



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
CURSO DE QUÍMICA LICENCIATURA



ISLAINE ELÍ LIMA GOMES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE *CARBON DOTS* E SEUS COMPÓSITOS À
BASE DE RESINA MELAMÍNICA APLICADOS COMO TINTA
ANTIFALSIFICAÇÃO E EM PÓ REVELADOR DE IMPRESSÕES DIGITAIS
LATENTES.**

Maceió-AL
2024

ISLAINE ELÍ LIMA GOMES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE *CARBON DOTS* E SEUS COMPÓSITOS À
BASE DE RESINA MELAMÍNICA APLICADOS COMO TINTA
ANTIFALSIFICAÇÃO E EM PÓ REVELADOR DE IMPRESSÕES DIGITAIS
LATENTES.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao curso de Química Licenciatura da
Universidade Federal de Alagoas (UFAL),
como requisito parcial à obtenção do título de
licenciado(a) em Química.

Orientadora: Prof^a Dr^a Cintya D'Angeles do
Espírito Santo Barbosa
Coorientador: Prof. Dr. Josué Carinhonha
Caldas Santos

Maceió-AL
2024

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

G633s Gomes, Islaine Elí Lima.

Síntese e caracterização de *carbon dots* e seus compósitos à base de resina melamínica aplicados como tinta antifalsificação e em pó revelador de impressões digitais latentes / Islaine Elí Lima Gomes. – 2024.

58 f. : il.

Orientadora: Cintya D'Angeles do Espírito Santo Barbosa.

Orientador: Josué Carinhanha Caldas Santos.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química: Licenciatura) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2024.

Bibliografia: f. 54-58.

1. *Carbon dots*. 2. Tinta anti-falsificação. 3. Pós fluorescentes. 4. Impressões digitais latentes. I. Título.

CDU: 543.427.4

Dedico esse TCC a minha primeira professora, minha mãe, que me ensinou que a educação tem raízes amargas, mas frutos doces.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por conduzir minha trajetória até aqui, permitindo que eu tivesse saúde, fortaleza e determinação para a realização deste trabalho, e a Nossa Senhora por interceder em cada súplica. A minha família por estar ao meu lado e por todo o apoio nesses quase cinco anos, em especial à minha mãe, por ser a maior fonte de inspiração na luta por meus objetivos acadêmicos, ao meu pai, por ser fonte de cuidado e proteção, e ao meu irmão Esdras por alegrar os meus dias e ser o meu parceirinho para tudo.

À minha orientadora, professora Cintya Barbosa, por aceitar o pedido aleatório de uma estudante em desespero (pós-pandemia) para entrar em um laboratório de pesquisa, por toda a confiança e ajuda no processo, mas para além disso, por ser meu espelho para o futuro, uma amiga sempre que necessário e por “vender sonhos”, mostrando na prática que é possível concretizá-los. Ao professor Josué Carinhonha, por todo o apoio, orientação, paciência e colaboração durante esse percurso de orientação. Ao papiloscopista André Talhari (POLITEC-MT), por toda a colaboração nesse trabalho.

Aos professores que marcaram minha trajetória acadêmica, de modo especial: Mônica Araújo, Daniela Anunciação e Juliana Theodoro. É sempre bom ter por perto pessoas que nos inspiram e nos lembram aonde queremos chegar. E, claro, não posso deixar de citar os professores da Educação Básica que foram o pontapé inicial para a minha entrada na licenciatura, sendo desde o início espelhos de competência, moldando também minha forma de enxergar o mundo para além da sala de aula. De modo particular, Carol Vasco e Jonas Rodrigues, os meus pais pedagógicos do Ensino Médio.

À família do Laboratório de Materiais Luminescentes e Estudos Ambientais (LumiAm), minha segunda casa... Anderson, Angela, Anna, Carlinhos, Carlos Lechuga, Clarisse, Débora, Diego, Fátima, Gabriel, Joyce, Láise, Laura, Livia, Marcos, Matheus, Naidson, Orlando, Selenia, Silvaneide, Vitor... agradeço por toda a parceria e conversas (merecem um bolinho com café kkk). Aos amigos da graduação... Milenna Caryne, Jéssica Pollyane, Isadora Rebeca, Islany Thaíssa, Rogério Teófilo, Marcelo Oliveira, Mariana Bispo, Douglas Damião, Hakkenen, Elizandra, Vinícius, Pedro Lucas... Às minhas colegas de quarto Maria Laura e Clarice Rodrigues, por me aguentarem fazendo café às 2h da manhã durante a realização desse trabalho e por todo o incentivo. Ao pessoal do C.A. pela vivência que tornou a graduação memorável. Sem todos vocês, a caminhada seria completamente sem graça.

Ao Instituto de Química e Biotecnologia e todos os docentes que pude conhecer no decorrer dessa trajetória, à Universidade Federal de Alagoas, à Fundação Coordenação de

Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelas bolsas concedidas durante o curso, ao Programa de Cooperação Acadêmica em Segurança Pública e Ciências Forenses (PROCAD - Segurança Pública e Ciências Forenses) financiado pela CAPES, que possibilitou o desenvolvimento da pesquisa de Iniciação Científica, tendo como um dos frutos o presente trabalho.

Por fim, agradeço a mim mesma pela paciência em encarar uma pandemia no início do curso e uma greve no fim, por insistir diante de obstáculos, por ter que dormir na casa da professora para conseguir fazer uma prova de Cálculo (obrigada tia Ju kkk), por suportar as 4h diárias de ônibus no início e por não ter desistido de nenhum objetivo. A distância mais curta entre dois pontos pode ser a linha reta, mas foi no caminho curvo que vivenciei as melhores experiências dessa maratona acadêmica, e ainda há um longo caminho a ser percorrido.

“Trago dentro do meu coração,
Como num cofre que se não pode fechar de cheio,
Todos os lugares onde estive,
Todos os portos a que cheguei,
Todas as paisagens que vi através de janelas ou vigias,
Ou de tombadilhos, sonhando,
E tudo isso, que é tanto, é pouco para o que eu quero.”

...

“Não sou nada.
Nunca serei nada.
Não posso querer ser nada.
À parte isso, tenho em mim todos os sonhos do mundo.”

Álvaro de Campos
(*Heterônimo de Fernando Pessoa*)

RESUMO

Os *carbon dots* (CDs) têm se destacado no cenário científico por suas propriedades únicas, como alta intensidade de fluorescência, biocompatibilidade; e, versatilidade em diferentes aplicações, revolucionando áreas como segurança documental, propriedade intelectual e direitos autorais, bem como a área forense. Nessa perspectiva, o presente trabalho objetivou sintetizar CDs derivados dos precursores ácido cítrico e ureia, visando seu uso como tinta fluorescente anti-falsificação, além de incorporá-los na base polimérica melamina-ureia-formaldeído (MUF) para obtenção de um pó fluorescente revelador de impressões digitais latentes (IDLs). Para tanto, os CDs obtidos (CD-UAC) foram sintetizados via metodologia em microondas (720 W), enquanto a resina MUF foi obtida por precipitação. Para aplicação como pó fluorescente na revelação das IDLs o nanocompósito (MUF_CD-UAC) foi obtido via incorporação do CD-UAC, enquanto a tinta fluorescente por meio da adição de glicerina P.A a solução de CD-UAC. Os materiais obtidos foram caracterizados utilizando as técnicas de TEM, SEM, XRD, FTIR, UV-Vis e PL. O CD-UAC exibiu tamanho médio de $2,19 \text{ nm} \pm 0,58 \text{ nm}$, com espaçamento de rede de $1,31 \text{ \AA}$, característico do plano de difração (100). Os espectros de FTIR revelaram que os materiais sintetizados exibiam grupamentos oxigenados e nitrogenados, e para o nanocompósito regiões que indicavam a presença de vibrações e estiramentos característicos de ambos os precursores. Além disso, o CD-UAC exibiu comprimento de onda de emissão máximo ($\lambda_{\text{em}} \text{ máx.}$) em 440 nm ($\lambda_{\text{exc}} \text{ máx.} = 350 \text{ nm}$), enquanto o MUF_CD-UAC apresentou $\lambda_{\text{em}} \text{ máx.}$ em 500 nm, além de uma banda em 350 nm proveniente da MUF. A nanopartícula demonstrou ser fotoestável, havendo apenas uma diferença percentual de intensidade relativa a 0,794% - em 60 minutos de exposição à luz UV ($\lambda = 350 \text{ nm}$). Foram realizados testes com as tintas anti-falsificação a base de CD-UAC, as quais exibiram alta intensidade de fluorescência e estabilidade mesmo após 1 ano de impressão. O pó fluorescente obtido foi utilizado para revelar IDLs em diferentes superfícies, apresentando contraste adequado de tal modo a serem validadas pelo método de *Vucetich* e pelo software *Verifinger SDK*, possibilitando a identificação de pontos característicos e o exame do confronto. Por fim, as IDLs também demonstraram estabilidade frente à exposição ao ar durante 6 meses, não afetando seu contraste e intensidade de FL e contribuindo para a comprovação da validação dos *carbon dots* dentro de ambas as aplicações.

Palavras-chave: *carbon dots*, tinta anti-falsificação, pós fluorescentes, impressões digitais latentes.

ABSTRACT

Carbon dots (CDs) have stood out on the scientific scene for their unique properties, such as high fluorescence intensity, biocompatibility; and versatility in different applications, revolutionizing areas such as document security, intellectual property and copyright, as well as forensics. The aim of this study was to synthesize CDs derived from the precursors citric acid and urea, with a view to using them as a fluorescent anti-counterfeiting ink, as well as incorporating them into the melamine-urea-formaldehyde (MUF) polymer base to obtain a fluorescent powder for revealing latent fingerprints (IDLs). To this end, the CDs obtained (CD-UAC) were synthesized using a microwave method (720 W), while the MUF resin was obtained by precipitation. The nanocomposite (MUF_CD-UAC) was obtained by incorporating the CD-UAC as a fluorescent powder for developing IDLs, while the fluorescent dye was obtained by adding P.A. glycerin to the CD-UAC solution. The materials obtained were characterized using TEM, SEM, XRD, FTIR, UV-Vis and PL techniques. The CD-UAC exhibited an average size of $2.19 \text{ nm} \pm 0.58 \text{ nm}$, with a lattice spacing of $1.31 \text{ \AA}$, characteristic of the diffraction plane (100). The FTIR spectra revealed that the synthesized materials exhibited oxygenated and nitrogenated groups, and for the nanocomposite, regions that indicated the presence of vibrations and stretches characteristic of both precursors. In addition, CD-UAC exhibited a maximum emission wavelength ($\lambda_{\text{em max}}$) at 440 nm ($\lambda_{\text{exc max}} = 350 \text{ nm}$), while MUF_CD-UAC showed $\lambda_{\text{em max}}$ at 500 nm, in addition to a band at 350 nm from MUF. The nanoparticle proved to be photostable, with only a percentage difference in intensity relative to 0.794% - in 60 minutes of exposure to UV light ($\lambda = 350 \text{ nm}$). Tests were carried out with CD-UAC-based anti-counterfeiting inks, which showed high fluorescence intensity and stability even after 1 year of printing. The fluorescent powder obtained was used to reveal IDLs on different surfaces, showing adequate contrast so that they could be validated using the *Vucetich* method and *Verifinger SDK* software, making it possible to identify characteristic points and examine the match. Finally, the IDLs also showed stability when exposed to air for 6 months, without affecting their contrast and FL intensity and helping to prove the validation of the carbon dots in both applications.

Keywords: *carbon dots*, anti-counterfeiting ink, fluorescent powders, latent fingerprints.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: pontos quânticos de carbono descobertos a partir da síntese de nanotubos de carbono.	16
Figura 2: Carbon dots derivados de ácido cítrico e etilenodiamina, apresentando alto rendimento quântico.	17
Figura 3: representação da estrutura do núcleo dos carbon dots.	18
Figura 4: Classificação dos carbon dots.	19
Figura 5: Abordagens “top down” e “bottom up” comumente utilizadas para síntese de carbon dots.	20
Figura 6: Diagrama de Jablonski simplificado, diferenciando a fluorescência da fosforescência.	21
Figura 7: espectros de emissão de carbon dots (a) independente e (b) dependente da excitação.	23
Figura 8: tinta anti-falsificação à base de A) carbon quantum dots e B) nanopartículas de $\text{LuVO}_4\text{:Eu}$.	29
Figura 9: Metodologia de aplicação da tinta fluorescente antifalsificação em refil de caneta e cartucho de tinta para impressão.	36
Figura 10: Metodologia de aplicação do pó fluorescente MUF_CD-UAC em diferentes superfícies.	37
Figura 11: A-B) Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) do CD-UAC, C) Imagem TEM e distância interplanar para o plano (110) e D) distribuição do tamanho de partícula do CD-UAC.	39
Figura 12: Difratoograma de Raios X do CD-UAC, resina MUF e nanocompósito MUF_CD-UAC.	40
Figura 13: Espectro de FTIR do CD-UAC, resina MUF e nanocompósito MUF_CD-UAC.	42
Figura 14: Espectro de absorção no UV-Vis do CD-UAC, resina MUF e nanocompósito MUF_CD-UAC.	43
Figura 15: Espectro de fotoluminescência A) do CD-UAC e B) da resina MUF e do nanocompósito MUF_CD-UAC.	44
Figura 16: Fotoestabilidade do CD-UAC sob radiação ultravioleta de 350 nm.	45
Figura 17: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) da resina MUF A) com ampliação de 89× e B) 598×.	46

Figura 18: Imagens de aplicação da tinta antifalsificação à base de CD-UAC para escrita – sem e com exposição à luz UV - utilizando A) caneta pincel e B) caneta esferográfica.....	47
Figura 19: Aplicação da tinta anti-falsificação à base de CD-UAC em cartucho de tinta para impressão de A) QR Code, B) símbolo para documentos e C) utilização da tinta em cédula Real – imagens sem e com exposição à luz UV.	48
Figura 20: (A) Registro de impressão de QR Code tirado no mesmo dia, em cartucho de tinta, sem e com UV; (B) registro de impressão de QR Code após 1 ano armazenada e (C) registro de impressão de símbolo após 1 ano armazenada.	49
Figura 21: Imagens das impressões digitais latentes (IDLs) reveladas com o nanocompósito MUF_CD-UAC em superfícies de A) vidro, B) metal, C) plástico, D) madeira e E) papel, sem e com exposição à luz UV.	50
Figura 22: Exame do Confronto entre as digitais de referência e a revelada com o nanocompósito MUF_CD_UAC, realizado através do método de D. Juan Vucetich; Pontos característicos encontrados e classificação quanto ao tipo fundamental da digital.....	51
Figura 23: Identificação de pontos característicos e confronto com digital de referência utilizando o software VeriFinger SDK, versão 12.3.	51
Figura 24: A) Impressão digital revelada com MUF_CD-UAC após seis meses de deposição, sendo conservadas as propriedades ópticas no nanomaterial; B-C) Distância em pixels entre as cristas e os sulcos das IDLs reveladas com pó comercial verde e o pó produzido, respectivamente.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Listagem de trabalhos utilizando ácido cítrico e ureia para a síntese de carbon dots.	24
Tabela 2: Reagentes e soluções utilizadas nas sínteses.	32

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CD-UAC	<i>Carbon Dots</i> derivados de ácido cítrico e ureia
Cdot	<i>Carbon Dots</i>
CDs	<i>Carbon Dots</i>
CPDs	Pontos poliméricos de carbono
CQDs	Pontos quânticos de carbono
FL	Fluorescência
GQDs	Pontos quânticos de grafeno
IDLs	Impressões Digitais Latentes
MF	Resina melamina-formaldeído
MUF	Melamina-ureia-formaldeído
MUF_CD-UAC	Nanocompósito obtido pela incorporação de MUF e CD-UAC
RMP	Resina melamínica polimérica
UF	Resina Ureia-formaldeído

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	16
2.1. CARBON DOTS: HISTÓRICO, CONCEITO E ESTRUTURA	16
2.2. MÉTODOS DE SÍNTESE E MECANISMO DE FORMAÇÃO DOS CARBON DOTS.....	19
2.3. MECANISMO DE LUMINESCÊNCIA DOS CARBON DOTS.....	20
2.4. CARBON DOTS DERIVADOS DE ÁCIDO CÍTRICO E UREIA	23
2.5. CARBON DOTS EM MATRIZES SÓLIDAS PARA ATUAREM COMO PÓS REVELADORES DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES (IDLs)	25
2.6. A RESINA MELAMINA-UREIA-FORMALDEÍDO	27
2.7. CARBON DOTS APLICADOS COMO TINTA ANTIFALSIFICAÇÃO	28
3. OBJETIVOS	31
3.1. Objetivo geral	31
3.2. Objetivos específicos.....	31
4. METODOLOGIA.....	32
4.1. REAGENTES E SOLUÇÕES.....	32
4.2. SÍNTESE DOS PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO (CARBON DOTS).....	33
4.3. SÍNTESE DA RESINA POLIMÉRICA MUF	33
4.4. OBTENÇÃO DO NANOCOMPÓSITO FLUORESCENTE	33
4.5. CARACTERIZAÇÕES DOS NANOMATERIAIS.....	34
4.7. APLICAÇÃO COMO NANOCOMPÓSITOS/PÓS FLUORESCENTES PARA REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES	37
4.8. TRATAMENTO DE IMAGENS PARA OBTENÇÃO DO GRAY VALUE E EXAME DO CONFRONTO POR MEIO DOS MÉTODOS DE VUCETICH E SOFTWARE VERIFINGER SDK	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
5.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	39
5.2. Difrátograma de Raios X (DRX).....	40
5.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	41
5.4. Espectroscopia de absorção da região do ultravioleta visível (UV-Vis) e refletância difusa (DR UV-Vis).....	42
5.5. Espectroscopia de Fotoluminescência (PL).....	43
5.6. Fotoestabilidade.....	45
5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	45
5.8. CD-UAC como tinta fluorescente antifalsificação invisível	46

5.9. CD-UAC incorporado à resina melamina-ureia-formaldeído (MUF) para revelação de impressões digitais latentes (IDLs).....	49
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	53
7. PERSPECTIVAS.....	54
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

1. INTRODUÇÃO

Desde sua descoberta em 2004, por Xu e colaboradores, os *carbon dots* (CDs) têm atraído grande interesse na comunidade científica devido às suas propriedades únicas e sua ampla gama de aplicações. Identificados inicialmente como subprodutos fluorescentes da síntese de nanotubos de carbono, os CDs são nanopartículas à base de carbono com tamanho inferior a 10 nm e características químicas e ópticas notáveis.

Os CDs se destacam por seu mecanismo de fluorescência, que pode ser ajustado pela modificação de sua superfície ou núcleo grafítico. Devido à sua fluorescência ajustável e à estabilidade em diversas condições ambientais, essas nanopartículas podem ser incorporadas em formulações de tinta para criar marcas de segurança que só são visíveis sob luz ultravioleta. Essa aplicação é crucial no combate à falsificação de documentos, embalagens e outros produtos, oferecendo uma solução avançada, sustentável e de baixo custo para a proteção de informações e bens.

Uma das principais limitações dos CDs é a supressão de fluorescência, conhecida como *quenching*. Esse fenômeno ocorre frequentemente em estado sólido devido à agregação das partículas, reduzindo significativamente sua eficiência óptica. Para superar esse problema, estratégias têm sido desenvolvidas, como a incorporação de CDs em matrizes sólidas que previnem a formação de agregados (Wang *et al.*, 2020). A resina melamina-ureia-formaldeído (MUF) desponta como uma matriz promissora nesse contexto, devido à sua alta área superficial, resistência química e excelente compatibilidade com nanopartículas. Essa resina apresenta características estruturais que permitem a dispersão uniforme dos CDs, preservando suas propriedades luminescentes e garantindo sua funcionalidade em diferentes aplicações (Song *et al.*, 2022), a exemplo da área forense para revelar impressões digitais latentes (IDLs).

Impressões digitais latentes são invisíveis a olho nu e requerem técnicas específicas para sua revelação (Daluz, 2015). A química dos CDs, combinada com a estrutura polimérica rica em grupos oxigenados e nitrogenados da resina MUF, permite a interação com os componentes químicos das secreções deixadas pelas cristas de fricção, tornando as impressões digitais visíveis sob luz ultravioleta específica ($\lambda = 370$ nm). Essa abordagem, além de eficaz, é economicamente acessível e ambientalmente segura, ampliando sua aplicação na área forense.

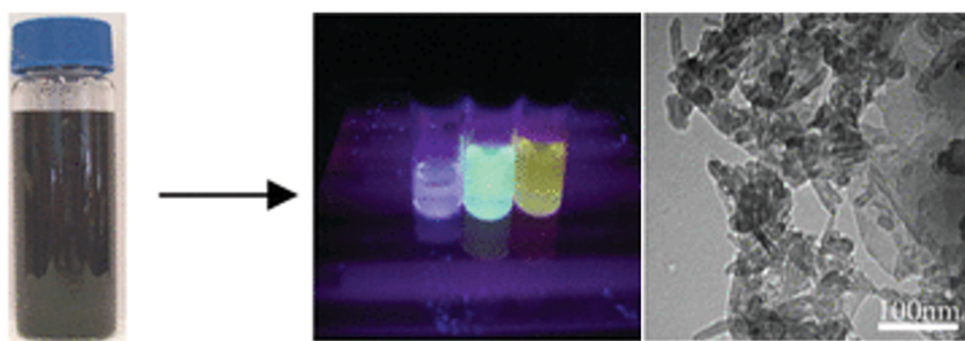
Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar *carbon dots* derivados de ácido cítrico e ureia, bem como seus nanocompósitos à base de resina melamínica, investigando suas aplicações tanto como tinta anti-falsificação, quanto como reveladores de impressões digitais latentes. Além disso, pretende-se explorar as propriedades ópticas, químicas e estruturais desses sistemas, buscando contribuir para o avanço tecnológico em segurança documental, propriedade intelectual e direitos autorais, e forense.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. CARBON DOTS: HISTÓRICO, CONCEITO E ESTRUTURA

Os *carbon dots* (Cdots/CDs) são nanopartículas ou pontos quânticos advindos de uma fonte de carbono que possuem, geralmente, tamanho inferior a 10 nm. Sua descoberta se deu em 2004 por Xu e colaboradores (Figura 1), onde, sintetizando nanotubos de carbono por meio da técnica de descarga em arco elétrico, observou a presença de um material fluorescente durante o processo de purificação (Xu *et al.*, 2004).

Figura 1 - pontos quânticos de carbono descobertos a partir da síntese de nanotubos de carbono.



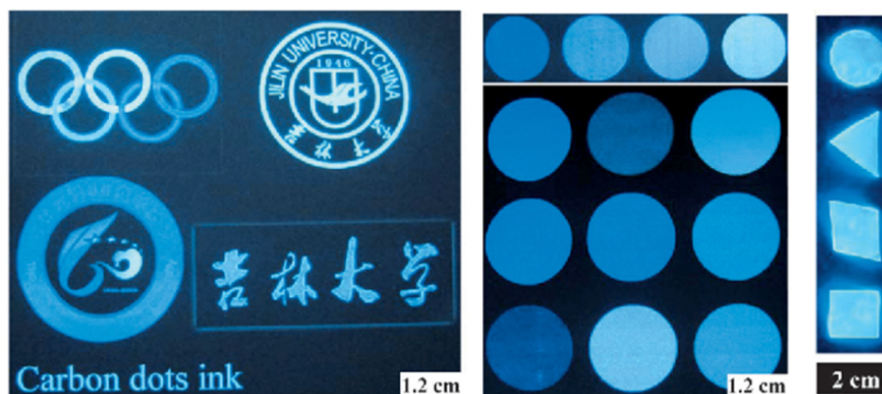
Fonte: Xu *et al.*, 2004.

As primeiras descobertas foram decisivas para nortear outros pesquisadores a explorarem tais propriedades. Dessa forma, dois anos depois Sun e colaboradores desenvolvem um método de síntese via ablação a laser tendo como foco o produto fluorescente. Assim, a nomenclatura “*carbon dots*” ganha notoriedade no ramo científico. Os pesquisadores realizaram, ainda, a passivação da superfície da nanopartícula e obtiveram êxito com as propriedades fotoluminescentes observadas (Sun *et al.*, 2006).

Em 2013, Zhu e colaboradores desenvolvem uma metodologia hidrotermal utilizando os precursores ácido cítrico, sendo uma excelente fonte de carbono, e etilenodiamina, abundante em nitrogênio para melhora das propriedades ópticas (Zhu *et al.*, 2013). A síntese foi efetiva, apresentando um alto rendimento quântico (Figura 2) e comparável com os demais pontos quânticos, como os de semicondutores. Tal conquista passa a atrair pesquisas para descobertas de novos métodos de síntese e purificação, bem como os melhores precursores para tal. Dessa

forma, os *carbon dots* ganham notória visibilidade de modo a serem estudados quanto a sua estrutura.

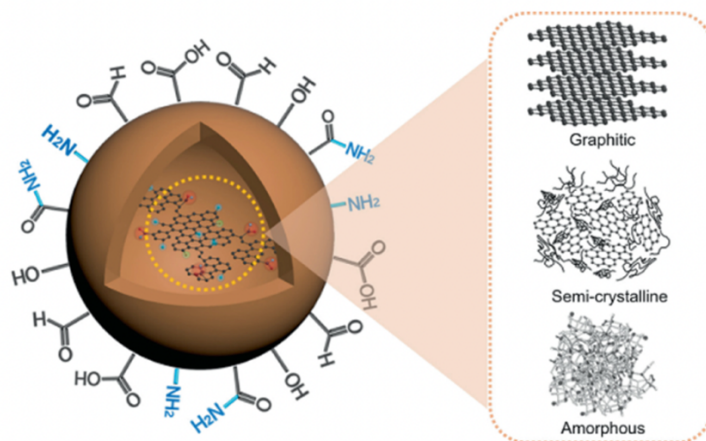
Figura 2 - *Carbon dots* derivados de ácido cítrico e etilenodiamina, apresentando alto rendimento quântico.



Fonte: Zhu *et al.*, 2013.

Os CDs são compostos, de modo geral, por um núcleo grafítico à base de carbono de hibridização sp^2 ou sp^3 e dispostos em camadas. Em sua superfície, a depender da passivação, há a presença de grupamentos funcionais oxigenados, nitrogenados e carbonílicos interagindo por ligações covalentes, que causam defeitos à nanopartícula e podem interferir em sua cristalinidade (Oliveira e Alves, 2022), como demonstrado na Figura 3. Em virtude da presença dos grupos hidrofílicos da superfície, apresentam boa dispersão em água, sendo o principal solvente utilizado na literatura. Ademais, apresentam propriedades como biocompatibilidade, alta intensidade de fluorescência - sendo fotoestável - e capacidade antioxidante (Wang *et al.*, 2022).

Figura 3 - representação da estrutura do núcleo dos *carbon dots*.



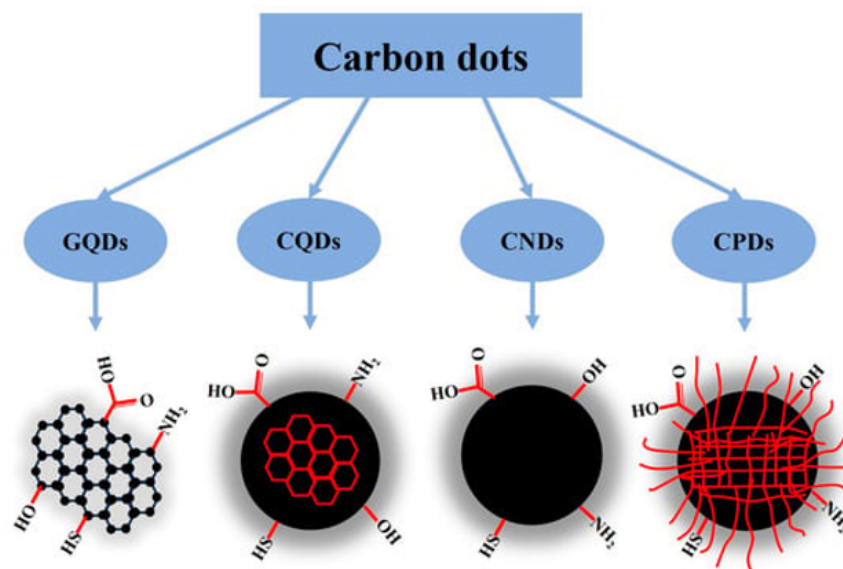
Fonte: Oliveira e Alves, 2022.

Ainda nessa perspectiva, os *carbon dots* puderam ser classificados em 4 representações distintas, estando estas interligadas com seu núcleo: Pontos quânticos de grafeno (GQDs), pontos quânticos de carbono (CQDs), nanopontos de carbono (CNDs) e pontos poliméricos de carbono (CPDs) (Li, Xu e Xu, 2023), Figura 4.

Os GQDs apresentam núcleo com estrutura plana e em camadas de grafeno de hibridização sp^2 definida. Ao redor, portam bordas ricas em grupos funcionais oxigenados e nitrogenados. Contudo, seu núcleo prevalece, levando à alta cristalinidade. Por outro lado, os CQDs não possuem uma estrutura cristalina definida, apresentando maior abundância de grupos funcionais na superfície e sendo classificados como amorfos. Estes apresentam fluorescência eficiente e ajustável tanto devido às características internas de sua estrutura, quanto em virtude do efeito de confinamento quântico por possuir tamanho de partícula extremamente pequeno (Yang, 2020).

Já os CNDs podem ser classificados como amorfos por não apresentarem uma estrutura cristalina bem definida. Assim, sua emissão de fluorescência é menos ajustável que os GQDs e CQDs, mas possui maior solubilidade em água devido aos grupos de superfície (Li et al., 2023). Por fim, os CPDs são caracterizados por sua composição que consiste em carbono e uma matriz polimérica, contribuindo ainda mais em termos de propriedades ópticas devido ao efeito de reticulação (Al et al., 2021).

Figura 4 - Classificação dos *carbon dots*.



Fonte: Li, Xu e Xu, 2023.

2.2. MÉTODOS DE SÍNTESE E MECANISMO DE FORMAÇÃO DOS CARBON DOTS

Os pontos quânticos de carbono podem ser obtidos por meio de suas abordagens principais, sendo elas “*bottom-up*” (do inglês, de baixo para cima) e “*top-down*” (de cima para baixo) (Modi *et al.*, 2023). Cada uma possui uma particularidade em relação aos precursores utilizados, as propriedades do material e sua aplicação (Figura 5).

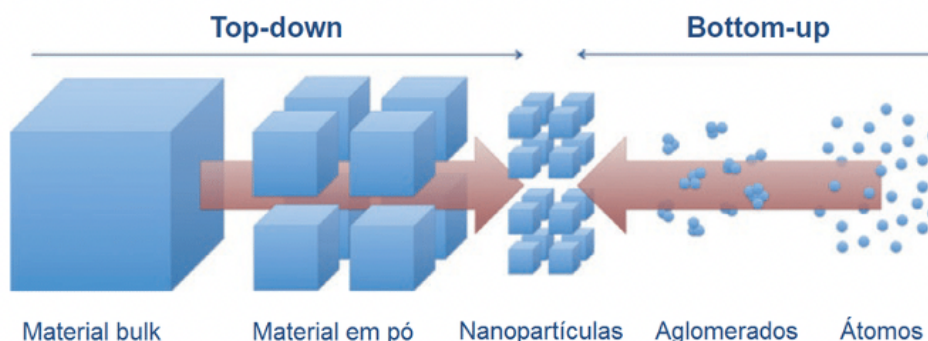
O método *top-down* consiste em fragmentar materiais à base de carbono, como grafite, nanotubos de carbono e carvão ativado, por exemplo, em partículas nanométricas. Essa fragmentação ocorre por meio de técnicas como oxidação química, descamação eletroquímica ou ablação a laser. Para a síntese por oxidação química, o uso de reagentes oxidantes é necessário para quebrar as ligações entre carbonos visando produzir fragmentos menores (Shi *et al.*, 2022).

Essa abordagem oferece vantagens, como o uso de materiais de partida bem estabelecidos, além de suas propriedades grafíticas serem preservadas. Todavia, também apresenta limitações, como a dificuldade de controle do tamanho de partícula, aumento de defeitos em sua estrutura, além de apresentar alto custo no processo de síntese (Zhan *et al.*, 2017).

O método *bottom-up* consiste na síntese de CDs partindo de moléculas orgânicas simples por meio de reações químicas comumente conhecidas. Os precursores mais comuns incluem carboidratos, ácidos orgânicos, polímeros e aminoácidos (Tang *et al.*, 2017). Essa abordagem utiliza, em sua maioria, de processos térmicos, como o método hidrotermal, pirólise ou aquecimento em micro-ondas – doméstico ou industrial –, que facilitam a carbonização, isto é, a decomposição dos compostos orgânicos presentes. Além disso, há a possibilidade de utilizar fontes renováveis, como biomassa partindo do limão e cascas de maracujá, por exemplo, apresentando baixo custo (Silva *et al.*, 2023; Lima, 2023).

Seguindo essa metodologia, há um maior controle sobre as propriedades finais dos *cdots*, como tamanho, funcionalização superficial e estrutura gráfica. Além disso, esse método permite a dopagem com outros elementos para melhorar as propriedades ópticas e eletrônicas das nanopartículas. No entanto, a formação de partículas de tamanho uniforme pode ser um desafio, exigindo condições de reação bem ajustadas.

Figura 5 - Abordagens “*top down*” e “*bottom up*” comumente utilizadas para síntese de *carbon dots*.



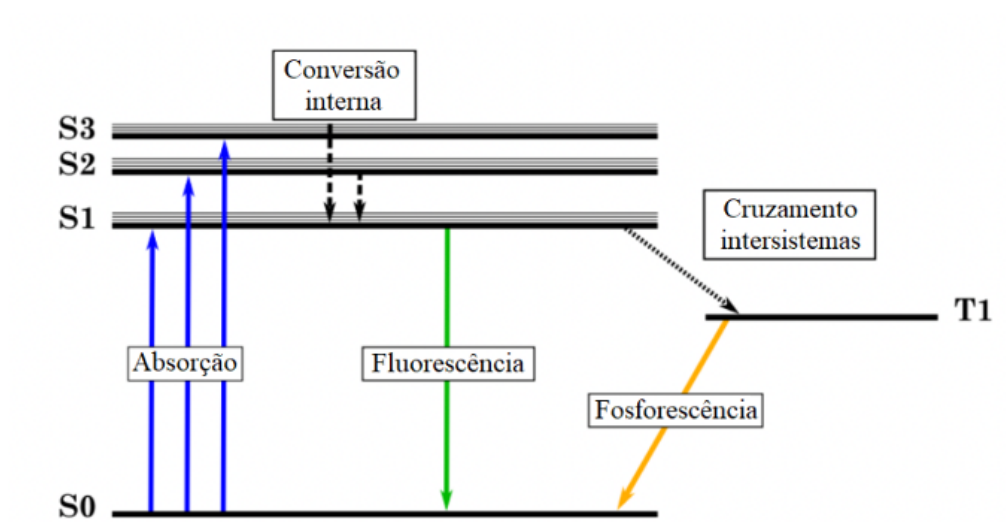
Fonte: Chrischon, 2016.

2.3. MECANISMO DE LUMINESCÊNCIA DOS CARBON DOTS

O fenômeno de luminescência consiste na emissão de luz de uma substância em decorrência de estados excitados eletronicamente (Nascimento, 2022). Diante disso, pode ocorrer por diferentes formas, como por estímulo elétrico – eletroluminescência –, por processos biológicos – bioluminescência –, ou ainda por radiação de fótons – fotoluminescência. Esta última pode ser subdividida em fluorescência e fosforescência (Lakowicz, 2006).

A fluorescência se difere da fosforescência em virtude de seus mecanismos de transição para o estado fundamental, uma vez que, na primeira, o elétron excitado ocupa um estado de alta energia, denominado singleto excitado (S_1), e há a transição para o estado fundamental – singleto fundamental (S_0). Visto que essa transição é permitida pelas regras de seleção quântica, ocorre de maneira mais rápida. De outro modo, na fosforescência o elétron excitado ocupa o estado de energia tripleto excitado (T_1), com spins paralelos ao do estado fundamental, e ao voltar para o estado singleto fundamental (S_0) há uma proibição na transição em virtude das regras de seleção quântica impostas pela regra de Hund, ocasionando em um processo lento, como é demonstrado no diagrama de Jablonski (Figura 6) (Skoog *et al.*, 2009).

Figura 6 - Diagrama de Jablonski simplificado, diferenciando a fluorescência da fosforescência.



Fonte: Bagnato e Requena, 2023.

O mecanismo de luminescência dos *carbon dots* consiste em uma emissão de fluorescência e esta pode estar inteligada a diferentes teorias, sendo frequentemente associada aos efeitos do centro de fluorescência com domínios π conjugados e aos efeitos do estado de superfície.

Os efeitos do centro são associados aos efeitos de confinamento quântico, que ocorre quando os elétrons em um átomo ou partícula estão restritos a uma região espacial limitada para movimentação. Assim, a fluorescência dos CDs é influenciada quando o tamanho dos domínios π conjugados (com hibridização sp^2) se torna menor que o raio de Bohr de excitação, que é de aproximadamente $0,529 \text{ \AA}$ ($5,29 \times 10^{-11} \text{ m}$). Essa restrição espacial altera as propriedades

eletrônicas e ópticas do material, impactando diretamente seu comportamento luminescente (Zhao *et al.*, 2022).

A medida em que os domínios π conjugados dos CDs são aumentados, há uma diminuição de energia entre as bandas de condução e valência (diminuição do bang gap), levando a um maior comprimento de onda de emissão, como já proposto por Planck:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

E= energia do fóton

H= constante de Planck

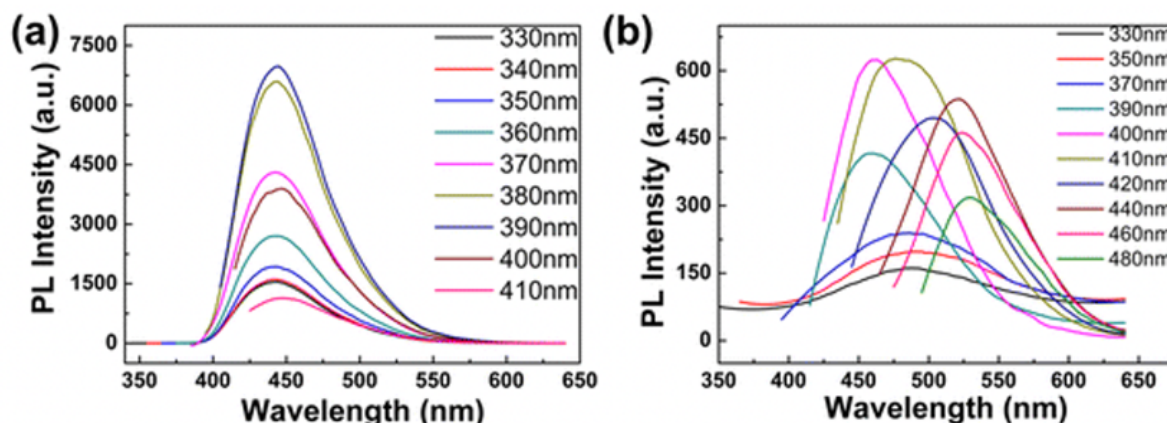
C = velocidade da luz

l= comprimento de onda

Ademais, o estado de superfície é um mecanismo muito utilizado e aceito para explicar a fluorescência dos CDs. Estes são responsáveis pela formação de armadilhas de energia, atuando como centros de captura de elétrons e ocasionando a fluorescência do *carbon dot* (Ding *et al.*, 2020). Diversos trabalhos na literatura relatam que a utilização de precursores contendo oxigênio e nitrogênio como grupos de superfície são os responsáveis por suas propriedades fluorescentes.

As nanopartículas de carbono podem ainda se comportarem de duas formas distintas em relação à sua emissão de FL: emissão dependente de excitação e independente de excitação. A primeira consiste na mudança de comprimento de onda de emissão à medida em que o comprimento de onda de excitação é alterado. Já na segunda, os CDs emitem em um único comprimento de onda, independentemente da excitação irradiada na amostra (Singh *et al.*, 2023), como demonstrado na Figura 7.

Figura 7 - espectros de emissão de *carbon dots* (a) independente e (b) dependente da excitação.



Fonte: Adaptado de Li *et al.*, 2017.

2.4. CARBON DOTS DERIVADOS DE ÁCIDO CÍTRICO E UREIA

A literatura aborda diversos trabalhos utilizando os precursores ácido cítrico e ureia na síntese de *carbon dots*, seja devido à acessibilidade, baixo custo, eficiência e por possuírem particularidades químicas favoráveis para a formação destas nanopartículas. O ácido cítrico é uma molécula rica em grupos -COOH e -OH, sendo estes fundamentais para a formação dos domínios π -conjugados no núcleo grafítico, além de ser uma fonte abundante de carbono após a carbonização térmica. Já a ureia tende a atuar como fonte de nitrogênio de maneira a melhorar as propriedades ópticas, como anteriormente citado.

Simões e colaboradores utilizaram ácido cítrico e ureia como precursores para uma síntese de CDs utilizando microondas, sendo um método rápido, econômico e ambiental. Diante disso, foram observadas propriedades como fluorescência dependente do comprimento de onda de excitação e sensibilidade a pH. Os CDs apresentaram capacidade seletiva e sensível para detecção de hipoclorito (pH 4) e peroxinitrito (pH 9), com limites de detecção de 0,5 μM e 1,5 μM , respectivamente (Simões *et al.*, 2016).

Visando uma metodologia por pirólise a altas temperaturas, Stachowska e colaboradores sintetizaram CDs de ácido cítrico e ureia a 230°C, via pirólise, seguida de purificação por diálise e filtração. As propriedades observadas incluíram fotoluminescência dependente da excitação e rendimento quântico de até 32%, que variaram conforme os métodos de purificação e componentes resultantes (Stachowska *et al.*, 2021).

Yao *et al.* (2022) explora a metodologia por tratamento hidrotérmico, utilizando um reator de microondas a 160°C por 4 horas. Para purificação, ele utiliza os mesmos métodos do trabalho anterior. Estes CDs apresentam emissão fluorescente azul (λ_{em} = 448 nm), estabilidade em pH e em temperaturas variadas, além da descoberta de novos fluoróforos associados à emissão. Ademais, demonstraram luminescência aumentada por agregação (AEE).

Outro método de síntese é evidenciado por Egorova e colaboradores, que utiliza ácido cítrico e ureia dissolvidos em formamida sob tratamento solvotérmico a 180°C. Nele, os CDs apresentam luminescência ajustável na faixa de 320-650 nm, com bandas de emissão azul e vermelha associadas a estados de superfície, grupos funcionais (C=O, C=N, C-N), e efeitos quânticos (Egorova *et al.*, 2020).

Por fim, outro trabalho que buscou variar a metodologia de síntese foi publicado por Jeesna e colaboradores, no qual foi utilizado banho de óleo, onde a mistura foi mantida a 140°C por 1 hora e 30 minutos, seguida de secagem, dissolução em água destilada e centrifugação. Os Cdots exibiram luminescência ajustável com emissão na faixa de 440–600 nm, dependendo do tamanho das partículas, além de possuir atividade antibacteriana contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas. Eles também mostraram potencial como promotores de crescimento agrícola e resistência a infecções bacterianas e fúngicas (Jeesna *et al.*, 2023).

A tabela 1, descrita abaixo, resume os trabalhos citados utilizando ácido cítrico e ureia como precursores de *carbon dots* em termos de metodologia de síntese e propriedades observadas.

Tabela 1 - Listagem de trabalhos utilizando ácido cítrico e ureia para a síntese de *carbon dots*.

	PRECURSORES UTILIZADOS	MÉTODO DE SÍNTESE	PROPRIEDADES OBSERVADAS
Cdot 1	Ácido cítrico e ureia	Aquecimento microondas	via Fotoluminescência dependente da excitação e sensibilidade a pH.
Cdot 2	Ácido cítrico e ureia	Pirólise (230 °C)	Fotoluminescência dependente da excitação e alto rendimento quântico.

Cdot 3	Ácido cítrico e ureia	Tratamento hidrotérmico	Fotoluminescência dependente da excitação, estabilidade frente a diferentes temperaturas e pH, novos fluoróforos e luminescência aumentada por agregação (AEE).
Cdot 4	Ácido cítrico e ureia dissolvidos em formamida	Tratamento solvotérmico	Luminescência ajustável, bandas de emissão azul e vermelha associadas a estados de superfície.
Cdot 5	Ácido cítrico e ureia	Banho de óleo (140°C por 1h e meia)	Luminescência ajustável (440-600), atividade antibacteriana gram-positivas e gram-negativas e potencial como promotores de crescimento agrícola.

Fonte: Simões et al., 2016; Stachowska *et al.*, 2021; Yao *et al.*, 2022; Egorova *et al.*, 2020; Jeesna *et al.*, 2023.

2.5. CARBON DOTS EM MATRIZES SÓLIDAS PARA ATUAREM COMO PÓS REVELADORES DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES (IDLs)

A supressão de fluorescência, denominada “*quenching*”, se refere a todo e qualquer processo que envolva a diminuição da intensidade de fluorescência de uma substância. Processos como reações de estado excitado, transferência de energia, formação de complexos e extinção de colisão podem contribuir para essa diminuição (Lakowicz, 1983).

Os CDs podem sofrer atenuação da fluorescência induzida pela agregação e pela falta de eficiência quântica adequada, ou até mesmo pela falta de fluorescência sintonizável quando no estado sólido. Assim, diversas estratégias são estudadas para evitar o *quenching*, uma vez que ele dificulta a aplicação dessas nanopartículas de carbono em grande escala (Wang *et al.*, 2020). Outra forma comum dessa diminuição de fluorescência acontecer se dá por meio do *quenching* de colisão. Nesse caso, o estado excitado de um fluoróforo é desativado devido ao contato com outra molécula presente na solução, conhecida como *quencher*, não alterando quimicamente a molécula, mas causando a diminuição ou perda de luminescência.

Apenas dos CDs exibirem alta intensidade de fluorescência em suspensões coloidais aquosas, é comum observar uma redução na emissão quando estão no estado sólido (ES) devido ao efeito de agregação, como citado no subtópico anterior. Essa diminuição, entretanto, não impede o uso desses materiais. Uma abordagem para obter nanopartículas fluorescentes eficientes no ES é a incorporação das partículas em diferentes matrizes sólidas. Essa estratégia facilita a dispersão das partículas fluorescentes, prevenindo a formação de agregados e mantendo suas propriedades ópticas (Trapani *et al.*, 2022).

O dióxido de silício (SiO_2) é um material amplamente empregado devido à sua abundante disponibilidade na natureza e às propriedades vantajosas que oferece. Entre essas características, destaca-se sua alta área superficial, que é ideal para interações químicas e físicas, além de sua excelente estabilidade térmica, que permite a manutenção de suas propriedades mesmo em condições extremas de temperatura. Adicionalmente, o tamanho típico de suas partículas, geralmente maior que 10 nm, é adequado para aplicações que exigem boa aderência a superfícies, como no caso de impressões digitais. Ademais, possui baixa toxicidade, tornando-o seguro para uso com interação humana direta, como em processos forenses (Olszowska, 2020).

Entretanto, os métodos experimentais para associar CDs à sílica geralmente são baseados em abordagens como *core-shell* (núcleo-casca) ou dopagem seguida de funcionalização da superfície. Dependendo do material empregado, pode ser necessário utilizar uma sílica com maior porosidade para otimizar a adsorção. Esses processos envolvem várias etapas até a obtenção do produto, frequentemente incluindo o uso de reagentes tóxicos. Ademais, sua incorporação em materiais como SiO_2 ou óxidos e derivados, amplamente utilizados, pode resultar em um efeito de supressão (*quenching*) parcial da emissão de fluorescência. Por isso, há uma busca por materiais mais avançados que superem as limitações dos materiais atualmente disponíveis.

Uma impressão digital pode ser designada como uma marca deixada por estruturas presentes na superfície da pele, as cristas de fricção (Daluz, 2015). Acrescenta-se o termo “latente” por serem invisíveis a olho nu, necessitando de um método para revelação. Estas, por sua vez, são moldadas sobre as papilas dérmicas, caracterizando o desenho papilar dérmico único e inalterável ao longo de toda a vida para cada indivíduo, incluindo a fase de putrefação cadavérica (Mariotti, 2020). O aspecto áspero e texturizado das cristas de fricção na superfície da pele interfere diretamente no atrito gerado pelo toque, sendo responsáveis pela resistência de contato entre a pele e outros objetos.

A composição química dos resíduos de secreções das IDLs, naturalmente produzidos pelo corpo, é complexa, uma vez que contém água, lipídeos, ácidos graxos, sais e compostos inorgânicos (Chemello, 2006; Holder *et al.*, 2011). Essas secreções podem ainda conter traços de contaminantes externos, como poeira, cosméticos, ou outras substâncias manipuladas pela pessoa (Assis *et al.*, 2021). Essa composição varia entre indivíduos e até mesmo em um mesmo indivíduo, dependendo de fatores como dieta, estado de saúde e condições ambientais, tornando as impressões digitais não apenas um meio de identificação biométrica, mas também uma possível fonte de informações químicas relevantes.

Uma vez que são invisíveis a olho nu, os pós fluorescentes destacam-se como excelentes candidatos para revelação por ser um método de baixo custo e versátil, com metodologia de fácil aplicação e acesso no próprio local do crime (Ferreira *et al.*, 2021). Todavia, o mercado nacional de pós fluorescentes é limitado, havendo apenas marcas estrangeiras para comercialização. Desse modo, a literatura aborda o desenvolvimento de diferentes pós fluorescentes para revelação de IDLs que, além de apresentarem alta intensidade de FL, venham a interagir com os componentes presentes na secreção contida (Huang *et al.*, 2023), contendo grupamentos químicos similares. Um exemplo de matriz sólida nunca utilizada é a resina melamínica polimérica (RMP), sintetizada a partir de melamina, formaldeído e ureia, destaca-se como candidata promissora para incorporar nanopartículas fluorescentes, como CDs. Essas resinas possuem grupos oxigenados e nitrogenados que podem interagir com as superfícies dos CD (Cui *et al.*, 2020), colaborando também para a interação com os componentes presentes nas impressões digitais latentes.

2.6. A RESINA MELAMINA-UREIA-FORMALDEÍDO

A resina melamina-ureia-formaldeído (MUF) consiste em uma estrutura polimérica intermediária entre as resinas melamina-formaldeído (MF) e ureia-formaldeído (UF), abrangendo as vantagens de ambas. Ela apresenta grupos funcionais contendo oxigênio e nitrogênio, que são capazes de interagir com as superfícies de CD (Cui *et al.*, 2020). Ademais, possuem excelente resistência à água, alta adesão à interface, com área superficial superior a $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, excelente dureza, caráter termoendurecível, além de baixa emissão de formaldeído devido ao processo de lavagem, durante sua síntese (Song *et al.*, 2022).

Devido a tais características, há a possibilidade de uso da MUF para diversas aplicações, incluindo a indústria de móveis de madeira, especificamente na produção de adesivos e MDF, na produção de laminados decorativos e revestimentos de modo geral. Ademais, é amplamente

utilizada na confecção de materiais moldados, como os objetos de uso doméstico, além de ser incorporada em tintas e vernizes visando a melhora da durabilidade e resistência destes produtos (Li *et al.*, 2023; Park, Jeong e Park, 2021).

Além disso, resinas melamínicas de diferentes composições têm sido desenvolvidas para aplicações voltadas à complexação de íons metálicos. Esse uso aproveita a presença de grupos doadores de elétrons em sua estrutura molecular, o que as torna adequadas para o tratamento de águas residuais. Nessas aplicações, elas têm se mostrado eficazes na remoção de metais potencialmente tóxicos, como chumbo, cádmio e mercúrio (Freire, 2019).

No entanto, apesar do amplo potencial das resinas melamina-formaldeído, sua utilização em contextos forenses, particularmente para a revelação de impressões digitais latentes, ainda permanece inexplorada, mesmo apresentando excelentes propriedades para atuar como base polimérica de pós fluorescentes.

Realizando uma projeção de custo voltada para a produção dos pós fluorescentes à base de resina MUF e *carbon dots* de ácido cítrico e ureia via metodologia em microondas e, considerando frascos de 25 g, foi calculado para este pó fluorescente revelador de IDLs um total de R\$ 6,58, levando em consideração os reagentes e solventes para a síntese. Todavia, custos voltados aos gastos de energia e com equipamentos não foram mensurados, necessitando de otimização em relação a tal fator. Apesar disso, o valor total demonstra vantagem quando comparado ao custo dos pós comerciais fluorescentes, uma vez que, considerando o mesmo volume, estes apresentam um valor que variam entre R\$ 60,00 a R\$ 390,00, dependendo do tipo de pó e da presença de partículas magnéticas ou corantes fluorescentes (Sirchie, 2024; Coletor Digital, 2024; Loja CSI, 2024; Arrowhead Forensics, 2024).

2.7. CARBON DOTS APLICADOS COMO TINTA ANTIFALSIFICAÇÃO

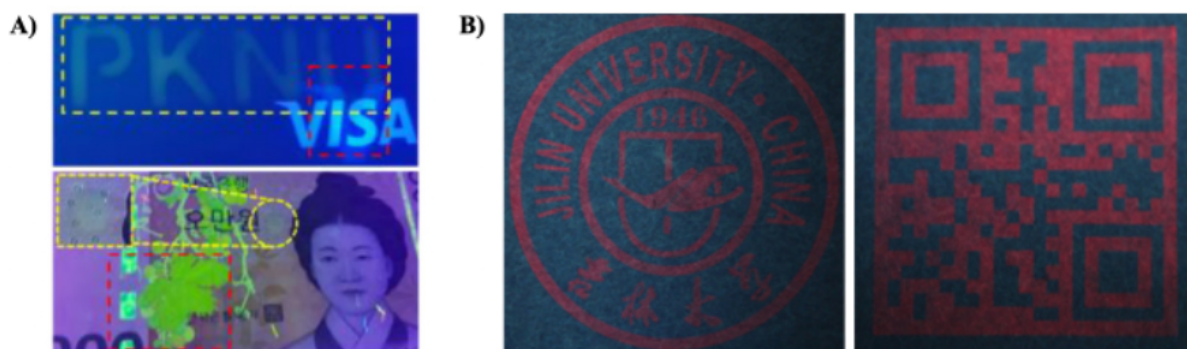
A violação de dados e a falsificação de informações são desafios globais que ameaçam a segurança no contexto de documentos oficiais, embalagens de produtos de modo geral e dispositivos tecnológicos. Esses problemas comprometem a autenticidade de itens de valor, facilitam atividades ilícitas, como a falsificação de produtos, e gerando prejuízos financeiros e para empresas, além de afetar diretamente a sua credibilidade (Lu *et al.*, 2023). Com isso, o desenvolvimento de tecnologias eficazes para impedir a falsificação é fundamental, reforçando a confiança em sistemas de autenticação e proteção de dados. Soluções inovadoras, como o uso de materiais avançados, têm ganhado destaque no combate a essas práticas fraudulentas.

Entre as estratégias para enfrentar a falsificação, o uso de tintas invisíveis tem se mostrado promissor, especialmente em sistemas de autenticação de documentos e produtos. Essas tintas, quando projetadas com propriedades específicas, permitem que marcas ou códigos sejam invisíveis a olho nu, mas visíveis sob condições específicas, como luz UV ou alterações de temperatura. Isso dificulta a reprodução não autorizada, criando um nível adicional de segurança. A incorporação de materiais que apresentem luminescência seletiva ou responsividade a estímulos externos, como a lanternas ultravioletas por exemplo, potencializa o desempenho dessas tintas, oferecendo uma alternativa avançada e eficiente no combate à violação de dados (Zuo *et al.*, 2018).

Por apresentarem luminescência sintonizável e de alta intensidade, os *carbon dots* surgem como uma opção inovadora para o desenvolvimento de tintas antifalsificação. Esses pontos quânticos de carbono possuem outras propriedades, como alto rendimento quântico, além de baixa toxicidade e custo relativamente baixo (Kalytchuk, Poláková e Zboril, 2018). Além disso, são capazes de emitir luz em diferentes comprimentos de onda quando excitados por fontes específicas, como à luz UV comum utilizada em ambientes forenses, o que os torna ideais para a criação de marcas de segurança. Sua capacidade de ajuste nas propriedades ópticas também permite que sejam personalizados para aplicações específicas, aumentando sua eficácia em sistemas anti-falsificação.

Nanopartículas luminescentes são muito empregadas em tintas anti-falsificação, a exemplo dos pontos quânticos de semicondutores (quantum dots) ou até os de carbono, lantanídeos e similares, apresentando boa fotoestabilidade, como pode ser visualizado na Figura 8.

Figura 8 - tinta anti-falsificação à base de A) *carbon quantum dots* e B) nanopartículas de $\text{LuVO}_4\cdot\text{Eu}$.



Fonte: Liang et al., 2019; Park et al., 2020.

Apesar das propriedades ópticas serem fundamentais para tal aplicação, os *carbon dots* apresentam outras características que os tornam vantajosos nesse sentido, a saber a excelente compatibilidade com diferentes matrizes poliméricas, o que facilita sua dispersão uniforme em formulações de tinta (Chen *et al.*, 2019). Sua estabilidade em condições ambientais variadas garante a durabilidade das marcas criadas, enquanto sua produção sustentável contribui para o apelo ecológico dessa tecnologia. Assim, os CDs não apenas ampliam as possibilidades de inovação em tintas anti-falsificação, como também promovem uma abordagem ambientalmente responsável no desenvolvimento de soluções de segurança.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar *carbon dots* derivados de ácido cítrico e ureia via metodologia em microondas, para ser empregado como tinta fluorescente anti-falsificação e incorporado em melamina-ureia-formaldeído para atuar como um pó revelador de impressões digitais latentes.

3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar *carbon dots* via microondas doméstico utilizando os precursores ácido cítrico e ureia;
- Sintetizar a resina melamina-ureia-formaldeído (MUF);
- Incorporar *carbon dots* de ácido cítrico e ureia na resina MUF (MUF_CD-UAC);
- Caracterizar *carbon dots*, resina e nanocompósito produzido quanto às suas propriedades ópticas, morfológicas e estruturais;
- Revelar impressões digitais latentes em diferentes superfícies com o pó à base de CD e MUF, validando por métodos papiloscópicos de identificação;
- Aplicar *carbon dots* como tinta fluorescente anti-falsificação para codificação invisível, de modo a realizar os testes por meio de impressão em cartucho de tinta e em escrita tradicional.

4. METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Materiais Luminescentes e Estudos Ambientais (LumiAm), localizado no Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL). Ademais, parte das caracterizações das amostras foram realizadas com a colaboração dos laboratórios de pesquisa: Grupo de Óptica e Nanoscopia (GON/UFAL), Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR/UFAL), Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas (TecNano/UFAL) e Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da Universidade Federal de Goiás (LabMic/UFG).

4.1. REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes são de grau analítico e foram utilizados sem purificação prévia, como descritos na tabela 2. Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada obtida do sistema purificador de água GEHAKA (São Paulo, Brasil).

Tabela 2 - Reagentes e soluções utilizadas nas sínteses.

Reagentes e Solventes	Pureza (%)	Origem
Ácido acético	P.A.	Dinâmica
Ácido bórico	P.A.	Dinâmica
Ácido cítrico	P.A.	Sigma-Aldrich
Ácido clorídrico	38%	J.T.Baker
Ácido fosfórico (orto)	85%	ISO FAR
Formaldeído	P.A.	Dinâmica
Hidróxido de sódio	P.A.	Dinâmica
Melamina	P.A.	BASF
Polietilenimina	50%	Sigma-Aldrich
Tiourea	P.A.	Sigma-Aldrich
Ureia	P.A.	Sigma-Aldrich
Acetona	P.A.	Êxodo Científica
Glicerina	P.A.	Êxodo Científica

Fonte: Autora, 2024.

4.2. SÍNTESE DOS PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO (*CARBON DOTS*)

Os *Carbon Dots* (CDs) foram sintetizados seguindo o protocolo descrito por Gao *et al.* (2018) com adaptações. Inicialmente, adicionou-se 1,5 g de ácido cítrico, 1,5 g de ureia e 50 mL de água deionizada em um béquer de 500 mL. A solução foi levada ao micro-ondas com potência de 720 W por intervalos de 10 segundos até atingir 5 minutos. Em seguida, foram adicionadas 30 mL de água deionizada e o béquer foi levado à lavadora ultrassônica (L100 Schuster) para dispersão das nanopartículas. A solução foi purificada por centrifugação a 15000 rpm (10 min), seguida por filtração a vácuo com membrana MCE (ésteres de celulose mistos) de 0,22 mm e extração líquido-líquido com diclorometano. O nanomaterial obtido foi estocado em geladeira a 4 °C e designado de CD-UAC.

4.3. SÍNTESE DA RESINA POLIMÉRICA MUF

Seguindo os protocolos descritos por Birinci *et al.* (2009) e Freire (2019), para a síntese da resina melamina-ureia-formaldeído (MUF), adicionou-se 1,5 g de ureia, 2,5 g de melamina e 8,3 g de solução aquosa (0,1 mol) de formaldeído a 37% (m/v), subsequentemente, em um balão reacional em agitação a 80°C. O pH do sistema foi ajustado usando uma solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹, gota a gota, até atingir a solubilização completa dos reagentes. Em seguida, como catalisador utilizou-se 1 mL de solução de HCl 5 mol L⁻¹ e a solução foi mantida em agitação por 2 h a 90°C. Após este período, a resina foi lavada duas vezes, a primeira com uma solução de HCl 0,1 mol L⁻¹, e a segunda com água deionizada. Por fim, o material obtido foi seco por 2 h a 80°C e moído com pistilo para que fosse obtido um material com aspecto homogêneo.

4.4. OBTENÇÃO DO NANOCOMPÓSITO FLUORESCENTE

O nanocompósito fluorescentes foi obtido por meio da incorporação do CD à resina melamínica MUF. Assim, foram adicionadas em um béquer de 5 mL 0,1 g da resina (MUF ou MTF), 1,0 mL de solução de CD-UAC (diluído numa proporção 1:10) e 1,0 mL de solução pH 7,0 (0,1 mol L⁻¹) de Tampão Britton-Robinson, levando-o para agitação (25°C) por 4 h. O sistema foi centrifugado 2' a 15000 rpm por 10 min, utilizando acetona ultrapura para lavagem na segunda centrifugação, e permaneceu a 25°C até a secagem completa. Por fim, o material obtido foi macerado com pistilo objetivando partículas menores e aspecto homogêneo do pó.

4.5. CARACTERIZAÇÕES DOS NANOMATERIAIS

4.5.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão, realizada para caracterização dos *carbon dots* quanto a sua morfologia e tamanho, foi feita utilizando um microscópio JEM-2100 (JEOL, Japão) com tensão de aceleração de 200 kV, situado no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da Universidade Federal de Goiás (LabMic/UFG). Para as medições, foi realizado o preparo da amostra diluindo-a 10 vezes com água deionizada, dispersa em um banho de ultra-sons por 5 minutos, sendo a solução depositados em grelhas de cobre revestidas com carbono de 400 malhas. A contagem de partículas da amostra se deu utilizando o software ImageJ.

4.5.2. Difratoograma de Raios X (DRX)

Buscando avaliar a cristalinidade do CD-UAC, da resina MUF e do nanocompósito MUF_CD-UAC, estes foram caracterizados por difração de raios X utilizando o equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, com fonte de radiação CuK α ($\lambda = 0,15406$ nm), voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e filtro de Níquel. O preparo de amostra do CD-UAC se deu adicionando camada por camada da solução – com intervalo entre uma e outra para secagem – em uma lamínula de vidro. Para MUF e MUF_CD-UAC, foi seguido o método do pó, padrão em análises de DRX. Para todas as análises, utilizou-se uma faixa de 5 a 80°. O equipamento se encontra no Laboratório de Tecnologia de Nanossistemas Carreadores de Substâncias Ativas (TecNano).

4.5.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada com o espectrômetro Nicolet iS05 FTIR (Thermo Fisher Scientific, Estados Unidos), localizado na Central Analítica da Universidade Federal de Alagoas (UFAL). A análise dos materiais sólidos se deu pelo método de Reflectância Total Atenuada (ATR). Visando analisar o espectro de FTIR da solução coloidal de *carbon dots*, 1 mL da solução foi ressuspensa em brometo de potássio (KBr) e levada à estufa (80°C) até secagem completa do material para ser analisado por meio do mesmo método.

4.5.4. Espectroscopia de absorção da região do ultravioleta visível (UV-Vis)

O espectro de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) da solução foi obtido no espectrômetro UV/Vis/NIR Shimadzu UV-3600, também localizado na Central Analítica. Foi utilizada uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm para suportar a amostra de Cd²⁺ previamente diluída numa proporção de 10 mL (CD) para 2000 mL de H₂O DI, na qual foi analisada na faixa de 200 a 700 nm.

4.5.5. Espectroscopia de Refletância Difusa (DR UV-Vis)

Visando avaliar os espectros de absorção dos materiais sólidos MUF e MUF_CD-UAC, foi realizada a análise de refletância difusa (DRS/ DR UV-Vis) utilizando um espectrofotômetro Shimadzu (UV-2600) com resolução espectral de 8 nm, contando com o auxílio de uma esfera integradora para suporte de materiais sólidos. Uma vez que a quantidade de amostra a ser analisada era inferior ao adequado, foi utilizado Sulfato de Bário (BaSO₄) como branco. Além disso, a análise foi efetuada com varredura de 200 a 700 nm. O equipamento utilizado está situado no Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR) da Universidade Federal de Alagoas.

4.5.6. Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

A espectroscopia de fluorescência (PL) do CD-UAC em solução foi realizada no espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301PC, localizado na Central Analítica da UFAL, com comprimentos de onda de excitação variando de 300 a 430 nm a fim de encontrar o λ_{exc} da emissão máxima (λ_{em} máx). Para as análises de fotoluminescência no estado sólido, utilizou-se o espectrofluorímetro FluoroLog®-3 (HORIBA, Kyoto, Japão) equipado com lâmpada de xenônio (CW 450W) e uma fotomultiplicadora detectora (modelo R928P), localizado no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais do Grupo de Óptica e Nanoscopia (GON) da UFAL. Para tanto, as amostras foram empregadas em uma fita de carbono e introduzidas na porta amostra. Inicialmente, foi obtido o espectro de excitação em diferentes comprimentos de onda (280 a 370 nm) para obter o espectro de emissão máximo.

4.5.7. Fotoestabilidade

Buscando avaliar a fotoestabilidade do CD-UAC, esta foi investigada por meio da técnica de espectroscopia de fotoluminescência (PL). Em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm, foi adicionada a solução diluída (20 μ L CD para 2000 μ L H₂O DI) e deixada por 60 minutos sob irradiação UV e em um comprimento de onda de excitação de 350 nm, uma vez que a

amostra apresentou emissão máxima nesse λ_{ex} . Os experimentos de fotoestabilidade também foi realizada no espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301PC, localizado na Central Analítica da UFAL.

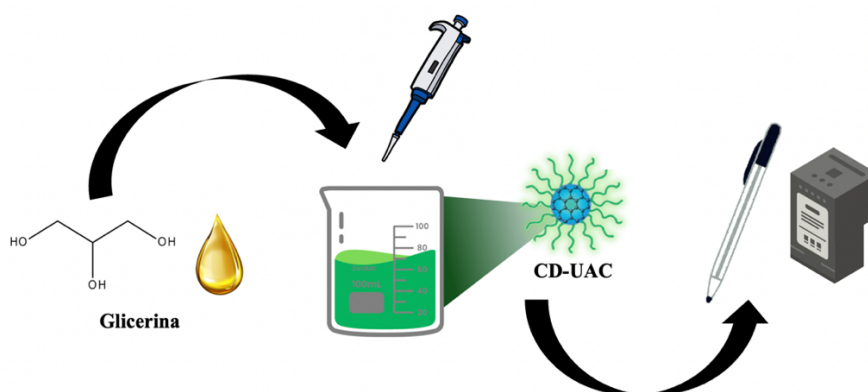
4.5.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Objetivando analisar a morfologia e tamanho das partículas da resina MUF, foi empregada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (HRSEM), utilizando o equipamento TESCAN modelo VEGA3 (Brno, República Checa), sob recobrimento de 20 nm ouro e tensão de aceleração de elétron igual a 15 kV, situado no Instituto Federal de Alagoas (IFAL). As amostras foram lixadas com lixa de carbono e silício para posterior polimento eletrônico.

4.6. APLICAÇÃO COMO TINTA ANTIFALSIFICAÇÃO

A solução coloidal final de *carbon dots* foi diluída utilizando 1500 μL de CD_UAC para 5 mL de água deionizada. Em seguida, utilizou-se 6 mL de glicerina P.A. para incorporação a solução de CDs diluído de maneira a obter a viscosidade de tinta. Posteriormente, repetiu-se essa proporção para obter uma maior quantidade. Inicialmente, foram adicionados 200 μL no refil previamente lavado de uma caneta pincel (brush pen) e no refil de uma caneta esferográfica de ponta média (1 mm). Para a impressão, 15 mL da tinta foi depositada em uma esponja à base de espuma e adicionada dentro do cartucho de tinta de cor preta. A tinta do cartucho colorido foi retirada de modo a garantir apenas a presença de CD na impressão. O esquema de aplicação da tinta encontra-se na Figura 9.

Figura 9 - Metodologia de aplicação da tinta fluorescente antifalsificação em refil de caneta e cartucho de tinta para impressão.

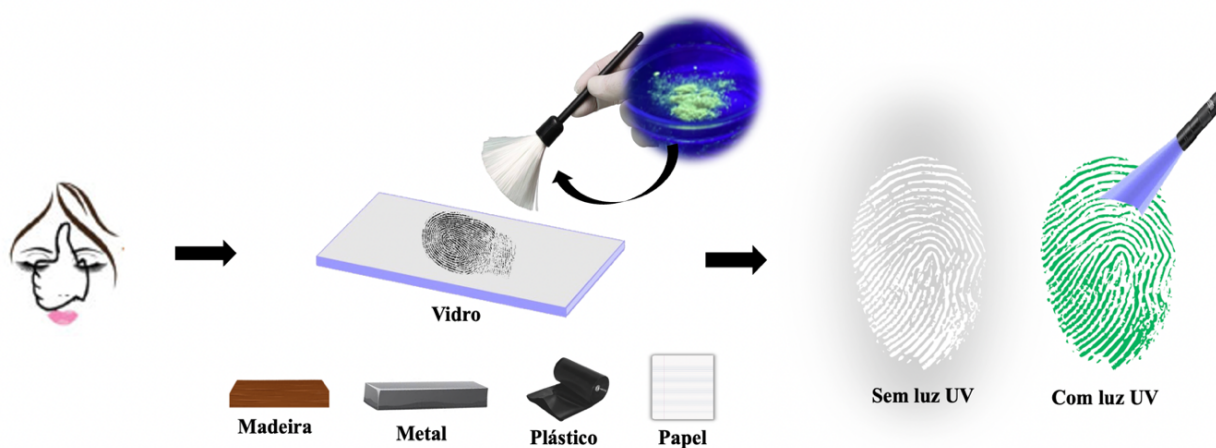


Fonte: Autora, 2024.

4.7. APLICAÇÃO COMO NANOCOMPÓSITOS/PÓS FLUORESCENTES PARA REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES

Visando avaliar a aderência do pó MUF_CD-UAC produzido, impressões digitais foram depositadas e reveladas em superfícies de vidro, plástico, madeira, metal e papel. Para tanto, esfregou-se o polegar direito em regiões com grande potencial de gordura, depositando na superfície logo em seguida. Para a revelação com o pó fluorescente, foi utilizado um pincel específico de fibra de vidro. Após a revelação, as digitais foram expostas à luz ultravioleta ($\lambda=370$ nm) para avaliar o contraste (Figura 10).

Figura 10 - Metodologia de aplicação do pó fluorescente MUF_CD-UAC em diferentes superfícies.



Fonte: Autora, 2024.

4.8. TRATAMENTO DE IMAGENS PARA OBTENÇÃO DO *GRAY VALUE* E EXAME DO CONFRONTO POR MEIO DOS MÉTODOS DE VUCETICH E SOFTWARE VERIFINGER SDK

As impressões digitais latentes reveladas sem e com exposição à luz ultravioleta foram registradas utilizando um telefone celular com câmera de 12 megapixels. Para obtenção da curva do valor cinzento (do inglês, *gray value*), utilizou-se o software ImageJ para selecionar uma área – linha traçada – na imagem da digital revelada e a partir disso, um gráfico foi plotado com os dados obtidos. Realizou-se esse procedimento tanto para as digitais reveladas com

MUF_CD-UAC quanto para as digitais reveladas com um pó comercial verde utilizado para fins de comparação.

Visando realizar o exame do confronto, foi utilizado o método papiloscópico de D. Juan Vucetich, buscando encontrar 12 pontos característicos semelhantes entre a digital revelada e a digital de referência - coletada do documento de identidade do indivíduo – para que o confronto fosse efetivo. Somado a isso, o software Verifinger foi empregado para o mesmo fim. Para tanto, a imagem da digital revelada foi convertida à escala de cinzas e em qualidade de 500 dpi. para ser adicionada ao programa, efetuando o contraste com a mesma digital de referência.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

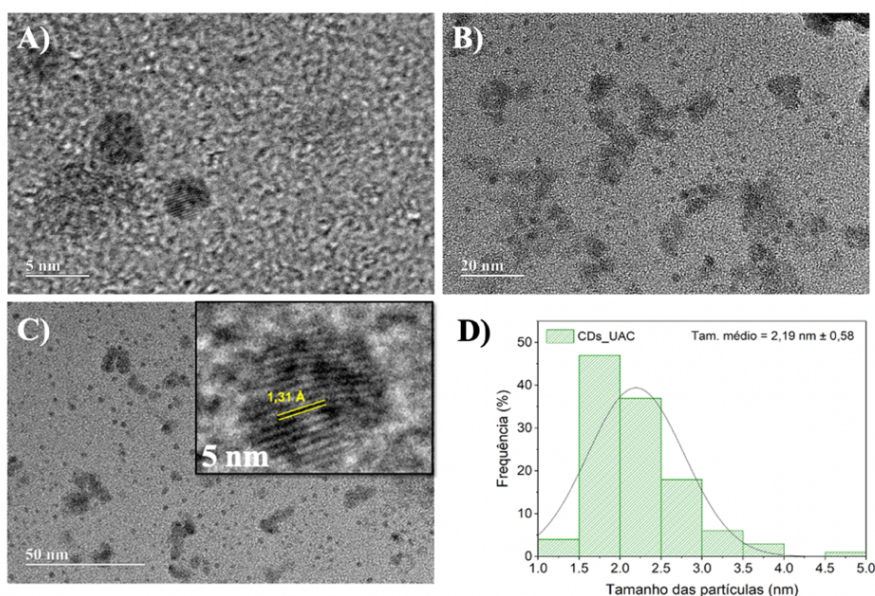
Os *Carbon Dots* de ácido cítrico e ureia (CD-UAC) foram obtidos seguindo o método via microondas, partindo dos reagentes sintéticos, e após o processo de purificação foi alcançado um volume de 30 mL. A solução coloidal das nanopartículas apresentou concentração de 24,00 mg/mL, sendo a quantidade total de síntese correspondente a 810 mg. Visando avaliar as demais propriedades do CD-UAC, outras caracterizações do material foram realizadas.

5.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para avaliar o CD_UAC quanto a sua estrutura, morfologia e tamanho em nanoescala (Li *et al.*, 2022). Através das imagens, foi possível observar que a nanopartícula apresentou morfologia esférica e dispersão uniforme, com espaçamento de rede de 1,31 Å, que está relacionado ao plano de difração (100) do núcleo grafítico do CD-UAC (Mintz *et al.*, 2021), confirmando o processo de grafitização mediante a síntese (Figura 11, A-C).

Analisando a curva gaussiana da distribuição do tamanho de partícula, disposta na Figura 11 (D), o CD-UAC apresentou tamanho médio de 2,19 nm ($\pm 0,58$ nm), evidenciando a formação de pontos quânticos de carbono inferior a 10 nm. A análise apresentou, dessa forma, resultados similares aos abordados na literatura relativos a *carbon dots* derivados de ácido cítrico e ureia, que exibem tamanho de partícula entre 1,04 e 3,42 nm (Qi *et al.*, 2023).

Figura 11 – A-B) Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) do CD-UAC, C) Imagem TEM e distância interplanar para o plano (110) e D) distribuição do tamanho de partícula do CD-UAC.



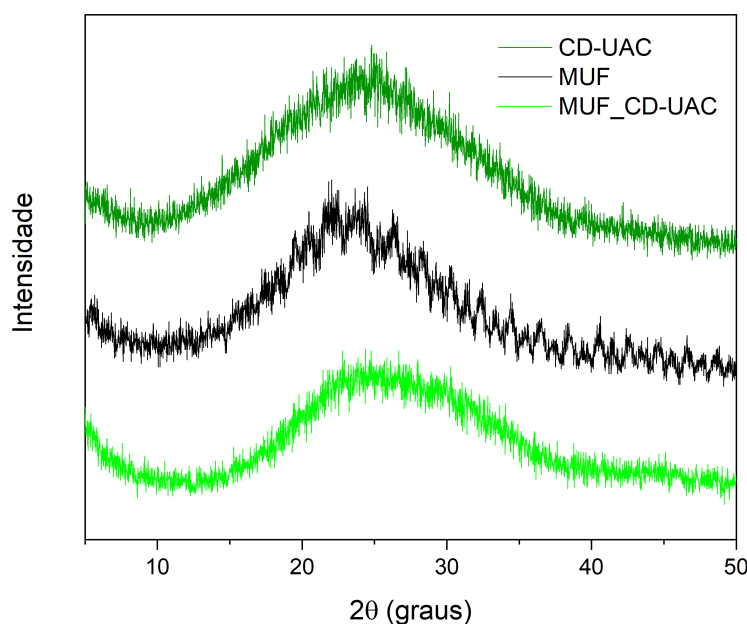
Fonte: Autora, 2024.

5.2. Difratoograma de Raios X (DRX)

A análise de difração de Raios-X do CD-UAC exibiu baixa cristalinidade, como pode ser observado na Figura 12, exibindo um único pico largo entre 10° e 40°, correspondente ao plano de difração (100) do carbono grafítico. De modo suplementar ao TEM, o DRX do material comprova seu espaçamento interplanar de 1,31 Å. Não obstante, a resina MUF e o nanocompósito MUF_CD-UAC obtido da incorporação resina-CD também exibiram picos similares e no mesmo plano de difração (Figura 12).

Os *carbon dots*, de modo geral, possuem característica amorfa, exibindo regiões desordenadas e ordenadas (ou cristalinas), correspondentes ao seu núcleo grafítico. Sua desordem se dá devido a presença de imperfeições advindas da funcionalização de superfície durante o processo de síntese, caracterizando um material semicristalino (Vasconcelos, 2024).

Figura 12 - Difratoograma de Raios X do CD-UAC, resina MUF e nanocompósito MUF_CD-UAC.



Fonte: Autora, 2024.

Em materiais de escala nanométrica, especificamente para pontos quânticos de carbono ou de semicondutores, fatores como superfície e efeito de confinamento quântico podem vir a alterar sua estrutura (Corrêa, 2009), resultando em fases de desordem. Todavia, tal característica não implicou no uso do nanomaterial.

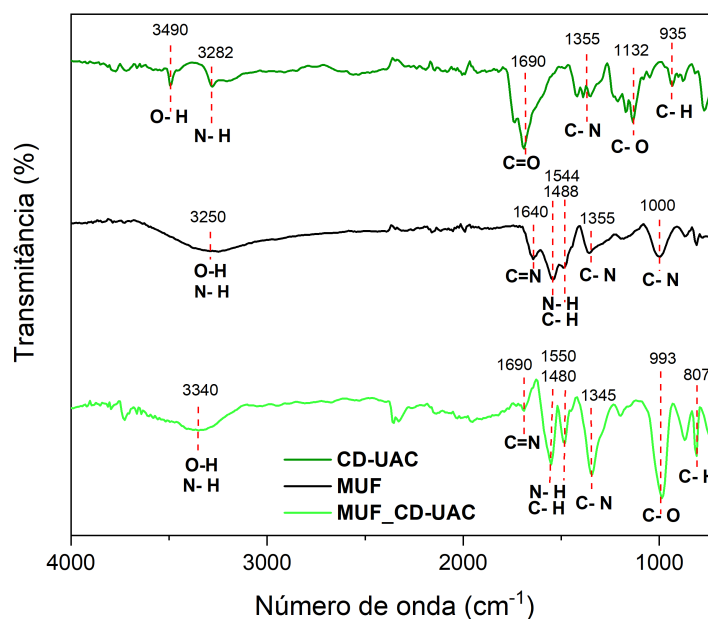
5.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi empregada visando avaliar os grupos funcionais de superfície do CD-UAC, bem como da resina MUF e do nanocompósito obtido. O espectro de FTIR do CD-UAC (Figura 13) evidenciou uma banda, identificada como vibração, do grupo O-H em 3490 cm^{-1} , acompanhada de um pequeno vibramento de N-H próximo de 3282 cm^{-1} . Além disso, foi observada a presença de estiramentos longos em 1690 e 1132 cm^{-1} dos grupamentos C=O e C-O, respectivamente, que podem ser associados ao ácido cítrico, precursor utilizado na síntese do CD. Os picos em 1355 e 935 cm^{-1} correspondem aos estiramentos de C-N e C-H subsequentemente, sendo o primeiro associado à fonte de ureia.

Ademais, o espectro de infravermelho da resina MUF exibiu a presença de grupos funcionais similares, havendo uma vibração em 3250 cm^{-1} devido à abundância de ligações O-H e N-H presente em sua estrutura. Em 1640 cm^{-1} , foi evidenciado um pequeno dobramento característico do grupamento C=N de iminas da molécula de melamina, precursora da resina MUF. Nesse espectro, foi observada uma maior abundância de grupos N-H, que podem ser associados tanto à melamina quanto à ureia. Os picos em 1488 e $1355\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ correspondem à presença de grupos C-H e C-N, de maneira respectiva.

Analisando o espectro de FTIR do nanocompósito obtido por meio da incorporação de *carbon dots* na resina polimérica, observou-se estiramentos e dobramentos advindos dos mesmos grupos funcionais, não havendo demasiada diferença frente ao espectro da resina MUF, mas apenas o aumento de intensidade dos picos vibracionais, estando interligada a uma maior abundância destes após a adição do CD-UAC na superfície da MUF. Deste modo, em 3340 cm^{-1} houve um dobramento largo de O-H e N-H, e os picos localizados em 1690 , 1550 , 1480 , 1345 , 993 e 807 cm^{-1} podem ser associados à presença dos grupamentos C=N, N-H, C-H, C-N, C-O e C-H, respectivamente.

Figura 13 - Espectro de FTIR do CD-UAC, resina MUF e nanocompósito MUF_CD-UAC.



Fonte: Autora, 2024.

5.4. Espectroscopia de absorção da região do ultravioleta visível (UV-Vis) e refletância difusa (DR UV-Vis)

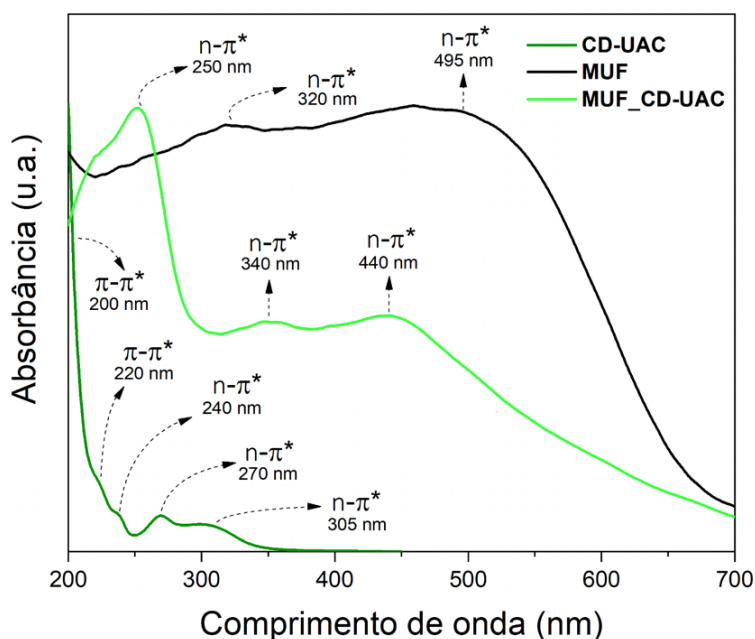
A espectroscopia de absorção no ultravioleta visível foi utilizada para verificar as transições eletrônicas do CD_UAC, resina MUF e nanocompósito MUF_CD-UAC, como pode ser observado na Figura 14.

O espectro de UV-Vis do CD-UAC apresentou duas bandas de menor energia, em 200 e 220 nm, características da transição eletrônica $\pi-\pi^*$. Estas, por sua vez, estão associadas às ligações C=C do núcleo grafítico (Davi, 2024). Além disso, também foi possível observar bandas de maior energia em 240, 270 e 305 nm referentes às transições $n-\pi^*$ dos grupamentos de superfície dos *carbon dots*, sendo esses oxigenados e nitrogenados (C=O, C-O, C-N e N-H).

Adicionalmente, o espectro de UV-Vis da resina MUF exibiu três bandas de absorção em 250, 340 e 440 nm referentes às transições eletrônicas do tipo $n-\pi^*$ advindas das ligações C=O, C-H, C-N, C=N e N-H presentes nos precursores melamina ureia e formaldeído. A literatura aborda diversos trabalhos com o uso da MUF para diferentes potencialidades em virtude de sua alta absorção (Gindl, Dessipri e Wimmer, 2002), sendo os dados obtidos compatíveis com o esperado.

De modo similar à MUF, o espectro do nanocompósito MUF_CD-UAC apresentou transições $n-\pi^*$ em 320 e 495 nm, havendo maior intensidade de absorção quando comparado à MUF. A incorporação dos *carbon dots* à matriz polimérica pode resultar em transferência de energia – efeito de sinergia -, além de ocorrer a passivação dos defeitos de superfície do CD-UAC, aumentando a absorção e contribuindo para a eficiência de emissão (Cheng *et al.*, 2021). Além disso, observou-se um deslocamento batocrômico na banda de maior energia com o máximo em 495 nm, que pode estar associado a possíveis efeitos de conjugação advindos da interação CD-MUF (Pavia, 2010, pg. 373).

Figura 14 - Espectro de absorção no UV-Vis do CD-UAC, resina MUF e nanocompósito MUF_CD-UAC.



Fonte: Autora, 2024.

5.5. Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

A espectroscopia de fotoluminescência (PL) foi empregada para avaliar as propriedades ópticas do CD-UAC e do nanocompósito fluorescente. Não obstante, também foi investigada a luminescência da resina.

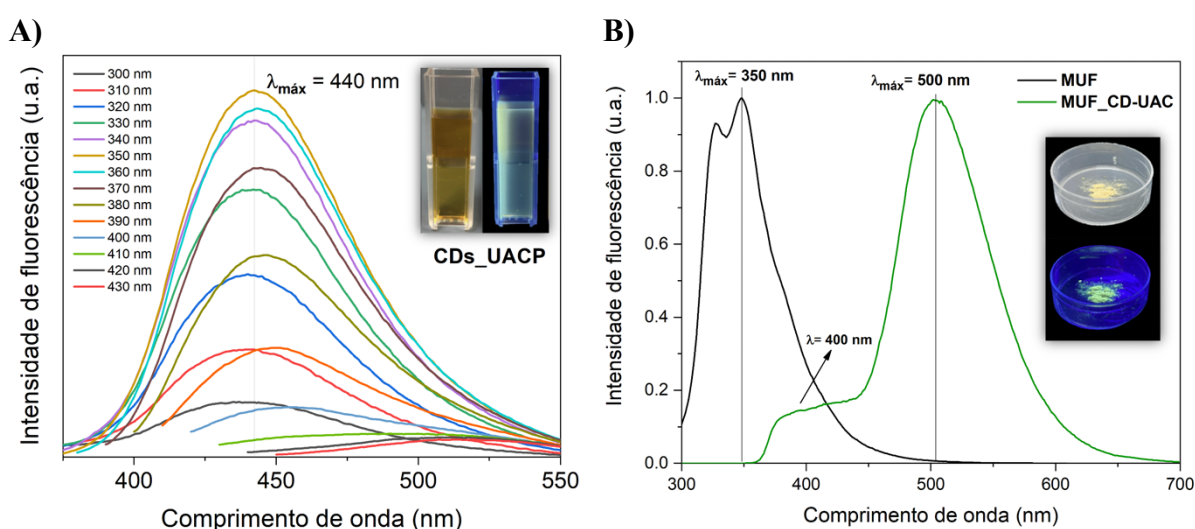
O CD-UAC derivado de ácido cítrico e ureia exibiu emissão dependente do comprimento de onda de excitação, como pode ser observado na Figura 15 (A). Para tanto, variou-se o λ_{exc}

de 300 a 430 nm, sendo possível obter o comprimento de onda de emissão máximo (λ_{em} máx.) na região do azul em 440 nm quando excitado em 350 nm, o que já era esperado de acordo com a emissão visível da solução coloidal do CD-UAC sob luz ultravioleta ($\lambda_{exc} \approx 370$ nm).

O *carbon dots*, de modo geral, podem apresentar comportamentos de emissão dependente ou independente da excitação. Além disso, sua banda larga contribui para a ampla faixa de emissão, sendo esta variada de acordo com o comprimento de onda de excitação da amostra (Zhu *et al.*, 2015). Todavia, a maioria dos trabalhos encontrados na literatura explorando a síntese e caracterização de *carbon dots* demonstra comportamentos de dependência da excitação, sendo estes os mais procurados (Zhao *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2020).

O nanocompósito fluorescente MUF_CD-UAC exibiu λ_{em} máx. em 500 nm quando excitado em 350 nm. Além disso, foi possível observar uma banda de menor intensidade próxima de 400 nm. Visando avaliar a natureza desta, investigou-se a luminescência da resina individualmente, que exibiu emissão máxima em 350 nm. É válido salientar que, sob luz visível ou ultravioleta ($\lambda_{exc} \approx 370$ nm), não é perceptível a luminescência da MUF. A partir desta análise, prevê-se que a banda em 400 nm do nanocompósito seja proveniente da matriz polimérica utilizada (Figura 15 - B).

Figura 15 - Espectro de fotoluminescência A) do CD-UAC e B) da resina MUF e do nanocompósito MUF_CD-UAC.



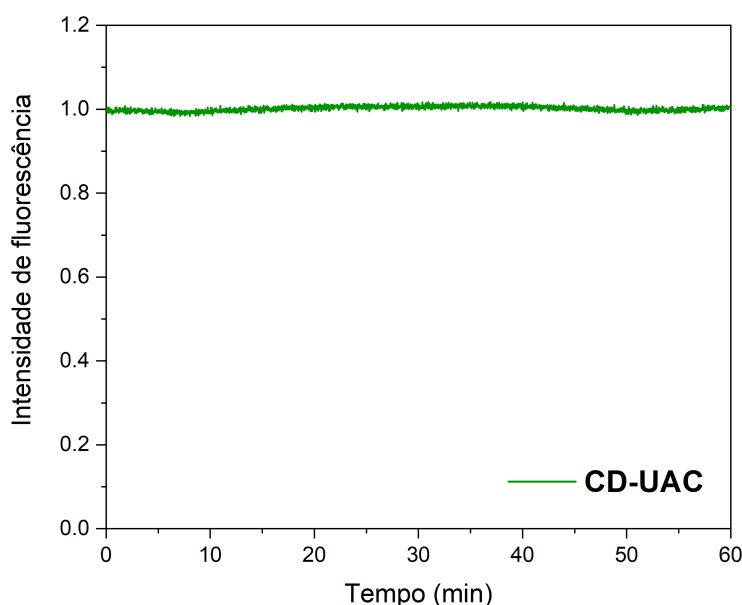
Fonte: Autora, 2024.

5.6. Fotoestabilidade

A fotoestabilidade do CD-UAC foi realizada para investigar sua estabilidade frente a exposição a luz, levando em consideração sua aplicabilidade no ambiente forense e de segurança. Para tanto, a amostra foi submetida à espectroscopia de fotoluminescência (PL).

Como pode ser observado na Figura 16, a intensidade de fluorescência do CD-UAC manteve-se praticamente inalterada ao longo do tempo. Visando avaliar essa mudança quantitativamente, a diferença entre a intensidade inicial (1,0) e a final (0,99206) foi calculada e multiplicada por 100%, obtendo um percentual de 0,794%, que por sua vez, representa a variação de intensidade mediante os 60 minutos. Diante disso, pode-se chegar à conclusão de que o CD-UAC é um nanomaterial fotoestável e tal propriedade permite a sua aplicabilidade em áreas de grande exposição.

Figura 16 - Fotoestabilidade do CD-UAC sob radiação ultravioleta de 350 nm.



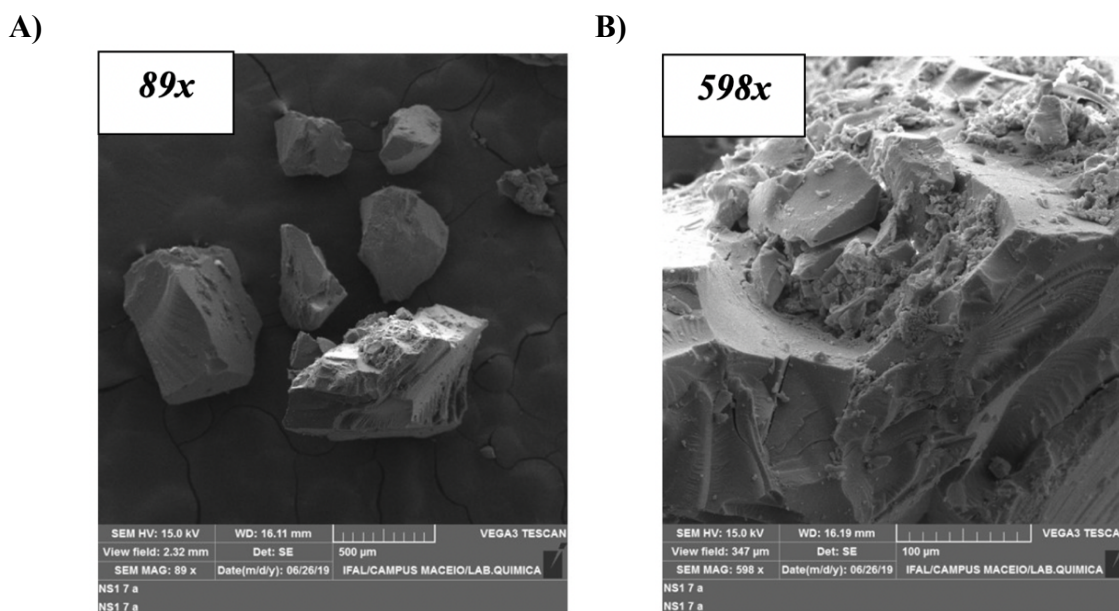
Fonte: Autora, 2024.

5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Visando avaliar o tamanho de partícula da resina MUF, imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas. Segundo a Figura 17, foi possível observar que ela apresentou uma estrutura compacta, com relevos e fendas (Freire, 2019). Além disso, exibiu tamanho superior

a 20 μm , que era o objetivo inicial do trabalho. Uma vez que esta será utilizada para a síntese do nanocompósito MUF_CD-UAC para revelação de impressões digitais, faz-se a necessidade de uma escala micrométrica e superior a 5 μm para os pós fluorescentes ou não (Moses, 2018), visando evitar riscos de inalação e promovendo segurança no local de aplicação. Diante disso, levando em consideração que após a incorporação do CD-UAC o tamanho de partícula do nanocompósito não será alterado, devido a incorporação de uma partícula em escala inferior – nanométrica-, a resina MUF apresenta características morfológicas adequadas para aplicação.

Figura 17 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) da resina MUF A) com ampliação de 89 $\times$ e B) 598 $\times$.



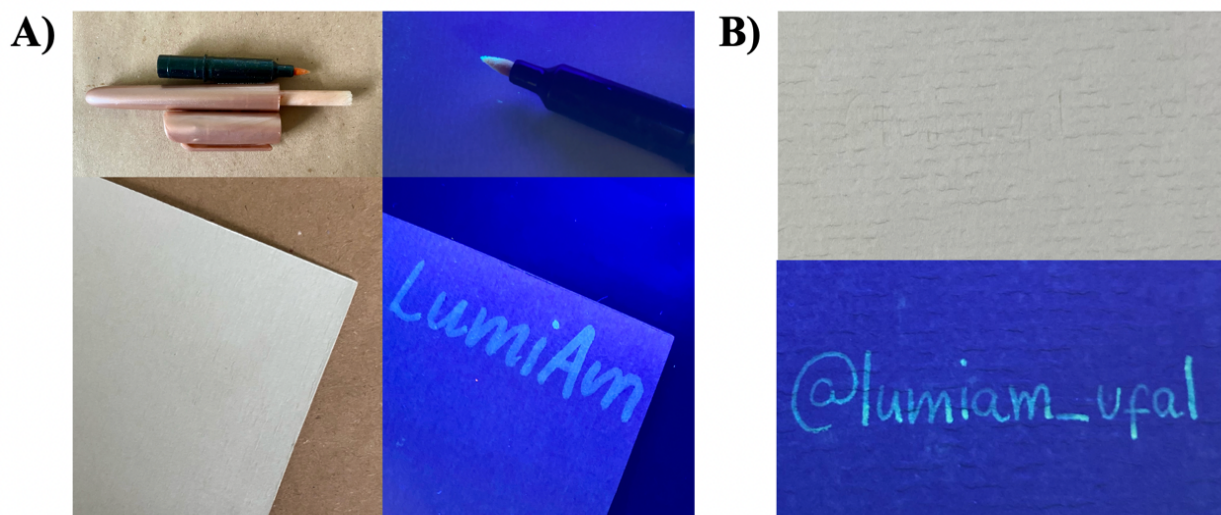
Fonte: Freire, 2018.

5.8. CD-UAC como tinta fluorescente anti-falsificação invisível

Após a síntese da nanopartícula, a solução coloidal final foi diluída e, logo em seguida, adicionou-se glicerina P.A. visando obter a viscosidade de tinta. Esta foi adicionada, inicialmente, no refil de uma caneta pincel (brush pen) e utilizada para escrita em um papel cartão A4, como pode ser observado na Figura 18 (A). Ademais, a tinta antifalsificação também foi aplicada no refil de uma caneta esferográfica de ponta média (1 mm), Figura 18 (B).

Sob luz natural, após cerca de 30 minutos, a tinta não apresentou visibilidade, sendo possível detectar a escrita em verde apenas em exposição à luz ultravioleta ($\lambda=370$ nm) e na emissão característica do CD-UAC.

Figura 18 - Imagens de aplicação da tinta antifalsificação à base de CD-UAC para escrita – sem e com exposição à luz UV - utilizando A) caneta pincel e B) caneta esferográfica.

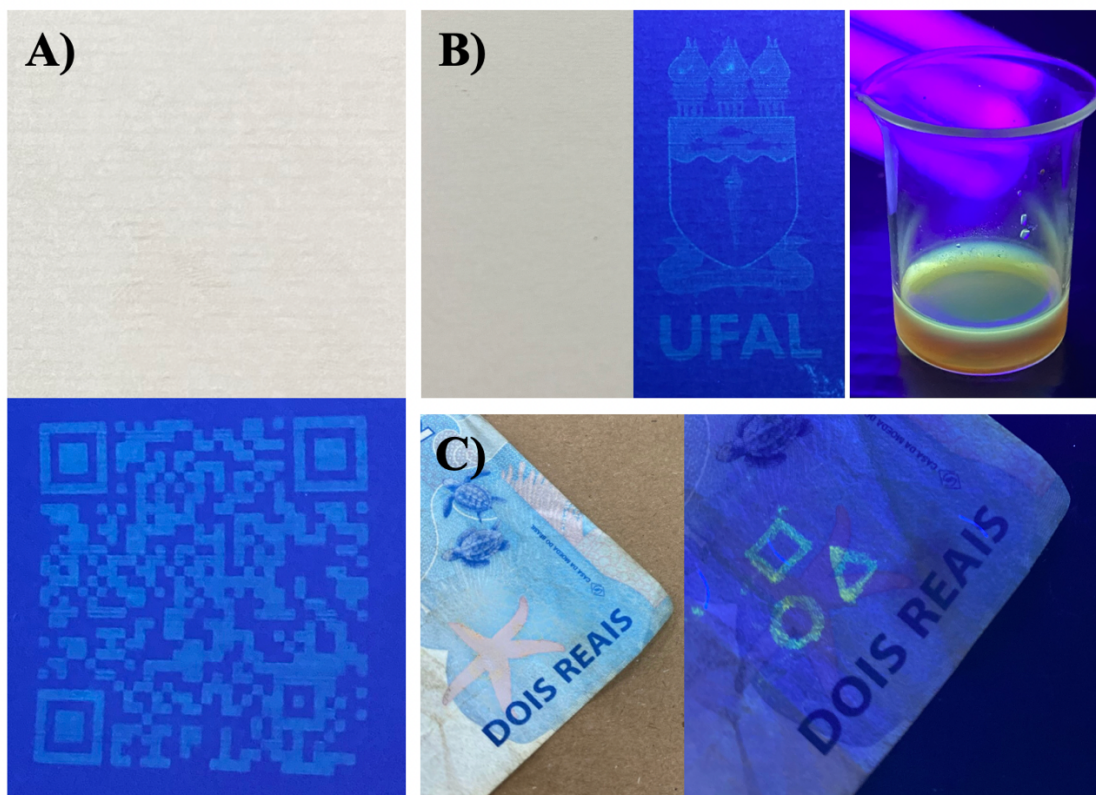


Fonte: Autora, 2024.

A tinta fluorescente anti-falsificação à base de CD-UAC também foi utilizada para impressão de símbolos e QR Codes, sendo adicionado um volume de 15 mL da solução em uma esponja de absorção inserido em um cartucho de tinta. A impressão foi realizada de modo convencional, não sendo detectável a olho nu. Todavia, em exposição à luz UV foi possível não só a visualização, como demonstra a Figura 19 (A e B), mas também o escaneamento do QR Code impresso, indicando eficiência do método.

Ainda com o auxílio da caneta esferográfica, a tinta foi validada em dinheiro em cédula, apresentando a mesma propriedade: incolor a olho nu e de coloração verde sob luz UV. Essa ferramenta seria imprescindível em casos de violação de documentos legais e autorais, além de atuar como tinta anti-falsificação para comprovação da autenticidade da moeda.

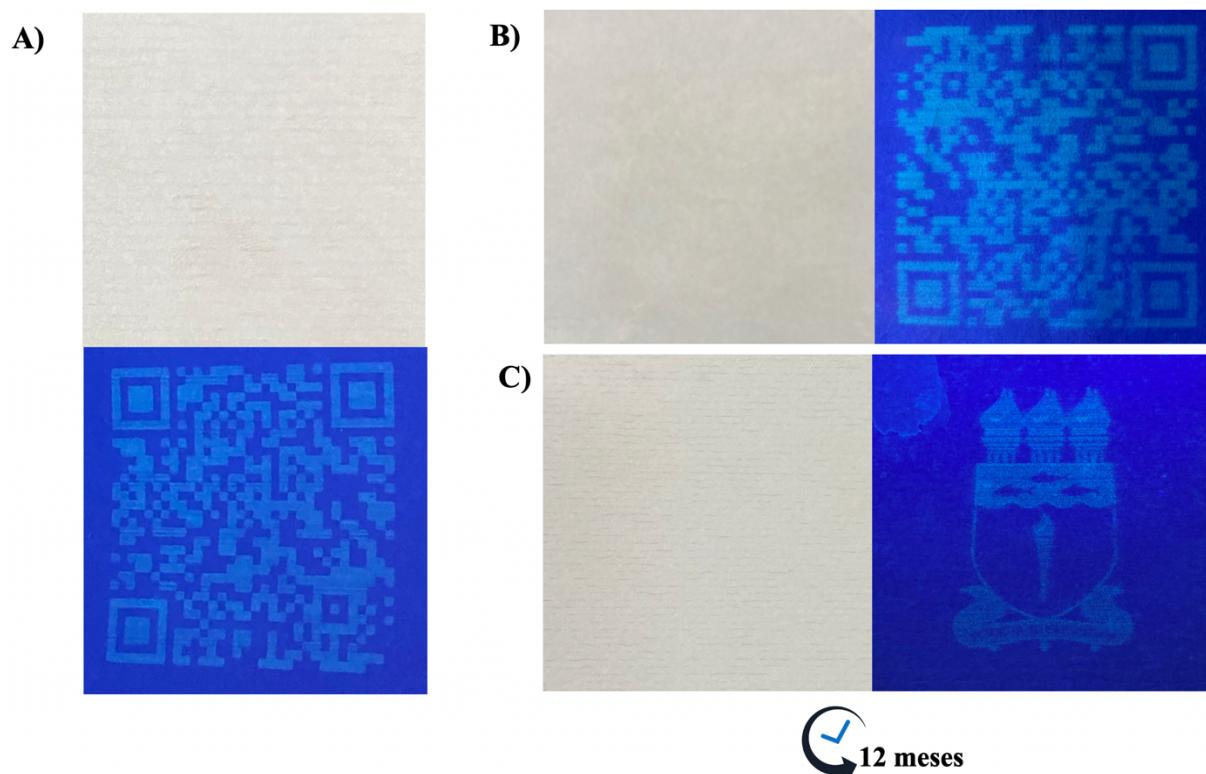
Figura 19 - Aplicação da tinta anti-falsificação à base de CD-UAC em cartucho de tinta para impressão de A) QR Code, B) símbolo para documentos e C) utilização da tinta em cédula Real – imagens sem e com exposição à luz UV.



Fonte: Autora, 2024.

Impressões realizadas utilizando cartuchos de tinta contendo CD-UAC foram armazenadas por um período de doze meses (Figura 20), e os resultados demonstraram que a intensidade de fluorescência da tinta foi preservada, como pode ser visualizado por meio da comparação dos QR Codes, registro realizado no dia da impressão (A) e após 1 ano de impressão (B). Essa estabilidade é atribuída à alta fotoestabilidade do CD-UAC, conforme evidenciado por análises realizadas anteriormente. Dessa forma, mesmo após o longo período de armazenamento, as impressões não apenas mantiveram sua visibilidade sob iluminação adequada, como também permitiram o escaneamento eficiente de QR Codes após os 12 meses, destacando o potencial anti-falsificação para tecnologias de marcação durável.

Figura 20 - (A) Registro de impressão de QR Code tirado no mesmo dia, em cartucho de tinta, sem e com UV; (B) registro de impressão de QR Code após 1 ano armazenada e (C) registro de impressão de símbolo após 1 ano armazenada.

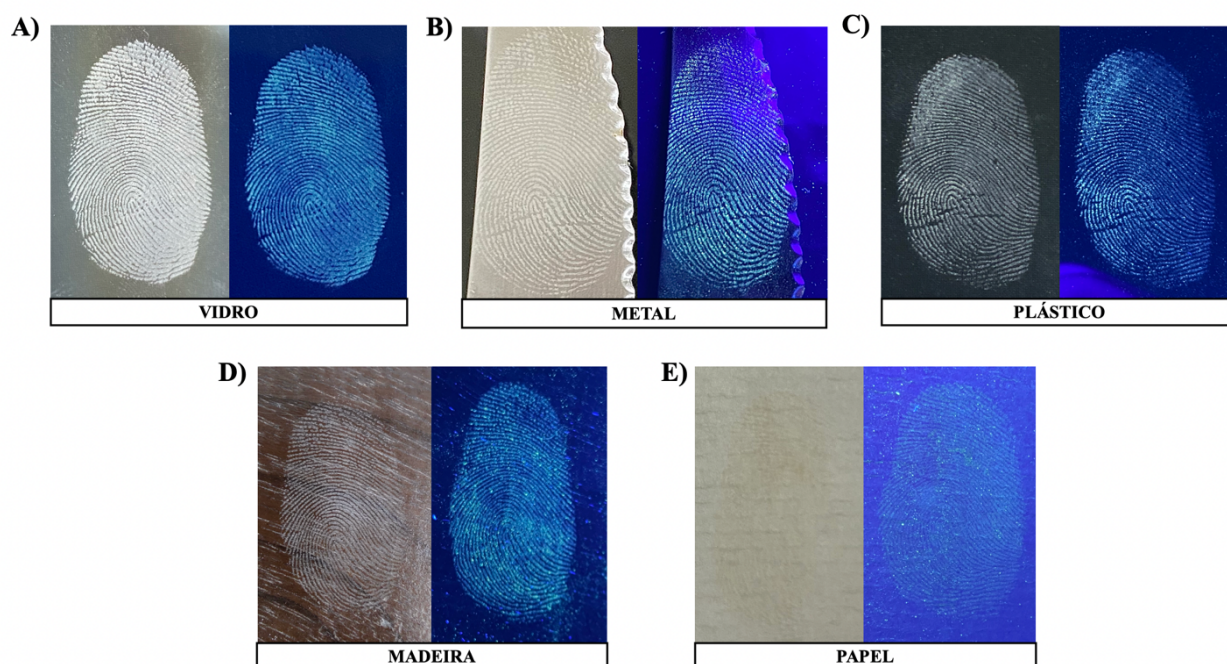


Fonte: Autora, 2024.

5.9. CD-UAC incorporado à resina melamina-ureia-formaldeído (MUF) para revelação de impressões digitais latentes (IDLs)

Utilizando o nanocompósito MUF_CD-UAC, impressões digitais latentes foram reveladas com êxito utilizando um pincel de fibra de vidro. Ademais, foram avaliadas em cinco superfícies distintas, sendo estas porosas, semi-porosas e não porosas: vidro, metal proveniente de arma branca, plástico, madeira e papel. O pó fluorescente demonstrou contraste na revelação de todas as IDLs e apresentou dual função, atuando como pó branco, inicialmente, e como pó fluorescente verde quando exposto à luz ultravioleta ($\lambda_{exc}=370$ nm), sendo observado na Figura 21. A aderência do pó apenas nas cristas das IDLs reflete a seletividade no material apenas à região com potencial gordura, havendo contraste entre os sulcos. Tal potencialidade colabora para a detecção de um maior número de minúcias na digital, levando à rápida identificação do suspeito, em se tratando de uma cena de crime.

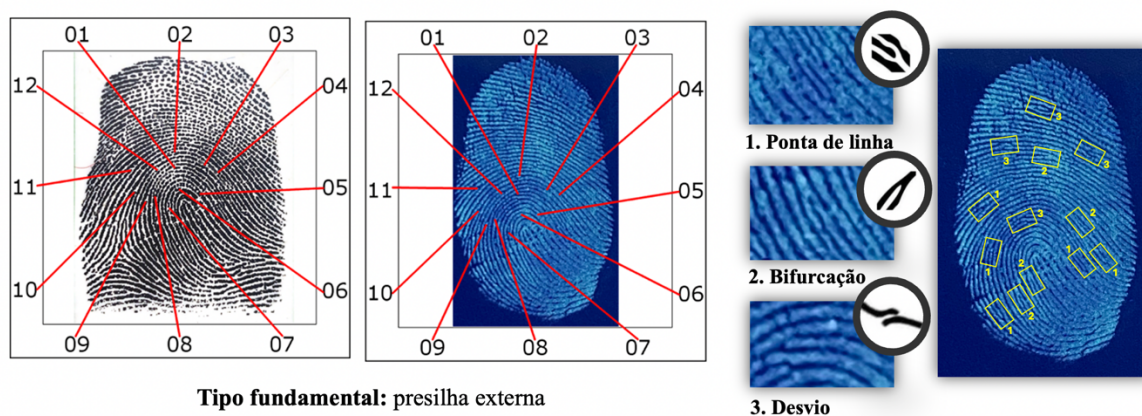
Figura 21 - Imagens das impressões digitais latentes (IDLs) reveladas com o nanocompósito MUF_CD-UAC em superfícies de A) vidro, B) metal, C) plástico, D) madeira e E) papel, sem e com exposição à luz UV.



Fonte: Autora, 2024.

Em colaboração com a Perícia Oficial e Identificação Técnica do Estado de Mato Grosso (POLITEC-MT), a imagem da IDL em superfície de vidro foi submetida ao exame do confronto pelo método papiloscópico de *D. Juan Vucetich*, que leva em consideração a disposição das papilas dérmicas do dedo, o qual as digitais foram coletadas, analisando as linhas com diferentes perfis, também conhecidas como pontos característicos, de maneira a dar origem a quatro tipos fundamentais: arco, presilha interna, presilha externa e verticilo (Silva, 2018). Dessa maneira, a digital utilizada no presente trabalho foi classificada como “presilha externa”, além de ser possível identificar os pontos característicos presentes e comparar (confronto) com a imagem da digital de referência para identificação do suspeito do crime (Figura 22).

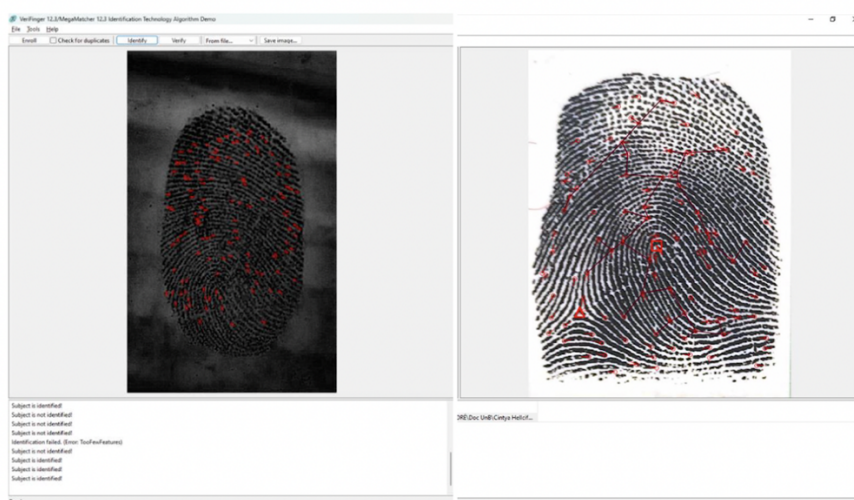
Figura 22 - Exame do Confronto entre as digitais de referência e a revelada com o nanocompósito MUF_CD_UAC, realizado através do método de D. Juan Vucetich; Pontos característicos encontrados e classificação quanto ao tipo fundamental da digital.



Fonte: Autora, 2024.

De modo a complementar, a IDL revelada foi submetida ao Exame do Confronto por meio do software *VeriFinger SKD* versão 12.3. O programa toma como parâmetro para uma boa identificação a nitidez da imagem analisada – antecipadamente convertida para escala de cinzas. Tal resolução implica na quantidade de minúcias correspondidas com a digital referênciada que, na prática, seria substituída pelo banco de dados da Perícia. Como demonstrado na Figura 23, foi possível confrontar diversos pontos, contribuindo para o “match” final.

Figura 23 - Identificação de pontos característicos e confronto com digital de referência utilizando o software *VeriFinger SDK*, versão 12.3.

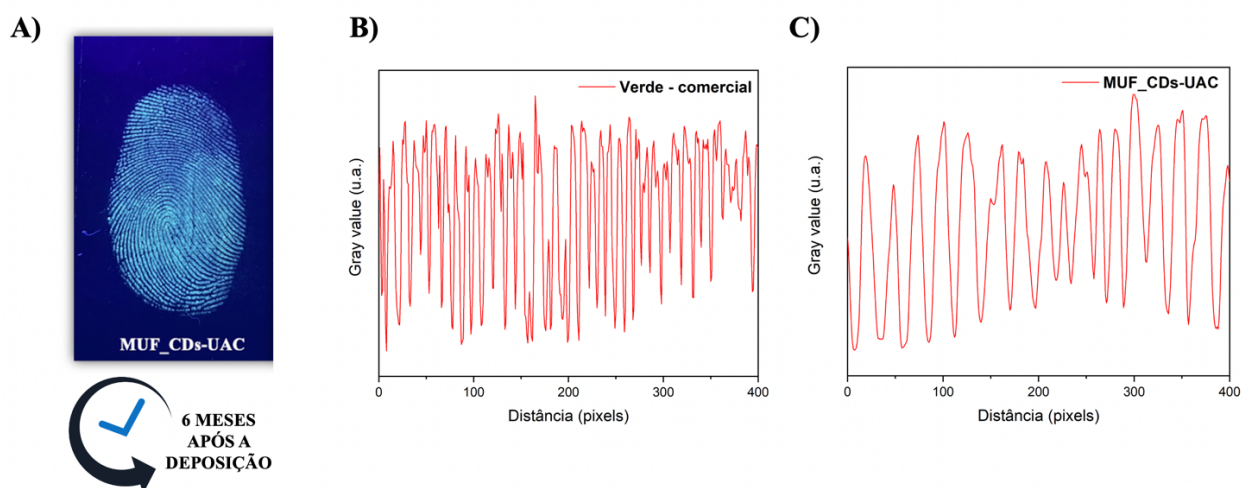


Fonte: Autora, 2024.

Visando avaliar propriedades ópticas do material MUF_CD-UAC, a digital revelada foi armazenada por 6 meses, a temperatura ambiente, sem controle de umidade, e exposição a luz natural para avaliar a estabilidade temporal do nanocompósito, sendo conservada suas propriedades originais sem nenhuma perda que comprometesse outra etapa de revelação da digital ou tomada de decisão (Figura 24 - A).

A IDL revelada com o pó MUF_CD-UAC foi comparada frente a um pó fluorescente comercial na cor verde, apresentando resolução similar de acordo com a curva do valor cinzento (*gray scale value*). Uma mesma área foi selecionada para ambas as IDLs - reveladas em vidro -, de modo a obter os gráficos demonstrados na Figura 24 (B e C). Como pode ser visualizado, todas as regiões selecionadas possuíam sulcos vazios e as cristas (linha vermelha) preenchidas, indicando revelação e imagens de elevada nitidez. Ademais, foi possível obter a diferença média pico-vale. Utilizando o pó comercial, obteve-se diferença média de 174 (pó verde). Em contrapartida, a digital revelada com MUF_CD-UAC apresentou valor comparável igual a 137, uma variação máxima de aproximadamente 20%. Quanto maior tal diferença, maior o contraste entre as cristas e os sulcos, demonstrando-se os materiais produzidos comparáveis aos do mercado nesse viés.

Figura 24 – A) Impressão digital revelada com MUF_CD-UAC após seis meses de deposição, sendo conservadas as propriedades ópticas no nanomaterial; B-C) Distância em pixels entre as cristas e os sulcos das IDLs reveladas com pó comercial verde e o pó produzido, respectivamente.



Fonte: Autora, 2024.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os *carbon dots* derivados de ácido cítrico e ureia sintetizados via microondas foram obtidos com êxito, apresentando propriedades ópticas, estruturais e morfológicas adequadas para aplicação na área de segurança e forense. De acordo com o TEM, as partículas de CD exibiram tamanho médio de $2,19 \pm 0,58$ nm, com distância interplanar de 1,31 Å. Além disso, foi possível identificar a presença de grupamentos oxigenados e nitrogenados tanto no CD-UAC, como na resina MUF e no nanocompósito MUF_CD-UAC, por meio do FTIR.

O CD-UAC exibiu transições eletrônicas de menor e maior energia, $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$, enquanto a resina MUF e o pó fluorescente MUF_CD-UAC exibiram apenas transições $n-\pi^*$. Somado a isso, os carbon dots apresentaram emissão máxima de fluorescência centrada em 440 nm ($\lambda_{exc}=350$ nm). Por meio da mesma técnica, foi possível avaliar a fotoestabilidade da nanopartícula de carbono, que exibiu variação de intensidade de apenas 0,794% frente a luz UV por 60 minutos, sendo um material propício para aplicações externas.

Por meio do SEM, o tamanho médio de partícula da resina MUF foi obtido, sendo superior a 20 μ m, o ideal para pós reveladores de impressões digitais latentes devido aos perigos por inalação. Assim, supõe-se que o tamanho de partícula do nanocompósito MUF_CD-UAC se manterá constante, tendo em vista a incorporação de uma partícula nanométrica a uma micrométrica.

O CD-UAC foram aplicados como tinta anti-falsificação e exibiram alta intensidade de fluorescência tanto na escrita quanto na impressão, sendo possível o escaneamento do QR Code, atuando como uma ferramenta imprescindível para a violação de dados e direito autorais. Ademais, as impressões foram armazenadas por um ano e, mesmo frente ao longo período, foram conservadas suas propriedades ópticas.

Os pós fluorescentes advindos da incorporação do CD à resina MUF apresentaram excelente contraste na revelação de impressões digitais latentes tanto em superfícies porosas como semi-porosas e não porosas. Estas puderam ser validadas por dois métodos papiloscópicos distintos, e o exame do confronto com a digital de referência foi efetivado em ambos. Por fim, a IDL revelada com MUF_CD-UAC foi comparada com a revelação utilizando um pó verde comercial, exibindo *gray value* muito similares, de modo a indicar a qualidade no nanomaterial tanto quanto a do pó já comercializado. Desse modo, o CD-UAC apresenta-se como excelente candidato para as aplicações descritas.

7. PERSPECTIVAS

Visando a otimização do trabalho referente a ampliação de nanomateriais para as seguintes aplicações, tem-se como perspectiva avaliar outras metodologias para obtenção de *carbon dots* com outros comprimentos de onda de emissão, amplificando a distribuição e variedade de tintas anti-falsificação e pós fluorescentes. O foco maior será destinado para a síntese de pontos quânticos de carbono que apresentem emissão na região do vermelho, sendo esse o maior obstáculo até então.

Além disso, pretende-se realizar uma análise detalhada dos custos envolvidos na síntese e aplicação dos *carbon dots* e seus compósitos à base de resina melamínica. O objetivo é viabilizar a produção de um produto economicamente mais acessível em comparação às opções disponíveis no mercado, sem comprometer a qualidade e eficiência na aplicação como tinta anti-falsificação e na revelação de impressões digitais latentes. Com isso, busca-se consolidar o potencial do material desenvolvido como uma alternativa comercializável e competitiva, sustentável, e levando em consideração uma produção em maior escala.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AI, L., YANG, Y., WANG, B., CHANG, J., TANG, Z., LU, S. Insights into photoluminescence mechanisms of carbon dots: advances and perspectives. **Science Bulletin**, vol. 66, no. 8, p. 839–856, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.12.015>. Acesso em 2024.

Arrowhead Forensics. Disponível em: <<https://arrowheadforensics.com>>. Acesso em 2024.

ASSIS, D. A., CRISTINA, A. Caracterização química de impressões digitais humanas por FT-MS: Aplicações forenses. Tese de Doutorado (Faculdade de Ciências). Repositório da Universidade de Lisboa. Lisboa, Portugal, 2020. Disponível em: <<https://repositorio.ul.pt/handle/10451/49751>>. Acesso em 2024.

BIRINCI, E., GULFEN, M., AYDIN, A. O. Separation and recovery of palladium (II) from base metal ions by melamine-formaldehyde-thiourea (MFT) chelating resin. **Hydrometallurgy**, Turquia, v. 95, p. 15-21, 2009. Acesso em 2024.

CHEMELLO, E. Ciência forense: impressões digitais. **Química virtual**. 2006. Acesso em 2024.

CHENG, R., XIANG, Y., GUO, R., Li, L., ZOU, G., FU, C., HOU, H., & JI, X. Structure and Interface Modification of Carbon Dots for Electrochemical Energy Application. **In Small**, vol. 17, issue 40, 2021. John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/sml.202102091>. Acesso em 2024.

CHRISCHON, D. da S. Nanotubos magnéticos sintetizados por eletrodeposição em alumina anódica porosa. Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-graduação em Física, 2016. Acesso em 2024.

Coletor Digital - Coletores de Impressão Digital. Disponível em: <<https://www.coletordigital.com.br>>. Acesso em 2024.

CUI, H., CHEN, H., GUO, Z., XU, J., SHEN, J. Preparation of high surface area mesoporous melamine formaldehyde resins. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 309, 110591, 2020. Acesso em 2024.

DALUZ, H. M. Fundamentals of fingerprints analysis. New York: **Taylor & Francis Group**, 2015. Acesso em 2024.

DING, H., LI, X.-H., CHEN, X.-B., WEI, J.-S., LI, X.-B., XIONG, H.-M. Surface states of carbon dots and their influences on luminescence. **Journal of Applied Physics**, vol. 127, no. 23, 21 Jun. 2020. <https://doi.org/10.1063/1.5143819>. Acesso em 2024.

EGOROVA, M. N., KAPITONOV, A. N., ALEKSEEV, A. A., OBRAZTSOVA, E. A. Properties of Carbon Dots Synthesized Solvothermally from Citric Acid and Urea. **Journal of Structural Chemistry**, 61(5), 811–817, 2020. <https://doi.org/10.1134/S0022476620050182>. Acesso em 2024.

FERREIRA, R.G., PAULA, R.B.A., OKUMA, A.A., COSTA, L.M. Fingerprint development techniques: a review. **Revista Virtual de Química**, 10.21577/1984-6835.20210083, vol. 13, 2021. Acesso em 2024.

Forensics Brasil. Disponível em: <<https://www.lojacs.com.br>>. Acesso em 2024.

FREIRE, E. Síntese e caracterização de resina à base de melamina, tiourea e formaldeído para remediação de mercúrio em amostras ambientais. Repositório Institucional da UFAL, 82 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química e Biotecnologia, Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, 2019. Acesso em 2024.

GAO, W., SONG, H., WANG, X., LIU, X., PANG, X., ZHOU, Y., GAO, B., PENG, X. Carbon Dots with Red Emission for Sensing of Pt^{2+} , Au^{3+} , and Pd^{2+} and Their Bioapplications in Vitro and in Vivo. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 10(1), 1147–1154, 2018. Acesso em 2024.

GINDL, W., DESSIPRI, E., WIMMER, R. Using UV-microscopy to study diffusion of melamine-urea-formaldehyde resin in cell walls of spruce wood. **Holzforschung**, 56(1), 103–107, 2022. Acesso em 2024.

HOLDER, E. H., LAURIE, O. R., JOHN, H. L. *The Fingerprint Sourcebook*. Washington, DC: U.S. Dept. of Justice, Office of Justice Programs, National Institute of Justice, 2011. Acesso em 2024.

HUANG, W., JIANG, N., QU, Y., LV, X., ZHOU, H., WANG, L., WANG, Le, RUI, Y. AIE-active dipyrindyltriphenylamine for dual-model visualization of latent fingerprints. **Dyes and Pigments**, v. 218, 111509, 2023. Acesso em 2024.

LAKOWICZ, J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. In *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. **Springer US**, 1983. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-7658-7>. Acesso em 2024.

LI, D., Yu, L., Li, L., LIANG, J., WU, Z., XU, X., ZHONG, X., GONG, F. Melamine–Urea–Formaldehyde Resin Adhesive Modified with Recycling Lignin: Preparation, Structures and Properties. **Forests**, 14(8), 2023. <https://doi.org/10.3390/f14081625>. Acesso em 2024.

LI, G., XU, J., XU, K. Physiological Functions of Carbon Dots and Their Applications in Agriculture: A Review. In **Nanomaterials**, vol. 13, Issue 19, 2023. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI). <https://doi.org/10.3390/nano13192684>. Acesso em 2024.

LIANG, L., CHEN, C., LV, Z., XIE, M., YU, Y., LIANG, C., LOU, Y., LI, C., SHI, Z. Microwave-assisted synthesis of highly water-soluble $LuVO_4:Eu$ nanoparticles as anti-counterfeit fluorescent ink. **Journal of Luminescence**, v. 206, pg. 560-564, 2019. Acesso em 2024.

LIMA, Joyce Euclides de. Carbon dots derivados das cascas de maracujá sintetizados via micro-ondas e sua aplicação na confecção de filmes fluorescentes. 48 f. 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica e Industrial) – Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2023. Acesso em 2024.

LIU, H., ZHAO, X., WANG, F., WANG, Y., GUO, L., MEI, J., TIAN, C., YANG, X., ZHAO, D. High-Efficient Excitation-Independent Blue Luminescent Carbon Dots. *Nanoscale Research Letters*, 12, 2017. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2137-2>. Acesso em 2024.

LU, Y., CHENG, H., FRANCIS, P.S., ZHENG, Y. Chapter 13 - Nanomaterials and artificial intelligence in anti-counterfeiting. *Materials Today – Intelligence Nanotechnology*, pg. 361-398, 2023. Acesso em 2024.

MINTZ, K. J., BARTOLI, M., ROVERE, M., ZHOU, Y., HETTIARACHCHI, S. D., PAUDYAL, S., CHEN, J., DOMENA, J. B., LIYANAGE, P. Y., SAMPSON, R., KHADKA, D., PANDEY, R. R., HUANG, S., CHUSUEI, C. C., TAGLIAFERRO, A., LEBLANC, R. M. A Deep Investigation into the Structure of Carbon Dots. *Carbon*, vol. 173, pg. 433-447, 2021. Acesso em 2024.

MODI, P.D., MEHTA, V.N., PRAJAPATI, V.S., PATEL, S., ROHIT, J.V. Chapter 2 - Bottom-up approaches for the preparation of carbon dots. *Carbon Dots in Analytical Chemistry*, pg. 15-29, 2023. Acesso em 2024.

MOSES, D. H. Fundamentals of Fingerprint Analysis, Second Edition (2nd ed.). CRC Press, 2018. <https://doi.org/10.4324/9781351043205>. Acesso em 2024.

MS, J., NAMBIAR, A., A, S. Modulating the fluorescence properties of carbon dots by varying the stoichiometric ratios of citric acid and urea during the synthesis. *Materials Today Communications*, v. 37, 107199, 2023. Acesso em 2024.

NASCIMENTO, Sendy Melissa Santos do. Síntese, caracterização e aplicações dos carbon dots autodopados com enxofre e nitrogênio. 2023. 116 f. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2022. Acesso em 2024.

OLIVEIRA, T.L., ALVES, A.K. (2022). Carbon Quantum Dots. In: Kopp Alves, A. (eds) Technological Applications of Nanomaterials. *Engineering Materials. Springer, Cham*. https://doi.org/10.1007/978-3-030-86901-4_4. Acesso em 2024.

OLSZOWSKA, I., LEŚNIEWSKI, A., KELM, A., PIETA, I.S., SIEJCA, A., NIEDZIÓŁKA-JÖNSSON, J. Zinc oxide quantum dots embedded in hydrophobic silica particles for latent fingerprints visualization based on time-gated luminescence measurements. *Methods Appl Fluoresc.* v. 5; 8(2):025001, 2020. doi: 10.1088/2050-6120/ab6f24. Acesso em 2024.

PARK, S. J., PARK, J. Y., CHUNG, J. W., YANG, H. K., MOON, B. K., YI, S.S. Color tunable carbon quantum dots from wasted paper by different solvents for anti-counterfeiting and fluorescent flexible film. *Chemical Engineering Journal*, v. 383, 123200, 2020. Acesso em 2024.

QI, H., QIU, L., ZHANG, X., YI, T., JING, J., SAMI, R., ALANAZI, S. F., ALQAHTANI, Z., ALJABRI, M. D., RAHMAN, M. M. Novel N-doped carbon dots derived from citric acid and urea: fluorescent sensing for determination of metronidazole and cytotoxicity studies. *RSC Advances*, 13(4), 2663–2671, 2023. <https://doi.org/10.1039/d2ra07150a>. Acesso em 2024.

SILVA, L.E., CALADO, O.L., SILVA, S.F.O., SILVA, K.R.M., ALMEIDA, J.H., SILVA, M.O., VIANA, R.S., FERRO, J.N.S., XAVIER, J.A., BARBOSA, C. D.A.E.S. Lemon-derived carbon dots as antioxidant and light emitter in fluorescent films applied to nanothermometry, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 651, 0021-9797, p. 678-685, 2023. Acesso em 2024.

SILVA, U.S. Arquivo criminal e o sistema de classificação Vucetich: representação e identificação por impressão digital. **RACIn**, João Pessoa, v. 6, n. 2, p. 35-52, 2018. <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/25542>. Acesso em 2024.

SIMÕES, E. F. C., Leitão, J. M. M., & da Silva, J. C. G. E. Carbon dots prepared from citric acid and urea as fluorescent probes for hypochlorite and peroxynitrite. *Microchimica Acta*, 183(5), 1769–1777, 2016. <https://doi.org/10.1007/s00604-016-1807-6>. Acesso em 2024.

SINGH, A., QU, Z., SHARMA, A., SINGH, M., TSE, B., OSTRIKOV, K., POPAT, A., SONAR, P., KUMERIA, T. Ultra-bright green carbon dots with excitation-independent fluorescence for bioimaging. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, vol. 13, no. 3, p. 377–387, 23 Jun. 2023. <https://doi.org/10.1007/s40097-022-00501-5>. Acesso em 2024.

Sirchie – Command Every Scene. Disponível em: <https://www.sirchie.com/>. Acesso em 2024.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6.ed. **Bookman**, São Paulo, 2009. Acesso em 2024.

SONG, F., LIU, T., FAN, Q., LI, D., OU, R., LIU, Z., WANG, Q. Sustainable, high-performance, flame-retardant waterborne wood coatings via phytic acid based green curing agent for melamine-urea-formaldehyde resin. **Progress in Organic Coatings**, v. 162, 106597, 2022. Acesso em 2024.

STACHOWSKA, J. D., MURPHY, A., MELLOR, C., FERNANDES, D., GIBBONS, E. N., KRYSMANN, M. J., KELARAKIS, A., BURGAS, E., MOORE, J., YEATES, S. G. A rich gallery of carbon dots based photoluminescent suspensions and powders derived by citric acid/urea. *Scientific Reports*, 11(1), 2021. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-89984-w>. Acesso em 2024.

SUN, Y.-P., ZHOU, B., LIN, Y., WANG, W., FERNANDO, K. A. S., PATHAK, P., MEZIANI, M. J., HARRUFF, B. A., WANG, X., WANG, H., LUO, P. G., YANG, H., KOSE, M. E., CHEN, B., VECA, L. M., XIE, S.-Y. Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 24, p. 7756–7757, 1 Jun. 2006. <https://doi.org/10.1021/ja062677d>. Acesso em 2024.

TANG, Z.-R., WANG, R., LU, K.-Q., XU, Y.-J. Recent progress in carbon quantum dots: synthesis, properties and applications in photocatalysis. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 8, p. 3717–3734, 2017. Acesso em 2024.

Tese (Doutorado em ciências) – Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2024.

TRAPANI, D., MACALUSO, R., CRUPI, I., MOSCA, M. Color Conversion Light-Emitting Diodes Based on Carbon Dots: A Review. **Materials**, 15, 5450. 2022. Acesso em 2024.

VASCONCELOS, Ledja Brittes de Oliveira Davi de. Síntese de derivados de dansila como precursores de Carbon Dots : aplicações como sensores de pH e diodos emissores de luz branca. 2024. 138 f. Tese (Doutorado em ciências) – Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2024. Acesso em 2024.

WANG, B., CAI, H., WATERHOUSE, G., QU, X., YANG, B., LU, S. Carbon Dots in Bioimaging, Biosensing and Therapeutics: A Comprehensive Review. **Small Science**, v. 2, n. 6, p. 2200012, 2022. Acesso em 2024.

WANG, J., YANG, Y., LIU, X. Solid-state fluorescent carbon dots: Quenching resistance strategies, high quantum efficiency control, multicolor tuning, and applications. In **Materials Advances**, Royal Society of Chemistry, vol. 1, issue 9, pg. 3122–3142, 2020. <https://doi.org/10.1039/d0ma00632g>. Acesso em 2024.

WU, Z. L., LIU, Z. X., & YUAN, Y. H. Carbon dots: materials, synthesis, properties and approaches to long-wavelength and multicolor emission. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 5, nº 21, p. 3794–3809, 2017. Acesso em 2024.

XU, X., RAY, R., GU, Y., PLOEHN, H. J., GEARHEART, L., RAKER, K., SCRIVENS, W. A. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 126, n. 40, p. 12736–12737, 2004. Acesso em 2024.

YANG, P., ZHU, Z., ZHANG, W., ZHANG, T., LI, X., LUO, M., CHEN, W., CHEN, M., ZHOU, X. Fluorescence mechanism of xylan-derived carbon dots : Toward investigation on excitation-related emission behaviors. **Journal of Luminescence**, v. 223, p. 117199, 2020. Acesso em 2024.

YAO, X., WANG, Y., LI, F., DALLUGE, J. J., ORR, G., HERNANDEZ, R., CUI, Q., HAYNES, C. L. Unconventional aliphatic fluorophores discovered as the luminescence origin in citric acid-urea carbon dots. **Nanoscale**, 14(26), 9516–9525, 2022. <https://doi.org/10.1039/d2nr02361j>. Acesso em 2024.

ZHAO, B., MA, H., ZHENG, M., XU, K., ZOU, C., QU, S., TAN, Z. Narrow-bandwidth emissive carbon dots: A rising star in the fluorescent material family. **Carbon Energy**, v. 4, n. 1, p. 88–114, 2022. Acesso em 2024.

ZHU, S., MENG, Q., WANG, L., ZHANG, J., SONG, Y., JIN, H., ZHANG, K., SUN, H., WANG, H., YANG, B. Highly Photoluminescent Carbon Dots for Multicolor Patterning, Sensors, and Bioimaging. **Angewandte Chemie International Edition**, vol. 52, no. 14, p. 3953–3957, 2013. <https://doi.org/10.1002/anie.201300519>. Acesso em 2024.

ZHU, S., SONG, Y., ZHAO, X., SHAO, J., ZHANG, J., YANG, B. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective. In **Nano Research**, vol. 8, issue 2, pg. 355–381, 2015. Tsinghua University. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0644-3>. Acesso em 2024.

ZUO, M., QIAN, W., LI, T., HU, X., JIANG, J., WANG, L. Full-Color Tunable Fluorescent and Chemiluminescent Supramolecular Nanoparticles for Anti-counterfeiting Inks. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 10, 45, 39214–39221, 2018. Acesso em 2024.