CDs fluorescence emission before (blue emission) and after STT (red emission). The CDs studied in this paper show selective luminescence properties, which are fundamental for any cell imaging application.

Supplementary material for this article is available [on line](#)

Keywords: carbon dots, thermal treatment, cell imaging

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

Introduction

Carbon Dots (CDs) are the new members of the nanocarbon family. They consist of two parts, a spherical carbon core and functional groups scattered on its surface [1]. They attract a lot of attention from researchers because they exhibit tunable photoluminescence (PL), multicolor emission associated with

excitation, low toxicity, excellent dispersibility and stability, high photostability, large Stokes shift and excellent biocompatibility [1–3]. Its excellent PL properties endow CDs with great potential in many applications, such as nanosensors for detection of metal ions [4, 5] and pH [6]. CDs also exhibit promising activity against various types of viruses, including SARS-CoV-2 [7, 8], antibacterial activity [9, 10], drug delivery and cancer therapy [11–15]. Furthermore, recent advances in energy conversion applications and optoelectronic devices

* Authors to whom any correspondence should be addressed.

B Apêndice B

HISTÓRICO E EXPERIÊNCIA DE PESQUISA

Pesquisadora

Aerolito, São Paulo, SP

Mês/ano - Setembro/2022

- Pesquisa e curadoria de conhecimento, em especial na área de *STEM*

Mestrado em Física

Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Física, Maceió, AL

Mês/ano - julho/2018

- Título da Dissertação: Caracterização Termo-Óptica de Surfactantes Catiônicos
- Orientador: Italo Nunes de Oliveira

Bacharelado em Física

Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Física, Maceió, AL

Mês/ano - Junho/2016

- Título do TCC: Caracterização da CMC do surfactante brometo de cetiltrimetil amônio por meio de tensiometria óptica
- Orientador: Italo Nunes de Oliveira

Iniciação Científica

Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Física, Maceió, AL

Ano - 2012-2016

- Temas: Física experimental no Grupo de Líquidos Anisotrópicos e Polímeros (GLAP). Síntese, manipulação, caracterização físico-química de materiais diversos: cristal-líquido; azocorantes; polímeros; surfactantes e nanopartículas metálicas.
- Orientador: Italo Nunes de Oliveira

Estágio em Laboratório

Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia, Maceió, AL

Mês/ano (início) - fevereiro/2010 - novembro/2010

- Estágio para obtenção do grau de Técnica em Química pelo Instituto Federal de Alagoas, campus Maceió

EXPERIÊNCIA DE ENSINO

Professora de Física: Ensino Médio (2018).

Professora de Matemática: Ensino Fundamental II (2018).

Estágio Docente I **UFAL/IF**: Física do Estado Sólido - Orientadora: profa. Solange Bessa (2019).

Estágio Docente II **UFAL/IF**: Física Básica para Biologia - Orientador: prof. Samuel de Souza (2021).

Professora de Física: Ensino Médio (2022).

Curadora e palestrante: Aerolito - Tomorrow One (2022).

PRÊMIOS

- Excelência Acadêmica - IF/UFAL 2013
- Reconhecimento de trabalho pela Fundação de Amparo a Pesquisa de Alagoas (FAPEAL) 2015
- Excelência Acadêmica - IF/UFAL, viagem/apresentação de trabalho na SBPC 2017
- Jovem líder cientista - International Young Leaders Forum (IYLF) pela American Physical Society (APS) 2021

SKILLS

Competências científicas

- Experiência em sínteses de nanopartículas;
- Preparação de amostras diversas;
- Caracterização mecânica: Tensiometria óptica - tensão superficial e ângulo de contato;
- Caracterização termo-óptica: Varredura Z - transmitância, difusividade térmica, índice de refração e coeficiente termo-óptico;

- Caracterização espectroscópica: Fotoluminescência, absorção no UV-vis e FTIR;
- Divulgação e comunicação científica em redes sociais desde 2016.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

1. **Sendy M. S. do Nascimento**[†], Artur F. Sonsin, Eduardo J. S. Fonseca, Cintya D. E. S. Barbosa. *Pontos quânticos de carbono autodopados: síntese, caracterização e aplicações*. Comunicação oral no XIV Workshop da Pós-Graduação em Física, Maceió-AL, 2022.
2. **Sendy M. S. do Nascimento**[†], Artur F. Sonsin, Eduardo J. S. Fonseca, Cintya D. E. S. Barbosa. *O Que é e Como Aplicar os Pontos Quânticos de Carbono..* e-pôster no II Congresso Digital de Nanobiotecnologia e Bioengenharia.
3. **Sendy M. S. do Nascimento**[†], Artur F. Sonsin, Eduardo J. S. Fonseca, Cintya D. E. S. Barbosa. *Variação de ph em pontos quânticos de carbono autodopados..* Comunicação oral no XIII Workshop da Pós-Graduação em Física, Maceió- AL, 2021.
4. **Sendy M. S. do Nascimento**[†], Artur F. Sonsin, Eduardo J. S. Fonseca, Cintya D. E. S. Barbosa. *Bem-Vinda ao Mundo Nano..* Palestra convidada online na II Semana de Física da UNIFEI, 2020.
5. **Sendy M. S. do Nascimento**[†], Artur F. Sonsin, Eduardo J. S. Fonseca, Cintya D. E. S. Barbosa. *O Mundo Nano dos PQC's..* Palestra convidada online na XXXIX Semana de Estudos da Física - UNESP, 2021.
6. **Sendy M. S. do Nascimento**[†], Artur F. Sonsin, Eduardo J. S. Fonseca, Cintya D. E. S. Barbosa, Itiara Mayra B. Albuquerque, Elaine C. O. Silva, Jose Carlos A. Rocha. *Analysis of the Temperature on C-dots..* Poster no Workshop on Skills for Young Scientists and Increasing diversity in STEM, 2019.