



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS DO**  
**PONTAL**



**CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
Rua Vinte, 1600 Bairro Tupã CEP 38304-402, Ituiutaba-MG

**LARISSA FRANCO SILVA**

**SENSORES DE PAPEL FLUORESCENTES BASEADOS EM PONTOS**  
**QUÂNTICOS DE CARBONO PARA DETERMINAÇÃO DE**  
**CLORANFENICOL**

**ITUIUTABA**

**2022**

**LARISSA FRANCO SILVA**

**SENSORES DE PAPEL FLUORESCENTES BASEADOS EM PONTOS  
QUÂNTICOS DE CARBONO PARA DETERMINAÇÃO DE  
CLORANFENICOL**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à  
Comissão Avaliadora como parte das exigências do  
Curso de Graduação em Química: Bacharelado do  
Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da  
Universidade Federal de Uberlândia.

Orientadora: Profa. Dra. Renata Galvão de Lima.

**ITUIUTABA**

**2022**

**LARISSA FRANCO SILVA**

**SENSORES DE PAPEL FLUORESCENTES BASEADOS EM PONTOS  
QUÂNTICOS DE CARBONO PARA DETERMINAÇÃO DE  
CLORANFENICOL**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Bacharelado do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

**DATA DA APROVAÇÃO**

**COMISSÃO AVALIADORA:**

---

Prof. Dr. André Luiz dos Santos

---

Me. Marcos Vinícius Ferreira

---

Profa. Dra. Renata Galvão de Lima

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho de conclusão de curso a toda a minha família, meus pais, avós, irmãos, sobrinhos e tios, pois eles me ensinaram o quanto o conhecimento é algo valioso e me apoiaram em todas as minhas decisões.

## AGRADECIMENTO

Primeiramente, a Deus por ter me dado força e determinação para que eu pudesse chegar até aqui, pois eu sei que se não fosse da vontade dele eu não teria chegado onde estou hoje.

À minha orientadora profa. Dr. Renata, por confiar e acreditar no meu potencial, por todo o auxílio e todo o aprendizado. Foi um privilégio ter a oportunidade de adquirir conhecimentos seja durante as aulas ministradas ou no laboratório de pesquisa.

Aos professores prof. Dr. André Luiz dos Santos e Me. Marcos Vinícius Ferreira por aceitarem estar na banca, sinto-me honrada de tê-los aqui comigo em um momento tão especial.

A meu namorado Neocir, com quem há muito tempo venho compartilhando a vida, muito obrigada por todo o apoio, compreensão e paciência.

A Bianca, Evelyn, Mayara, Nayara e Rafaela que são pessoas maravilhosas com quem eu tive a oportunidade de conviver durante o tempo em que eu desenvolvi a minha pesquisa. Obrigada por me acompanharem no laboratório, por todo o auxílio durante o tratamento de dados e todas as palavras amigas. Foi um prazer conhecer e conviver com vocês, mesmo que por pouco tempo.

Aos meus amigos Ana Maria, Ana Laura, Evelyn, João Victor, Maycon e Mirela, que se tornaram a minha segunda família, que me apoiaram e estiveram comigo nos momentos mais difíceis ao longo de toda a graduação. Sem vocês eu não estaria aqui hoje, muito obrigada.

## RESUMO

Os pontos quânticos de carbono (PCs) são partículas de dimensões nanométricas que exibem emissão de fluorescência e são produzidas a partir de fontes de carbono. O precursor carbonáceo utilizado na síntese dos PCs proposto nesse trabalho foi o ácido 3,4-diaminobenzóico (3,4-DABA). O presente trabalho apresenta a síntese e caracterização dos PCs, bem como os estudos de sensoriamento para a determinação do cloranfenicol (CAP). O CAP é um antibiótico usado na medicina humana e na agricultura, e o seu uso indiscriminado e descarte inadequado têm causado danos à saúde humana e ao meio ambiente.. A metodologia utilizada na preparação dos PCs foi o método hidrotermal utilizando irradiação micro-ondas provenientes de um forno doméstico. O primeiro procedimento de síntese foi realizado na presença de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>/etanol (PCs 1) e o segundo na presença de água/etanol (PCs 2). Os PCs foram inicialmente caracterizados quanto as propriedades espectroscópicas na região do ultravioleta e visível (UV/VIS), espectroscopia na região do infravermelho (IR), espectroscopia Raman e espectroscopia de emissão fluorescência. Os estudos de sensoriamento para o antibiótico cloranfenicol foram realizados por supressão de fluorescência, na presença dos PCs 1 e 2, bem como o precursor 3,4-DABA. Os PCs 1 apresentaram melhores valores de limites de detecção e quantificação para CAP. Em seguida, os PCs 1 foram impregnados em filtro de papel Whatman e o sensoriamento do CAP foi avaliado através da excitação com luz UV.

## Abstract

Quantum carbon dots (PCs) are nanometer-scale particles produced from carbon sources that exhibit fluorescence emission. The carbonaceous precursor used in the synthesis of PCs was 3,4-diaminobenzoic acid (3,4-DABA) through the hydrothermal technique via microwave irradiation. The present work presents the synthesis and characterization of PCs, as well as the sensing studies for the determination of chloramphenicol (CAP). CAP is an antibiotic used in human medicine and agriculture, and its indiscriminate use and inappropriate disposal have caused damage to human health and the environment. The first synthesis procedure was carried out in the presence of  $1 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH/ethanol (PCs 1) and the second in the presence of water/ethanol (PCs 2). The PCs were initially characterized in terms of spectroscopic properties in the ultraviolet and visible region (UV/VIS), spectroscopy in the infrared region (IR), Raman spectroscopy, and fluorescence emission spectroscopy. Sensing studies for the antibiotic chloramphenicol were performed by fluorescence suppression were performed in the presence of PCs 1 and 2, as well as the precursor 3,4-DABA. PCs 1 presented better values of detection and quantification limits for CAP. Then, PCs 1 was impregnated in Whatman filter paper and CAP sensing was evaluated through UV light excitation.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> - Representação da estrutura dos PCs. ....	16
<b>Figura 2</b> - Esquema representando a polimerização e carbonização via método hidrotermal de pontos quânticos de carbono. ....	17
<b>Figura 3</b> - Mecanismos da emissão da fotoluminescência intrínseca. (a) migração do elétron da banda de valência para a banda de condução por meio da incidência do fóton; (b) Deslocamento do elétron da banda de condução para a banda de valência; (c) Emissão do fóton, devido o retorno de elétron para a banda de valência. ....	19
<b>Figura 4</b> - Mecanismos da emissão da fotoluminescência extrínseca. (a) migração do elétron da banda de valência para o estado neutro ( $E^{\circ}$ ) por meio da incidência do fóton; (b) Deslocamento do elétron do estado neutro ( $E^{\circ}$ ) para a banda de valência; (c) Emissão do fóton, devido o retorno de elétron para a banda de valência. ....	20
<b>Figura 5</b> - Mecanismos envolvidos na emissão de fotoluminescência dos PCs. (a) migração do elétron da banda de valência para a banda de condução por meio da incidência do fóton; (b) Formação do buraco com o deslocamento do elétron para a banda de condução; (c) Atuação das forças de atração entre o buraco da banda de valência e o elétron presente na banda de condução; (d) Emissão do fóton em uma região de maior comprimento de onda. ....	21
<b>Figura 6</b> - Confinamento quântico dos PCs. ....	22
<b>Figura 7</b> - Estrutura química do cloranfenicol. ....	24
<b>Figura 8</b> - Síntese dos pontos quânticos de carbono a partir do 3,4-DABA em solvente etanol/água. ....	27
<b>Figura 9</b> - Síntese dos pontos quânticos de carbono a partir do 3,4-DABA em solvente etanol/NaOH 1 mol/L. ....	28
<b>Figura 10</b> - Estrutura química do ácido 3,4-diaminobenzoico (3,4-DABA). ....	32
<b>Figura 11</b> - Perfil espectral de infravermelho com varredura espectrofotométrica de 4000 a 2500 $\text{cm}^{-1}$ para o 3,4-DABA (-), PCs1 (-) e PCs 2 (-). ....	33
<b>Figura 12</b> - Perfil espectral de infravermelho com varredura espectrofotométrica de 1800 a 950 $\text{cm}^{-1}$ , para os 3,4-DABA (-), PCs1 (-) e PCs 2 (-). ....	34
<b>Figura 13</b> - Imagem representativa dos pontos quânticos de carbono obtidos a partir do ácido 3,5-diaminobenzoico conforme Zhao e colaboradores (2019). ....	35
<b>Figura 14</b> - Espectros Raman para o Pcs 1(-) e 2 (-). ....	36



<b>Figura 15</b> - Espectro na região do UV-visível dos PCs 1 em tampão Britton-Robison (pH=7,8). .....	37
<b>Figura 16</b> - Espectro na região do UV-visível dos PCs 1 em tampão Britton-Robison (pH=7,8). .....	38
<b>Figura 17</b> - Espectro na região do UV-visível dos PCs 2 em tampão Britton-Robison (pH=7,8). .....	39
<b>Figura 18</b> - Espectro de excitação ( $\lambda_{em} = 401$ nm) e emissão ( $\lambda_{exc} = 340$ nm) do 3,4-DABA em tampão Britton-Robison (pH=7,8). Janelas de excitação/emissão: 10/5.....	40
<b>Figura 19</b> - Espectro de excitação ( $\lambda_{em} = 402$ nm) e emissão ( $\lambda_{exc} = 265$ nm) dos PCs 1 em tampão Britton-Robison (pH=7,8). Janelas de excitação/emissão: 10/5.....	41
<b>Figura 20</b> - Espectro de excitação ( $\lambda_{em} = 575$ nm) e emissão ( $\lambda_{exc} = 425$ nm) dos PCs 2 em tampão Britton-Robison (pH=7,8). Janelas de excitação/emissão: 10/10.....	42
<b>Figura 21</b> - Intensidade de Fluorescência emitida em função da variação de pH dos PCs 1 avaliada utilizando o tampão Britton-Robison. Os estudos foram realizados com janelas de excitação/emissão: 10/5 nm e $\lambda_{ex}=265$ nm e $\lambda_{em}=400$ nm. ....	43
<b>Figura 22</b> - Intensidade de Fluorescência emitida em função da variação de pH dos PCs 1 avaliada utilizando o tampão Britton-Robison. Os estudos foram realizados com janelas de de excitação/emissão: 5/5 nm e $\lambda_{ex}=425$ nm e $\lambda_{em}= 575$ nm. ....	44
<b>Figura 23</b> - Distribuição do potencial zeta dos PCs em suspensão aquosa dos (a) PCs 1 e (b) PCs 2. ....	45
<b>Figura 24</b> - Tratamento matemático da integral da área do espectro versus absorvância (a) para os PCs 1 e (b) PCs 2. ....	47
<b>Figura 25</b> - Espectros de supressão de fluorescência para os PCs 1 na presença do CAP (a) 228 nm (b) 265 nm (c) 305 nm. Janelas de excitação/emissão: 10/5 nm. Os ensaios foram realizados em tampão Britton-Robison (pH =7,84) e na temperatura de 25°C. [CAP] = 0,0-0,0028 mg mL <sup>-1</sup> [0,0 (-); 0,0003 (-); 0,0006 (-); 0,0010 (-); 0,0013 (-); 0,0016 (-); 0,0019 (-); 0,0022 (-); 0,0026 (-); 0,0028 (-) mg mL <sup>-1</sup> ]......	49
<b>Figura 26</b> - Variação da intensidade de fluorescência dos PCs com a concentração do CAP (a) 228 nm ( $y = 0,987 - 46,764x$ ; $R^2=0,999$ ) (b) 265 nm ( $y= 0,998 - 73,878x$ ; $R^2= 0,996$ ) (c) 305 nm ( $y= 0,993 - 53,488x$ ; $R^2= 0,998$ ). Os ensaios foram realizados em tampão Britton-Robison (pH =7,84) e na temperatura de 25°C. ....	51
<b>Figura 27</b> - Espectros de absorção na região do UV/VIS para das interações envolvendo os PCs e o CAP. Os ensaios foram realizados em tampão Britton-Bobison (pH=7,8).	

[CAP] = 0,0-0,0028 mg mL <sup>-1</sup> [0,0 (-); 0,0003 (-); 0,0006 (-); 0,0010 (-); 0,0013 (-); 0,0016 (-); 0,0019 (-); 0,0022 (-); 0,0026 (-); 0,0028 (-) mg mL <sup>-1</sup> ].	53
<b>Figura 28</b> - Sobreposição dos espectros de absorção na região do UV visível para o CAP (-) e PCs 1 (-).	54
<b>Figura 29</b> - Variação da intensidade de fluorescência dos PCs com a concentração do CAP, com excitação em 265 nm ( $y = 0,9926 - 27,9610x$ ; $R^2 = 0,9802$ ), com tratamento do filtro interno. Os ensaios foram realizados em tampão Britton-Robison (pH = 7,8) e na temperatura de 25°C.	55
<b>Figura 30</b> - Espectros de emissão de fluorescência para os PCS na presença de alíquotas de CAP, com comprimento de onda de excitação de 430 nm. Os ensaios foram realizados em tampão Britton-Robison (pH = 7,8). Janelas de excitação/emissão: 5/5 nm. [CAP] = 0,0-0,0028 mg mL <sup>-1</sup> [0,0 (-); 0,0003 (-); 0,0006 (-); 0,0010 (-); 0,0013 (-); 0,0016 (-); 0,0019 (-); 0,0022 (-); 0,0026 (-); 0,0028 (-) mg mL <sup>-1</sup> ].	57
<b>Figura 31</b> - Espectros de emissão de fluorescência do precursor (3,4-DABA) na presença de alíquotas de CAP, com comprimento de onda de excitação de 265 nm. Os ensaios foram realizados em tampão Britton-Robison (pH = 7,8). Janelas de excitação/emissão: 10/5 nm. [CAP] = 0,0-0,0028 mg mL <sup>-1</sup> [0,0 (-); 0,0003 (-); 0,0006 (-); 0,0010 (-); 0,0013 (-); 0,0016 (-); 0,0019 (-); 0,0022 (-); 0,0026 (-) mg mL <sup>-1</sup> ].	58
<b>Figura 32</b> - Regressão linear do experimento que avalia a variação da intensidade de fluorescência dos 3,4-DABA com a concentração do CAP. Os ensaios foram realizados em tampão Britton-Robison (pH = 7,8). Estudos de sensoriamento empregando o 3,4-DABA, $\lambda_{ex} = 265$ nm, ( $y = 0,999 - 27,715x$ ; $R^2 = 0,991$ ).	59
<b>Figura 33</b> - Regressão linear para avaliar a variação da intensidade de fluorescência dos 3,4-DABA com a concentração do CAP considerando o efeito do filtro interno. Os ensaios foram realizados em tampão Britton-Robison (pH = 7,84). Estudos de sensoriamento empregando o DABA, $\lambda_{ex} = 265$ nm, ( $y = 0,999 - 11,673x$ ; $R^2 = 0,977$ ).	60
<b>Figura 34</b> - Estudos de sensoriamento do CAP utilizando 3,4-DABA empregados no papel. (a) papéis de filtro expostos a luz UV; (b) papéis impregnados com o 3,4-DABA expostos à luz negra; (c) Adições das alíquotas de CAP, na faixa de concentração de 10-1.000 ppm, sobre os papéis contendo o 3,4-DABA.	64
<b>Figura 35</b> - Estudos de sensoriamento do CAP utilizando os PCs 1 empregados no papel filtro Whatman.	65

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Valores de limites de detecção, quantificação, linearidade e R <sup>2</sup> dos ensaios de sensoriamento utilizando os PCs 1. Em ambos estudos a amostra foi excitada em 265 nm. ....	56
<b>Tabela 2</b> - Valores de limites de detecção, quantificação, linearidade e R <sup>2</sup> dos ensaios de sensoriamento utilizando o 3,4- DABA. Em ambos estudos a amostra foi excitada em 265 nm. ....	61
<b>Tabela 3</b> - Comparação dos estudos de sensoriamento do CAP com e sem tratamento do filtro interno utilizando os PCs 1, PCs 2 e o 3,4-DABA. ....	62

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

3,4-DABA	Ácido 3,4-diaminobenzoico
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CAP	Cloranfenicol
IR	Infravermelho
L	Litro
LD	Limite de detecção
LMR	Limites máximo de resíduos
LQ	Limite de quantificação
Mol	Quantidade de matéria
µL	Microlitro
mL	Mililitro
mg	Miligrama
mV	Milivolt
nm	Nanômetro
PAMVet	Programa Nacional de Análise de Resíduos de Medicamentos Veterinários em Alimentos Expostos ao Consumo
PCs	Pontos quânticos de carbono
pH	Potencial Hidrogeniônico
ppm	Partes por milhão
UE	União Europeia
EUA	Estados Unidos da América
UV/VIS	Ultravioleta e Visível

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A_{em}$	Absorbância no comprimento de onda de emissão
$A_{ex}$	Absorbância no comprimento de onda de excitação
$d$	Caminho óptico da cubeta
$F$	Intensidade de fluorescência na presença do supressor
$F_0$	Intensidade de fluorescência na ausência do supressor
$g$	Distância entre a borda do feixe de excitação e a borda da cubeta
$s$	Espessura do feixe de excitação
$\lambda$	Comprimento de onda
$\lambda_{em}$	Comprimento de onda de emissão
$\lambda_{exc}$	Comprimento de onda de excitação
$^{\circ}C$	Temperatura em graus Celsius
$\sim$	Aproximadamente

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1. Pontos Quânticos de Carbono (PCs).....	16
1.2. Aplicação dos Pontos Quânticos de Carbono (PCs) em Sensoriamento 22	
1.3. Cloranfenicol (CAP) .....	24
1.4 Aplicação do Papel Impregnado com os Pontos Quânticos de Carbono (PCs) como Sensor Analítico .....	25
2. OBJETIVO .....	26
3. METODOLOGIA.....	27
3.1 Síntese dos Pontos Quânticos de Carbono (PCs) .....	27
3.2. Caracterização dos Pontos Quânticos de Carbono (PCs) .....	28
3.2.1 Espectroscopia de Fluorescência .....	28
3.2.2 Espectroscopia da Região do Infravermelho (IR) .....	28
3.2.3 Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível (UV/VIS).....	29
3.2.4 Espectroscopia Raman.....	29
3.2.5 Avaliação da Influência Exercida pelo pH no Perfil de Emissão de Fluorescência .....	29
3.2.6 Potencial Zeta .....	30
3.2.7 Rendimento Quântico de Fluorescência .....	30
3.3. Preparação da solução de Cloranfenicol (CAP) .....	30
3.4. Estudos de Sensoriamento dos Pontos Quânticos de Carbono (PCs) com o Cloranfenicol (CAP) via Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível (UV/VIS) e Emissão Fluorescência .....	31
3.6 Preparação de Papel Fluorescente Impregnado com 3,4-DABA, PCs 1 e 2 .....	31

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
4.1 Síntese dos Pontos Quânticos de Carbono (PCs) .....	31
4.2 Caracterizações Espectroscópicas dos Pontos Quânticos de Carbono (PCs) .....	32
4.2.1 Espectroscopia da Região do Infravermelho (IR) .....	32
4.2.2 Espectroscopia Raman dos Pontos Quânticos de Carbono (PCs) .....	35
4.2.3 Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível (UV/VIS) dos PCs .....	37
4.2.4 Espectroscopia de Fluorescência dos Pontos Quânticos de Carbono (PCs).....	40
4.2.5 Avaliação da Intensidade de Emissão de Fluorescência dos PCs em Relação a Variação do Valor de pH .....	42
4.2.6 Determinação do Potencial Zeta .....	45
4.2.7 Determinação do Rendimento Quântico de Fluorescência.....	46
4.3. Estudos de Sensoriamento .....	48
4.3.1 Interação dos PCs 1 com o CAP .....	48
4.3.2 Interação dos PCs 2 com o CAP .....	56
4.3.3 Interação do Precursor (3,4-DABA) com o CAP .....	58
4.3.4 Estudos de Sensoriamento Utilizando o PCs Impregnados no Papel de Filtro .....	63
5 CONCLUSÃO .....	66
6 REFERÊNCIAS .....	66

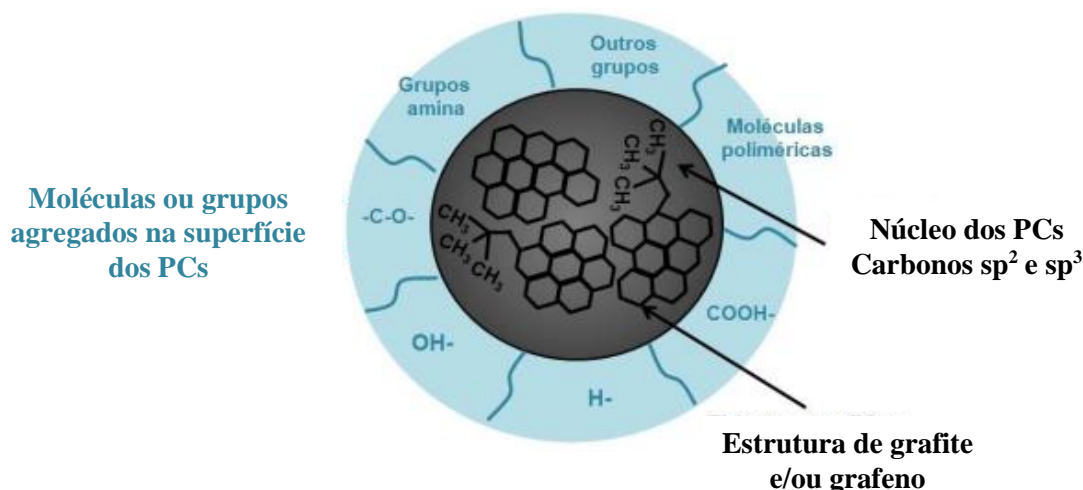
## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Pontos Quânticos de Carbono (PCs)

Os pontos quânticos de carbono (PCs) são partículas semicondutoras de dimensões nanométricas, que possuem dimensões inferiores a 10 nm (DAS, 2018). Eles foram descobertos acidentalmente em 2004 durante o processo de purificação de nanotubos de carbono (XU, *et al.*, 2004).

Segundo Park e colaboradores (2016), a estrutura dos PCs consiste, principalmente, em um núcleo formado de carbonos híbridos  $sp^2$  e  $sp^3$ , que constituem uma rede de grafite, que resulta em diferentes graus de carbonização dos PCs, conforme ilustrado pela Figura 1. Em sua superfície, são encontrados grupos funcionais distintos, como os grupos hidroxilas, carbonilas e aminas, que são oriundos da fonte carbonácea utilizada (MACHADO, *et al.*, 2015; SUPCHOCKSOONTHORN, *et al.*, 2021).

**Figura 1** - Representação da estrutura dos PCs.



**Fonte:** Adaptação da Literatura (Park, *et al.*, 2016).

Além disso, a presença destes grupos na superfície dos pontos quânticos de carbono influencia diretamente nas propriedades adquiridas por ele, tais como emissão de fluorescência e solubilidade em água (MACHADO, *et al.*, 2015).

Sun e colaboradores (2017) demonstraram em seu trabalho que os precursores utilizados na rota sintética influenciaram diretamente na sensibilidade e na seletividade

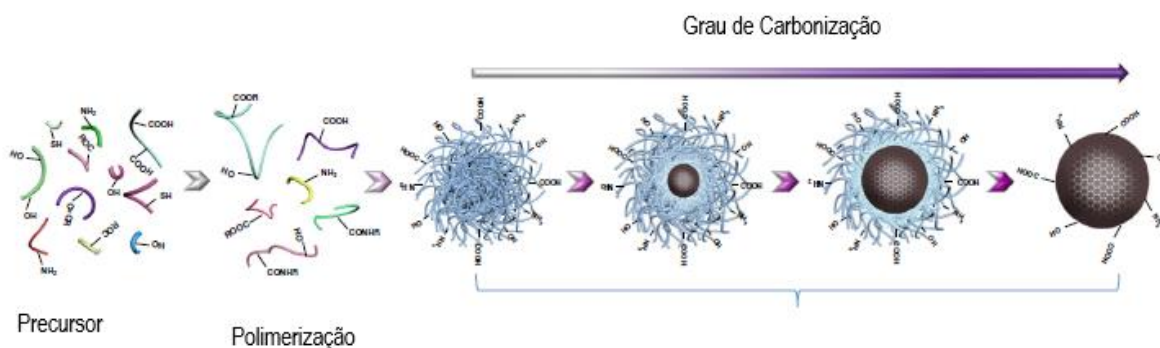


dos PCs, uma vez que as estruturas das espécies químicas envolvidas na síntese modificam diretamente a identidade dos grupos funcionais que estarão presentes na superfície dos PCs e, conseqüentemente, nas propriedades apresentadas por eles.

Uma vasta quantidade de fontes de carbonáceas podem ser empregadas na síntese dos PCs, desde materiais vegetais, como o pimentão (BORRÁS, *et al.*, 2021), gengibre (ISNAENI, *et al.*, 2018) e batata-doce (SHEN, *et al.*, 2017), a resíduos verdes, como a goma de caju crua (PIRES, *et al.*, 2015), sacarose (SAVCHENKO, *et al.*, 2022) e rosas (WAN, *et al.*, 2019). Além disso, muitas rotas sintéticas podem ser adotadas para a obtenção dos PCs, tais como a ablação a laser, irradiação de micro-ondas, eletrooxidação do grafite, oxidação de fuligem, utilização dos métodos solvotérmico ou hidrotérmico e entre outros (VAZ, *et al.*, 2015; KHAYAL, *et al.*, 2021).

Considerando-se que muitos PCs já foram sintetizados, os mecanismos que envolvem a sua nucleação e formação, ainda é algo incerto, devido à grande quantidade de precursores que podem ser empregados durante o processo de síntese e das diferentes técnicas que podem ser adotadas (KHAYAL, *et al.*, 2021). Atualmente, a hipótese mais aceita é de que eles são originados a partir da carbonização de aglomerados poliméricos, como ilustrado na Figura 2. Geralmente, no processo de carbonização, as moléculas contendo grupos imina, carboxila e hidroxila reagem primeiro entre si por polimerização, para formarem pequenos aglomerados reticulares de polímeros, que, em seguida, sofrem carbonização (XIA, *et al.*, 2019).

**Figura 2** - Esquema representando a polimerização e carbonização via método hidrotérmico de pontos quânticos de carbono.



**Fonte:** Adaptação da Literatura (ZENG, *et al.*, 2021).

Os polímeros também podem ser empregados na síntese dos PCs, através da transferência de aglomerados poliméricos que se agregam nas nanopartículas e, posteriormente, sofrem desidratação e carbonização. O tamanho e o grau de grafitação dos PCs também podem ser influenciados pela carbonização e pelas condições de desidratação, o que pode interferir nas propriedades fotoluminescentes dos PCs (XIA, *et al.*, 2019).

Os PCs apresentam propriedades ópticas e físicas similares as dos pontos quânticos oriundos de metais pesados, como, por exemplo, as nanopartículas contendo cádmio, mercúrio, vanádio e prata, cujas aplicações e propriedades encontram-se bem difundidas, tais como não apresentarem propriedades óticas ajustáveis com a diferença de tamanho e forma das nanopartículas, apresentam alto rendimento quântico de fluorescência e boa estabilidade (CHEN, *et al.*, 2020; WANG, *et al.*, 2017).

No entanto, com os estudos a respeito das propriedades e possíveis aplicações dos PCs sendo cada vez mais explorados, a substituição dos pontos quânticos de metais pesados, como o cádmio, mercúrio e prata, pelos PCs é algo a ser pensado, uma vez que por serem constituídos principalmente de carbono e alguns heteroátomos dopados, os PCs se tornaram uma opção menos tóxica e mais biocompatível (NG, 2018).

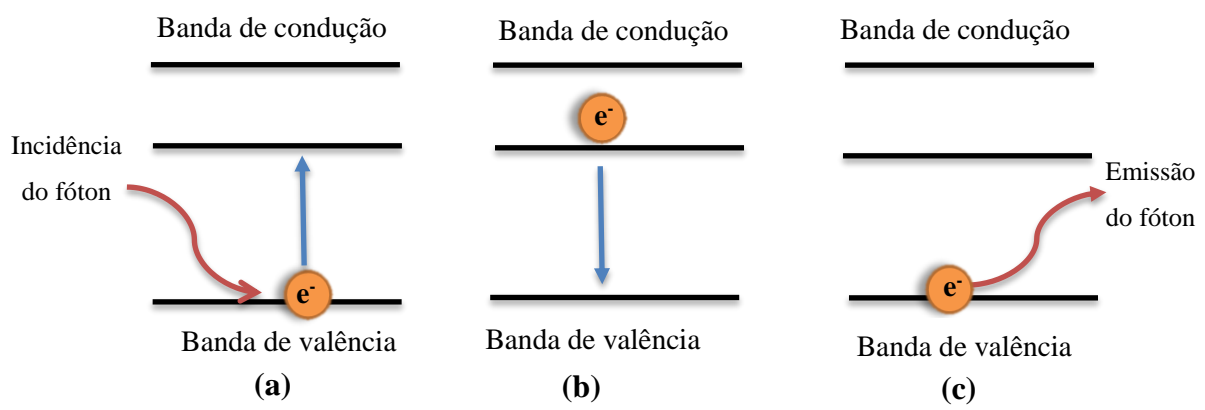
Os pontos quânticos de carbono apresentam aspectos como boa condutividade, baixa toxicidade, fotoluminescência, síntese fácil e de baixo custo que possibilitam a realização de uma química mais sustentável e assim minimizar os impactos ambientais (NG, 2018).

Algumas das características apresentadas pelos PCs fazem com que eles sejam capazes de controlar a emissão de luz e absorção de multifótons, possibilitando a sua utilização em materiais de LED e fotocatalise (ZHANG, *et al.*, 2021; KUTAHYA, *et al.*, 2020). Por isso, os PCs têm sido assunto de grande interesse em pesquisas e, após mais de dez anos de desenvolvimento, os métodos de síntese têm sido progressivos, juntamente com a compreensão de suas propriedades (LIU, *et al.*, 2019).

A propriedade apresentada pelos PCs que mais desperta interesse dos cientistas e que ainda não está totalmente elucidada é a sua capacidade de emitir luz quando exposto a uma excitação eletromagnética, isto é, a fotoluminescência (KHAYAL, *et al.*, 2021). A fotoluminescência dos semicondutores pode ocorrer de forma intrínseca e extrínseca. A intrínseca (Figura 3) se dá quando um elétron é excitado, devido a incidência de fótons, sendo promovido da banda de valência para a banda de condução, posteriormente ele retorna quase instantaneamente a banda de valência emitindo radiação absorvida.

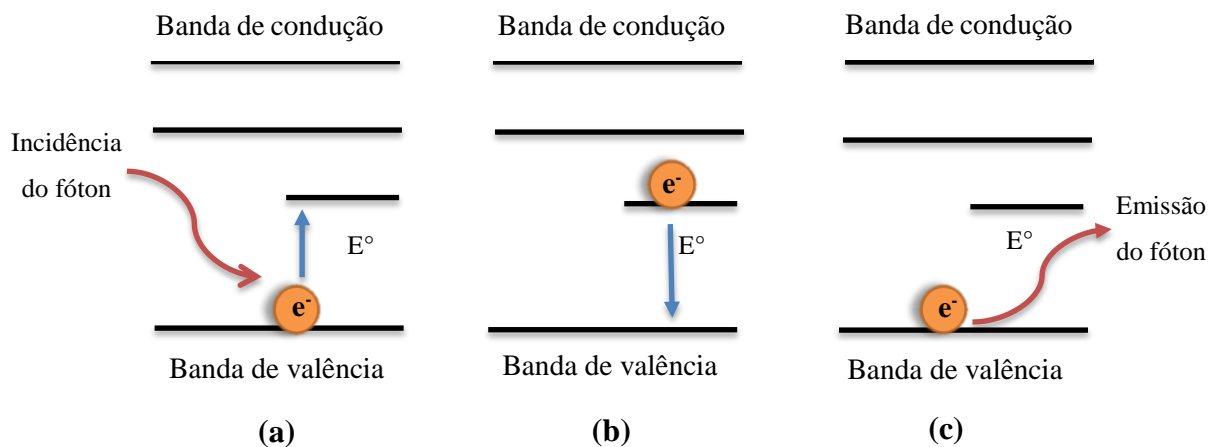
Enquanto a extrínseca (Figura 4) ocorre quando as impurezas se incorporam no material originando estados neutros nos quais os elétrons poderão se instalar e se recombinar no estado fundamental, desencadeando a emissão da energia absorvida na forma de luz (MACHADO, 2019).

**Figura 3** - Mecanismos da emissão da fotoluminescência intrínseca. **(a)** elétron sendo promovido da banda de valência para a banda de condução por meio da incidência do fóton; **(b)** Retorno do elétron da banda de condução para a banda de valência; **(c)** Emissão do fóton, devido o retorno de elétron para a banda de valência.



**Fonte:** Autora.

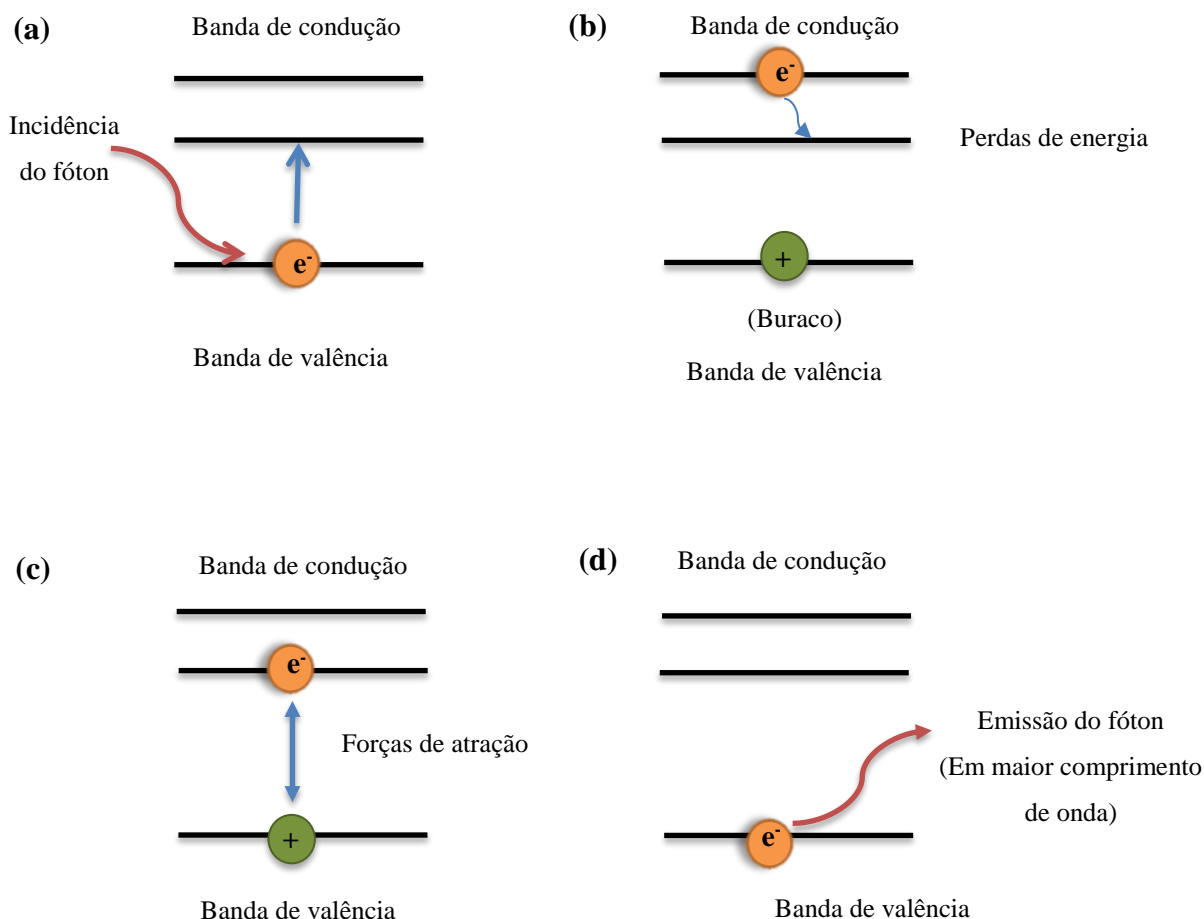
**Figura 4** - Mecanismos da emissão da fotoluminescência extrínseca. **(a)** elétron sendo promovido da banda de valência para o estado neutro ( $E^\circ$ ) por meio da incidência do fóton; **(b)** Deslocamento do elétron do estado neutro ( $E^\circ$ ) para a banda de valência; **(c)** Emissão do fóton, devido o retorno de elétron para a banda de valência.



**Fonte:** Autora.

Porém, no caso dos PCs uma das hipóteses mais aceitas referente a fotoluminescência é de que ela ocorre por meio da excitação radiativa dos elétrons da banda de valência que, conseqüentemente, sendo promovidos a um nível de maior energia na banda de condução, formando assim um buraco, também conhecidos como armadilhas emissivas ou defeitos de superfície, de carga positiva na banda de valência. Posteriormente, os elétrons começam a decair para um segundo nível energético da banda de condução, em decorrência das rotações moleculares e vibrações atômicas, e passam a ser atraídos pela carga do buraco. Em virtude disso, os elétrons retornam para o estado fundamental emitido a energia absorvida na forma de radiação luminosa, esta radiação apresenta um comprimento de onda maior que a do fóton incidente, o que é conhecido como mudança de Stokes (SOUZA, 2021; MONTEIRO, 2019). As etapas envolvidas no processo de fotoluminescência dos PCs encontram-se ilustrados na Figura 5.

**Figura 5** - Mecanismos envolvidos na emissão de fotoluminescência dos PCs. **(a)** elétron sendo promovido da banda de valência para a banda de condução por meio da incidência do fóton; **(b)** Formação do buraco com o deslocamento do elétron para a banda de condução; **(c)** Atuação das forças de atração entre o buraco da banda de valência e o elétron presente na banda de condução; **(d)** Emissão do fóton em uma região de maior comprimento de onda.

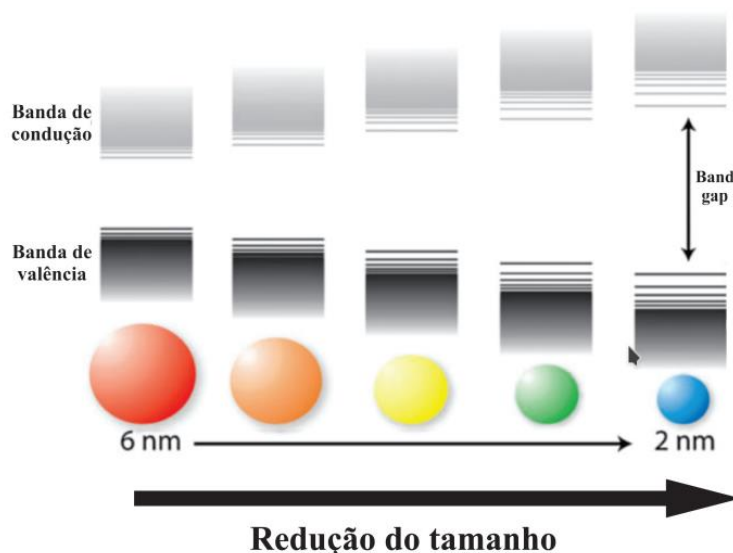


**Fonte:** Autora.

O confinamento quântico também exerce influência na fotoluminescência dos PCs. Este confinamento, está relacionado com a diferença de energia existente entre as bandas de valência e condução, o band gap, que ocorre nos PCs em virtude da sua diminuição, nas três dimensões do espaço, isto é, altura, largura e comprimento. Devido a diminuição das nanopartículas, o movimento dos elétrons deslocalizados entre os níveis de energia quantizados se tornará limitado (Figura 6). Conforme o tamanho das

nanopartículas diminui a band gap aumenta, resultando na alteração das propriedades ópticas e eletrônicas dos PCs (SOUZA, 2021).

**Figura 6** - Confinamento quântico dos PCs.



**Fonte:** (MONTEIRO, 2019)

Além disso, a emissão dos PCs pode ocorrer tanto no núcleo quanto na sua camada superficial, no entanto a radiação emitida pelo núcleo é maior que a emitida pelos constituintes presentes na superfície. Tal acontecimento se deve ao fato de que na superfície podem haver alguns defeitos, como a porosidade, e a presença de grupos funcionais que promovem perdas energéticas durante o processo de recombinação dos elétrons com os buracos, emitindo radiação em maiores comprimentos de onda (MONTEIRO, 2019).

## 1.2. Aplicação dos Pontos Quânticos de Carbono (PCs) em Sensoriamento

Desde a sua descoberta, os pontos quânticos de carbono recebem atenção em pesquisas que envolvem áreas da fotocatalise, biossensores, dispositivos optoeletrônicos e aplicações na analítica e bioanalítica (WANG, 2018).

As metodologias de detecção analíticas utilizando os PCs podem se basear em técnicas de fluorescência, nas quais a determinação ocorre via supressão de fluorescência, seja ela ocasionada por mecanismos estáticos ou dinâmicos (YANG, *et al.*, 2018).

Nas aplicações analíticas, os PCs mostram-se aptos a atuarem como sondas fluorescentes na detecção de muitas espécies como glucose, dopamina, nitrofenóis, águas residuais, alimentos contaminados com pesticidas e medicamentos veterinários, metais pesados e outras substâncias tóxicas presentes em amostras ambientais (LIU, *et al.*, 2019). Os estudos envolvendo a aplicação dos PCs como sensores crescem exponencialmente devido a sua flexibilidade de modificação da superfície e por se tratar de um material com baixa toxicidade e elevada fotoestabilidade (LI, 2013; COSTA-MORA, *et al.*, 2014).

Qu e colaboradores (2013), apresentaram uma rota sintética de PCs, por meio do método hidrotermal, a partir da dopamina, com o intuito de determinar íons  $\text{Fe}^{3+}$ . LI e colaboradores (2011), apresentaram um trabalho no qual os PCs são sintetizados por meio da fuligem de vela, para promover a determinação de íons  $\text{Hg}^{2+}$  em solução aquosa. Em ambos os trabalhos, a detecção da espécie desejada ocorre mediante a supressão de fluorescência dos PCs, tal acontecimento está relacionado com as alterações que ocorrem nos grupos funcionais presentes na sua superfície.

Sabendo que a presença de inúmeros grupos oxigenados reativos, tais como hidroxila e carboxila, influenciam na fotoluminescência emitida pelos PCs à medida que ocorrem variações de pH. Huang e colaboradores (2014) sintetizaram pontos quânticos de carbono, para aplicações em análises ambientais e intracelulares, empregando o ácido cítrico como fonte de carbonácea e dicianodiamida como fonte de nitrogênio, em seus estudos o grupo demonstrou que os PCs sintetizados foram sensíveis ao pH entre 1,81 e 8,96.

Tendo conhecimento do aumento do consumo de frutos do mar, em especial de camarões, e dos impactos ambientais causado pelo acumulo dos seus resíduos, Elango e colaboradores (2021) propuseram a síntese dos PCs utilizando a casca de camarão como fonte de carbonácea e aplicando o método hidrotermal, visando a minimização dos impactos ambientais oriundos da atividade humana e uma abordagem mais sustentável para ser explorada na bioimagem e aplicações antibacterianas.

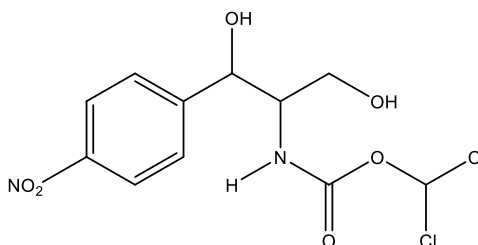
Chauhan e Chaudnary (2021) desenvolveram uma rota sintética de PCs, preparados a partir da calcinação de resíduos da casca de coco, visando a aplicação no sensoriamento da tetraciclina, um antibiótico empregado no tratamento de doenças causadas por protozoários, fungo e bactérias, presente em amostras de água. Os PCs foram dopados com o metal selênio, adquirido a partir do ácido selenoso, para obtenção de propriedades adicionais como o aumento da área superficial e da solubilidade em água.

Os relatos acima mostram que os pontos quânticos de carbono são uma boa alternativa para a construção de sistemas de detecção e/ou determinação analítica.

### 1.3. Cloranfenicol (CAP)

O cloranfenicol (CAP), cuja estrutura química está representada na Figura 7, é um antibiótico utilizado, principalmente, nos países em desenvolvimento, na medicina humana e agricultura animal desde que foi sintetizado artificialmente, em 1949 (KROUP, *et al.*, 1978). Devido ao seu uso indiscriminado e descarte inadequado, os seus resíduos vêm sendo frequentemente detectados em alimentos, solos, águas subterrâneas, superficiais, sedimentos e em fontes de água potável (KOR, 2014; CHEN, *et al.*, 2004). Além disso, há relatos de que o uso exacerbado de CAP pode ocasionar o surgimento de doenças, tais como anemia aplástica, mielossupressão, carcinogenicidade genotóxica, deficiência visual e aplasia de medula (ARANCIBIA, 2003).

**Figura 7** - Estrutura química do cloranfenicol.



**Fonte:** Autora.

No Brasil, como em outros países, antibióticos como cloranfenicol (CAP) podem ser utilizados na agropecuária para combater doenças como mastite e metrite no período de lactação do gado. Estes compostos são utilizados por produtores de mel, pois eles aumentam a produtividade a baixo custo. O uso indiscriminado de antibióticos e outras substâncias de uso veterinário pode estar associado com a contaminação do leite e produtos derivados, onde os resíduos podem vir a ser encontrados acima dos limites máximos de resíduos (LMR) permitidos (COSTA-MORA, *et al.*, 2014).

Muitos países, incluindo os Estados Unidos da América (EUA), Canadá, China, Austrália e estados membros da União Europeia (UE) proibiram a utilização do CAP no



tratamento de bactérias e micróbios em animais usados como alimento (JIANG, H; SHEN, H, 2005). Já no Brasil, o Programa Nacional de Análise de Resíduos de Medicamentos Veterinários em Alimentos Expostos ao Consumo Humano (PAMVet), lançado em novembro de 2003 pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2018), concluiu no primeiro ano de implementação que o LMR estabelecido para CAP em amostras de alimentos de origem animal é zero, isto é, mesmo amostras contendo quantidades ínfimas de CAP não estarão aptas a serem empregadas (JUNIOR, *et al.*, 2006; ANVISA, 2018).

Tendo em vista que os resíduos de antibióticos podem levar à produção de bactérias resistentes a antibióticos e, conseqüentemente, a uma diminuição na eficiência do tratamento de infecções bacterianas, o monitoramento de resíduos de antibióticos no meio ambiente e na indústria é de extrema importância (LI, 2013).

#### **1.4 Aplicação do Papel Impregnado com os Pontos Quânticos de Carbono (PCs) como Sensor Analítico**

A utilização do papel como um sensor analítico cresce exponencialmente no meio científico. Os sensores de papéis são sistemas de baixo custo que proporcionam detecções de analitos de maneira fácil e simplificada. Esse tipo de sensor é ideal para avaliação de amostras presentes em locais de difícil acesso, uma vez que eles podem ser facilmente deslocados e os resultados podem ser obtidos e avaliados em ambientes com recursos limitados.

Em respostas aos grandes avanços tecnológicos, principalmente, na área de detecção biomolecular, houve um aumento das exigências referentes a precisão de detecção. Entretanto, a maioria das tecnologias de detecção requerem equipamentos sofisticados, caros e com processos complexos de preparo de amostra, o que limita a sua utilização. Devido a isso, nas últimas décadas, os sensores de papel começaram a ganhar um espaço cada vez maior na comunidade científica, principalmente na área de detecção de biomoléculas, uma vez que eles são um material de baixo custo, com boa portabilidade e reprodutibilidade (CHEN, *et al.*, 2020; ZHANG, *et al.*, 2021)

Sabendo que a presença de íons de metais pesados acima da concentração permitida pode acarretar danos aos ecossistemas, Feng e colaboradores (2013) desenvolveram um sensor de papel baseado nos princípios da fluorescência para promover o monitoramento de cátions de metais pesados presentes em águas residuais.

Petrucci e colaboradores (2016) desenvolveram um sensor de papel com acetato de mercúrio imobilizado na superfície para a determinação de sulfeto de hidrogênio, um gás tóxico que pode causar danos no sistema nervoso e respiratório.

Os dispositivos micro fluídicos que utilizam o papel como principal matéria-prima podem ser facilmente produzidos em qualquer parte do mundo, uma vez que o mesmo é um material utilizado globalmente e eles são facilmente descartados através da incineração (LU, *et al.*, 2009).

Além disso, o papel possui outras características que o tornam conveniente para as aplicações como sensor, são elas: propriedades de adsorção, ação capilar, elevada relação superfície/volume; grupos funcionais capazes de imobilizar certos tipos de moléculas, tais como, proteínas e anticorpos (CATE. D, *et al.*, 2014; PELTON, 2009).

Existem inúmeros tipos de papéis que podem ser empregados na produção de sensores, tais como: Whatman, nitrocelulose, bioativo, brilhante, de filtro de café, papel sulfite, papel de impressão digital e entre outros. No entanto, o papel que mais tem sido empregado com essa finalidade é o Whatman em virtude da sua alta capacidade de absorção (ELLERBEE, *et al.*, 2009; SINGH, *et al.*, 2018)

Supchoksoonthorn e colaroradores (2021) utilizaram o papel Whatman imerso em uma solução contendo PCs, sintetizados a partir do anidrido maleico e do trietilenotetramina, visando o desenvolvimento de uma plataforma analítica capaz de promover uma detecção rápida do pirimetanil, um fungicida frequentemente utilizado e encontrado acima do LMR (limite máximo de resíduos) em variais frutas e vegetais de culturas agrícolas.

Deng e colaboradores (2021) também desenvolveram um sensor microfluídico baseado em papel no qual os PCs, sintetizados a partir do *o*-fenilenodiamina, citrato de sódio e o bicarbonato de amônio, que foram impregnados mediante impressão a jato. Essa plataforma analítica foi utilizada para detecção de aditivos alimentares.

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho visa a apresentação dos resultados dos estudos de caracterização de pontos quânticos de carbono (PCs) sintetizados a partir do ácido 3,4-diaminobenzoico (3,4-DABA) via irradiação em um forno de micro-ondas doméstico, sendo um deles obtidos na presença de solução de hidróxido de sódio/etanol (PCs 1) e o outro na presença de solução etanólica (PCs 2). Os PCs obtidos, serão impregnados em

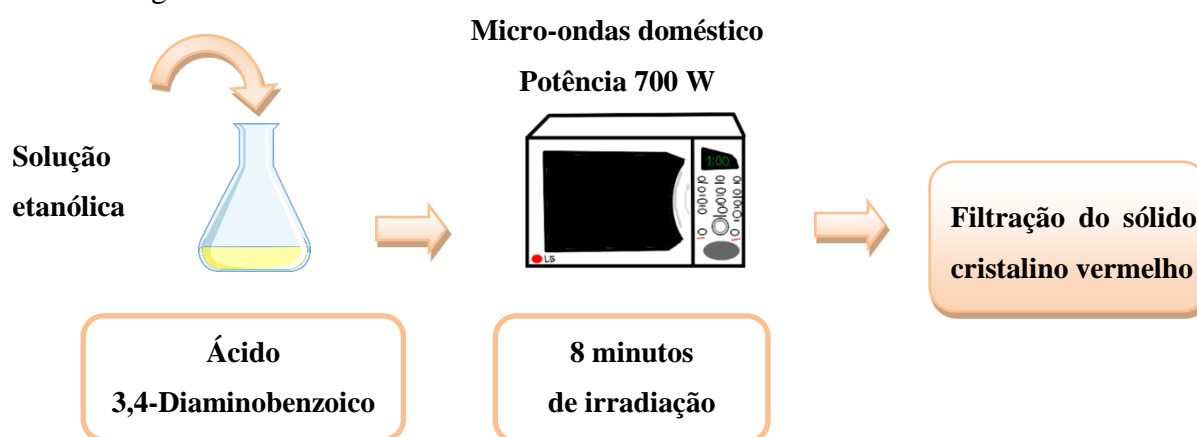
papel de filtro para o desenvolvimento de sensores de papel fluorescentes no sensoriamento do antibiótico cloranfenicol (CAP).

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 Síntese dos Pontos Quânticos de Carbono (PCs)

Os PCs foram preparados via método hidrotermal, por meio da irradiação em um forno de micro-ondas doméstico (SHARMA, 2019). Os PCs 2 foram obtidos a partir da dissolução de 0,15 g de ácido 3,4-diaminobenzoico (3,4-DABA) em uma solução etanólica de 50%. Posteriormente, a solução resultante foi submetida à irradiação de micro-ondas doméstico, da marca Midea em potência máxima (700 W), durante 8 minutos (Figura 8). A suspensão aquosa foi mantida em repouso em refrigerador ( $\sim 5^{\circ}\text{C}$ ) para precipitação do sólido cristalino de coloração vermelha terrosa. A suspensão foi filtrada a vácuo e o sólido seco à vácuo. Rendimento obtido foi de 56%.

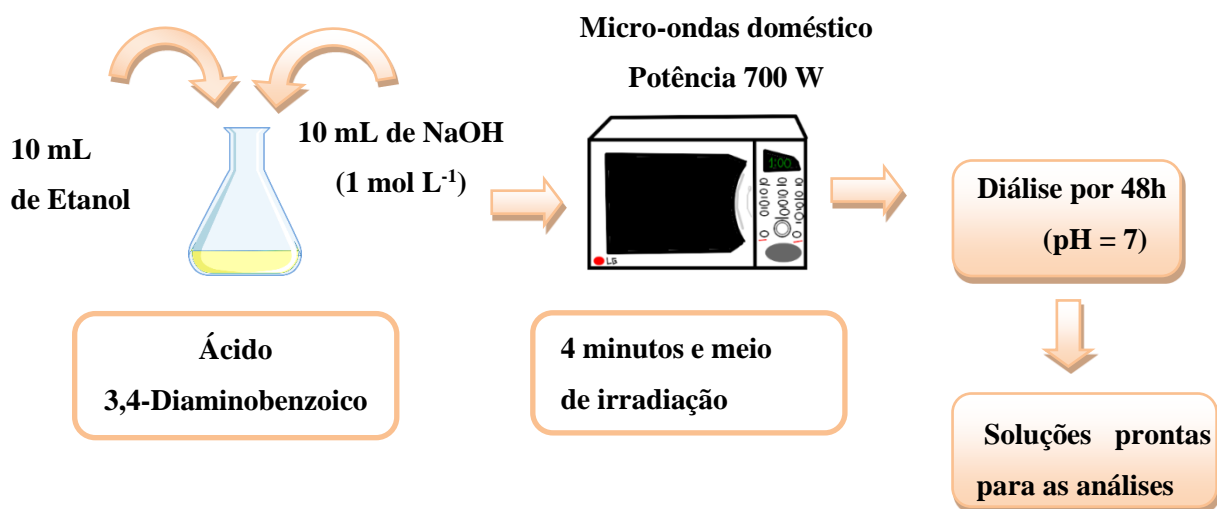
**Figura 8** - Síntese dos pontos quânticos de carbono a partir do 3,4-DABA em solvente etanol/água.



**Fonte:** Autora.

Para a síntese dos PCs 1 0,025 g de ácido 3,4-diaminobenzoico (3,4-DABA) foram dissolvidos em uma mistura de 10 mL da solução de NaOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e 10 mL de etanol. Em seguida, a solução foi submetida à irradiação em um micro-ondas doméstico, da marca Midea em potência máxima (700 W), durante 4 minutos (Figura 9).

**Figura 9** - Síntese dos pontos quânticos de carbono a partir do 3,4-DABA em solvente etanol/NaOH 1 mol/L.



**Fonte:** Autora.

Após o tempo de irradiação, a solução resultante permaneceu sob diálise, da marca Fisherbrand®, por 48 horas, até pH próximo a 7. Após o processo de diálise, a suspensão aquosa dos PCs foi liofilizada e o rendimento obtido de 2%.

### 3.2. Caracterização dos Pontos Quânticos de Carbono (PCs)

#### 3.2.1 Espectroscopia de Fluorescência

Os espectros de emissão de fluorescência dos pontos de carbono foram obtidos a partir da utilização de um espectro fluorímetro Cary Eclipse, da marca Agilent Technologies®, empregando uma cubeta de quartzo de 1,000 cm de caminho óptico. Os experimentos foram realizados na Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM), do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP), da UFU.

#### 3.2.2 Espectroscopia da Região do Infravermelho (IR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos empregando-se um espectrofotômetro da marca Agilent Technologies®, de modelo FTIR Cary 630. O equipamento utilizado pertence a Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM), do

Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP), da UFU. As amostras foram submetidas à varredura espectrofotométrica de 4000 a 1750  $\text{cm}^{-1}$  e de 1800 a 950  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.2.3 Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível (UV/VIS)**

Os espectros na região do UV/VIS foram obtidos empregando-se um espectrofotômetro UV-Visível-NIR Cary Series, da marca Agilent Technologies®. O equipamento utilizado pertence a Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM), do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP), da UFU. As amostras foram submetidas à varredura espectrofotométrica de 800 a 200 nm, em uma cubeta de quartzo de 1,000 cm de caminho óptico.

### **3.2.4 Espectroscopia Raman**

Os espectros Raman foram obtidos empregando-se um espectrofotômetro LabRAM HR Evolution, da marca Horiba Scientific. O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Instituto de Física (LM-INFIS), do Instituto de Física (INFI), da UFU. As amostras foram submetidas à varredura espectrofotométrica de 0 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.2.5 Avaliação da Influência Exercida pelo pH no Perfil de Emissão de Fluorescência**

A influência do pH na emissão de fluorescência dos PCs foi avaliada utilizando-se 2 mL de tampão Britton-Robison (BR). A solução tampão BR foi preparada a partir da mistura de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , todos na concentração de 0,04 mol  $\text{L}^{-1}$  (BRITTON & ROBISON, 1931). A alíquota de 50  $\mu\text{L}$  da solução de pontos de carbono foi diluída em tampão BR e os valores de pH na faixa de ~ 2-12 foram ajustados com a adição de NaOH 1 mol  $\text{L}^{-1}$ .

### 3.2.6 Potencial Zeta

As análises de potencial zeta foram obtidas utilizando-se o equipamento da marca Malvern Zetasizer da FCFRP – USP sob coordenação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Renata Fonseca Vianna Lopez. Para as análises, as amostras em suspensão de PCs foram diluídas 10 vezes em água ultrapura.

### 3.2.7 Rendimento Quântico de Fluorescência

O rendimento quântico de fluorescência dos PCs1 e PCs2 foram determinados utilizando-se como padrão de fluorescência o sulfato de quinino ( $\Phi = 0,54$ ) e rodamina 6G ( $\Phi = 0,94$ ), as soluções de sulfato de quinino foram preparadas em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e rodamina 6G em etanol. Os espectros de fluorescência para sulfato de quinino foram obtidos no intervalo de 330 a 600 nm, com excitação em 320 nm, enquanto que a rodamina 6G os espectros de foram obtidos no intervalo de 500 a 690 nm, com excitação em 488 nm. Posteriormente, as áreas dos espectros de fluorescência foram obtidas através da integral dos espectros obtidos pelo software do espectrofluorímetro (Equação 1), com o auxílio do software Origin.

$$\Phi_A = \Phi_P \left( \frac{\text{Grad}_A}{\text{Grad}_P} \right) \left( \frac{n_P^2}{n_A^2} \right) \quad (1)$$

Os subscritos P e A se referem as soluções padrões e as soluções aquosas dos pontos quânticos de carbono, respectivamente.  $\Phi$  representa o valor de rendimento quântico de fluorescência, Grad é a área de intensidade de fluorescência integrada e n é o índice de refração do solvente.

### 3.3. Preparação da solução de Cloranfenicol (CAP)

A solução de cloranfenicol,  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , foi preparada a partir da dissolução do CAP, da marca Spectrum, em água ultrapura.

### **3.4. Estudos de Sensoriamento dos Pontos Quânticos de Carbono (PCs) com o Cloranfenicol (CAP) via Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível (UV/VIS) e Emissão Fluorescência**

Nos ensaios realizados para avaliar a interação dos PCs com o CAP via espectroscopia de fluorescência, em uma cubeta de quartzo, foram adicionados 50  $\mu\text{L}$  de PCs e 2 mL de tampão BR em pH 7,8. Durante as análises utilizando os pontos quânticos de carbono, PCs1 e PCs 2, foram adicionadas à cubeta alíquotas de CAP, nas concentrações de 0,0003; 0,0006; 0,0010; 0,0013; 0,0016; 0,0019; 0,0022; 0,0026; 0,0028  $\text{mg mL}^{-1}$ . As amostras dos PCs 1 foram excitadas em 228, 265 e 305 nm, com janelas de excitação e emissão de 5 e 10 nm, respectivamente, enquanto as amostras de PCs 2 foram excitadas em 425 nm, com janelas de excitação e emissão de 5 e 5 nm, em ambos os estudos se utilizou uma cubeta de quartzo de 1,000 cm de caminho óptico.

### **3.6 Preparação de Papel Fluorescente Impregnado com 3,4-DABA e PCs 1**

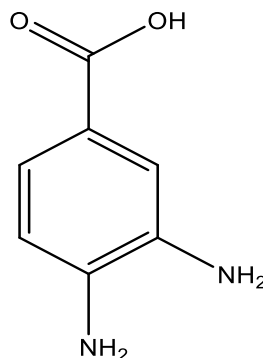
O 3,4-DABA e dos PCs 1 e 2 foram dissolvidos em etanol e a solução impregnada separadamente no papel Whatman. Os papéis impregnados permaneceram durante 48 h em dessecador sob proteção da luz. Diferentes alíquotas de CAP, foram depositadas sobre os papéis e após 30 minutos foram submetidos a excitação com luz UV, no comprimento de onda de 365 nm, utilizando uma lâmpada de 20W da marca ourolux.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Síntese dos Pontos Quânticos de Carbono (PCs)**

O precursor empregado na síntese dos PCs neste trabalho foi o ácido 3,4-diaminobenzoico (3,4-DABA), que apresenta os grupos funcionais amino, carboxila e hidroxila em sua estrutura, como representado na Figura 10.

**Figura 10** - Estrutura química do ácido 3,4-diaminobenzoico (3,4-DABA).



**Fonte:** Autora.

A literatura reporta trabalhos que utilizam o 3,4-DABA como fonte carbonácea nas rotas de preparação de PCs. Como, por exemplo, o trabalho de Fu e colaboradores (2022), no qual o 3,4-DABA e o catecol foram empregados como precursores na síntese de PCs dopados com Zn, visando a sua aplicação na determinação de peroxinitrito em células vivas. Nesta rota sintética os PCs foram obtidos por meio do método solvotérmico.

O método solvotérmico se assemelha ao método hidrotermal, porém neste caso a reação ocorre em uma solução não aquosa. Em ambos os métodos, as nanopartículas são produzidas com um bom controle morfológico e são facilmente dispersas em meio aquoso (OLIVEIRA, 2012; MOURA, 2013).

## 4.2 Caracterizações Espectroscópicas dos Pontos Quânticos de Carbono (PCs)

### 4.2.1 Espectroscopia da Região do Infravermelho (IR)

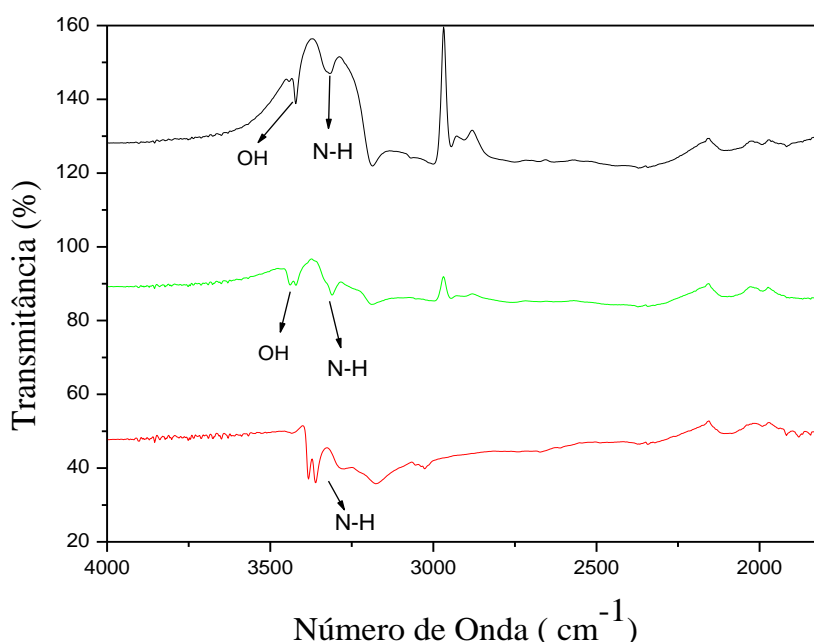
Analisando-se os perfis espectrais na região do infravermelho obtidos com varredura espectrofotométrica entre 4000 e 2500  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 11) é possível observar a presença de uma banda em 3423  $\text{cm}^{-1}$  e uma banda em 3319  $\text{cm}^{-1}$  tanto no espectro do precursor 3,4-DABA, quanto no espectro dos PCs 2, preparado em presença de etanol/ $\text{H}_2\text{O}$ , que podem ser atribuídas as vibrações de estiramento das ligações O-H,



indicando a presença de grupos hidroxila, e as ligações N-H, acusando a presença de amina primária em ambas as espécies (SUNDARAGANESAN, 2008).

No espectro de IR dos PCs 1, preparado em presença de solução etanólica e NaOH, a banda característica de vibrações dos grupos hidroxila desaparecem e o estiramento de N-H é observado duplicado em  $3319\text{ cm}^{-1}$  com maior intensidade se comparado com os demais espectros, o qual é característico de grupos amida (WANG, 2019).

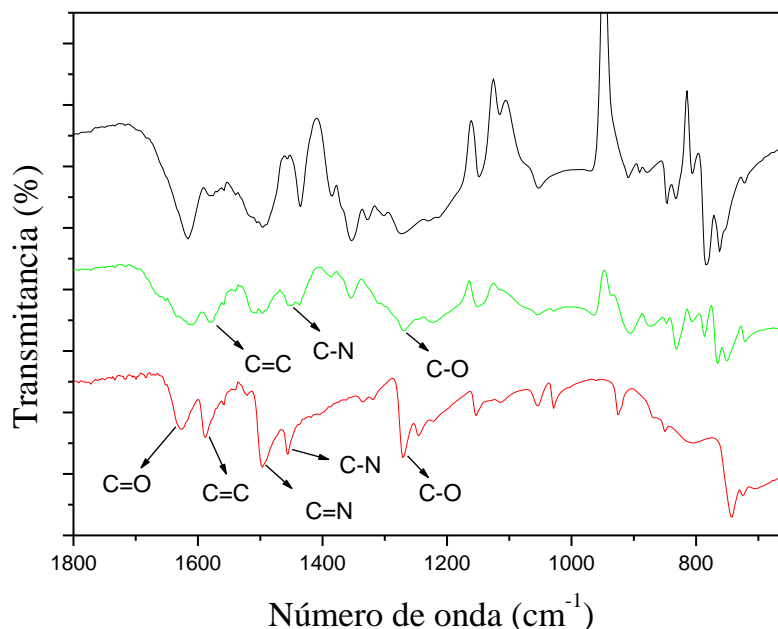
**Figura 11** - Espectro de absorção na região do infravermelho com varredura espectrofotométrica de  $4000$  a  $2500\text{ cm}^{-1}$  para o 3,4-DABA (—), PCs1 (—) e PCs 2 (—).



**Fonte:** Autora.

Nos espectros de infravermelho com varredura espectrofotométrica entre  $1800$  e  $950\text{ cm}^{-1}$  (Figura 12) é possível notar que as amostras de PCs 1, PCs 2 e 3,4-DABA apresentam um estiramento, na região de  $1630$  a  $1650\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuído à presença de carbonilas (C=O) na superfície destas espécies, a presença deste grupo nos espectros juntamente com as observações descritas anteriormente indicam que na superfície dos PCs 1 há a presença grupos amida e nos PCs 2 há a presença dos grupos carboxilatos (ZHAO, 2019).

**Figura 12** - Espectro de absorção na região do infravermelho com varredura espectrofotométrica de 1800 a 950  $\text{cm}^{-1}$ , para os 3,4-DABA (—), PCs1 (—) e PCs 2 (—).

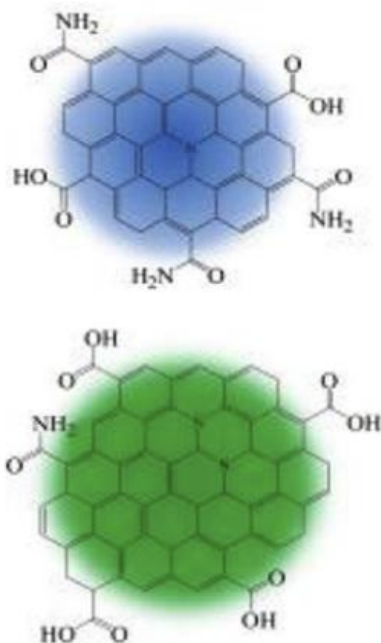


**Fonte:** Autora.

A partir da discussão das Figuras 11 e 12, é possível inferir que os PCs 1 e PCs 2 apresentam grupos funcionais diferentes em suas superfícies. Sendo assim, espera-se que ambos apresentem algumas propriedades diferentes, tais como diferentes comprimentos de onda de absorção, excitação e, conseqüentemente, emissão, bem como serem influenciados de maneira distinta pela variação do pH.

Zhao e colaboradores (2019), apresentaram em seu trabalho a síntese dos pontos quânticos de carbono que apresentavam comportamentos distintos, utilizando como precursor carbonáceo o ácido 3,5-diaminobenzoico aplicando o método hidrotermal. Os grupos funcionais propostos na superfície dos pontos quânticos de carbono (Figura 13) proporcionam emissão de fluorescência no azul e verde.

**Figura 13** - Imagem representativa dos pontos quânticos de carbono obtidos a partir do ácido 3,5-diaminobenzoico conforme Zhao e colaboradores (2019).



**Fonte:** Adaptação da Literatura (ZHAO, 2019).

Ao observar a Figura 13, nota-se que ambos os PCs apresentam em sua superfície grupos carboxilatos e amidas. No entanto, nos PCs que emitem fluorescência no azul a quantidade dos grupos amida na superfície é mais significativa, enquanto nos PCs que emitem no verde a quantidade de grupos carboxilatos é mais destacada. Sendo assim, entende-se que os grupos funcionais influenciam diretamente na emissão de fluorescência dos PCs.

#### 4.2.2 Espectroscopia Raman dos Pontos Quânticos de Carbono (PCs)

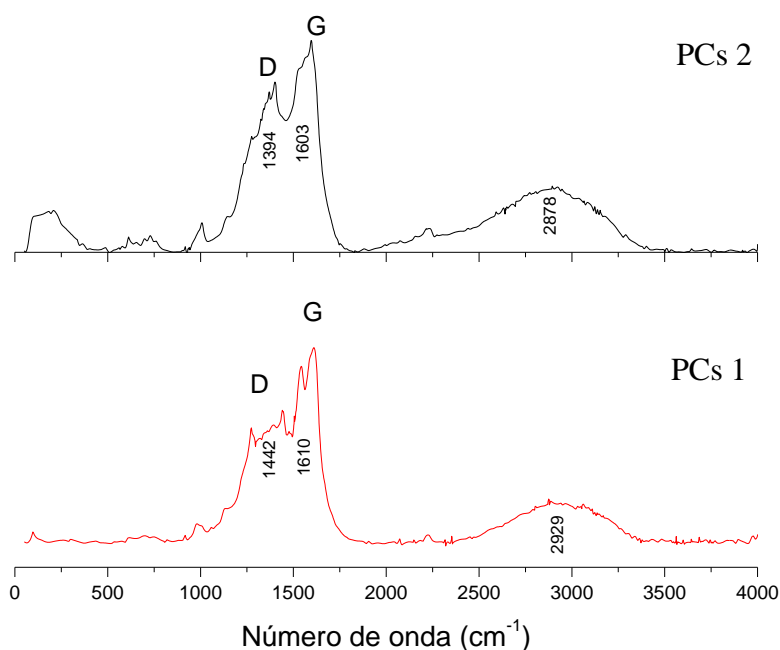
A espectroscopia Raman é uma ferramenta que fornece subsídios para a caracterização de diversos materiais. Enquanto a espectroscopia de infravermelho se encontra fundamentada nos efeitos de absorção de radiação, a espectroscopia Raman, por

sua vez, é governada pelos processos de espalhamento de luz pela matéria (EDISON, et al., 2016; RODRIGUES & GALZERANI, 2012).

A partir desta técnica é possível obter informações diretas dos modos normais de oscilações do material, que dependem das oscilações dos átomos que o constituem. Deste modo, quando houverem modificações na estrutura e composição, tais como o confinamento quântico e a interdifusão atômica, os espectros do material serão alterados, o que possibilita a utilização da espectroscopia Raman para estudar estas propriedades (RODRIGUES & GALZERANI, 2012).

Além disso, os espectros Raman permitem compreender um pouco mais a estrutura dos PCs (EDISON, et al., 2016). Os espectros Raman referentes aos estudos de caracterização dos PCs 1 e 2 encontram-se representados na Figura 14.

**Figura 14** - Espectros Raman para o Pcs 1(—) e 2 (—).



**Fonte:** Autora.

Os picos observados em 1442 e 1610  $\text{cm}^{-1}$  no espectro dos PCs 1 e os presentes em 1394 e 1603  $\text{cm}^{-1}$  no espectro dos PCs 2 correspondem as bandas D e G, respectivamente. As bandas G são atribuídas as vibrações dos carbonos  $\text{sp}^2$  do grafite em uma rede hexagonal bidimensional, enquanto as bandas D indicam defeitos de carbonos

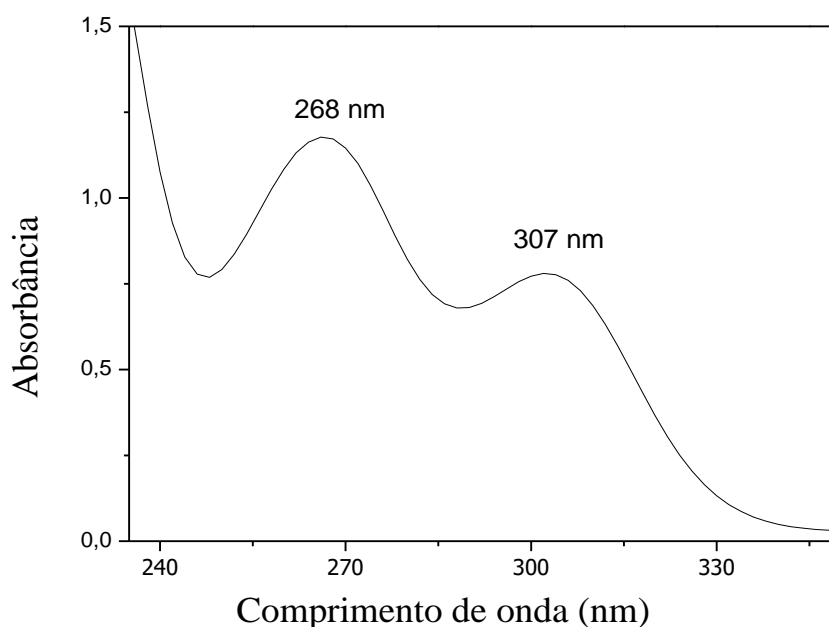
$sp^3$  com ligações desordenadas pendentes no plano de terminação gráfica (EDISON, *et al.*, 2016).

Além disso, há a formação de um pico 2D em  $2929\text{ cm}^{-1}$  no espectro dos PCs 1 e um em  $2878\text{ cm}^{-1}$  no espectro dos PCs 2 que estão relacionadas com a rede hexagonal bidimensional gráfica que constitui a parte interna de ambos os PCs (EDISON, *et al.*, 2016; SHEREEMA, *et al.*, 2015).

#### 4.2.3 Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível (UV/VIS) dos PCs

O espectro eletrônico na região do UV/VIS para o 3,4- DABA (Figura 15) apresenta uma banda na região de 268 nm que é atribuída à transição eletrônica do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Este tipo de transição eletrônica encontra-se relacionada com a presença de carbonos  $sp^2$  na estrutura desta substância (VAZ, *et al.*, 2015).

**Figura 15** - Espectro na região do UV-visível de 3,4-DABA em tampão Britton-Robison (pH=7,8).

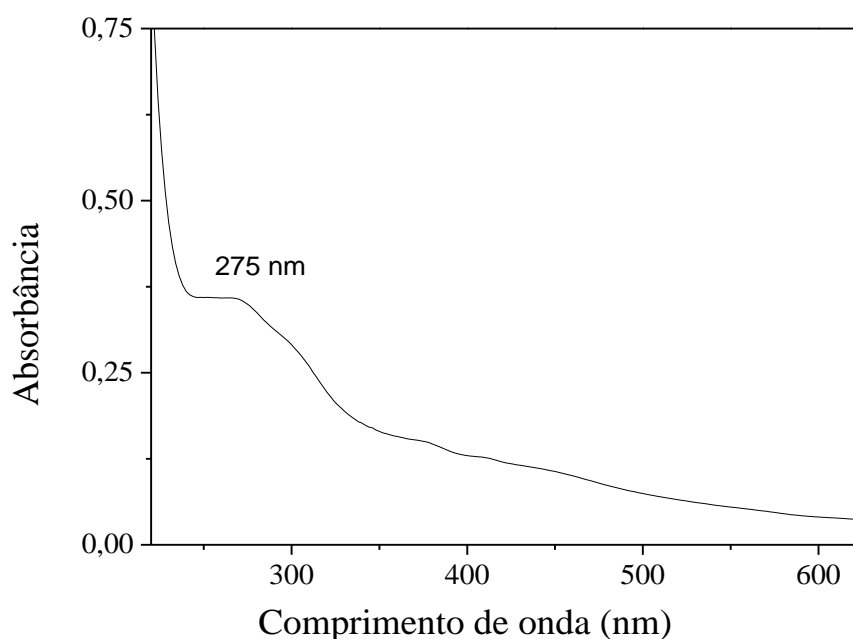


**Fonte:** Autora.

A banda em 307 nm, encontra-se relacionada com as transições eletrônicas do tipo  $n \rightarrow \pi^*$ , que são atribuídas aos grupos C=O e C=N. Para que ocorra este tipo de transição, um par de elétrons não-ligante dos átomos presentes na substância recebe energia para serem promovidos para um estado de maior energia  $\pi$  antiligante, não seguindo os parâmetros estabelecidos pela regra de seleção, e por isso este tipo de transição é conhecida como transição proibida (WIETHAUS, 2010; PAVIA, *et al.*, 2015).

O espectro eletrônico na região do UV/VIS para os PCs 1 (Figura 16) apresenta uma banda na região de 275 nm que corresponde à transição eletrônica de comprimento de onda curto  $\pi \rightarrow \pi^*$ , que semelhantemente a 3,4-DABA são ocasionadas pela presença dos carbonos  $sp^2$  na parte interna dos PCs com uma calda que atinge a faixa do visível. No espectro destes PCs, não foi possível visualizar a formação de bandas de transições eletrônicas do tipo  $n \rightarrow \pi^*$  (KHAYAL, *et al.*, 2021).

**Figura 16** - Espectro na região do UV-visível dos PCs 1 em tampão Britton-Robison (pH=7,8).

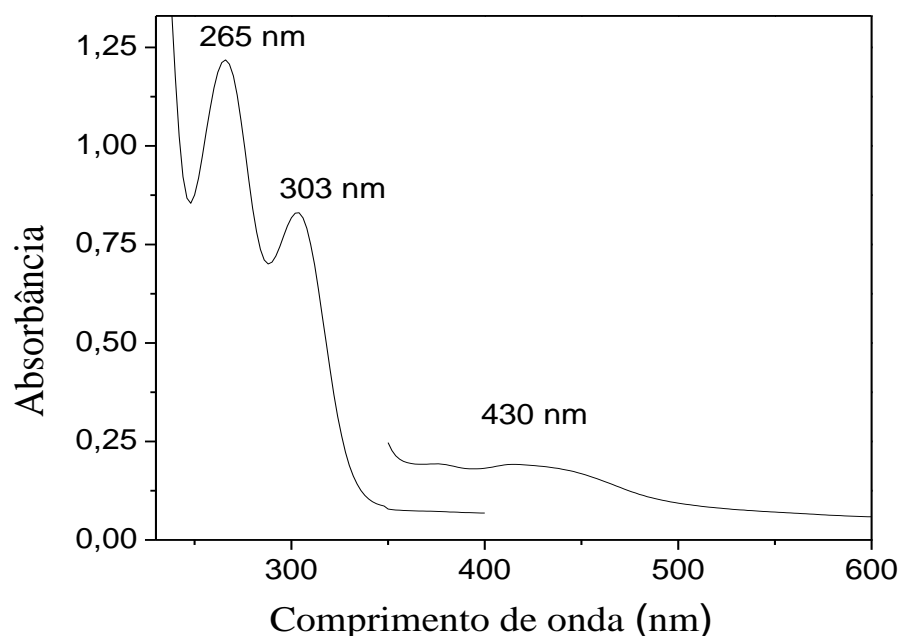


**Fonte:** Autora.

O espectro dos PCs 2 (Figura 17) apresentou três bandas de absorção. Sendo duas delas localizadas em uma região de maior energia, isto é, 265 e 303 nm. Estas bandas são

atribuídas as transições eletrônicas do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , que semelhantemente aos PCs 1 estão relacionadas aos carbonos  $sp^2$  que constituem o núcleo. Os PCs 2 também apresentaram transições eletrônicas do tipo  $n \rightarrow \pi^*$ , que possuem intensidades de absorção inferiores se comparadas com as das transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ , que são permitidas pela regra de seleção, sendo assim para que ela fosse observada no espectro de absorção dos PCs 2 (Figura 17) foi necessário utilizar uma solução mais concentrada (PAVIA, *et al.*, 2015; SOUZA, 2021).

**Figura 17** - Espectro na região do UV-visível dos PCs 2 em tampão Britton-Robison (pH=7,8).



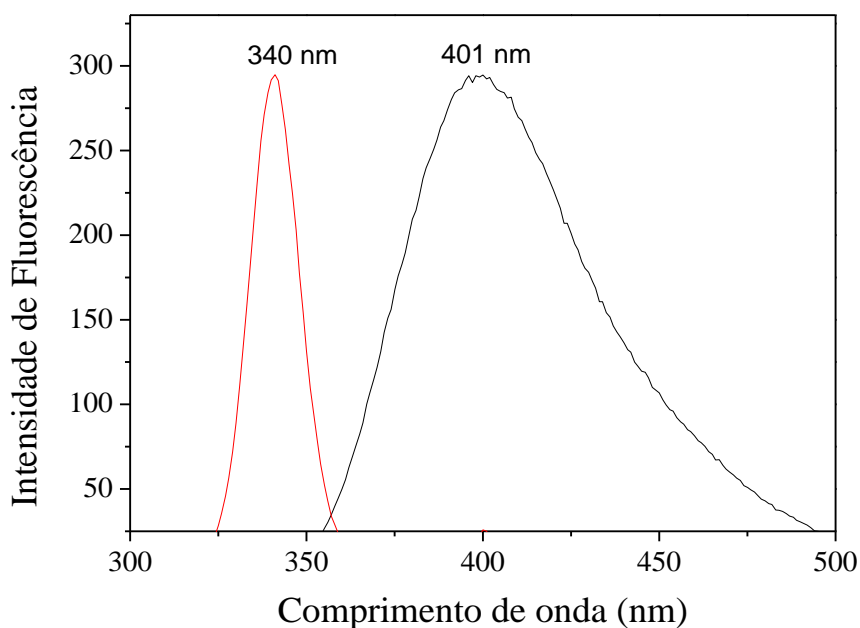
**Fonte:** Autora.

#### 4.2.4 Espectroscopia de Fluorescência dos Pontos Quânticos de Carbono (PCs)

Com o intuito de avaliar as propriedades fotoluminescentes, mais precisamente a fluorescência, apresentadas pelos PCs 1, PCs 2 e pelo precursor, foram obtidos os espectros de excitação e emissão para todas as espécies.

O espectro de excitação obtido para o 3,4- ácido diaminobenzoíco (Figura 18) demonstrou que o comprimento de onda de 340 nm, ocasiona a emissão de fluorescência em 401 nm.

**Figura 18** - Espectro de excitação ( $\lambda_{exc} = 340$  nm) e emissão ( $\lambda_{em} = 401$  nm) do 3,4-DABA em tampão Britton-Robison (pH=7,8). Janelas de excitação/emissão: 10/5.

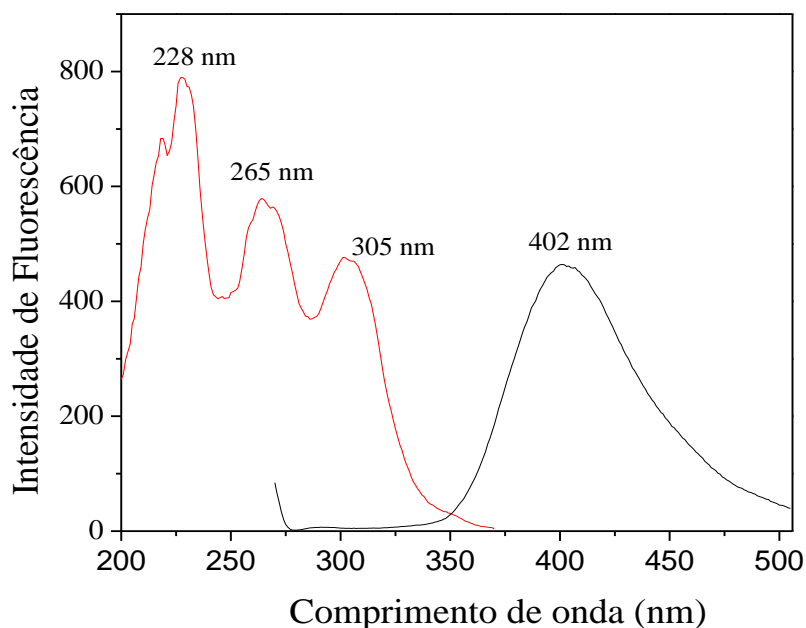


**Fonte:** Autora.

Enquanto o espectro de excitação obtido para o PCs1 (Figura 19) mostrou que os comprimentos de onda de 228, 265 e 305 nm, resultam na emissão de fluorescência em 402 nm.



**Figura 19** - Espectro de excitação ( $\lambda_{exc} = 265$  nm) e emissão ( $\lambda_{em} = 402$  nm) dos PCs 1 em tampão Britton-Robison (pH=7,8). Janelas de excitação/emissão: 10/5.

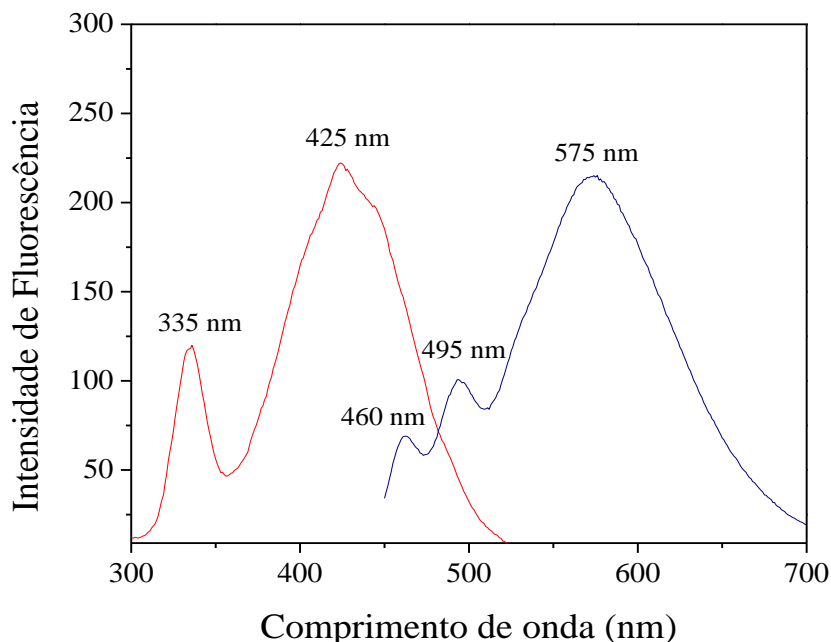


**Fonte:** Autora.

O espectro de excitação obtido para os PCs 2 (Figura 20) mostrou que os comprimentos de onda de excitação em 228, 335 e 425 nm levam a emissão de fluorescência em 575 nm.

Machado e colaboradores (2019) demonstraram em seu trabalho que grupos presentes na superfície dos PCs, em especial aqueles que contenham átomos de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, podem apresentar diferentes níveis de energia, o que torna a emissão dependente da energia de excitação e que, além disso, a emissão de fluorescência dos PCs pode ser alterada pela presença de partículas com tamanhos distintos e pela distribuição de sítios emissivos em sua superfície.

**Figura 20** - Espectro de excitação ( $\lambda_{em} = 575 \text{ nm}$ ) e emissão ( $\lambda_{exc} = 425 \text{ nm}$ ) dos PCs 2 em tampão Britton-Robison (pH=7,8). Janelas de excitação/emissão: 10/10.



**Fonte:** Autora.

Observa-se através das Figuras 19 e 20 que a mudança de apenas um reagente durante o processo de síntese, ocasionou uma mudança estrutural nos PCs que gerou alterações nos espectros de excitação e emissão. Esses resultados podem ser atribuídos à formação de estruturas distintas no processo de policondensação e carbonização do precursor, interferido assim na formação de domínios de conjugação, no grau de grafitação do núcleo e de funcionalização da superfície (XIA, *et al.*, 2019)

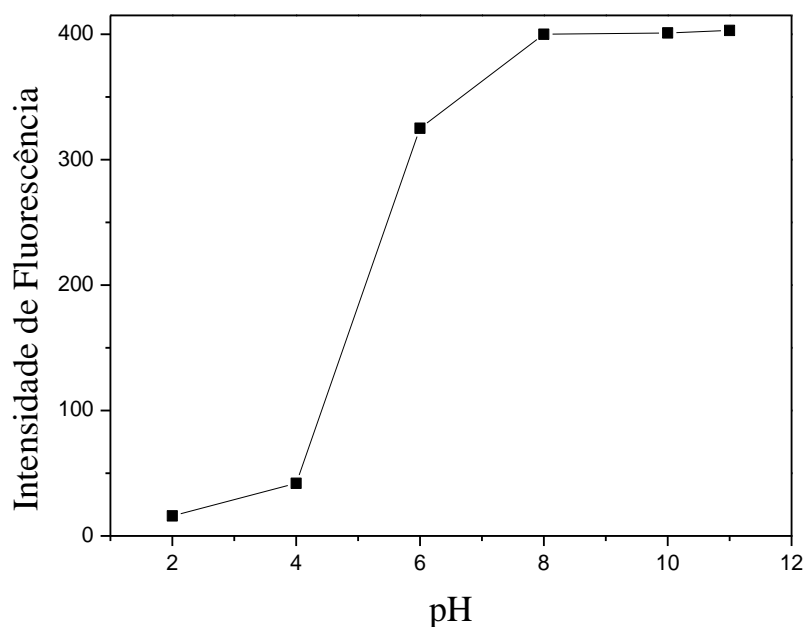
#### **4.2.5 Avaliação da Intensidade de Emissão de Fluorescência dos PCs em Relação a Variação do Valor de pH**

A variação de pH é dos principais fatores que interferem na intensidade de fluorescência dos PCs. Segundo Ehtesabi e colaboradores (2020), a alteração da intensidade ou nível de energia de fluorescência pode depender de alguns fatores como protonação ou desprotonação dos grupos funcionais presentes na superfície dos pontos quânticos de carbono, bem como os efeitos de agregação e transferência de próton.

Sendo assim, uma série de ensaios foram realizados com o intuito de avaliar o perfil adquirido pelos espectros de emissão de fluorescências à medida em que o valor de pH é alterado.

Na Figura 21 se vê que a intensidade de fluorescência emitida pelos PCs 1 aumenta conforme o valor de pH aumenta, sendo que a partir do valor de pH ~8 a intensidade de fluorescência atinge o seu valor máximo.

**Figura 21** - Intensidade de Fluorescência emitida em função da variação de pH dos PCs 1 avaliada utilizando o tampão Britton-Robison. Os estudos foram realizados com janelas de excitação/emissão: 10/5 nm e  $\lambda_{ex}=265$  nm e  $\lambda_{em}=400$  nm.



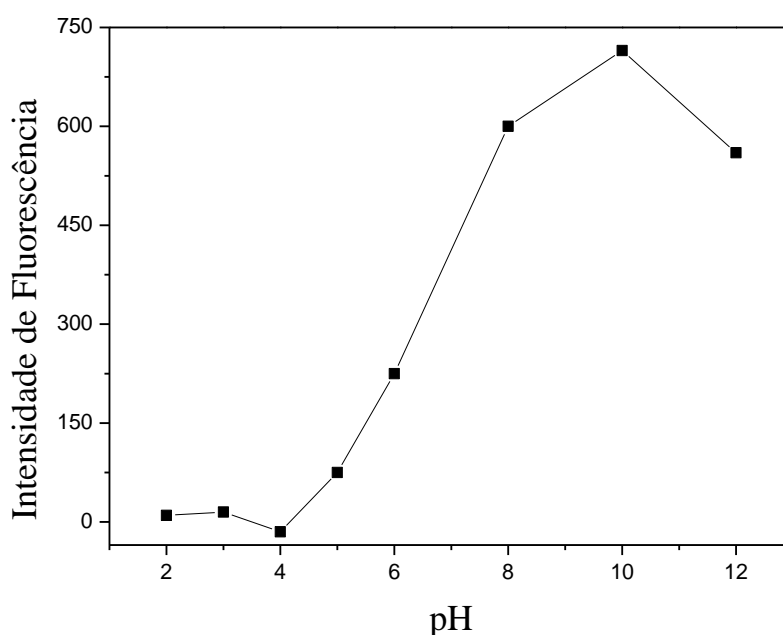
**Fonte:** Autora.

Segundo Guo e colaboradores (2013), em meio ácido, os grupos carboxilatos presentes na superfície dos PCs são protonados, quase totalmente, devido a elevada concentração de íons  $H^+$ , o que levará a uma agregação dos PCs, resultando na supressão de fluorescência dos mesmos. Portanto, a redução da intensidade de fluorescência em valores mais baixos de pH é mais um indicativo de que os grupos  $O-C=O-$  estão presentes na superfície dos PCs 1. (KAUR, et al., 2020).

Ao observar a Figura 22, que corresponde aos estudos da variação da intensidade de fluorescência emitida pelos PCs 2 conforme o pH do meio é alterado, é possível notar

que a variação da intensidade de fluorescência dos PCs 2 é similar a que ocorre com os PCs 1. Neste estudo, o valor de pH em que a emissão de fluorescência atinge o seu valor máximo foi ~ 10.

**Figura 22** - Intensidade de Fluorescência emitida em função da variação de pH dos PCs 1 avaliada utilizando o tampão Britton-Robison. Os estudos foram realizados com janelas de de excitação/emissão: 5/5 nm e  $\lambda_{ex}=425\text{nm}$  e  $\lambda_{em}= 575 \text{ nm}$ .



**Fonte:** Autora.

Segundo Kaur e colaboradores (2020), em valores de pH acima de 10 ocorre a desprotonação de parte dos ácidos carboxílicos superficiais, originando cargas negativas na superfície dos PCs, conseqüentemente, haverá a formação de duplas camadas aniônicas que suprimem a fluorescência destas nanopartículas.

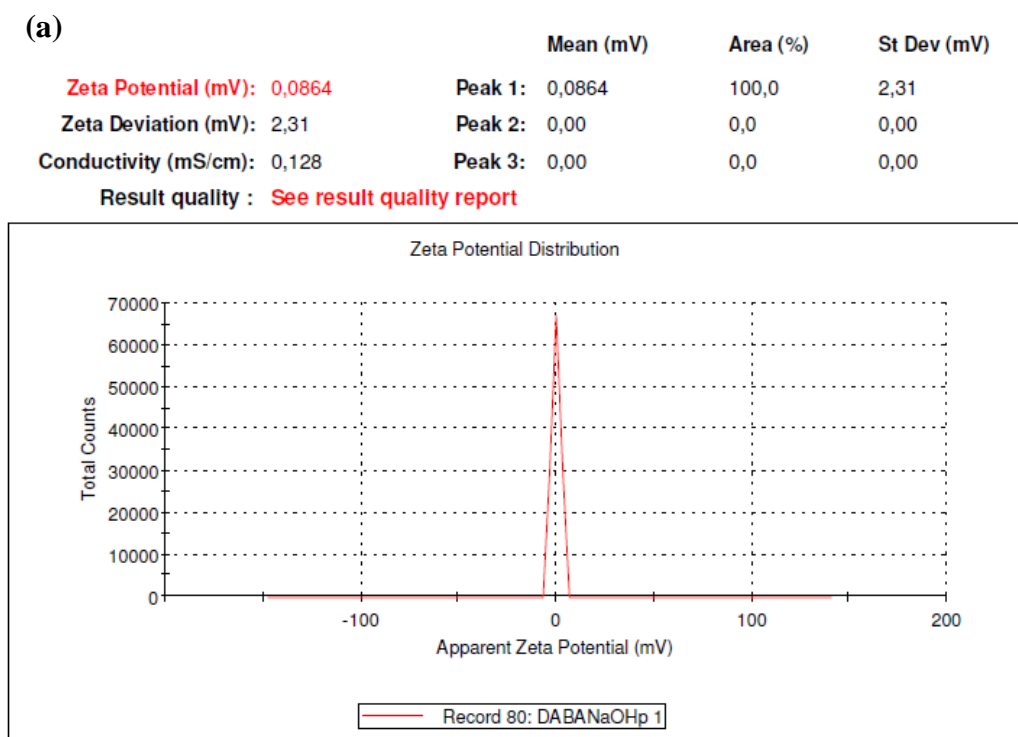
A partir dos estudos realizados para avaliar a influência causada pela alteração do valor do pH do meio em ambos os PCs, os estudos posteriores foram realizados em um valor de pH igual a 8, uma vez que este valor proporciona a emissão de ambos os PCs com elevada intensidade de fluorescência.

#### 4.2.6 Determinação do Pontencial Zeta

Os estudos de potencial zeta são empregados para avaliar as cargas superficiais em uma partícula. A avaliação do potencial zeta para os PCs 2 indicou um valor de potencial zeta igual a -0,400 mV, enquanto que para os PCs 1 o valor do potencial zeta foi igual a +0,086 mV. Os PCs 2 apresentaram um valor de potencial zeta mais negativo, devido a presença dos grupos funcionais carboxilato desprotonados. O aumento da carga do potencial zeta para os PCs 1 se deve a presença de grupos amida (SOUZA, 2021). Tais resultados corroboram com a proposta estrutural dos grupos funcionais presentes na superfície dos PCs obtidas a partir dos espectros de infravermelhos (Figura 11), uma vez que eles indicam que os PCs 2 apresentam mais grupos carboxilatos, enquanto os PCs 1 contêm mais grupos amida.

A Figura 23 ilustra os resultados dos estudos de potencial zeta para os (a) PCs 1 e (b) PCs 2.

**Figura 23** - Distribuição do potencial zeta dos PCs em suspensão aquosa dos (a) PCs 1 e (b) PCs 2.

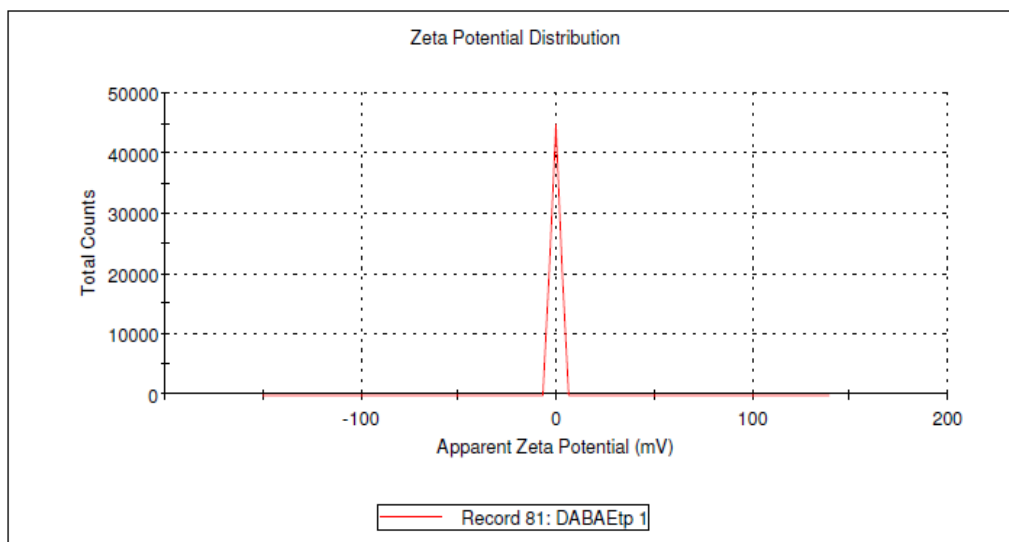


Fonte: Autora.

(b)

	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
Zeta Potential (mV): -0,401	Peak 1: -0,401	100,0	2,29
Zeta Deviation (mV): 2,29	Peak 2: 0,00	0,0	0,00
Conductivity (mS/cm): 0,110	Peak 3: 0,00	0,0	0,00

Result quality : See result quality report

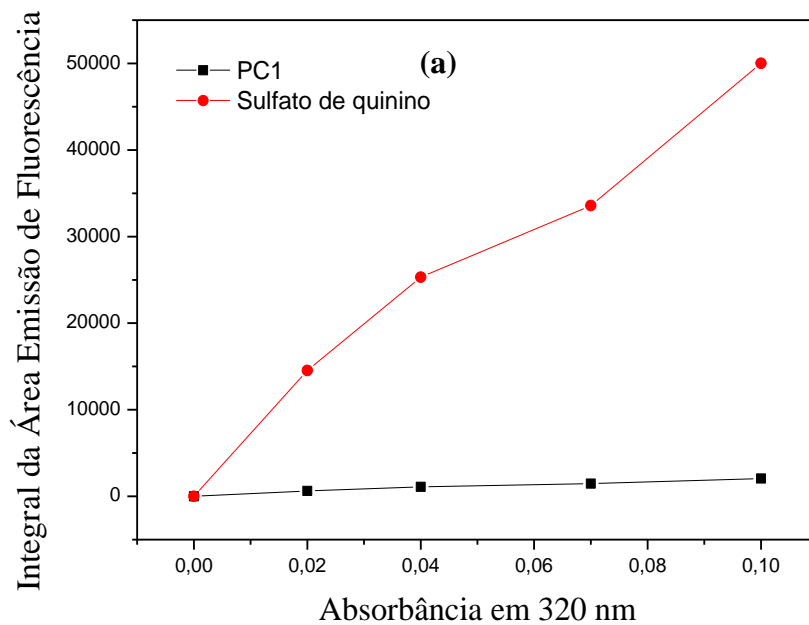


Fonte: Autora.

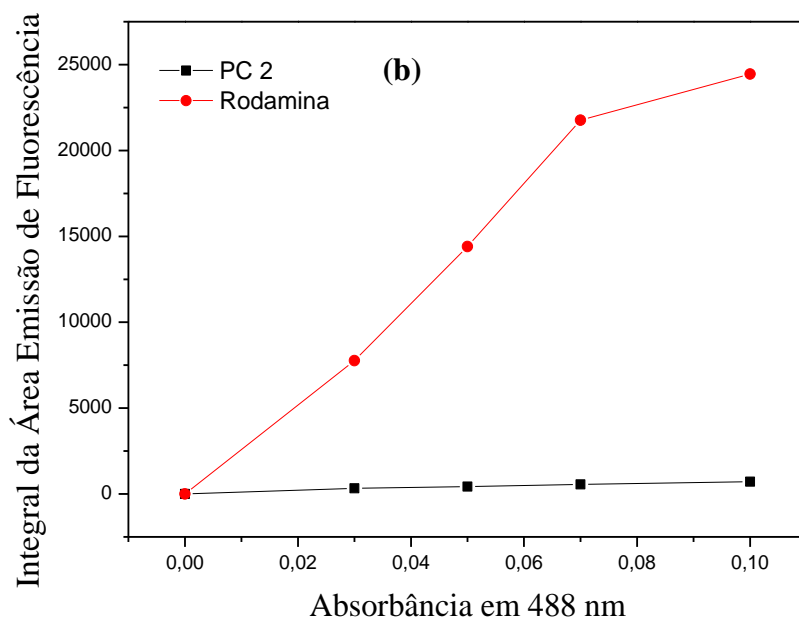
#### 4.2.7 Determinação do Rendimento Quântico de Fluorescência

O rendimento quântico de fluorescência dos PCs 1 e PC 2, foi realizado por método indireto utilizando como padrões de fluorescência o sulfato de quinino e rodamina 6G. A Figura 24 mostra o tratamento matemático da integral da área do espectro *versus* absorvância das amostras, onde foi possível determinar o valor de  $\phi_F$  para os (a) PCs 1 = 2,13 % e (b) PCs 2 = 2,98%.

**Figura 24** - Tratamento matemático da integral da área do espectro versus absorvância para os (a) PCs 1 e (b) PCs 2.



**Fonte:** Autora.



**Fonte:** Autora.

A maioria dos PCs sintetizados emitem na região do azul ou verde e eles, geralmente, exibem valores de rendimento quântico de fluorescência de até 1,3 % (HU, et al., 2014; Zhao, et al., 2019). Segundo Miao e colaboradores (2018), a passivação da superfície dos PCs, bem como a utilização de métodos de dopagem de heteroátomos, melhoram o transporte de carga/portador. Deste modo, é possível obter PCs que podem atingir um rendimento quântico de até 94 % para emissão no azul e de até 60% para emissão no verde.

### **4.3. Estudos de Sensoriamento**

#### **4.3.1 Interação dos PCs 1 com o CAP**

Sabendo que os resíduos de cloranfenicol podem causar danos à saúde humana, como o desenvolvimento de bactérias resistentes a antibióticos, faz-se necessário desenvolvimento de um método que promova análises rápidas, baratas e de fácil manipulação para promover a sua determinação.

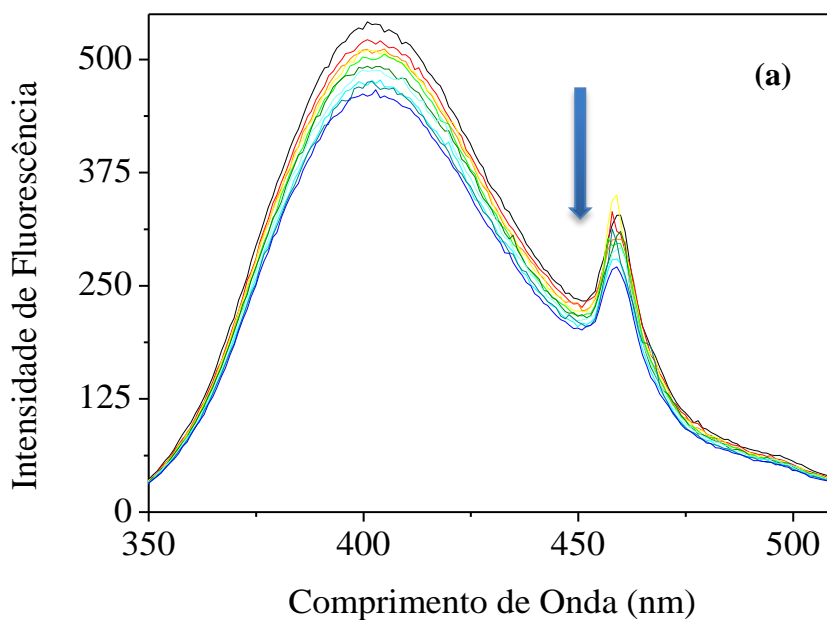
Muitos métodos de detecção do CAP foram relatados, sendo as técnicas de ensaio imunoenzimático (ELISA) e a cromatografia líquida acoplada com o espectrômetro de massa (LC-MS/MS) as mais comuns (JALILI & KHATAEE,2020). No entanto, a LC-MS/MS, apesar de promover uma análise com elevado grau de confiabilidade e apresentar uma boa quantificação, necessita de etapas de pré tratamento de amostras demorados e árduos, enquanto a ELISA requer a utilização de anticorpos caros, que não podem ser reutilizados em análises posteriores, sofrem de baixa estabilidade e precisam de um armazenamento cuidadoso. Além disso, há estudos que relatam a análises de amostras contendo CAP através da utilização de polímeros de impressão molecular (MIPs) (LIU, *et al.*, 2019; KOUP, 1978). JALILI & KHATAEE (2020) utilizaram esta técnica para desenvolver uma sonda simples baseada em pontos de carbono para promover a determinação de cloranfenicol em amostras de leite.

Visando a aplicação dos PCs como sondas fluorescentes no sensoriamento do CAP, realizou-se estudos de supressão de fluorescência dos mesmos na presença de cloranfenicol.

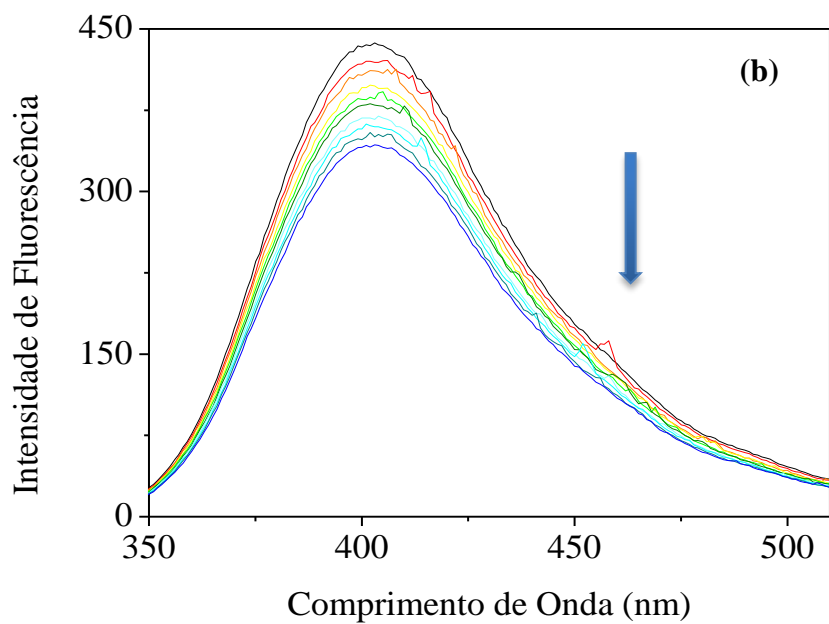


Os perfis de emissão de fluorescência dos PCs 1, à medida que as alíquotas de CAP foram adicionadas, foram avaliados nos comprimentos de onda de excitação de 228 nm (Figura 25.a), 265 nm (Figura 25.b) e 305 nm (Figura 25.c).

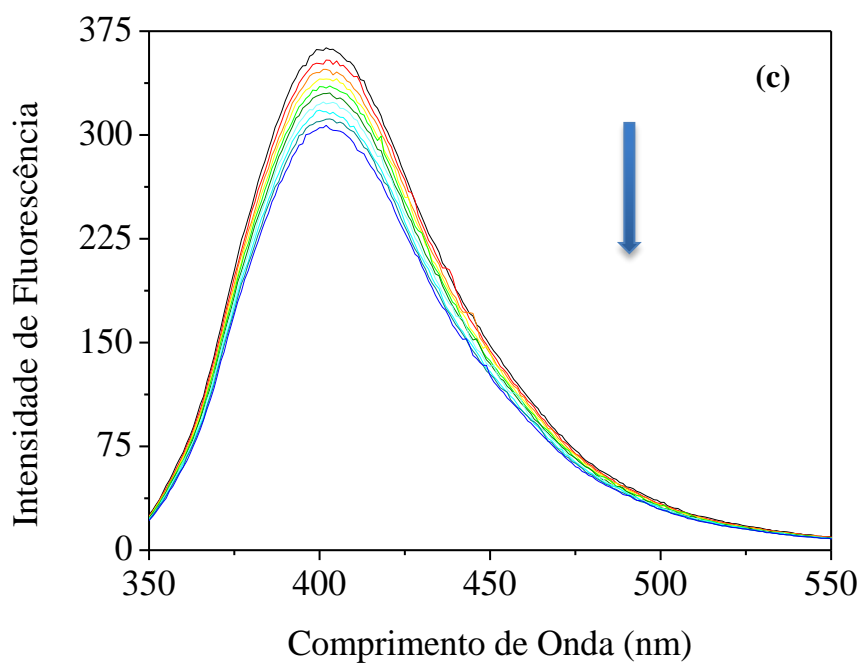
**Figura 25** - Espectros de fluorescência para os PCs 1 na presença do CAP (a) 228 nm (b) 265 nm (c) 305 nm. Janelas de excitação/emissão: 10/5 nm. Os ensaios foram realizados em tampão Britton-Robison (pH =7,84) e na temperatura de 25°C. [CAP] = 0,0-0,0028 mg mL<sup>-1</sup> [0,0 (-); 0,0003 (-); 0,0006 (-); 0,0010 (-); 0,0013 (-); 0,0016 (-); 0,0019 (-); 0,0022 (-); 0,0026 (-); 0,0028 (-) mg mL<sup>-1</sup>].



**Fonte:** Autora.



**Fonte:** Autora.

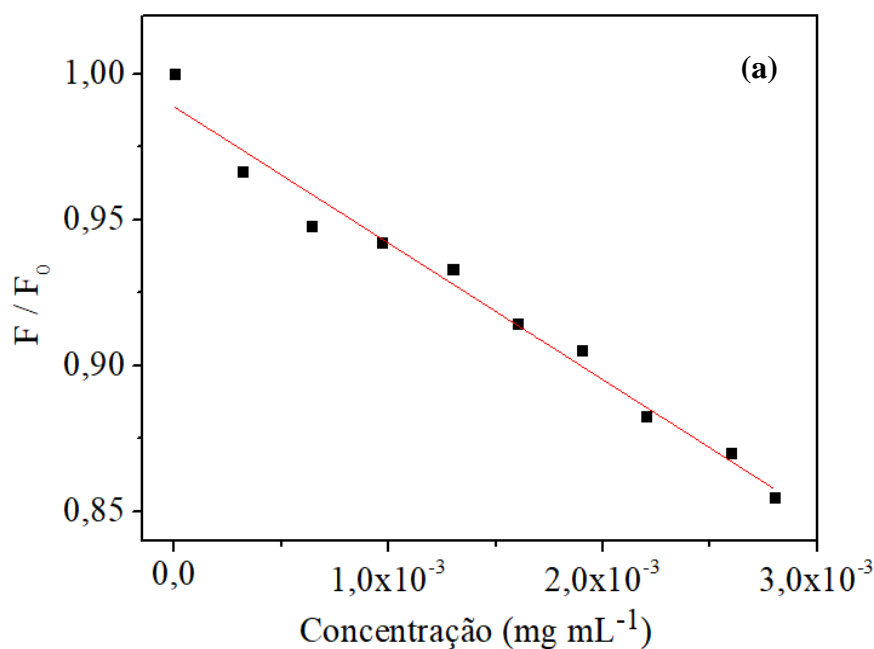


**Fonte:** Autora.

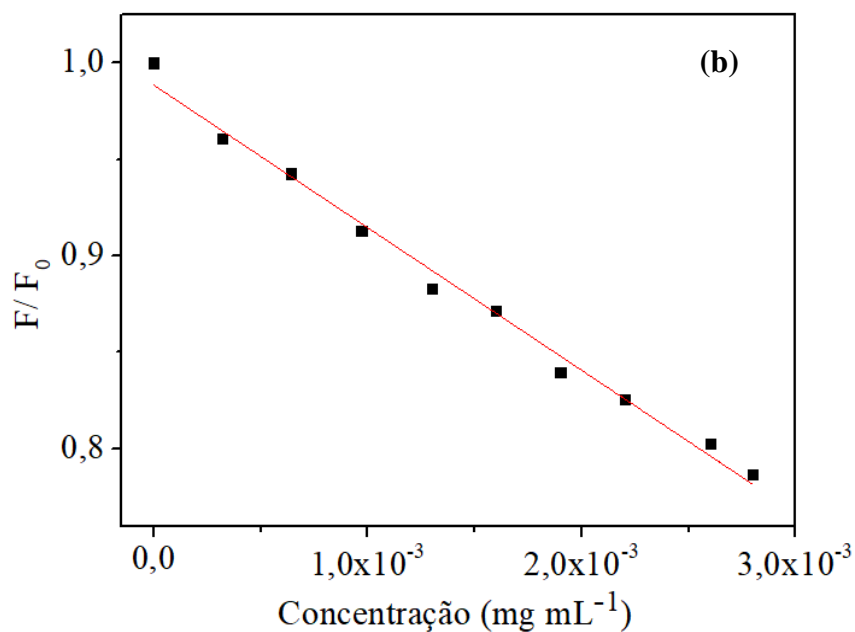
Ao avaliar os perfis espectrais de emissão de fluorescência do estudo em questão, é possível notar que a adição das alíquotas de CAP resultou na supressão gradual da fluorescência emitida pelos PCs 1 em todos os comprimentos de onda (ver Figura 25).

Sendo assim, com o intuito de avaliar a influência do comprimento de onda utilizado, foram obtidos gráficos que relacionam a concentração de CAP com as intensidades relativas de fluorescência dos PCs em presença (F) e ausência ( $F_0$ ) de CAP em 228 nm (Figura 26.a), 265 nm, (Figura 26.b), e 305 nm (Figura 26.c).

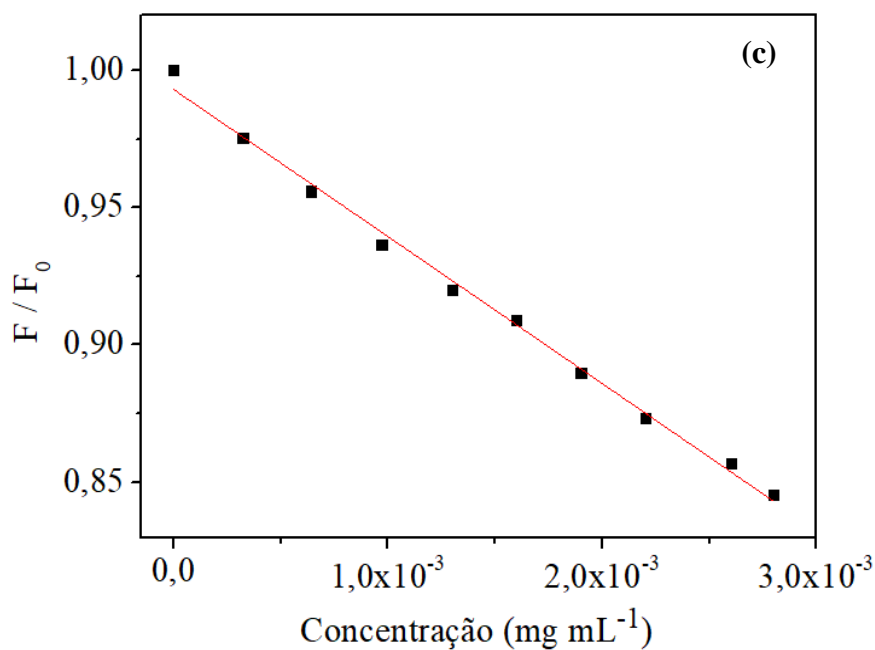
**Figura 26** - Variação da intensidade de fluorescência dos PCs com a concentração do CAP (a) 228 nm ( $y = 0,987 - 46,764x$ ;  $R^2=0,999$ ) (b) 265 nm ( $y = 0,998 - 73,878x$ ;  $R^2=0,996$ ) (c) 305 nm ( $y = 0,993 - 53,488x$ ;  $R^2=0,998$ ). Os ensaios foram realizados em tampão Britton-Robison (pH =7,84) e na temperatura de 25°C.



**Fonte:** Autora.



Fonte: Autora.



Fonte: Autora.

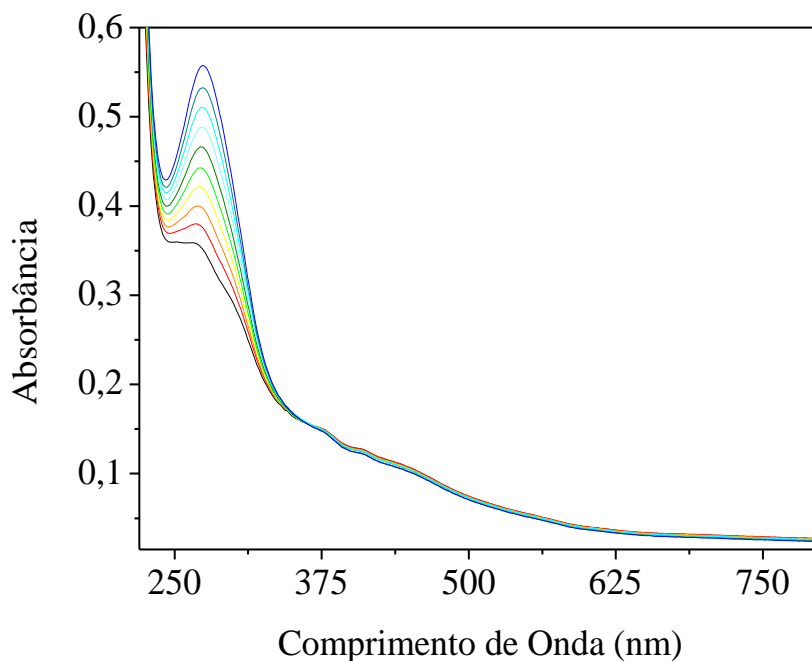
Ao comparar os resultados obtidos, pode-se constatar que os PCs 1 se mostraram mais sensíveis ao CAP quando excitado em 265 nm, uma vez que o coeficiente angular da reta com excitação neste comprimento de onda é maior.

Concomitantemente as medidas de emissão de fluorescência, foram realizadas medidas de absorção na região do ultravioleta e visível a fim de verificar a existência de

alguma alteração no perfil espectral que possa ser relacionada com a presença do cloranfenicol.

Ao observar os espectros de absorção dos estudos de sensoriamento do CAP utilizando os PCs 1 (Figura 27), é possível notar que as bandas de absorção na região do UV apresentaram maiores intensidades a medida em que a concentração CAP foi aumentada.

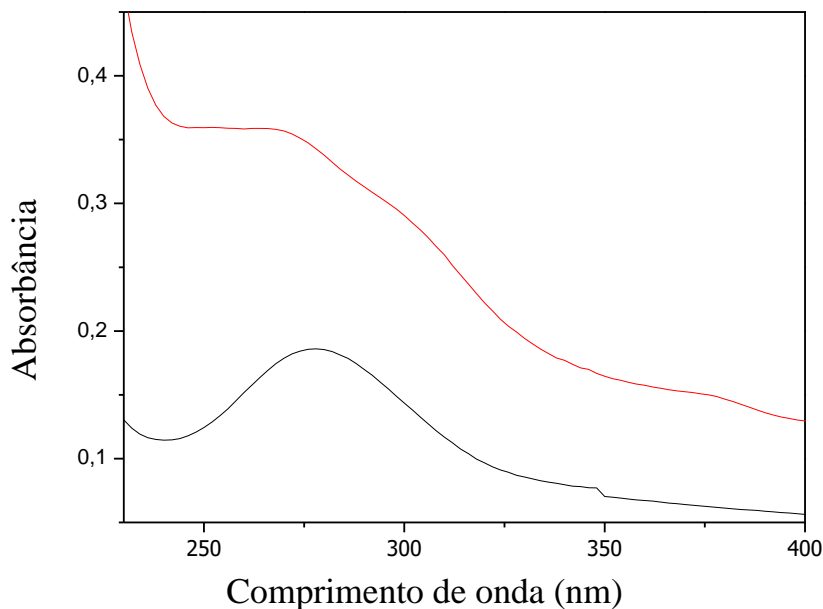
**Figura 27** - Espectros de absorção na região do UV/VIS dos estudos de sensoriamento envolvendo os PCs 1 e o CAP. Os ensaios foram realizados em tampão Britton-Bobison (pH=7,8). [CAP] = 0,0-0,0028 mg mL<sup>-1</sup> [0,0 (-); 0,0003 (-); 0,0006 (-); 0,0010 (-); 0,0013 (-); 0,0016 (-); 0,0019 (-); 0,0022 (-); 0,0026 (-); 0,0028 (-) mg mL<sup>-1</sup>].



**Fonte:** Autora.

No intuito de compreender o mecanismo de supressão de fluorescência dos PCs 1 na presença do cloranfenicol (CAP) os espectros de absorção na região do UV visível de ambas as espécies foram comparados (Figura 28).

**Figura 28** - Sobreposição dos espectros de absorção na região do UV visível para o CAP (-) e PCs 1 (-).



**Fonte:** Autora.

O CAP absorve na mesma região que os PCs 1, sendo assim parte da energia empregada na excitação dos PCs ou parte da energia emitida por eles pode ser absorvida pelo CAP. Deste modo, o valor da intensidade fluorescência detectada pelo equipamento pode não condizer com a intensidade que seria detectada se a espécie alvo não absorvesse na mesma região que o sensor. Tal acontecimento é denominado efeito do filtro interno (RANJBAR, et al., 2013).

Considerando-se o efeito do filtro interno, as intensidades de fluorescência observadas foram corrigidas utilizando-se a Equação 3.

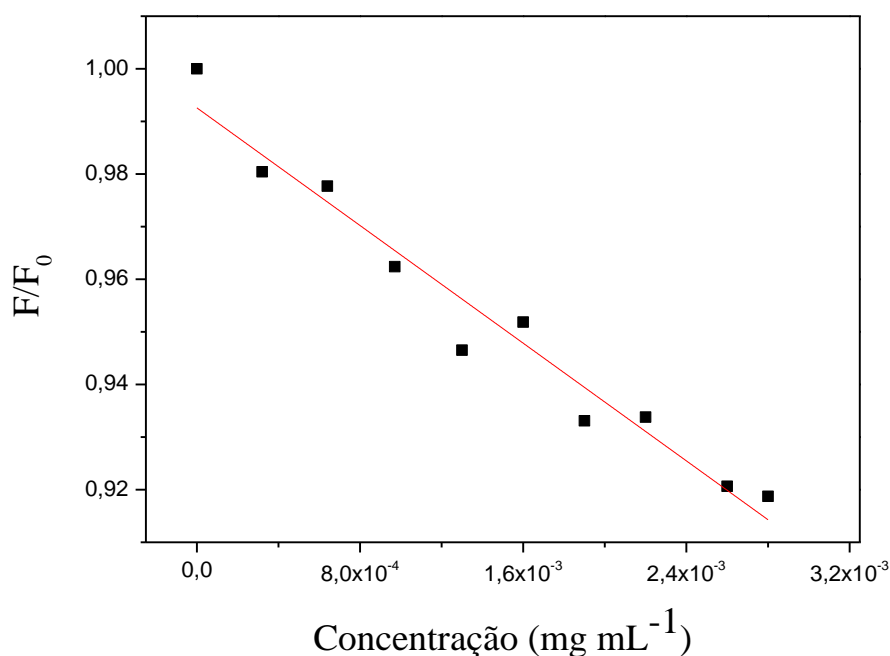
$$F_{Cor} = F_{Obs} \times \frac{2,3dA_{exc}}{1-10^{-dA_{exc}}} 10^{gA_{em}} \frac{2,3sA_{em}}{1-10^{-sA_{em}}} \quad (3)$$

Onde  $F_{Cor}$  e  $F_{Obs}$  são as intensidades de fluorescência corrigidas e observadas, respectivamente;  $A_{exc}$  e  $A_{em}$  são as absorbâncias nos comprimentos de onda de excitação (neste caso, em 265 nm) e de emissão (neste caso, em 400 nm), respectivamente;  $d$  é o caminho óptico da cubeta (1,000 cm);  $g$  é a distância entre a borda do feixe de excitação

e a borda da cubeta (0,40 cm); e  $s$  é a espessura do feixe de excitação (0,10 cm) (PARKER & BARNES, 1957; apud PANIGRAHI & MISHRA, 2019; LAKOWICZ, 2006).

A variação da intensidade de fluorescência dos PCs 1 em presença de CAP com excitação em 265, foi avaliado utilizando-se dos dados de tratamento com o filtro interno e encontra-se representada na Figura 29.

**Figura 29** - Variação da intensidade de fluorescência dos PCs com a concentração do CAP, com excitação em 265 nm ( $y = 0,9926 - 27,9610x$ ;  $R^2 = 0,9802$ ), com tratamento do filtro interno. Os ensaios foram realizados em tampão Britton-Robison (pH = 7,8) e na temperatura de 25°C.



**Fonte:** Autora.

Ao comparar a equação da reta das Figuras 26b e 29 nota-se que o coeficiente angular da reta utilizando o tratamento do filtro interno apresentou um valor inferior se comparado com o valor do coeficiente angular da reta sem o tratamento do filtro interno. Logo, entende-se que ao menos uma parte da fluorescência dos PCs 1 que é suprimida a medida em que as alíquotas de CAP vão sendo adicionadas ocorre devido ao efeito do filtro interno.

Os Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) dos estudos realizados foram determinados utilizando as Equações 1 e 2.

$$LD = 3,3 \frac{SD}{S} \quad (1) \quad LQ = 10 \frac{SD}{S} \quad (2)$$

Onde SD é o desvio padrão do intercepto e S é a sensibilidade, que é dada pelo coeficiente angular da reta.

Os valores encontrados para o limite de detecção, limite de quantificação, linearidade e  $R^2$  dos estudos de sensoriamento empregando os PCs 1 com e sem tratamento do filtro interno estão contidos na Tabela 1.

**Tabela 1** - Valores de limites de detecção, quantificação, linearidade e  $R^2$  dos ensaios de sensoriamento utilizando os PCs 1. Em ambos estudos a amostra foi excitada em 265 nm.

	<b>Sem tratamento com filtro interno</b>	<b>Com tratamento com filtro interno</b>
<b>Limite de detecção (LD)</b>	0,00033 mg/mL (0,33 ppm)	0,00322 mg/mL (3,22 ppm)
<b>Limite de quantificação (LQ)</b>	0,001 mg/mL (1,00 ppm)	0,0097 mg/mL (9,70 ppm)
<b>Linearidade</b>	0,00032 a 0,0028 mg/mL	0,00032 a 0,0028 mg/mL
<b><math>R^2</math></b>	0,996	0,980

**Fonte:** Autora.

Ao observar a Tabela 1 nota-se que o filtro interno exerce influência tanto nos valores de LQ quanto nos valores de LD, mostrando que os PCs 1 seriam mais sensíveis ao CAP caso este efeito não ocorresse.

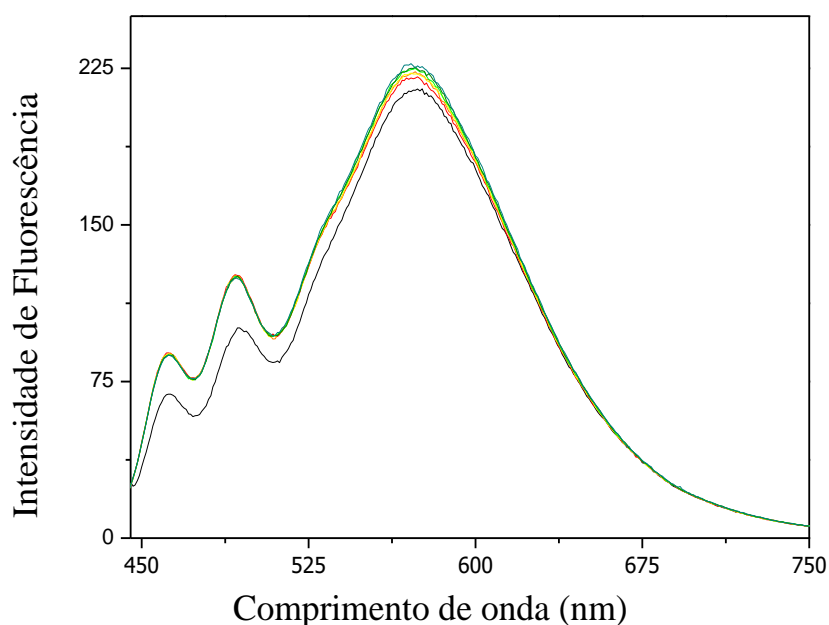
#### 4.3.2 Interação dos PCs 2 com o CAP

Os estudos com PCs 2 foram propostos visando a emissão de fluorescência na região do visível.



A partir dos espectros de emissão de fluorescência dos ensaios de sensoriamento representados na Figura 30, pode-se constatar que a adição de alíquotas de CAP não promoveu supressão de emissão de fluorescência pelos PCs 2.

**Figura 30** - Espectros de emissão de fluorescência para os PCS na presença de alíquotas de CAP, com comprimento de onda de excitação de 430 nm. Os ensaios foram realizados em tampão Britton-Robison (pH =7,8). Janelas de excitação/emissão: 5/5 nm. [CAP] = 0,0-0,0028 mg mL<sup>-1</sup> [0,0 (-); 0,0003 (-); 0,0006 (-); 0,0010 (-); 0,0013 (-); 0,0016 (-); 0,0019 (-); 0,0022 (-); 0,0026 (-); 0,0028 (-) mg mL<sup>-1</sup>].



**Fonte:** Autora.

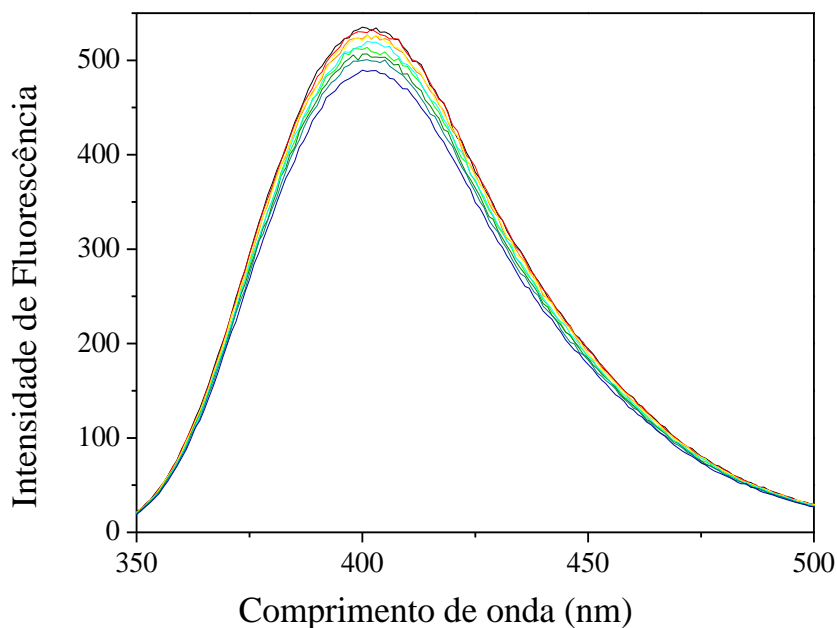
Como os PCs sintetizados com o auxílio da solução etanólica não foram sensíveis ao CAP, eles não são considerados aptos a serem utilizados como sensores fluorescentes na determinação do antibiótico em questão.

Os resultados com PCs 2 corroboram para o resultado de supressão de fluorescência do PCs 1 em presença do CAP se deve ao mecanismo de filtro interno.

### 4.3.3 Interação do Precursor (3,4-DABA) com o CAP

Tendo em vista que o perfil de emissão para o composto precursor 3,4-DABA é semelhante ao PCs1, os ensaios de sensoriamento para o 3,4-DABA em presença de CAP foram realizados com excitação em 265 nm (Figura 31).

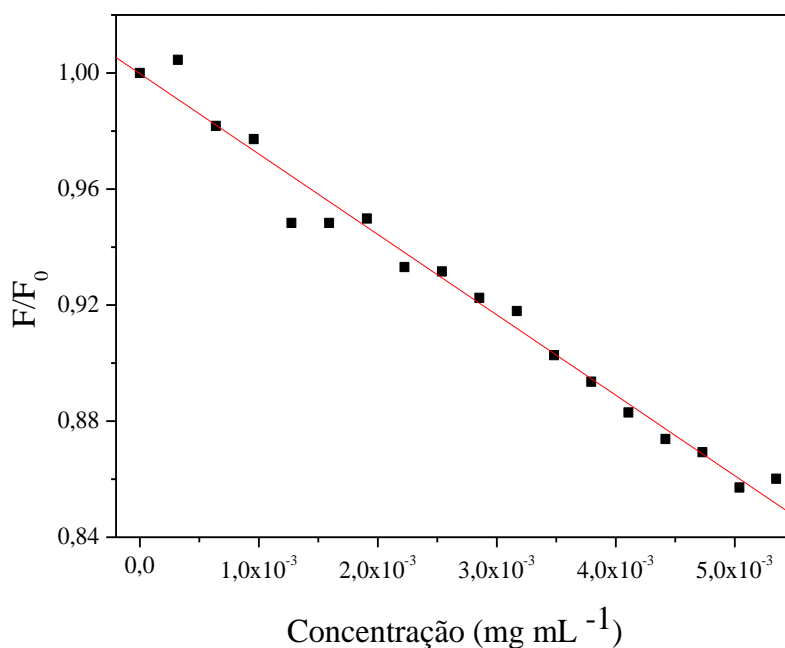
**Figura 31** - Espectros de emissão de fluorescência do precursor (3,4-DABA) na presença de alíquotas de CAP, com comprimento de onda de excitação de 265 nm. Os ensaios foram realizados em tampão Britton-Robison (pH =7,8). Janelas de excitação/emissão:10/5 nm. [CAP] = 0,0-0,0028 mg mL<sup>-1</sup> [0,0 (-); 0,0003 (-); 0,0006(-); 0,0010 (-); 0,0013 (-); 0,0016 (-); 0,0019 (-); 0,0022 (-); 0,0026 (-) mg mL<sup>-1</sup>].



**Fonte:** Autora.

A partir dos espectros de emissão de fluorescência registrados a medida em que as alíquotas de CAP foram sendo adicionadas a solução de 3,4-DABA, nota-se há uma redução na intensidade de emissão de fluorescência. Portanto, foi obtido o gráfico que relacionam a concentração de CAP com as intensidades relativas de fluorescência dos 3,4-DABA em presença (F) e ausência (F<sub>0</sub>) de CAP com excitação em 265 nm (Figura 32), para avaliar os possíveis mecanismos envolvidos na diminuição da fluorescência do precursor.

**Figura 32** - Regressão linear do experimento que avalia a variação da intensidade de fluorescência dos 3,4-DABA com a concentração do CAP. Os ensaios foram realizados em tampão Britton-Robison (pH =7,8). Estudos de sensoriamento empregando o 3,4-DABA,  $\lambda_{ex} = 265 \text{ nm}$ , ( $y = 0,999 - 27,715x$ ;  $R^2 = 0,991$ ).



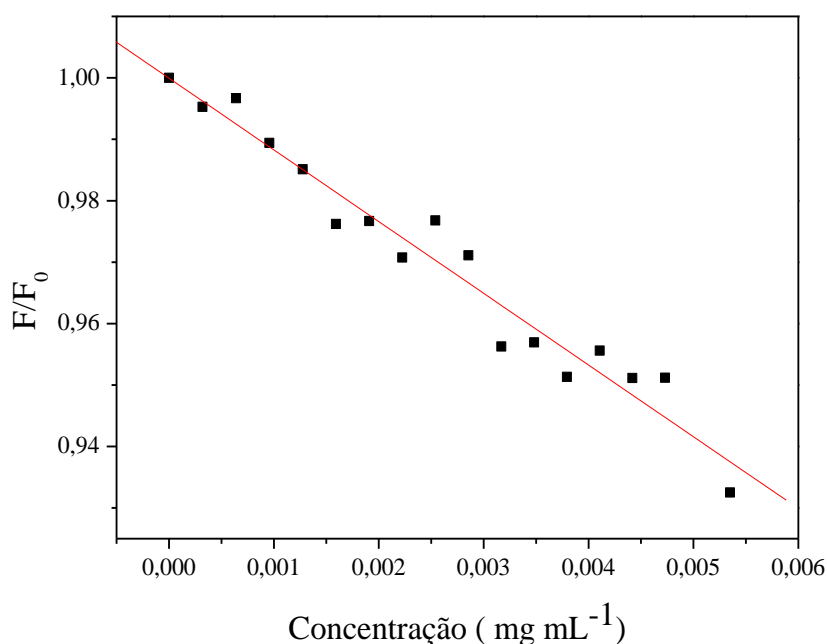
**Fonte:** Autora.

Ao comparar os ensaios de sensoriamento utilizando os PCs 1 (Figura 26 b) com os do 3,4-DABA, ambos excitados em 265 nm, é possível notar que a supressão de fluorescência para PCs 1 na presença do CAP foi mais significativa que do 3,4-DABA. Uma vez que, ao comparar o coeficiente angular da regressão linear de  $F/F_0$  em função da concentração de CAP, com excitação em 265 nm, dos estudos utilizando o precursor (27,717) com os estudos envolvendo os PCs 1 (73,878), sem considerar o efeito do filtro interno, nota-se que o valor do coeficiente angular da reta dos estudos empregando os PCs 1 apresentou um valor maior. Sendo assim, entende-se que os PCs 1 são mais sensíveis ao CAP que o 3,4-DABA.

Tendo em vista que o 3,4-DABA apresenta absorção na mesma região do UV visível que o CAP, o tratamento do filtro interno se fez necessário e o mesmo foi avaliado aplicando a relação matemática expressa pela Equação 3. A partir dos resultados obtidos, foi possível traçar um gráfico de regressão linear do experimento que relaciona a

concentração de CAP com as intensidades relativas de fluorescência do 3,4-DABA em presença (F) e ausência ( $F_0$ ) de CAP (Figura 33).

**Figura 33** - Regressão linear para avaliar a variação da intensidade de fluorescência dos 3,4-DABA com a concentração do CAP considerando o efeito do filtro interno. Os ensaios foram realizados em tampão Britton-Robison (pH =7,84). Estudos de sensoriamento empregando o DABA,  $\lambda_{\text{exc}} = 265 \text{ nm}$ , ( $y = 0,999 - 11,673x$ ;  $R^2 = 0,977$ ).



**Fonte:** Autora.

Ao comparar a equação da reta das Figuras 32 e 33, nota-se que o coeficiente angular da reta utilizando o tratamento do filtro interno apresentou um valor inferior se comparado com o valor do coeficiente angular da reta sem o tratamento. Deste modo, entende-se que, semelhantemente aos PCs 1, ao menos uma parte da fluorescência suprimida do 3,4-DABA à medida em que as alíquotas de CAP são adicionadas ocorre devido ao efeito do filtro interno.

Os valores encontrados para o limite de detecção, limite de quantificação, linearidade e  $R^2$  dos estudos de sensoriamento empregando o 3,4-DABA com e sem tratamento do filtro interno estão contidos na Tabela 2.

**Tabela 2** - Valores de limites de detecção, quantificação, linearidade e  $R^2$  dos ensaios de sensoriamento utilizando o 3,4- DABA. Em ambos estudos a amostra foi excitada em 265 nm.

	<b>Sem tratamento com filtro interno</b>	<b>Com tratamento com filtro interno</b>
<b>Limite de detecção (LD)</b>	0,00236 mg/mL (2,36 ppm)	0,00389 mg/mL (3,89 ppm)
<b>Limite de quantificação (LQ)</b>	0,00078 mg/mL (0,78 ppm)	0,001283 mg/mL (1,28 ppm)
<b>Linearidade</b>	0,00032 a 0,0050 mg/mL	0,00032 a 0,0050 mg/mL
<b><math>R^2</math></b>	0,991	0,974

**Fonte:** Autora.

Ao comparar os valores de LQ e LD presentes na Tabela 2 é possível notar que o efeito do filtro interno também exerce influência nos valores do precursor, mostrando que assim como os PCs 1, o 3,4-DABA seria mais sensível ao CAP se este efeito não acontecesse.

Comparando o LQ e LD (Tabela 3) envolvendo o tratamento do filtro interno dos estudos de sensoriamento utilizando os PCs com os estudos empregando o precursor, nota-se que os PCs 1 apresentaram um menor valor de limite de detecção, logo entende-se que os PCs 1 são mais aptos a determinar o CAP que o 3,4-DABA. Porém o limite de quantificação para esta mesma espécie foi mais de 7 vezes maior se comparado com o valor do precursor, deste modo constata-se que PCs 1 apresentam a desvantagem de requerer quantidades muito maiores para ser quantificado no meio em que se encontra.

**Tabela 3** - Comparação dos estudos de sensoriamento do CAP com e sem tratamento do filtro interno utilizando os PCs 1, PCs 2 e o 3,4-DABA.

	Sem tratamento do filtro interno		Com tratamento do filtro interno	
	PCs 1	3,4-DABA	PCs 1	3,4-DABA
<b>Limite de detecção (LD)</b>	0,33 ppm	2,36 ppm	3,22 ppm	3,89 ppm
<b>Limite de quantificação (LQ)</b>	1,00 ppm	0,78 ppm	9,70 ppm	1,28 ppm
<b>Linearidade</b>	3,2 a 2,8 ppm	3,2 a 5,0 ppm	3,2 a 2,8 ppm	3,2 a 5,0 ppm
<b>R<sup>2</sup></b>	0,996	0,991	0,980	0,974

**Fonte:** Autora.

No trabalho de Fuh e colaboradores (2019), os PCs sintetizados a partir de glucose e amônio, via método hidrotermal, foram empregados na detecção do CAP. Nesse trabalho o limite de detecção foi de 1,8 ppm. Deste modo, entende-se que os PCs 1, que são sintetizados a partir do 3,4-DABA, apresentam um maior desempenho analítico na detecção do CAP de forma eles se mostraram ser mais eficientes na determinação deste antibiótico se comparado com os sensores fluorescentes baseados em PCs sintetizados com glucose e amônio.

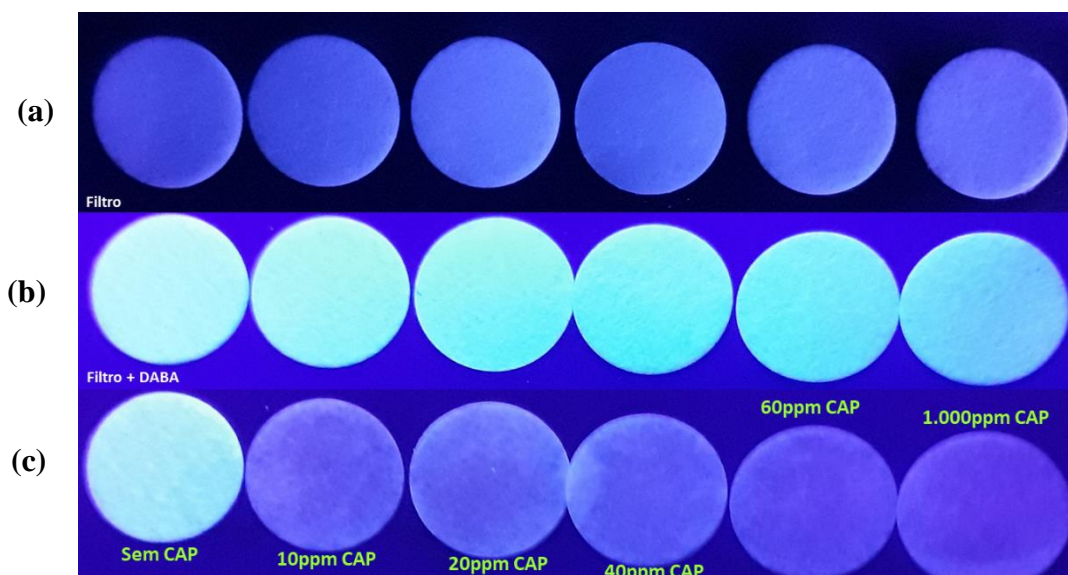
Jalili e Khataee (2020) desenvolveram uma rota sintética de obtenção polímeros híbridos de PCs a fim de promover a determinação do cloranfenicol. No trabalho em questão, o limite de detecção relatado foi de 0,000035 ppm. Apesar do baixo limite de detecção, a metodologia adotada demanda muito tempo, uma vez que o precursor de síntese juntamente com os reagentes deve ficar durante 4h em uma autoclave a 180 °C e depois deverão resfriar em temperatura ambiente e, em seguida, a solução resultante deverá mantida em diálise para ser analisada. Deste modo, os PCs 1 se tornam mais viáveis, uma vez que a sua rota sintética requer menos tempo e assim eles promoveram a detecção de forma mais rápida se comparado com os polímeros híbridos de PCs.

#### **4.3.4 Estudos de Sensoriamento Utilizando o PCs Impregnados no Papel de Filtro**

Para o desenvolvimento de um sensor de papel fluorescente para aplicação analítica. Foram utilizados o precursor 3,4-DABA e PCs 1 impregnados em papel de filtro Whatman.

Foram tiradas 3 imagens ao decorrer do processo, que estão contidas na Figura 34. A Figura 34 (a) representa somente os papeis de filtro expostos a luz UV ( $\lambda_{ex}=365$  nm), a Figura 34 (b) representa os papeis já impregnados com o 3,4-DABA na presença de luz UV e, por fim, a Figura 34 (c) representa o processo de sensoriamento em que as concentrações de CAP na faixa de concentração de 10-1.000 ppm foram depositados sobre o papel contendo os PCs.

**Figura 34** - Estudos de sensoriamento do CAP utilizando 3,4-DABA empregados no papel. (a) papéis de filtro expostos a luz UV;(b) papéis impregnados com o 3,4-DABA expostos à luz negra; (c) Adições das alíquotas de CAP, na faixa de concentração de 10-1.000 ppm, sobre os papéis contendo o 3,4-DABA.



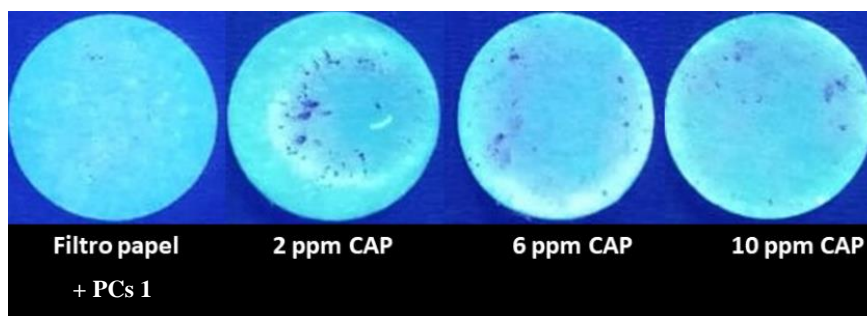
**Fonte:** Autora.

A emissão de fluorescência promovida pelo papel de filtro na presença da lâmpada de UV se deve aos branqueadores ou alvejantes ópticos. O ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'- dissulfônico é um branqueador óptico utilizado na indústria têxtil e de papel e sua função é aumentar os níveis de brancura da folha de papel, ao absorverem energia na zona do ultravioleta emitindo-a na zona do visível do espectro eletromagnético (Datacolor, 2010).

No estudo de sensoriamento do CAP em papel de filtro impregnado com PCs 1, utilizou-se como fonte de excitação uma lâmpada UV ( $\lambda_{ex}=365$  nm). Conforme se vê na Figura 35, o papel de filtro foi utilizados como controle.



**Figura 35** - Estudos de sensoriamento do CAP utilizando os PCs 1 empregados no papel filtro Whatman.



**Fonte:** Autora.

Após a sequência de adições de alíquotas de solução aquosa de CAP sobre a superfície do papel impregnado com os PCs 1 é possível notar a alteração na intensidade de fluorescência emitida pelos PCs 1.

Ao expor os papeis impregnados com o 3,4-DABA à radiação emitida pela lâmpada UV ( $\lambda_{ex}=365$  nm), é possível notar nitidamente a supressão de fluorescência. E apesar dos estudos de sensoriamento empregando os PCs 1 realizados no espectro fluorímetro apresentarem um menor valor de limite de detecção, nos estudos de sensoriamento realizados no papel o 3,4-DABA se mostrou mais sensível ao CAP, uma vez que a supressão de fluorescência foi mais significativa. Isso pode estar relacionada com a interação do precursor com os grupos funcionais presentes do papel ou até mesmo com as espécies químicas empregadas no seu processo de clareamento que ficaram retidas no papel.

## 5 CONCLUSÃO

A síntese dos PCs a partir do 3,4-DABA proposta neste trabalho, mostrou-se eficiente de acordo com os resultados das caracterizações realizados.

O espectro de fluorescência dos PCs indicou que tanto os PCs 1 e 2 quanto o precursor emitem fluorescência. O espectro de UV/VIS dos PCs1 apresentou uma banda característica de transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  enquanto o dos PCs 2 e do 3,4-DABA apresentaram bandas de transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$ .

Os espectros na região do infravermelho demonstraram que os grupos funcionais presentes na superfície dos ambos os PCs sintetizados são diferentes e por isso eles apresentam propriedades diferentes.

Os ensaios de sensoriamento via espectroscopia de fluorescência, mostram que tanto os PCs 1 quanto o 3,4-DABA tiveram a sua fluorescência suprimida na presença do CAP. No entanto, os PCs 1 se mostram mais sensíveis ao antibiótico. Já os PCs 2 não se mostraram eficiente na determinação dos CAP, porém isso não impede que este material seja uma ótima opção em estudos posteriores que visam a determinação de outras espécies químicas.

Os ensaios realizados em papel demonstraram que o 3,4-DABA são eficientes na determinação rápida, fácil e barata do CAP.

## 6 REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Monitoramento de Resíduos em Leite Expostos ao Consumo**. p. 1- 46, 2006.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Limites Máximos de Resíduos de Medicamentos Veterinários em Alimentos de Origem Animal**. p. 1-135, 2018.

ARANCIBIA, J. A; ESCANCANDAR, G. M. **Two different strategies for the fluorimetric determination of piroxicam in serum**. Talanta, v. 60, p.1113-1121, 2003.

BRITTON, H. T. S.; ROBINSON, R. A. Universal Buffer Solutions and the Dissociation Constant of Veronal. **Journal of The Chemical Society**, v. 1, p. 1456-1462, 1931.

BORRÁS, D; PLAZAS, M; MOLIA, A; LANTERI, S; **The influence of acute water stresses on the biochemical composition of bell pepper (*Capsicum annuum* L.) berries.** Journal of the Science of Food and Agriculture, v. 101, p. 4724-4734, 2021.  
CATE, D, M; ADKINS J. A; METTAKOONPITAK, J. HENRY, C. S. **Recent developments in paper-based microfluidic devices.** Analytical Chemistry, v. 87, p. 19-41, 2014.

CHAUHAN, P; CHAUDHARY. **One step production of Se doped carbon dots for rapid sensing of tetracycline in real water sample.** Optical Materials, v. 121, p. 1-9, 2021.

CHEN, G; SCHNEIDER, M. J; DARWISH, A. M; LEHOTAY, S. J; FREEMAN, D. W. **Europium-sensitized luminescence determination of oxytetracycline in catfish muscle.** Talanta, v. 64, p.252-257, 2004.

CHEN, H; HU, O; FU, H; FAN, Y. MENG, Q; ZHANG, L; LAN, W; WU, C; TANG, S; SHE, Y. **Paper-based sensor for visual detection of Ag<sup>+</sup> based on a “turn-off-on” fluorescent design.** Microchemical Journal, v. 157, p.1-6, 2020.

COSTAS-MORA, I; ROMERO, V; LAVILLA, I; BENDICHO, C. **An overview of recent advances in the application of quantum dots as luminescent probes to inorganic-trace analysis.** Trends in Analytical Chemistry, v. 57, p.64-72, 2014.

DATACOLOR. **Calibración UV y Preguntas Frecuentes sobre Blancura**, 2010. Disponível em: <https://knowledgebase.datacolor.com/article-517.html>. Acesso em: 15. Fev. 2022.

DAS, R; BANDYOPADHYAY, R; PRAMANICK, P. **Carbon quantum dots from natural resource: A review.** Indian Journal of Chinal Biochemistry, v.8, p.96-109, 2018.

DENG, Y; LI, Q; ZHOU, Y; QIAN, J. **Fully Inkjet Preparation of a Carbon Dots Multichannel Microfluidic Paper-Based Sensor and Its Application in Food Additive Detection.** American Chemical Society Applied Materials e Interfaces, v. 13, p. 57084-57090, 2021.

EDISON, T. N. J. I; ATCHUDAN, R; SETHURAMAN, M. G; SHIM, J; LEE, Y. R. **Microwave assisted green synthesis of fluorescent N-doped carbon dots: Cytotoxicity and bio-imaging applications.** Journal of Photochemistry and Photobiology, v. 161, p. 154-161, 2016.

EHTESABI, H; HALLAJI, Z; BOBAR, S. N; BAGHERI, Z. **Carbon dots with pH-responsive fluorescence: a review on synthesis and cell biological applications.** Microchimica Acta, v.187, p. 1-18, 2020.

ELANGO, D; PACKIALAKSHMI, J. S; MANIKANDAN, V; JAYANTHI, P. **Sustainable synthesis of carbon quantum dots from shrimp shell and its emerging applications.** Materials Letters, v. 312, p. 1- 4, 2022.

ELLERBEE, A.K; PHILLIPS, S. T; SIEGEL, A. C; MERICA, K. A; MARTINEZ, A. W; STRIEHL, P; JAIN, N; PRENTISS, M; WHITESIDES, G. M. **Quantifying colorimetric assays in paper-based microfluidic devices by measuring the transmission of light through paper.** Analytical Chemistry, v. 81, p. 8447-8452, 2009.

FENG, L; LI, H; NIU, L; GUAN, Y; DUAN, C; CUAN, Y; TUNG, C; YANG, Q. **A fluorometric paper-based sensor array for the discrimination of heavy-metal ions.** Talanta, v. 108, p. 103-108, 2013.

FU, M; WEI, N; PANG, L; GUO, X; WANG, H. **Red emission nitrogen and zinc co-doped carbon dots as fluorescent sensor for reversible detection of peroxy nitrite in living cells.** Sensors and Actuators B: Chemical, v.351, p. 1- 8, 2022.

FUH, C; TSAI, H; HU, H; HSIEH, C; LU, Y; CHEN, C. **Fluorescence studies of the interaction between chloramphenicol and nitrogen-doped graphene quantum dots**

**and determination of chloramphenicol in chicken feed.** Journal of The Chinese Chemical Society, v. 67, p. 152-159, 2019.

GUO, Y. EANG, Z; SHAO, H; JIANG, X. **Hydrothermal synthesis of highly fluorescent carbon nanoparticles from sodium citrate and their use for the detection of mercury ions.** Carbon, v. 52, p. 583-589, 2013.

HU, L; SUN, Y; LI, S; WANG, X; HU, K; WANG, L; LIANG, X; WU, Y. **Multifuncional carbon dots with high quantum yield for imaging and gene delivery.** ScienceDirect, v. 67, p. 508-513, 2014.

HUANG, C. Z; WU, Z. L; GAO, M. X, WANG, T.T; WAN, X. Y; ZHENG, L. L. **A general quantitative pH sensor developed with dicyandiamide N-doped high quantum yield graphene quantum dots.** Nanoscale, v.7, p. 3868-3874, 2014.

ISNAENI; RAHMAWATI, I; INTAN, R; ZAKARIA, M. **Photoluminescence study of carbon dots from ginger and galangal herbs using microwave technique.** Journal of Physics: Conference Series, v.985, p.1-7, 2018.

JALILI, R; KHATAEE, A. **Applcation of molecularly imprinted polymers and dual-emission carbon dots hybrid for ratiometric determination of chloramphenicol in milk.** Foos and Chemical Toxicology, v. 146, p. 1-8, 2020.

JIANG, H; SHEN, H. **Screening, determination and confirmation of chloramphenicol in seafood, meat and honey using ELISA, HPLC–UVD, GC–ECD, GC–MS–EI–SIM and GCMS–NCI–SIM methods.** Analytica Chimica Acta, v. 535, p. 33-41, 2005.

JÚNIOR, H. A. M; BUSTILOS, O. V; PIRES, M. A. F; LEBRE, D. T; WANG, A.Y. **Determinação de resíduos de cloranfenicol em amostras de leite e mel industrializados utilizando a técnica de espectrometria de massas em "tandem" (CLAE-EM/EM).** Química Nova, v. 29, p.586-592, 2006.

KAUR, J; SHARMA, S; MEHTA, S. K; KANSAL, S. K. **Highly photoluminescent and pH sensitive nitrogen doped carbon dots ( NCDs) as a fluorescent sensor for the efficient detection of Cr(VI) ions in aqueous media.** Journal of Alloys and Compounds, p. 1-10, 2020.

KHAYAL, A; DAWANE, V; AMIN, M. A; TIRTH, V; YADAV, V. K; ALGAHTANI, A; KHAN, S. H; ISLAM, S; YADAV, K. K; JEON, B. **Advances in the Methods for the Synthesis of Carbon Dots and Their Emerging Applications.** Polymers, v. 13, p. 1-31, 2021.

KOR, K; ZAREI, K. **Electrochemical determination of chloramphenicol on glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotube–cetyltrimethylammonium bromide–poly(diphenylamine).** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 733, p.39-46, 2014.

KOUP, J. R; BRODSKY, B; LAU, A; JUNIOR, T. R. B. **High-Performance Liquid Chromatographic Assay of Chloramphenicol in Serum.** Antimicrobial Agents and Chemotherapy, v.14, p.439-443, 1978.

KUTAHYA, C; WANG, P; LI, S; LIU, S; LI, J; CHEN, Z; STREHMEL, B. **Carbon Dots as a Promising Green Photocatalyst for Free Radical and ATRP-Based Radical Photopolymerization with Blue LEDs.** Angewandte Chemie International Edition, v. 59, p.3166-3171, 2020.

LI, H; ZHAI, J; TIAN, J; LUO, Y; SUN, X. **Carbon nanoparticle for highly sensitive and selective fluorescent detection of mercury (II) ion in aqueous solution.** Biosensors and Bioelectronics, v. 12, p. 4656-4660, 2011.

LI, J; ZHU, J. **Quantum dots for fluorescent biosensing and bio-imaging applications.** Analyst, v. 138, p.2506-2515, 2013.

LI, X; ZHANG, S; KULINICH, S. A; LIU, Y; ZENG, H. **Engineering surface states of carbon dots to achieve controllable luminescence for solid-luminescent composites and sensitive Be<sup>2+</sup> detection.** Scientific Reports, p. 1-8, 2014.

LIU, C; DENG, D; XU, D; WU, K; YANG, H; ZHAO, K; LI, J; DENG, A.  
**Development of a monoclonal antibody based-ELISA for the detection based-ELISA for the detection of Chloramphenicol in shrimp, feed and milk samples and validation by LC-MS/MS coupled with immunoaffinity.** Analytical Methods, v. 4, p. 507-516, 2019.

LIU, H; DING, J; HANG, K; DING, L. **Construction of biomass carbon dots based fluorescence sensors and their applications in chemical and biological analysis.** Trends in Analytical Chemistry, v. 118, p.315-337, 2019.

Lu, Y; SHI, W; QIN, J; LIN, B. **Fabrication and characterization of paper-based microfluidics prepared in nitrocellulose membrane by wax printing.** Analytical Chemistry, v. 82, p. 329-335, 2009.

MACHADO, C. E; VIEIRA, K. O; FERRARI, J. L; SCHIAVON, M. A. **Pontos Quânticos de Carbono: Síntese Química, Propriedades e Aplicações.** Revista Virtual da Química, v. 7, p.1306-1346, 2015.

MACHADO, T. R. C. **Síntese e Caracterização de Pontos Quânticos de Carbono e Produção de nanocompósitos Poliméricos Fotoluminescentes.** Universidade Federal de Santa Catarina, p. 1- 65, 2019.

MIAO, X; QU, D; YANG, D; NIE, B; ZHAO, Y; FAN, H; SUN, Z. **Synthesis of Carbon Dots with Multiple Color Emission by Controlled Graphitization and Surface Functionalization.** Advanced Materials, v. 30, p.1-8, 2018.

MONTEIRO, T. M. **Pontos de Carbono Obtidos da para-fenilendiamina como sensores químicos: avaliação para cromo (III) em suplemento alimentar.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, p. 1-91, 2019.

MORAIS, L.S. **Carbon Dots: Síntese via carbonização hidrotérmica a partir de fontes proteicas e sua interação com sistemas biológicos.** Dissertação de Mestrado. Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, p. 1-101, 2016.

MOURA, K. F; **TiO<sub>2</sub> Obtido pelo método solvotermal de micro-ondas aplicado na fotodegradação de um ozo-corante.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, p. 1-101, 2013.

NERY, E. W; KUBOTA, L. T. **Sensing approaches on paper-based devices: a review.** Analytical and Bioanalytical Chemistry, v. 405, p. 7573-7595, 2013.

NG, S.M. **Carbon Dots as Optical Nanoprobes for Biosensors.** Nanobiosensors for Biomolecular Targeting, p. 269-295, 2018.

OLIVEIRA, F. M. B. **Método Solvotérmico Assistido por Micro-ondas Aplicado à Obtenção de Nanocritais de Ito: Deposição e Caracterização de Filmes de Ito.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, p. 1-92, 2012.

PARKER, C. A.; BARNES, W. J. **Some experiments with spectrofluorimeters and filter fluorimeters.** Analyst, v. 82, p. 606-618, 1957.

PARK, Y; YOO, J; LIM, B; KWON W; RHEE. **Improving the functionality of carbon nanodots: doping and surface functionalization.** Journal of Materials Chemistry, v. 4, p.11582-11603, 2016.

PAVIA, D. L; LAMPMAN, G. M; KRIZ, G. S; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia.** 5. ed. São Paula: Cengage Learning, 2015. p. 365-366.

PELTON, R. **Bioactive paper provides a low-cost platform for diagnostics.** Trends in Analytical Chemistry, v. 28, p. 925-942, 2009.

PETRUCCI, J.F; CARDOSO A.A. **Portable and disposable paper-based fluorescent sensor for in situ gaseous hydrogen sulfide determination in near real-time.** Analytical Chemistry, v. 88, P. 11714-11719, 2016.

PIRES, N. R; SANTOS, C. M.W; SOUZA, R.R; PAULA, R. C. M; CUNHA, P. K.R; FEITOSA, J. P.A. **Novel and Fast Microwave-Assisted Synthesis of Carbon Quantum Dots from Raw Cashew Gum.** Journal Chemistry Brazilian Society, v. 26, p.1274-1282, 2015.



QU, K; WANG, J; REN, J; QU, X. **Carbon dots prepared by hydrothermal treatment of dopamine as an effective fluorescent sensing platform for the label-free detection of iron (III) ions and dopamine.** Chemistry a European Journal, v. 27, p. 7243-7249, 2013.

RANJBAR, S; SHOKOOHINIA, Y; GHOBADI, S; BIJARI, N; GHOLAMZADEH, S; MORADI, N; ASHRAFI-KOOSHK, M. R. **Studies of the Interaction between Isoimperation and Human Serum Albumin by Multispectroscopic Method: Identification of Possible Binding Site of the Compound Using Esterase Activity of the Protein.** The Scientific World Journal, p. 1-10, 2013.

RODRIGUES, A. G; GALZERANI, J, C. **Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades.** Revista Brasileira de Ensino de Física, v.34, p. 1-9, 2012.

SAVCHENKO, D; VASIN, A; RUSAVSKY, A; NAZAROV, A; LANCOK, J; KALABUKHOVA, E. **Eletron spin dynamics in sucrose-derived luminescent carbon dot-silica nanocomposites.** Journal of Physics and Chemistry of Solids, v.162, p. 1-8, 2022.

SHARMA, A; DAS, J. **Small molecules derived carbon dots: synthesis and applications in sensing, catalysis, imaging, and biomedicine.** Journal of Nanobiotechnology, v. 17, p. 1-24, 2019.

SHEN, J; SHANG, S; CHEN, X; WANG, D; CAI, Y. **Facile synthesis of florescence carbon dots from sweet potato for Fe<sup>3+</sup> sensing and cell imaging.** Materials Science and Engineering C, v.76, p. 856-864, 2017.

SHEREEMA, R. M; SRUTHI, T.V; KUMAR, V. B, S; RAO, T. P; SHANKAR, S, S. **Angiogenic Profiling of Synthesizег Carbon Quantu Dots.** Biochemistry, v. 54, p. 6352-6356, 2015.

SHI, L; LI, Y; LI, X; ZHAO, B; WEN, X; ZHANG, G; DONG, C; SHUANG S. **Controllable synthesis of green and blue fluorescent carbon nanodots for pH and Cu<sup>2+</sup> sensing in living cells.** Biosens, V. 77, p. 598-602, 2016.

SINGH, A. T. LANTIGUA, D; MEKA, A; TAING, S; PANDHER, M; CAMCI-UNAL, G. **Paper-Based Sensors: Emerging Themes and Applications**. Sensors, v.18, p. 1-22, 2018.

SOUZA, A. P. **Funcionalização de carbono dots com peptídeo antimicrobiano eePis-4s**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Macuri, Diamantina, 2021.

SUN, X; LEI, Y. **Fluorescent carbon dots and their sensing applications**. Trends in Analytical Chemistry, V. 89, p. 163-180, 2017.

SUNDARAGANESAN, N. JOSHUA, B. D; MEGANATHAN, C;MEENASHI, R; CORNARD, J. P. **Vibrational spectra and quantum chemical calculations of 3,4-diaminobenzoic acid**. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v.70, p.376-383, 2008.

SUPCHOCKSOONTHORN, P; HANCHAINA, R; SINOY, M. C. A; LUNA, M. D. G; KANGSAAKSIN, T; PAOPRASERT, P. **Novel Solution- and paper-based sensors based on label-free fluorescent carbon dot for the selective detection of pyrimethanil**. Applied Surface Science, v. 564, p. 1-12, 2021.

TANG, J; YU, P; WEN, X. **Temperature-Dependent Fluorescence in Carbon Dots**. The Journal of Physical Chemistry, v.116, p.25552-25557, 2012.

VAZ, R; VIEIRA, K. O; MACHADO, C. E; FERRARI, J. L; SCHIAVON, M. A. **Preparação de pontos de carbono e sua caracterização óptica: um experimento para introduzir nanociência na graduação**. Química Nova, v. 38, p. 1366-1373, 2015.

WAN, Y; WANG, M; ZHAG, K; FU, Q; GAO, M; WANG, L; XIA, Z; GAO, D. **Facile and green synthesis of fluorescent carbon dots from the flowers of *Abelmoschus manihot* (Linn.) Medicus For Sensitive detection of 2,4,6-trinitrophenol and cellular imaging**. Microchemical Journal, v.148, p.385-396, 2019.

WANG, D.M; LIN, K. L; HUANG, C.Z. **Carbon dots-involved chemiluminescence: Recent advances and developments.** The Journal of Biological and Chemical Luminescence, v. 34, p.1-22, 2018.

WANG, T. **Highly fluorescent green carbon dots as a fluorescent probe for detecting mineral water pH.** Sensors, v. 19, p. 1-10, 2019.

WANG, Y; ZHU, Y; YU, S; JIANG, C. **Fluorescent carbon dots: rational synthesis, tunable optical properties and analytical applications.** Royal Society of Chemistry, v.7, p. 40973-40989, 2017.

WIETHAUS, G. **Síntese e Caracterização de Novas Iminas com Aplicação em Óptica Não-linear.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

XIA, C; ZHU, S; FENG, T; YANG, M; YANG, B. **Evolution and Synthesis of Carbon Dots: From Carbon Dots to Carbonized Polymer Dots.** Advanced Science, v. 6, p. 1-23, 2019.

XU, X; RAY, R; GU, Y; PLOEHN, H. J; CEARHEART, L; RAKER, K; SCRIVENS, W. A. **Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Wall carbon Nanotube Fragments.** Journal of The American Chemical Society, v. 126, p.12736-12737, 2004.

YANG, Y; SONG, W; LIN, H; WANG, W; DU, L; XING W. **Antibiotics and antibiotic resistance genes in global lakes: A review and meta-analysis.** Environment International, v.116, p. 60-73, 2018.

ZENG, Q; FENG, T; TAO, S; ZHU, S; YANG, B. **Precursor-dependent structural diversity in luminescent carbonized polymer dots (CPDs): the nomenclature.** Light Science & Applications, v.10, p. 1-13, 2021.

ZHANG, H; GONG, X; SONG, Z; ZHANG, S; DU, W; NGUYEN, T. T; GUO, M; GAO, X; **Wood-based carbon quantum dots for enhanced photocatalysis of MIL-88B (Fe).** Optical Materials, v.113, p.1-10, 2021.

ZHANG, H; XIA, C; FENG, G; FANG, J; **Hospitals and Laboratories on Paper-Based Sensors: A Mini Review.** Sensors, v. 21, p. 1-22, 2021.

ZHAO, K; ZHENG, X; ZHANG, H; XU, M; WANG, S; YANG, Q; XIONG, C. **Multi-color fluorescent carbon dots with single wavelength excitation for white light-emitting diodes.** Journal of Alloys and Compounds, v.793, p. 613-619, 2019.