



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Afonso Henrique da Silva Júnior

**SÍNTESE DE MATERIAIS BASEADOS EM *CARBON DOTS* A PARTIR DO FRUTO
CAMBUCI E SUA APLICAÇÃO COMO SENSORES DE ÍONS METÁLICOS**

Florianópolis/SC
2021

Afonso Henrique da Silva Júnior

**SÍNTESE DE MATERIAIS BASEADOS EM *CARBON DOTS* A PARTIR DO FRUTO
CAMBUCCI E SUA APLICAÇÃO COMO SENSORES DE ÍONS METÁLICOS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química da Universidade Federal de
Santa Catarina para a obtenção do título de mestre em
Engenharia Química.

Orientador: Prof. Natan Padoin, Dr.

Coorientadores: Prof.^a Cíntia Soares, Dr.^a

Prof. Humberto Gracher Riella, Dr.

Florianópolis/SC

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Silva Júnior, Afonso Henrique da
Síntese de materiais baseados em carbon dots a partir do
fruto cambuci e sua aplicação como sensores de íons
metálicos / Afonso Henrique da Silva Júnior ; orientador,
Natan Padoin, coorientadora, Cíntia Soares, coorientador,
Humberto Gracher Riella, 2021.
136 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Nanosensores. 3. Campomanesia
phaea. 4. Compósito híbrido. 5. Biopolímeros. I. Padoin,
Natan . II. Soares, Cíntia. III. Riella, Humberto Gracher
IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Afonso Henrique da Silva Júnior

**SÍNTESE DE MATERIAIS BASEADOS EM *CARBON DOTS* A PARTIR DO FRUTO
CAMBUCI E SUA APLICAÇÃO COMO SENSORES DE ÍONS METÁLICOS**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca
examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Natan Padoin, Dr.

Orientador

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC/PósENQ)

Prof.^a Diana Cristina Silva de Azevedo, Dr.^a

Universidade Federal do Ceará (UFC/DEQ)

Prof.^a Lizandra Maria Zimmermann, Dr.^a

Universidade Regional de Blumenau (FURB)

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi
julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Prof.^a Débora de Oliveira, Dr.^a

Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Prof. Natan Padoin, Dr.

Orientador

Florianópolis/SC, 2021.

À minha família.

AGRADECIMENTOS

A Deus por sempre me abençoar.

Aos meus pais, Afonso Henrique da Silva e Maria Neuza Viana Rodrigues, pelo amor, suporte e por sempre me instigarem à pesquisa científica.

À minha família pelo carinho e suporte.

Aos meus orientadores, Natan Padoin e Cíntia Soares, pela paciência, compreensão, suporte e excelência na orientação para o desenvolvimento desta dissertação.

Ao professor Humberto Gracher Riella pelo suporte e experiências compartilhadas.

Aos professores do PósENQ/UFSC pelos ensinamentos repassados ao longo destes dois anos.

Aos meus professores da graduação (FURG-SAP), especialmente ao Toni Jefferson Lopes e à Francine Antelo, por sempre me incentivarem à pesquisa científica.

Aos meus amigos que sempre estarão no meu coração, Carlos Rafael Silva de Oliveira, Pablo Dozoretz, Nathalia Azevedo, Joaquim Sales, Gabriel Santos, Jéssica Mulinari, Francisco Reichert, Ellen Rodrigues, Lisandro Simão, Juliana de Gregori, Domingos Lusitâneo Pier Macuvele, Patrícia de Oliveira, Janaina Seraglio, João Zardo e Leandro Guarezi Nandi. A amizade é um tesouro sem preço...

Aos membros do LabMAC (Materiais & Computação Científica) pela receptividade, suporte e momentos inesquecíveis nestes dois anos de mestrado.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e à FAPESC (Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina) pelo suporte financeiro.

Ao LAMEB/UFSC, ao LCME/UFSC, à Central de Análises do EQA/UFSC, ao LOOSA/UFSC, ao LABMASSA/UFSC, ao LEAT/FURB, ao LiEB/UFSC, ao PROFI/UFSC, ao LCP/UFSC, ao LabMat/UFSC e ao LINDEN/UFSC por disponibilizarem suas infraestruturas para a condução de testes e caracterizações.

Ao Edevilson Silva e à Eliziane Freitas Müller por sempre estarem dispostos a ajudar com questões burocráticas relacionadas ao PósENQ/UFSC.

Aos membros da banca de defesa pela disponibilidade em avaliar e contribuir com este trabalho.

A todos que contribuíram para o desenvolvimento desta dissertação.

“Existe uma coisa que uma longa existência me ensinou: toda a nossa ciência, comparada à realidade, é primitiva e inocente; E, portanto, é o que temos de mais valioso” (EINSTEIN, 1955).

RESUMO

Os *carbon dots* (CDs) são nanopartículas com grande potencial em aplicações ambientais, biomédicas e analíticas, com destaque para sua aplicação como sensores de íons metálicos. Contudo, desafios associados à sua obtenção ainda são objetos de estudo, uma vez que a maioria dos precursores usados são totalmente ou parcialmente reagentes sintéticos insustentáveis sob o ponto de vista econômico e ambiental. Além disso, questões como composições ideais de polímeros para a incorporação de CDs e tipos de dopantes que resultem em nanopartículas de maior rendimento quântico são de grande interesse à comunidade científica. Por isso, o presente trabalho, objetivou desenvolver novos materiais baseados em *carbon dots* utilizando como precursor o cambuci (*Campomanesia phaea* (O. Berg) Landrum), um fruto nativo da Floresta Atlântica brasileira, para detecção de íons metálicos. Com isso, na etapa inicial do trabalho foram produzidos pela primeira vez *carbon dots* a partir do fruto pela via hidrotermal. Nessa fase, buscou-se avaliar a influência do pH (*in natura*, 5, 7 e 9) e de ajustadores dessa variável (NaOH e NH₄OH) na síntese das nanopartículas, nas propriedades ópticas e na detecção de íons metálicos. Os CDs sintetizados no primeiro momento do trabalho, a partir da modificação com NH₄OH e pH neutro, apresentaram maior rendimento quântico (21,26%) em comparação aos demais. Além disso, exibiram sensibilidade ao zinco (II) em uma ampla faixa dinâmica e baixo valor de limite de detecção, 25 µmol L⁻¹ – 125 µmol L⁻¹ e 5,4 µmol L⁻¹, respectivamente. Na segunda etapa da dissertação foram sintetizados *carbon dots* funcionalizados com fósforo (P-CDs) através do planejamento experimental do tipo Box-Behnken em que se propôs um modelo com R² = 94,17%. A partir desse planejamento experimental, aplicou-se os P-CDs com a melhor resposta (% de rendimento quântico) para a produção de um compósito híbrido de carboximetilcelulose sódica e alginato de sódio. O compósito obtido demonstrou excelente estabilidade térmica e propriedades mecânicas superiores após a adição de *carbon dots* à blenda de biopolímeros. Além disso, o compósito apresentou sensibilidade a dois íons metálicos, prata e ferro (III), exibindo decréscimo da fluorescência e mudança da coloração à medida que aumentou a concentração dos metais. Os limites mínimos de detecção do filme para a prata e para o ferro (III) foram de 29,18 µmol L⁻¹ e 23,66 µmol L⁻¹, respectivamente. Também, a aplicação do híbrido em amostras reais (água de consumo e água da Lagoa da Conceição – Florianópolis/SC) para a recuperação desses íons demonstrou ótimo desempenho. Diante disso, os *carbon dots* com sensibilidade ao zinco (II) e o compósito híbrido com sensibilidade aos íons de prata e ferro (III) foram produzidos com êxito utilizando preceitos da química verde com excelentes características ópticas e morfológicas. Tal metodologia é uma alternativa às rotas convencionais que apresentam inúmeros pontos negativos, como, por exemplo, o uso de reagentes químicos tóxicos ao homem e à natureza. Também, os *carbon dots* e os filme biopoliméricos obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios X, espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, microscopia de força atômica, análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial, espectroscopia de reflectância difusa, texturômetro, entumescimento, goniômetro, potencial zeta e espectroscopia de absorção e fluorescência. Portanto, os materiais baseados em *carbon dots* produzidos nesse trabalho são promissores para a área de sensoriamento de íons metálicos em matrizes ambientais.

Palavras-chave: Nanosensores. *Campomanesia phaea*. Compósito híbrido. Biopolímeros. Detecção de íons. Zinco (II). Prata. Ferro (III).

ABSTRACT

Carbon dots (CDs) are nanoparticles with great potential in the environmental, biomedical, analytical fields, highlighting their application as metal-ion sensors. However, challenges associated with their obtaining are still a matter of study since most of the precursors used are totally or partially unsustainable synthetic reagents economically and environmentally. Moreover, ideal polymer compositions to CDs incorporation and dopants that result in nanoparticles of a greater quantum yield are relevant issues to academia. Therefore, this present study aims to develop new materials based on carbon dots using as a precursor cambuci (*Campomanesia phaea* (O. Berg) Landrum), a native fruit from the Brazilian Atlântica forest which was used for the detection of metal ions. In the initial steps, it was produced, for the first time, carbon dots from the fruit via hydrothermal method. In the beginning phase, the aim was to evaluate the influence of pH (*in natura*, 5, 7, and 9) and adjusters of pH (NaOH and NH₄OH) on nanoparticle synthesis, optical properties, and metal-ion detections. Synthesized CDs, firstly, presented a greater quantum yield (21.26%) than the others. They demonstrated a zinc (II) sensibility in a wide dynamic range and low detection limit value, 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$ – 125 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and 5.4 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectively. Secondly, it was synthesized carbon dots functionalized with phosphorus (P-CDs) through an experimental design called Box-Behnken, in which was proposed a model where $R^2 = 94.17\%$. From this experimental design, P-CDs were applied with a greater response (% quantum yield) to the production of sodium carboxymethylcellulose and sodium alginate hybrid compound. The composite obtained demonstrated excellent thermal stability and superior mechanic properties after the carbon dots addition to the biopolymer blend. In addition, the composite presented a sensibility to two metal ions, silver, and iron (III), demonstrating fluorescence decrease and color change as metal concentration was increasing. The minimum limits of silver and iron (III) film detection were 29.18 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and 23.66 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectively. Applying the hybrid in water samples (drinking water and Lagoa da Conceição's water – Florianópolis/SC) to recovering the ions demonstrated a relevant performance. Therefore, carbon dots sensible to zinc (II) and the hybrid composites sensible to silver and iron (III) ions were produced effectively using sustainable chemistry principles with excellent optical and morphological properties. This methodology is an alternative to usual routes that present several negative points, such as using chemical reagents toxic to human beings and nature. Moreover, carbon dots and biopolymeric films obtained were characterized by transmission electron microscopy, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, atomic force microscopy, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, diffuse reflectance spectroscopy, texturometer, swelling, goniometer, zeta potential, and absorption and fluorescence spectroscopy. Therefore, materials based on carbon dots produced in this study are promising to metal ion sensing area in environmental matrices.

Keywords: Nanosensors. *Campomanesia phaea*. Hybrid composite. Biopolymers. Ion detection. Zinc (II). Silver. Iron (III).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração dos principais precursores verdes reportados na literatura para a síntese de <i>CDs</i>	27
Figura 2 – Número de publicações sobre <i>CDs</i> ao longo dos anos (2007 – 2021).	29
Figura 3 – Principais vias de síntese utilizadas para a produção de <i>CDs</i>	30
Figura 4 – Principais teorias sobre a origem da fluorescência dos <i>CDs</i>	39
Figura 5 – Fotografias dos <i>CDs</i> (NH- <i>CDs</i> -7) sob a (a) luz natural; e a (b) luz UV ($\lambda_{\text{Ex}}=365$ nm).	62
Figura 6 – <i>FTIR</i> dos (a) <i>CDs</i> -2,5; (b) Na- <i>CDs</i> -5; (c) Na- <i>CDs</i> -7; (d) Na- <i>CDs</i> -9; (e) NH- <i>CDs</i> -5; (f) NH- <i>CDs</i> -7; e (g) NH- <i>CDs</i> -9.	65
Figura 7 – (a) MET; e a (b) distribuição de tamanho dos <i>CDs</i>	66
Figura 8 – Potencial zeta dos (a) <i>CDs</i> -2,5; (b) Na- <i>CDs</i> -5; (c) Na- <i>CDs</i> -7; (d) Na- <i>CDs</i> -9; (e) NH- <i>CDs</i> -5; (f) NH- <i>CDs</i> -7; e (g) NH- <i>CDs</i> -9.	67
Figura 9 – Espectro Raman dos (a) <i>CDs</i> -2,5; (b) Na- <i>CDs</i> -5; e (c) NH- <i>CDs</i> -7.	68
Figura 10 – Perfil de DRX dos (a) <i>CDs</i> -2,5; (b) Na- <i>CDs</i> -5; (c) Na- <i>CDs</i> -7; (d) Na- <i>CDs</i> -9; (e) NH- <i>CDs</i> -5; (f) NH- <i>CDs</i> -7; e (g) NH- <i>CDs</i> -9.	69
Figura 11 – Proposta de formação dos <i>carbon dots</i> utilizando a pectina como modelo.	71
Figura 12 – Espectro de absorção dos (a) <i>CDs</i> -2,5; (b) Na- <i>CDs</i> -5; (c) Na- <i>CDs</i> -7; (d) Na- <i>CDs</i> -9; (e) NH- <i>CDs</i> -5; (f) NH- <i>CDs</i> -7; e (g) NH- <i>CDs</i> -9.	72
Figura 13 – Espectro de emissão dos ($\lambda_{\text{Ex}}=360$ nm) (a) <i>CDs</i> -2,5; (b) Na- <i>CDs</i> -5; (c) Na- <i>CDs</i> -7; (d) Na- <i>CDs</i> -9; (e) NH- <i>CDs</i> -5; (f) NH- <i>CDs</i> -7; e (g) NH- <i>CDs</i> -9.	73
Figura 14 – Ensaio de seletividade dos ($\lambda_{\text{Ex}}=360$ nm) (a) <i>CDs</i> -2,5; (b) Na- <i>CDs</i> -5; (c) Na- <i>CDs</i> -7; (d) Na- <i>CDs</i> -9; (e) NH- <i>CDs</i> -5; (f) NH- <i>CDs</i> -7; e (g) NH- <i>CDs</i> -9.	75
Figura 15 – Espectro de fluorescência dos NH- <i>CDs</i> -7 em diferentes concentrações de zinco (II).	76
Figura 16 – Intensidade relativa pela concentração de zinco (II) na faixa de 0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ a 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$	77
Figura 17 – Estabilidade fluorescente dos <i>CDs</i> modificados com hidróxido de amônio em pH neutro em diferentes tempos sob a luz UV ($\lambda_{\text{Ex}}=365$ nm).	79
Figura 18 – Gráficos de diagnóstico para a otimização da síntese dos <i>CDs</i>	83
Figura 19 – Curvas de contorno do efeito da concentração de hipofosfito na síntese dos <i>CDs</i>	83

Figura 20 – Curvas de contorno do efeito da temperatura na síntese dos <i>CDs</i>	84
Figura 21 – Curvas de contorno do efeito do tempo de reação na síntese dos <i>CDs</i>	85
Figura 22 – (a) MET; e a (b) distribuição de tamanho dos <i>CDs</i>	85
Figura 23 – DRX dos P- <i>CDs</i>	86
Figura 24 – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier dos P- <i>CDs</i>	87
Figura 25 – (a) Estabilidade iônica dos P- <i>CDs</i> ; e (b) a dependência da fluorescência com a variação do pH.	88
Figura 26 – Espectro de <i>DRS</i> do (a) CMC-Na/AS; (b) CMC-Na/AS/P- <i>CDs</i> ; (c) CMC- Na/AS/P- <i>CDs</i> /Ag ⁺ ; e (d) CMC-Na/AS/P- <i>CDs</i> /Fe ³⁺	89
Figura 27 – Fotografias dos filmes sob a (a) luz natural; e (b) a luz UV ($\lambda_{\text{Ex}}=365$ nm).	90
Figura 28 – Espectro de emissão do CMC-Na/AS/P- <i>CDs</i>	91
Figura 29 – Estabilidade fluorescente do filme híbrido em diferentes tempos sob a luz UV. .	91
Figura 30 – Imagens de <i>AFM</i> do (a) CMC-Na/AS; e (b) CMC-Na/AS/P- <i>CDs</i>	92
Figura 31 – DRX do (a) CMC-Na; (b) AS; e (c) CMC-Na/AS/P- <i>CDs</i>	93
Figura 32 – <i>FTIR</i> do (a) CMC-Na/AS; e (b) CMC-Na/AS/P- <i>CDs</i>	94
Figura 33 – Espectro Raman do (a) CMC-Na/AS; e (b) CMC-Na/AS/P- <i>CDs</i>	95
Figura 34 – Análise de TGA do (a) CMC-Na/AS; (b) e CMC-Na/AS/P- <i>CDs</i>	96
Figura 35 – Análise de <i>DSC</i> (a) CMC-Na/AS; e (b) CMC-Na/AS/P- <i>CDs</i>	97
Figura 36 – Curvas de tensão <i>versus</i> deformação de (a) CMC-Na/AS; e (b) CMC-Na/AS/P- <i>CDs</i>	98
Figura 37 – Ensaio de seletividade do CMC-Na/AS/P- <i>CDs</i> na presença de diferentes íons metálicos ($\lambda_{\text{Ex}}=360$ nm).	99
Figura 38 – Espectro de fluorescência do compósito híbrido em diferentes concentrações de (a) prata; e (b) ferro (III); e a intensidade relativa pela concentração de (c) prata; e (d) ferro (III) na faixa de 0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ a 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$	100
Figura 39 – Fotografias microscópicas dos filmes no campo claro do (a) CMC-Na/AS; (b) CMC-Na/AS/P- <i>CDs</i> ; (c) CMC-Na/AS/P- <i>CDs</i> após ser imerso em solução de prata; e (d) CMC-Na/AS/P- <i>CDs</i> após ser imerso em solução de ferro (III).	101
Figura 40 – Fotografias microscópicas dos filmes no filtro azul do (a) CMC-Na/AS; (b) CMC-Na/AS/P- <i>CDs</i> ; (c) CMC-Na/AS/P- <i>CDs</i> após ser imerso em solução de prata; e (d) CMC-Na/AS/P- <i>CDs</i> após ser imerso em solução de ferro (III).	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Precursores utilizados na síntese de <i>CDs</i> e as principais propriedades ópticas das respectivas nanopartículas.	27
Tabela 2 – Lista de trabalhos com os respectivos métodos de síntese e o tamanho das nanopartículas.	31
Tabela 3 – Valores de rendimento quântico e tamanho de partícula de <i>CDs</i> funcionalizados com diferentes elementos.	41
Tabela 4 – Performance analítica de diferentes <i>CDs</i> com sensibilidade para íons metálicos. .	47
Tabela 5 – Condições experimentais de todos os testes realizados na primeira etapa.	53
Tabela 6 – Planejamento experimental da síntese de P- <i>CDs</i> a partir do fruto cambuci.	54
Tabela 7 – Valores da performance dos <i>CDs</i> sintetizados pela via hidrotermal neste trabalho comparado a outros estudos.	63
Tabela 8 – Desempenho analítico de diferentes <i>CDs</i> para a detecção de zinco (II).	78
Tabela 9 – Ensaio do planejamento experimental do tipo Box-Behnken para a síntese dos <i>CDs</i> a partir do fruto cambuci.	81
Tabela 10 – ANOVA do planejamento experimental do tipo Box-Behnken.	82
Tabela 11 – Comparação com outros trabalhos que utilizaram materiais similares na detecção de prata e ferro (III).	101
Tabela 12 – Desempenho do compósito híbrido em amostras reais ($n=3$).	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAN	Análise por ativação de nêutrons
AFM	Atomic force microscopy
AS	Alginato de sódio
ASTM	Sociedade americana para testes e materiais
CAPES	Coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior
CDs	Carbon dots
CMC-Na	Carboximetilcelulose sódica
CNPq	Conselho nacional de desenvolvimento científico e tecnológico
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EAA	Espectroscopia de absorção atômica
EDS	Energy dispersion X-ray spectroscopy
EQA	Departamento de engenharia química e de engenharia de alimentos
FRET	Förster resonance energy transfer
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
HRTEM	High-resolution transmission electron microscopy
IFE	Inner filter effect
LabMAC	Laboratório de materiais e computação científica
LABMASSA	Laboratório de transferência de massa
LabMat	Laboratório de materiais
LAMEB	Laboratório multiusuário de estudos em biologia
LEAT	Laboratório de ensaios e análises têxteis
LCME	Laboratório central de microscopia eletrônica
LCP	Laboratório de controle e processos de polimerização
LiEB	Laboratório de engenharia biológica
LINDEN	Laboratório interdisciplinar para o desenvolvimento de nanoestruturas
LOOSA	Laboratório de optoeletrônica orgânica e sistemas anisotrópicos
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
NMR	Nuclear magnetic resonance
PET	Photoinduced electron transfer

PósENQ	Programa de pós-graduação em engenharia química
PROFI	Laboratório de propriedades físicas de alimentos
RQ	Rendimento quântico
RSD	Relative standard deviation
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

LISTA DE SÍMBOLOS

F	Intensidade fluorescente
K_{SV}	Constante de Stern-Volmer
τ	Tempo de vida do estado emissivo
A	Absorção
s	Espessura do feixe de excitação
g	Distância entre a borda do feixe de excitação e a borda da cubeta
z	Largura da cubeta
λ	Comprimento de onda
$[C]$	Concentração
E	Eficiência da transferência de energia
m	Inclinação da reta
P	Massa
η	Índice de refração
S	Entumescimento
LD	Limite de detecção
σ	Desvio padrão
d	Distância interplanar

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
1.1 OBJETIVOS	25
1.1.1 Objetivo Geral	25
1.1.2 Objetivos Específicos	25
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1 FONTES DE CARBONO	26
2.2 MÉTODOS DE SÍNTESE	29
2.2.1 Microondas	31
2.2.2 Oxidação química	31
2.2.3 Extração	32
2.2.4 Hidrotermal	32
2.2.5 Sonoquímica	33
2.2.6 Outros métodos de síntese	33
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	34
2.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (<i>HRTEM</i>)	35
2.3.2 Microscopia de força atômica (<i>AFM</i>)	35
2.3.3 Difração de raios X (<i>DRX</i>)	36
2.3.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (<i>FTIR</i>)	36
2.3.5 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (<i>EDS</i>)	36
2.3.6 Espectroscopia Raman	37
2.3.7 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (<i>XPS</i>)	37
2.3.8 Espectroscopia UV-Vis e de fluorescência	38
2.3.9 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (<i>NMR</i>)	38
2.4 MECANISMOS DE FLUORESCÊNCIA	39
2.5 FUNCIONALIZAÇÃO	41

2.5.1 Nitrogênio	42
2.5.2 Enxofre	42
2.5.3 Metais.....	43
2.6 MECANISMOS DE SENSIBILIDADE	44
2.6.1 Mecanismo estático e dinâmico	44
2.6.2 Mecanismos de <i>FRET</i> , <i>PET</i> e <i>IFE</i>	45
2.7 DETECÇÃO DE ÍONS	46
2.7.1 Ferro (III).....	48
2.7.2 Chumbo (II)	48
2.7.3 Ouro (III).....	49
2.7.4 Outros cátions	49
2.8 COMPÓSITOS HÍBRIDOS DE <i>CARBON DOTS</i> COM POLÍMEROS	50
3 MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1 MATERIAIS	52
3.2 PREPARAÇÃO DOS <i>CARBON DOTS</i>	53
3.2.1 Síntese de <i>carbon dots</i> – efeito do pH e do tipo de ajustador	53
3.2.2 Síntese de <i>carbon dots</i> funcionalizados com fósforo	54
3.3 PREPARAÇÃO DO FILME HÍBRIDO	54
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	55
3.4.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	55
3.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (<i>FTIR</i>)	55
3.4.3 Microscópio invertido	55
3.4.4 Microscopia de força atômica (<i>AFM</i>).....	56
3.4.5 Análise termogravimétrica (TGA).....	56
3.4.6 Difração de raios X (DRX).....	56
3.4.7 Espectroscopia de absorção, fluorescência e reflectância difusa (<i>DRS</i>).....	57
3.4.8 Potencial zeta.....	57

3.4.9 Espectroscopia Raman	57
3.4.10 Calorimetria exploratória diferencial (<i>DSC</i>)	58
3.4.11 Propriedades mecânicas	58
3.4.12 Rendimento quântico relativo (RQ).....	58
3.4.13 Ângulo de contato e entumescimento	59
3.5 SELETIVIDADE E SENSIBILIDADE DOS MATERIAIS	59
3.5.1 Aplicação dos <i>carbon dots</i> com os pHs modificados	59
3.5.2 Sensibilidade e seletividade do compósito híbrido	60
3.6 APLICAÇÃO DO FILME HÍBRIDO EM AMOSTRAS REAIS	61
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1 <i>CARBON DOTS</i> APLICADOS NA DETECÇÃO DE ZINCO (II)	62
4.1.1 Síntese e caracterização dos <i>carbon dots</i>	62
4.1.2 Proposta de mecanismo de formação dos <i>CDs</i>	70
4.1.3 Propriedades ópticas	72
4.1.4 Ensaios de seletividade e sensibilidade dos <i>CDs</i>	74
4.2 COMPÓSITO HÍBRIDO APLICADO NA DETECÇÃO DE PRATA E FERRO (III)....	80
4.2.1 Síntese e caracterização dos <i>P-CDs</i>	80
4.2.2 Síntese e caracterização dos filmes.....	88
4.2.3 Ensaios de seletividade e sensibilidade do compósito híbrido	98
4.2.4 Análise em amostras reais.....	102
5 CONCLUSÃO.....	104
5.1 TRABALHOS FUTUROS	105
REFERÊNCIAS	106

1 INTRODUÇÃO

Os *carbon dots* (*CDs*) são uma nova classe de materiais com muitas vantagens, como baixa citotoxicidade, com excelente estabilidade fluorescente, de tamanho característico abaixo de 10 nm, boa biocompatibilidade, de fácil síntese, entre outras (HASHEMI *et al.*, 2020; LAI *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2019i; WANG *et al.*, 2020f; ZHANG *et al.*, 2018). Devido a essas características, os *CDs* têm sido aplicados para diferentes fins, como em sinalizadores celulares, na catálise, em dispositivos fotovoltaicos, na sensibilidade de íons metálicos, entre outros (KHAN *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2019f, 2019e, 2019d; XUE *et al.*, 2015). Essas nanopartículas são convencionalmente obtidas a partir de reagentes analíticos (HASHEMI *et al.*, 2018; MA *et al.*, 2014). No entanto, devido às questões ambientais e energéticas, muitos estudos estão sendo desenvolvidos utilizando rotas verdes, ou seja, mais sustentáveis (YAN *et al.*, 2019). Com isso, os resíduos agroalimentares, plantas, flores e frutas são constantemente reportados como precursores para a síntese de *CDs*. Mas, o uso de biomassa na síntese dessas nanopartículas confere ao material baixo desempenho quântico (AMER RIDHA *et al.*, 2020a; LAXMESHVAR *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2019b).

Os *CDs* são produzidos por inúmeras vias, tais como por oxidação química, sonoquímica, microondas e hidrotermal (CARVALHO *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2019a, 2020b). O método hidrotermal é o mais utilizado na comunidade científica que desenvolve novos materiais baseados em *CDs* devido às facilidades que o método proporciona, como a possibilidade de controle do tamanho de partícula (AMER RIDHA *et al.*, 2020a; FANG *et al.*, 2019) e uma maior uniformidade na distribuição do diâmetro apenas controlando as variáveis de síntese (LI *et al.*, 2017a). Recentemente, *CDs* com tamanho de 1,27 nm foram obtidos pela rota hidrotermal somente alterando os parâmetros de síntese (CHAUDHRY *et al.*, 2020). Além dos fatores de síntese, um outro parâmetro que influencia grandemente na fabricação dos *CDs* é o pH. Essa variável pode ser ajustada com diferentes reagentes, ácidos ou básicos (LI *et al.*, 2014b). Contudo, são poucos os estudos que avaliam a influência do pH na síntese, nas propriedades ópticas e na aplicação dos *CDs* na sensibilidade de íons metálicos (LIU *et al.*, 2019b).

O zinco (II) é um micronutriente essencial em rotas biológicas (HASHEMI *et al.*, 2018). A detecção desse íon em matrizes biológicas é muito importante devido à presença do zinco em inúmeras reações metabólicas (JIANG; GUO, 2004; KIM *et al.*, 2013). Os principais métodos utilizados para a detecção desse íon são a espectrometria de absorção

atômica e a análise por ativação de nêutrons (LAXMESHWAR *et al.*, 2017; ZEEB; SADEGHI, 2011). No entanto, apresentam pontos negativos, como a falta de seletividade, interferentes e reagentes caros (AYORA-CAÑADA; PASCUAL-REGUERA; MOLINA-DÍAZ, 1998; RASTEGARZADEH; REZAEI, 2008). Os *CDs* são materiais promissores para esse propósito, ou seja, para a detecção de íons metálicos, por apresentarem propriedades ópticas excelentes, rápida síntese, reagentes e matérias-primas viáveis (LIU *et al.*, 2019b). Existem poucos trabalhos que sintetizam *CDs* para a detecção de zinco (II), principalmente utilizando-se preceitos da química verde (AL-KINDY *et al.*, 2011; ARUMUGAM; KIM, 2018; KHAN *et al.*, 2019; WOŹNICA; MAKSYMIUK; MICHALSKA, 2014). *CDs* sintetizados a partir de monômeros de benzoxazina e hidróxido de sódio foram aplicados na sensibilidade de zinco, apresentando um limite de detecção de $0,32 \mu\text{mol L}^{-1}$ (FANG *et al.*, 2019). Além desse estudo, *CDs* desenvolvidos para a detecção de zinco (II) e ferro (III) foram produzidos pela via hidrotermal utilizando glutatona e formamida, obtendo um limite de detecção de $1,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ para o zinco (II) (WANG *et al.*, 2019e). De fato, inúmeros precursores analíticos têm sido usados para a síntese de *CDs* com sensibilidade ao zinco (II). Porém, apresentam desvantagens, como, por exemplo, o aumento da citotoxicidade das nanopartículas. Assim, o uso de precursores *eco-friendly* e o desenvolvimento de métodos viáveis pode ser uma estratégia interessante na temática de *carbon dots*.

O cambuci (*Campomanesia phaea*) é uma fruta nativa da Floresta Atlântica brasileira (região sudeste) e é uma importante fonte de renda para a população local na produção de geleias (SILVA *et al.*, 2012). Estudos fitoquímicos revelaram que essa fruta é composta, principalmente, por pectina e compostos fenólicos, tais como ácido elágico, ácido vanílico, ácido siríngico, quercetina 3-*O*-glucosilrutinosídeo, ácido ascórbico e galato de epigallocatequina (BIANCHI *et al.*, 2017; PAES *et al.*, 2019a; TOKAIRIN *et al.*, 2018). Logo, a composição química dessa fruta a torna uma candidata com grande potencial para ser um precursor de *carbon dots*. Neste contexto, a primeira etapa desta dissertação consistiu na síntese de *CDs* a partir do fruto cambuci, usando como estratégia a modificação do pH do extrato com duas bases, hidróxido de amônio e hidróxido de sódio. Em seguida, testou-se a sensibilidade dos *CDs* preparados para a detecção de íons metálicos baseado no decréscimo da fluorescência. Observou-se que o nanomaterial sintetizado apresentou seletividade e sensibilidade ao zinco (II). Entretanto, questões permaneceram sem respostas:

- (i) qual a influência dos parâmetros de síntese nas propriedades ópticas dessas nanopartículas?
- (ii) como os *CDs* se comportam quando impregnados em uma matriz biopolimérica?
- (iii) qual o desempenho do compósito híbrido de *carbon dots* e biopolímeros na detecção de íons metálicos?

Para solucionar esses questionamentos, desenvolveu-se, pela primeira vez, um compósito híbrido de *CDs* funcionalizados com fósforo impregnados em uma blenda de biopolímeros (carboximetilcelulose sódica e alginato de sódio). Os filmes biopoliméricos são materiais com grande aplicabilidade nos setores da saúde, agricultura, indústria alimentícia, embalagens, entre outros (KONERU; DHARMALINGAM; ANANDALAKSHMI, 2020; LUO *et al.*, 2020). O uso de polímeros naturais para a produção desses filmes tem ganhado notoriedade científica devido as vantagens, como biocompatibilidade, rápida degradação na natureza e por serem provenientes de fontes renováveis (RUIZ-PALOMERO *et al.*, 2017).

No entanto, esses materiais apresentam algumas limitações, como alta permeabilidade ao vapor de água e baixo desempenho das propriedades mecânicas (JAMRÓZ; KULAWIK; KOPEL, 2019). Por essas razões, muitas tentativas são realizadas para melhorar esses pontos negativos, como a blendagem de polímeros e a inserção de nanopartículas na matriz (SHOJAEIARANI; BAJWA; SHIRZADIFAR, 2019). A combinação de diferentes biopolímeros (blendas) e a adição de nanopartículas na composição dos filmes são estratégias utilizadas para otimizar o desempenho do material, o que pode conferir ao final novas aplicações e a melhoria das propriedades mecânicas (KANDRA; BAJPAI, 2020; QIANG; HAN; WANG, 2020). Atualmente, novos compósitos estão sendo desenvolvidos com a impregnação de *carbon dots*. Contudo, esses compósitos ainda têm sido pouco explorados quanto a sua aplicação na detecção de íons metálicos (PINELLI; MAGAGNIN; ROSSI, 2020).

Prata e ferro (III) são metais que em altas concentrações no ambiente apresentam riscos à saúde humana e aos organismos aquáticos (JORGE DE SOUZA; ROSA SOUZA; FRANCHI, 2019; LEI *et al.*, 2018). Esses íons estão presentes em diversas matrizes ambientais e, principalmente, em efluentes industriais, incluindo o segmento farmacêutico, de higiene pessoal, têxteis, entre outros (SHI *et al.*, 2021). Os pontos positivos na detecção de íons metálicos utilizando filmes poliméricos são o uso *on-site*, a não necessidade de reagentes químicos e nem de equipamentos sofisticados, por poderem ser utilizados mais de uma vez,

entre outras (NISHIYABU; KOBAYASHI; KUBO, 2012; RUIZ-PALOMERO *et al.*, 2017). Além disso, outro ponto positivo no uso de *CDs* impregnados em uma matriz biopolimérica é a não aglomeração das nanopartículas, o que é visto em muitos trabalhos quando os *CDs* estão em solução (CHENG; XING; WU, 2019a). Assim, a produção de filmes para a detecção de metais pesados baseada no fenômeno de decréscimo da fluorescência pode ser uma alternativa às técnicas convencionais.

Filmes híbridos sintetizados a partir de álcool polivinílico e *CDs* foram desenvolvidos para sensibilidade ao ferro (III) (CARVALHO *et al.*, 2019). Em outro estudo, reportaram a produção de filmes hidrogéis usando monômeros de acrilamida e agente reticulante *N,N'*-metilenobisacrilamida com *CDs* incorporados na matriz (YU *et al.*, 2017). Esses hidrogéis foram sensíveis ao mercúrio com um limite de detecção de 0,089 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Diante do exposto, utilizaram-se, neste trabalho, biopolímeros economicamente viáveis e que não gerassem dúvidas quanto ao efeito da fluorescência dos *CDs* na produção do composto híbrido (carboximetilcelulose sódica e alginato de sódio). As nanopartículas foram funcionalizadas com fósforo através de um planejamento experimental do tipo Box-Behnken. Em seguida, com o híbrido produzido, realizaram-se ensaios de seletividade e sensibilidade aos íons metálicos, obtendo-se resultados promissores na detecção de prata e ferro (III). Por último, para averiguar a eficiência do material, aplicou-se o filme em amostras reais de água, demonstrando ótimo desempenho.

1.1 OBJETIVOS

Nas seções abaixo estão descritos o objetivo geral e os objetivos específicos desta dissertação.

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver novos materiais baseados em *CDs* a partir do fruto cambuci (*Campomanesia phaea* (O. Berg) Landrum) e aplicá-los como possíveis sensores de íons metálicos.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Verificar preliminarmente se há a formação de *CDs* a partir do fruto cambuci pela via hidrotermal;
- avaliar a influência de diferentes ajustadores de pH e de agentes funcionalizantes nas propriedades ópticas e morfológicas dos *CDs*;
- avaliar a seletividade e a sensibilidade dos *CDs* na detecção de íons metálicos;
- analisar a influência dos parâmetros de síntese e da funcionalização dos *CDs* com fósforo utilizando um planejamento experimental do tipo Box-Behnken;
- verificar o desempenho analítico dos *CDs* na detecção de íons quando impregnados em uma blenda biopolimérica de carboximetilcelulose sódica e alginato de sódio; e
- analisar a aplicabilidade do compósito híbrido em amostras reais de água para consumo e da Lagoa da Conceição (Florianópolis/SC).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são abordados os principais tópicos sobre os *CDs*, desde as principais fontes de carbono utilizadas para a síntese dessas nanopartículas até a aplicação como detectores de íons metálicos. Além disso, são apresentadas as teorias mais relevantes sobre a origem da fluorescência nos *CDs*, a influência dos agentes funcionalizantes nas propriedades ópticas e nas aplicações dessas nanopartículas, as técnicas de caracterização e os mecanismos de sensibilidade utilizados para a explicação do aumento e/ou decréscimo da fluorescência dos *CDs* na presença de diferentes analitos. Por último, são discutidos os principais trabalhos reportados na literatura que desenvolveram compósitos híbridos a partir da impregnação de *CDs* em matrizes poliméricas. Além disso, os tópicos apresentados nesta seção estão baseados no artigo de revisão intitulado “*Are carbon dots effective for ion sensing and antiviral applications? A state-of-the-art description from synthesis methods to cost evaluation*” (*Journal of Materials Research and Technology*, 10.1016/j.jmrt.2021.02.069) por Afonso Henrique da Silva Júnior, Domingos Lusitâneo Pier Macuvele, Humberto Gracher Riella, Cíntia Soares e Natan Padoin. Copyright© Elsevier B. V. *All rights reserved.*

2.1 FONTES DE CARBONO

Desde as primeiras publicações sobre os *CDs*, as principais fontes de carbono utilizadas para a síntese baseiam-se em reagentes sintéticos e caros. No entanto, nos últimos anos, diante da crise energética e dos desafios ambientais que a sociedade vem passando, protocolos metodológicos estão sendo revisados com o propósito de deixá-los mais sustentáveis. Assim, em função dessas problemáticas, muitas tentativas têm sido realizadas na busca por fontes verdes para a produção de *CDs*, principalmente a partir de resíduos agroalimentares, sucos de frutas, flores, entre outras. Na Figura 1 visualizam-se os principais precursores verdes usados na fabricação dessas nanopartículas de carbono. Entretanto, mesmo sendo perceptível nas últimas publicações a inversão do uso de fontes de carbono tóxicas e perigosas por fontes mais sustentáveis, ainda são poucos os grupos de pesquisa que de fato colocam em prática essa mudança (ARUMUGAM; KIM, 2018; HOAN *et al.*, 2019a; MOREIRA *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2019b). Essa resistência no uso de materiais *eco-friendly* é atribuída pelos pesquisadores ao baixo desempenho óptico das nanopartículas

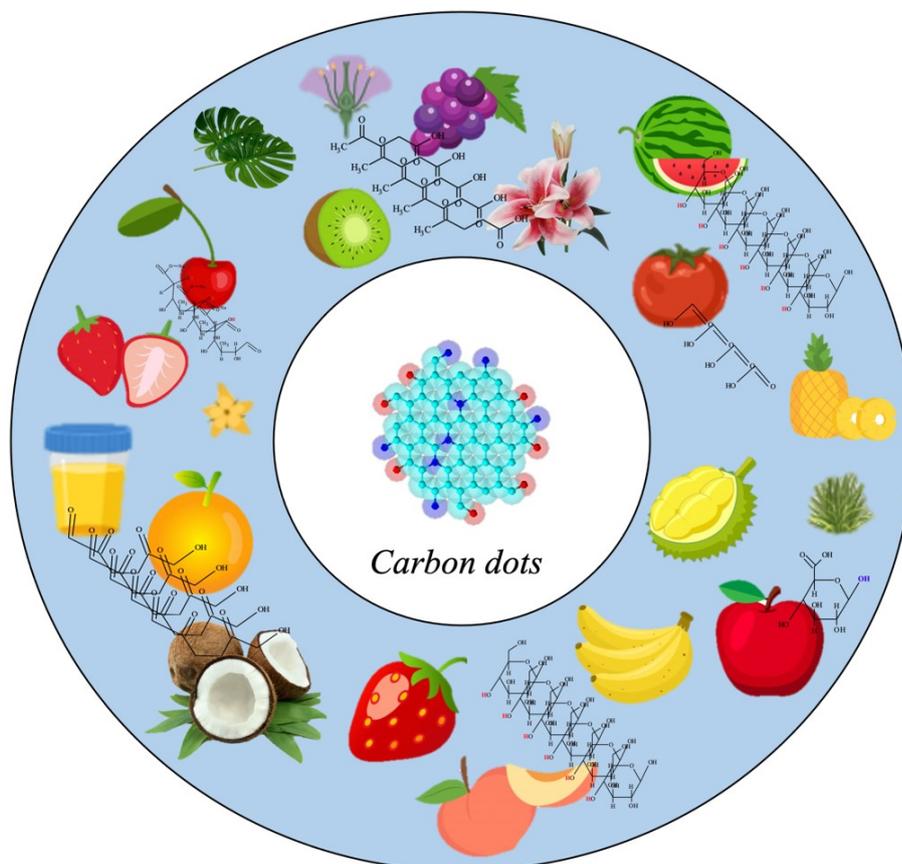
advindas de biomassa. Uma lista de precursores utilizados para a síntese dos *CDs* e as principais propriedades fluorescentes dos respectivos materiais é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Precursores utilizados na síntese de *CDs* e as principais propriedades ópticas das respectivas nanopartículas.

Precursor	$\lambda_{\text{Excitação}}$ (nm)	$\lambda_{\text{Emissão}}$ (nm)	Rendimento quântico (%)	Referência
Ácido cítrico	360	478	15,0	YANG <i>et al.</i> , 2019b
Lentilhas	360	448	13,2	KHAN <i>et al.</i> , 2019
Melancia	315	424	10,6	LU <i>et al.</i> , 2018
Chá verde	320	410	14,8	HU; JIAO; XU, 2020
Pera	390	471	10,8	BHAMORE <i>et al.</i> , 2018
Banana	330	420	32,0	CHAUDHRY <i>et al.</i> , 2020
Palma	340	425	0,90	ZHU <i>et al.</i> , 2020
Flor	330	405	28,2	ARUMUGHAM <i>et al.</i> , 2020
Quitosana	340	440	44,0	SHEKARBEGYI <i>et al.</i> , 2020
Cerejeira	310	411	13,0	EDISON <i>et al.</i> , 2016

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Figura 1 – Ilustração dos principais precursores verdes reportados na literatura para a síntese de *CDs*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

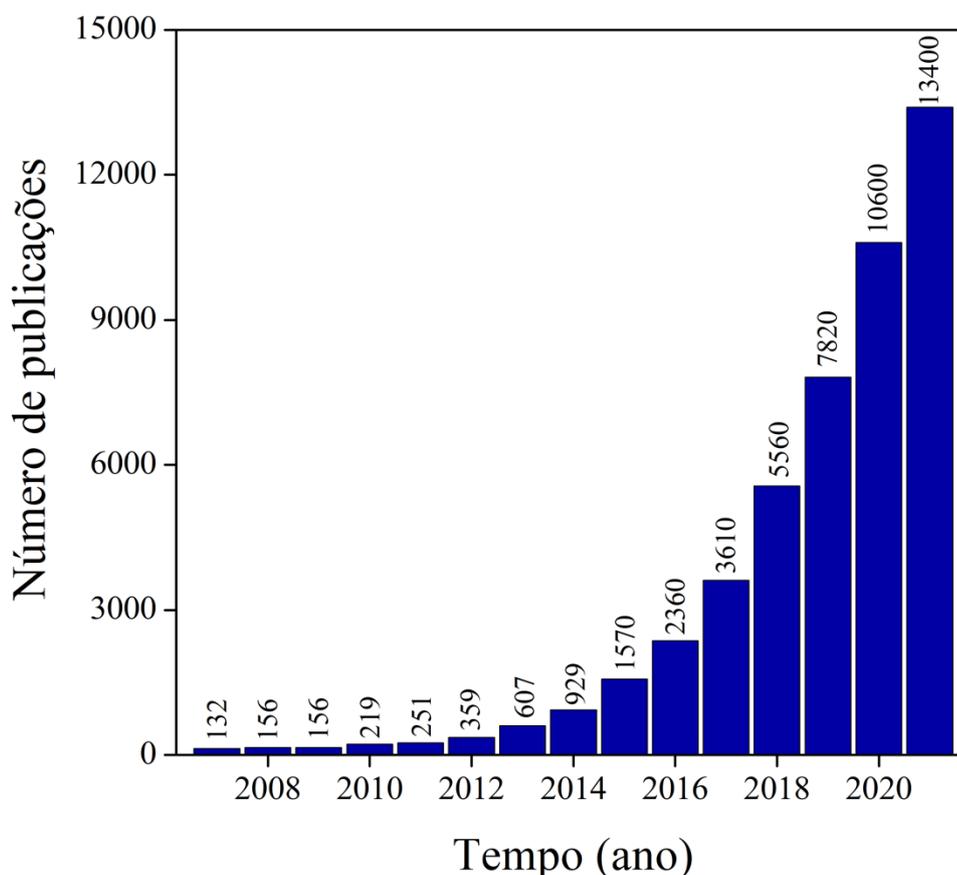
O ácido cítrico (AC) é um dos precursores amplamente reportado na literatura para a fabricação de *CDs*. Um dos motivos para o uso de AC na síntese de *CDs* é a presença de oxigênio em sua composição, o qual pode melhorar o rendimento quântico (RQ) das nanopartículas. RQ é a razão do número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos. Além disso, a utilização de ácido cítrico juntamente com outros compostos com o propósito de otimizar as propriedades ópticas do material é uma prática comum, como m-fenilenodiamina (YANG *et al.*, 2019b), ácido fosfórico, polietilenoglicol (LI *et al.*, 2020a), ácido oxálico, entre outras substâncias. O uso de matéria-prima com a finalidade de autofuncionalização dos *CDs* também é recorrente na pesquisa científica. Um exemplo é a utilização de urina humana para a síntese de *CDs*, obtendo-se nanoestruturas com rendimento quântico de 15,70% (ZHUANG *et al.*, 2018). Como a amostra tem a presença de ureia, uma fonte rica em nitrogênio, essa substância orgânica promoveu-se a co-dopagem dos *CDs*, melhorando o desempenho quântico das nanopartículas devido a presença de nitrogênio em sua estrutura. O uso de compostos presentes em medicamentos é outra estratégia encontrada na literatura. Por exemplo, Wang *et al.* (2019a) reportaram a síntese de *CDs* a partir do pirocatecol, utilizado em tratamento oncológico. As nanopartículas obtidas foram aplicadas como sinalizadores celulares.

Uma outra tendência nessa linha de pesquisa é o uso de resíduos e biomassas agroalimentares. Como exemplo, Monte-Filho *et al.* (2019) utilizaram a biomassa de limão e cebola para a síntese de *carbon dots*. Os *CDs* exibiram um alto rendimento quântico (23,60%) e uma excelente dispersão em água. Além disso, Lauria e Lizundia (2020) reportaram a fabricação dessas nanopartículas a partir de um resíduo polimérico utilizando a via hidrotermal. Por sua vez, Hu, Jiao e Xu (2020) apresentaram uma alternativa de aplicação das folhas de chá verde como precursoras de *CDs*. Diante disso, observa-se que o reaproveitamento de resíduos e a utilização de extratos vegetais para a síntese de nanopartículas de carbono é uma estratégia recorrente na literatura. Além de atribuir novas aplicações a esses materiais de baixo valor agregado, essa estratégia também promove os conceitos da química verde e o aumento de valor agregado a esses precursores. Portanto, contribui com o progresso da temática na busca por opções mais sustentáveis de novos reagentes para a síntese de *carbon dots*.

2.2 MÉTODOS DE SÍNTESE

Com a descoberta dos *CDs* em 2004, o interesse na síntese e aplicação dessas nanopartículas cresceram exponencialmente e esse aumento abrupto pode ser visualizado pelas inúmeras publicações com a palavra-chave *carbon dots* no *Google Scholar* (pesquisa realizada no dia 6 de novembro de 2021) mostrada na Figura 2.

Figura 2 – Número de publicações sobre *CDs* ao longo dos anos (2007 – 2021).

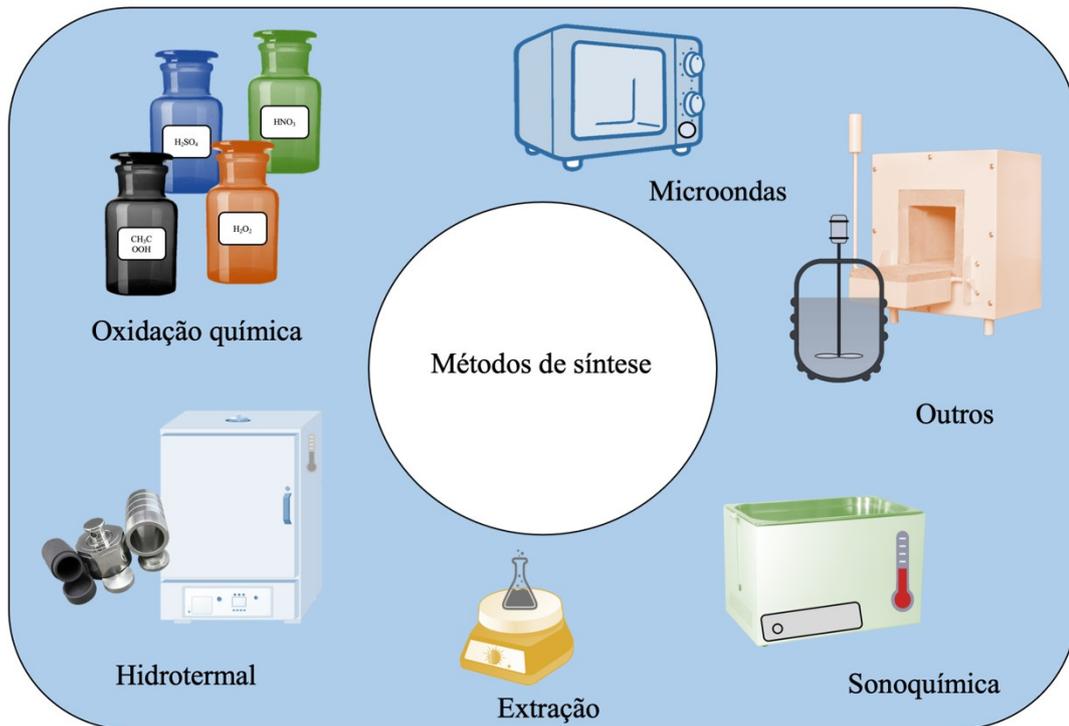


Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Ao longo desses anos, ficou evidente na literatura a existência de inúmeros métodos de síntese dos *CDs*, comumente produzidos pelas seguintes vias: microondas, oxidação química, hidrotermal, entres outras (BHATT *et al.*, 2018; BOURLINOS *et al.*, 2017; DING *et al.*, 2020; FANG *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2020c; LI; FENG; MA, 2020; MIAO *et al.*, 2020; SU; LU; YANG, 2019; XIONG *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2019a; ZHAO *et al.*, 2020b). Na Figura 3 são ilustradas as principais vias reportadas para a fabricação de *carbon dots*. Esses métodos são classificados em duas abordagens principais: a *bottom-up* e a *top-down* (BOAKYE-

YIADOM *et al.*, 2019). A abordagem *bottom-up* é abrangente e refere-se à agregação átomo a átomo, com aumento gradativo das dimensões das partículas. Por sua vez, a abordagem *top-down* parte de um material com tamanho macro para a escala nano, usando diferentes técnicas, como moagem, laser, entre outras (KUMAR; KUMAR; GEDANKEN, 2020).

Figura 3 – Principais vias de síntese utilizadas para a produção de *CDs*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Diante disso, compreende-se que a escolha adequada dos parâmetros e do método de síntese possibilita a produção de *CDs* com diferentes características, seja com propriedades ópticas aprimoradas ou com tamanhos menores de partículas. Assim, para exemplificar o quanto influencia o método e o precursor utilizado para a produção dessas nanopartículas no seu diâmetro, visualiza-se abaixo, na Tabela 2, inúmeras publicações que usaram diferentes vias de síntese e fontes de carbono.

Tabela 2 – Lista de trabalhos com os respectivos métodos de síntese e o tamanho das nanopartículas.

Método	Precursor	Diâmetro (nm)	Referência
Microondas	Línter	10,14	ESKALEN <i>et al.</i> , 2020
	Alga verde	3,70	ZHAO <i>et al.</i> , 2019
Oxidação química	<i>Nano-onions</i>	4,18	CALABRO; YANG; KIM, 2018
	Grafeno	1,00–6,00	CHERNYAK <i>et al.</i> , 2020
Extração	<i>Carbon black</i>	2,39	HAN <i>et al.</i> , 2017
	Abóbora	3,75	GONG <i>et al.</i> , 2015
Hidrotermal	Óleo de palma	5,00–7,00	MAHAT; SHAMSUDIN, 2020
	Couve-flor	1,54	TAFRESHI <i>et al.</i> , 2020
Sonoquímica	Glioxal	2,75	JIN <i>et al.</i> , 2020
	Resíduo alimentar	4,00	PARK <i>et al.</i> , 2014

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

2.2.1 Microondas

A síntese de *CDs* via microondas é recomendada quando se necessita de aquecimento homogêneo e rápido, raramente ultrapassando 50 min de reação. Apesar de muito eficiente, esse método apresenta alguns pontos negativos, como a baixa uniformidade no diâmetro das nanopartículas sintetizadas e a necessidade de cuidados especiais ao operar o equipamento (FENG *et al.*, 2020a). *CDs* foram produzidos a partir do açúcar branco utilizando a técnica de microondas (450 W por 40 min) e obtiveram-se partículas com diâmetros entre 7 nm e 9 nm (ISNAENI; HERBANI; SULIYANTI, 2018). Além disso, *carbon dots* foram fabricados via microondas (700 W) utilizando proteínas como precursor, necessitando-se de apenas 5 min para a formação das nanopartículas (LIU *et al.*, 2016a). Diante disso, observa-se que essa via apresenta alto desempenho e a escolha adequada da potência e do tempo de reação são de extrema importância.

2.2.2 Oxidação química

A síntese por oxidação química apresenta algumas vantagens, como o ajuste de grupos funcionais presentes na superfície dos *CDs*. Além de possibilitar a formação dessas nanopartículas, é uma via que apresenta inúmeras alternativas metodológicas, bastando apenas alterar o reagente oxidante (ZHANG *et al.*, 2020d). Na literatura, reporta-se a produção de *CDs* a partir de esterco de vaca usando o ácido nítrico com concentração de 5 mol L⁻¹ (D'ANGELIS DO E. S. BARBOSA *et al.*, 2015). Além disso, Liu, Ye e Mao (2007)

obtiveram *carbon dots* a partir da fuligem de vela utilizando dois agentes oxidantes diferentes, o ácido nítrico e o peróxido de hidrogênio. Os autores reportaram que os *CDs* sintetizados com peróxido de hidrogênio demonstraram melhor desempenho quântico que os sintetizados com ácido nítrico. Entretanto, apesar dessa via apresentar ótimos resultados, proporcionando desde a formação de *carbon dots* até o melhoramento das propriedades ópticas do material, o uso desses compostos é desvantajoso por um lado. Tais pontos negativos estão relacionados ao aumento da toxicidade das nanopartículas, prejudicando algumas aplicações, e ao manuseio desses reagentes que, na maioria das vezes, apresentam altas concentrações.

2.2.3 Extração

O método de extração está entre as técnicas mais simples de obtenção dos *CDs* devido ao fato de, por exemplo, não utilizar altas temperaturas e equipamentos sofisticados. Porém, a maioria das metodologias que usa esse método não demonstra cuidado com o controle da temperatura de síntese. Além disso, é relatada baixa uniformidade na distribuição do tamanho de partículas dos *CDs* obtidos a partir dessa via (ROMERO *et al.*, 2019). Na literatura, reportou-se a síntese de nanopartículas de carbono a partir do melão de beterraba usando o procedimento de extração (DINÇ, 2016). Apenas 5 g do precursor mantidos sob agitação por 5 min com água destilada foram suficientes para sintetizar os *CDs*. Ótimos resultados foram reportados. Entretanto, o grau de pureza das nanopartículas ficou abaixo do esperado. Portanto, apesar desse ponto negativo em relação ao grau de conversão dos *CDs*, esse método permite trabalhar com temperaturas brandas, é de fácil operação e de baixo custo.

2.2.4 Hidrotermal

O método hidrotérmico é amplamente utilizado para a síntese de *CDs* devido à facilidade de operação (ZHANG *et al.*, 2019a). Além disso, essa via permite obter nanopartículas com alta uniformidade de tamanho e forma (KHAN *et al.*, 2020). Zhang *et al.* (2020a) reportaram a síntese de *CDs* com intensidade de fotoluminescência amplificada a partir de biomassa lignocelulósica utilizando a via hidrotermal. Os parâmetros de síntese usados foram temperatura de 220 °C e tempo de reação de 5 h. Apesar de altas temperaturas e tempos longos empregados no método hidrotérmico, também se utilizam temperaturas abaixo

de 100 °C e tempos de reação mais curtos. Isso pode variar dependendo da matéria-prima utilizada. Sun e Liu (2019), por exemplo, sintetizaram *CDs* a partir do extrato vegetal de *Selenicereus grandifloras* através da via hidrotermal a uma temperatura de 90 °C por 2 h. Na presente dissertação, escolheu-se essa via para a produção das nanopartículas de carbono, utilizando uma temperatura de 190 °C e um tempo de reação de 6 h usando água pura como solvente. Diante disso, observa-se uma grande versatilidade do método, pois há a formação de *CDs* desde temperaturas baixas, como 90 °C, até acima de 200 °C.

2.2.5 Sonoquímica

A síntese via ultrassom apresenta diversas vantagens, como fácil e rápida síntese (WANG *et al.*, 2020a). Na literatura, um grupo de pesquisadores reportou a síntese de *CDs* a partir do resíduo da fermentação do vinho utilizando o método de ultrassom (130 W por 5 min) (VARISCO *et al.*, 2017). Os autores compararam as nanopartículas obtidas pela via sonoquímica com as sintetizadas através do método com microondas, usando a mesma potência e aumentando o tempo para 1 h. Diante disso, observaram que o rendimento quântico para os *carbon dots* produzidos pelo método com ultrassom apresentou um valor de 2,50%, enquanto os *CDs* fabricados via microondas apresentaram um RQ de 1,20%. Por outro lado, o rendimento em massa para os *carbon dots* sintetizados via microondas apresentou o dobro do valor quando comparado ao outro método. Portanto, os autores inferiram que as diferenças entre os valores de rendimento quântico foram atribuídas às diferenças entre os métodos e à possível ineficiência de transferência de calor pela via de microondas.

2.2.6 Outros métodos de síntese

Os principais métodos de síntese dos *CDs* foram citados nos itens 2.2.1 a 2.2.5. Mas, inúmeros trabalhos reportam vias diferentes das mencionadas anteriormente, seja adaptando um método convencional ou utilizando uma técnica própria. *CDs* foram sintetizados utilizando o método eletroquímico, por exemplo. Tal via apresenta como vantagens a facilidade e o baixo custo (JAVAN; ASGHARI; ASHASSI-SORKHABI, 2019). Nesse trabalho, os autores utilizaram dois eletrodos (carbono vítreo) e uma haste de grafite imersa em 200 mL de água ultrapura como precursor de carbono a uma tensão entre 30 V e 40 V. Esse processo permaneceu durante 5 dias em agitação até se obter uma coloração

acastanhada. Um outro método proposto para a produção de *CDs*, reportado recentemente na literatura, é baseado na tecnologia de leite fluidizado utilizando γ -alumina como catalisador (BRACHI, 2020). No estudo, o autor propôs a síntese a partir de um subproduto da indústria de processamento da beterraba a uma temperatura de 300 °C e tempo de reação de 30 min.

Uma outra abordagem de síntese é a pirólise, também amplamente utilizada na síntese de nanopartículas de carbono. As sementes de erva-doce foram usadas como precursor de *CDs* em condições de 500 °C por 3 h (DAGER *et al.*, 2019). Após a carbonização do pó das sementes, os autores o dissolveram em água destilada e sonificaram por 5 min. Por fim, centrifugaram e realizaram a diálise para a obtenção dos *CDs*. Portanto, diante da discussão desse tópico, observa-se que existem diversos métodos de síntese de *CDs*, principalmente utilizando a abordagem *bottom-up*. Assim, explorar novas rotas de produção com a finalidade de deixá-los mais sustentáveis e viáveis economicamente é uma tendência que vem se consolidando a cada ano, levando em consideração os custos energéticos para um futuro *scale-up* do processo.

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização dos *carbon dots* é um passo fundamental para a identificação dessas nanopartículas, tendo em vista que suas características são únicas quando comparados aos outros nanomateriais, apresentando morfologia, propriedades ópticas, forma e tamanho próprios. Com o desenvolvimento e o progresso da ciência, hoje é possível afirmar que os *carbon dots* são uma nova classe de materiais devido às inúmeras técnicas de caracterização realizadas e reportadas na literatura. As principais técnicas utilizadas são a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (em inglês *high-resolution transmission electron microscopy – HRTEM*), microscopia de força atômica (em inglês *atomic force microscopy – AFM*), difração de raios X (em inglês *X-ray diffraction – XRD*), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (em inglês *Fourier transform infrared spectroscopy – FTIR*), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (em inglês *energy dispersion X-ray spectroscopy – EDS*), espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (em inglês *X-ray photoelectron spectroscopy – XPS*), espectroscopia UV-Vis e de fluorescência e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (em inglês

nuclear magnetic resonance – NMR). Diante disso, nesse tópico são abordadas as principais contribuições de cada uma dessas técnicas para a análise dos *carbon dots*.

2.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*HRTEM*)

O *HRTEM* é uma técnica não destrutiva e microscópica que objetiva avaliar e visualizar a morfologia, a aglomeração, a dispersão e a distribuição do tamanho dos *CDs* (BONET-SAN-EMETERIO *et al.*, 2020). Essa é uma das poucas técnicas que possibilitam a mensuração do diâmetro das nanopartículas individualmente (ZHANG *et al.*, 2020b). Além disso, essa técnica pode auxiliar na análise de imperfeições da rede, do espaçamento entre camadas e do plano (AMER RIDHA *et al.*, 2020b). Saikia *et al.* (2019) sintetizaram *CDs* a partir de carvão betuminoso e antracito pela integração dos métodos de oxidação química e sonoquímica e obtiveram pela análise de *HRTEM* uma distribuição de tamanho entre 2 nm e 12 nm. Cheng *et al.* (2020), por sua vez, empregaram *CDs* como um dopante modificador de nanoesferas hierárquicas de índio (III) e encontraram um diâmetro uniforme das nanopartículas de carbono de aproximadamente 5 nm. Além disso, as nanopartículas revelaram um espaçamento entre os planos da rede de 0,21 nm, atribuído pelos autores à hibridização sp^2 .

2.3.2 Microscopia de força atômica (*AFM*)

AFM é uma técnica de microscopia que fornece imagens bidimensionais e/ou tridimensionais da superfície dos *CDs* (JANG; KANG; ROH, 2020). A resolução dos resultados dessa técnica pode chegar a ser menor que 1 nm. Portanto, através dos resultados de *AFM* é possível obter informações sobre a morfologia e o tamanho dos *CDs* (MOONSUANG *et al.*, 2020). Na literatura, Jamila *et al.* (2020) reportaram a síntese de *carbon dots* dopados com óxido de cobre para aplicação como um possível catalisador e obtiveram, com a análise de *AFM*, uma distribuição de tamanho variando entre 5 nm e 6 nm. Além disso, o resultado dessa técnica possibilitou observar a aglomeração das nanopartículas produzidas. Xu *et al.* (2015), por sua vez, sintetizaram *CDs* a partir de babosa fresca utilizando o método hidrotérmico e observaram, pela análise de *AFM*, que os *carbon dots* apresentaram ótima dispersão, forma esférica e tamanho médio de 5 nm.

2.3.3 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica utilizada, principalmente, para a obtenção de informações sobre a cristalinidade e a distância interplanar dos *CDs* (HE *et al.*, 2020). Geralmente, com o perfil de DRX dos *carbon dots*, obtém-se picos correspondentes aos planos C(0 0 2), C(1 0 0), C(0 0 4) e C(1 1 0) (USMAN *et al.*, 2020). *CDs* sintetizados a partir de uma molécula orgânica complexa apresentaram, pela análise de DRX, um pico em 25,80°, atribuído à reflexão do plano C(0 0 2) (PRASAD; SHRUTHI; SHIVAMALLU, 2019). Além disso, *CDs* produzidos a partir da dextrose pela via sonoquímica apresentaram um pico em 26° no perfil de DRX. Os autores atribuíram esse resultado à natureza grafitica da estrutura (SIDDIQUE *et al.*, 2018).

2.3.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

FTIR é uma técnica de caracterização amplamente utilizada para a identificação de grupos funcionais dos materiais. Possibilita observar a presença de heteroátomos após a dopagem de elementos na estrutura dos *CDs* (SHEN *et al.*, 2020). A síntese de *carbon dots* a partir do extrato das folhas de *Cannabis sativa*, apresentou pela análise de *FTIR*, a presença de bandas características de C=C (1500 cm⁻¹), atribuída à natureza carbonácea do material, C=O (1680 cm⁻¹) e grupos de -OH (3400 cm⁻¹) (RAINA *et al.*, 2020). Koulivand *et al.* (2020b), por sua vez, obtiveram *CDs* a partir do ácido cítrico e observaram pelo espectro de *FTIR*, a presença de cinco bandas em 3400 cm⁻¹, 1730 cm⁻¹, 1640 cm⁻¹, 1400 cm⁻¹ e 1230 cm⁻¹ relacionadas a -OH, C=O, C=C, C-OH e C-O, respectivamente.

2.3.5 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

EDS é uma técnica utilizada para a análise qualitativa dos elementos presentes na amostra. Nessa técnica, um feixe de raios X é focado no material e um espectro é gerado a partir dos raios emitidos (ZHAO *et al.*, 2020c). O principal objetivo da análise de *EDS* em uma amostra de *CDs* é verificar a composição, buscando elementos como carbono, oxigênio, ferro, prata, alumínio, entre outros (QIN *et al.*, 2020). Sabet e Mahdavi (2019) sintetizaram *CDs* a partir da grama usando uma via hidrotérmica e encontraram a presença de elementos

como carbono (43,62%), oxigênio (43,43%) e nitrogênio (12,95%) pela análise de *EDS*. Pelo resultado, observa-se um alto teor de oxigênio, atribuído pelos autores à presença de grupos carboxílicos e hidroxilas na superfície das nanopartículas. Além disso, Wang *et al.* (2020d) sintetizaram *CDs* a partir da casca de laranja pelo método hidrotermal e encontraram pelo espectro de *EDS* um alto teor de carbono (73,41%) e, em menores quantidades, nitrogênio (5,91%) e oxigênio (20,68%) na composição das nanopartículas.

2.3.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva e não invasiva que permite identificar a composição do material (CHU *et al.*, 2020). Os *carbon dots* apresentam geralmente duas bandas características abaixo de 2000 cm^{-1} pelo espectro Raman, a banda-D e a banda-G (SU *et al.*, 2020). A banda-D é atribuída às vibrações dos átomos de carbono com ligações pendentes no plano e a banda-G é associada às vibrações de átomos de carbono sp^2 (LI *et al.*, 2020b). Zhao *et al.* (2017) fabricaram *CDs* dopados com nanopartículas de prata e observaram as bandas D e G em 1355 cm^{-1} e 1603 cm^{-1} , respectivamente. Em outro estudo, os autores sintetizaram *CDs* a partir de ácido cítrico monohidratado juntamente com 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, uma fonte de nitrogênio (GHANEM; AL-MARJEH; ATASSI, 2020). Ao analisarem o espectro Raman, encontraram dois picos distintos referentes à banda-D (1370 cm^{-1}) e à banda-G (1602 cm^{-1}).

2.3.7 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (*XPS*)

XPS é uma técnica que permite analisar características da química de superfície dos *CDs*, desde a composição elementar até o estado eletrônico dos elementos (YEN *et al.*, 2020). Os resultados de *XPS* dos *CDs* geralmente são combinados com *FTIR* para, assim, inferir sobre quais ligações químicas e elementos estão presentes nas nanopartículas (WANG *et al.*, 2020c). *Carbon dots* sintetizados a partir de carvão, coque de petróleo, grafite e ácido húmico apresentaram picos na análise de *XPS* em 284 eV e 532 eV, indicando a energia de ligação de C_{1s} e O_{1s} , respectivamente (SAIKIA *et al.*, 2020). Li *et al.* (2018), por sua vez, produziram *CDs* a partir de *Brassica campestris* L. var. *Purpurea Bailey* pela via hidrotermal para aplicação como um possível sensor de mercúrio e obtiveram, pelo espectro de varredura de

XPS, picos em 284,81 eV, 532,06 eV e 399,91 eV, atribuídos a C_{1s} (71,91%), O_{1s} (25,24%) e N_{1s} (2,85%), respectivamente.

2.3.8 Espectroscopia UV-Vis e de fluorescência

As espectroscopias UV-Vis e de fluorescência são técnicas amplamente utilizadas e comuns, porém, de grande importância para a mensuração das propriedades ópticas dos *carbon dots* (KOULIVAND *et al.*, 2020a). Os *CDs* apresentam emissão fluorescente dependente do comprimento de onda de excitação e são ativos na região do UV-Vis (SHI *et al.*, 2020).

CDs produzidos utilizando *Thymus vulgaris* L. como precursor apresentaram bandas de absorção nos comprimentos de onda de 225 nm e entre 260 nm e 270 nm (BAYAT; MASOUM; HOSSEINI, 2019). Os autores atribuíram essas bandas de absorção às transições $\pi-\pi^*$ de domínio sp^2 . Além disso, os *CDs* demonstraram um comprimento máximo de emissão em 420 nm. Por sua vez, Pourreza e Ghomi (2019) sintetizaram *CDs* a partir de folhas de *Prosopis juliflora* e encontraram bandas de absorção em 325 nm e 350 nm na análise UV-Vis. Além disso, as nanopartículas preparadas demonstraram banda de emissão em 437 nm no espectro de fluorescência.

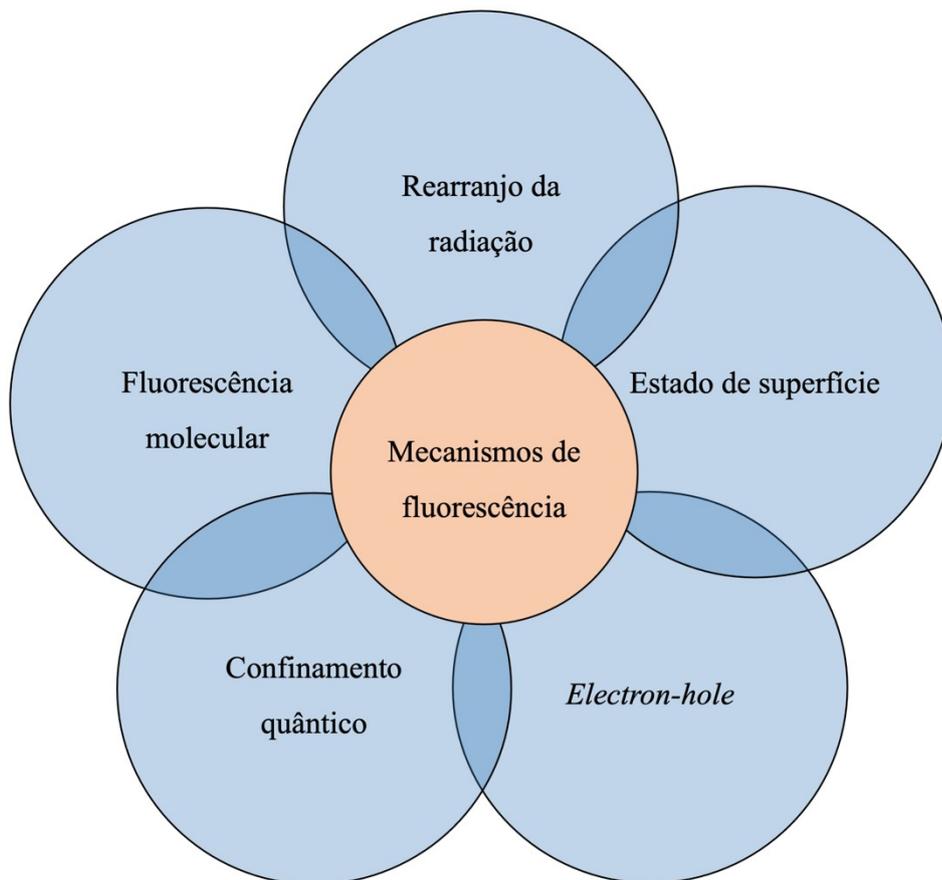
2.3.9 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR)

A espectroscopia de *NMR* é uma técnica que explora as propriedades magnéticas dos núcleos atômicos com o propósito de fornecer informações sobre a dinâmica, estado de reação e estrutura dos *CDs* (MA *et al.*, 2019a; SARKAR *et al.*, 2019). *CDs* obtidos a partir de cenoura apresentaram amplo multipletto entre 3 ppm e 4 ppm e entre 1 ppm e 2 ppm quando analisados por *NMR* *H*, atribuídos à existência de sacarídeos e a prótons ligados ao metil e metileno, respectivamente (JAYANTHI *et al.*, 2019). Além disso, demonstraram picos em 5,2 ppm e 8,2 ppm, atribuídos a prótons vinílicos e aromáticos. Godavarthi *et al.* (2017) sintetizaram *CDs* a partir de *Sargassum fluitans* e observaram, pelas análises de *NMR* *H* e *NMR* *C*, a presença de aminoácidos solúveis em água (alanina e ácido glutâmico).

2.4 MECANISMOS DE FLUORESCÊNCIA

A fotoluminescência é dividida em duas categorias, a fosforescência e a fluorescência. A fosforescência é quando o material emite luz mesmo depois da excitação ter sido interrompida. A fluorescência é a emissão de luz a partir de um estado singlete e é o que ocorre com os *carbon dots*. No entanto, a origem da fluorescência emitida pelos *CDs* ainda não é consensual na comunidade científica (LAKOWICZ, 2006). Mesmo assim, existem teorias aceitas para a explicação desse fenômeno que são os estados de superfície, fluorescência molecular, efeito de confinamento quântico, rearranjo da radiação e *electron-hole*. Na Figura 4 pode-se visualizar um esquema com as principais teorias utilizadas na literatura para a explicação da origem da fluorescência dos *carbon dots*.

Figura 4 – Principais teorias sobre a origem da fluorescência dos *CDs*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

O fenômeno que ocorre através dos estados de superfície e da fluorescência molecular está atrelado aos níveis de energia dos grupos funcionais, às moléculas, às duplas

ligações e aos ciclos presentes nas superfícies das nanopartículas. A teoria do efeito de confinamento quântico ocorre quando o tamanho da partícula é menor que o raio de Bohr do excíton. Por fim, os fenômenos de rearranjo da radiação e *electron-hole* são teorias usadas para explicar a fluorescência dos *CDs* quando as nanoestruturas são dopadas com heteroátomos (BOSE *et al.*, 2018).

Os grupos funcionais têm inúmeros níveis de energia, o que resulta em uma série de armadilhas emissivas (JIA; TANG; WU, 2018). Essa teoria explica que quando um certo comprimento de onda de excitação ilumina os *CDs*, uma armadilha emitindo o estado de recombinação dos portadores de carga de superfície corresponderá à emissão (WANG *et al.*, 2019d). Uma modificação eficiente na superfície como, por exemplo, o aumento do grau de oxidação dos *CDs*, pode resultar em mais defeitos, emitindo em diferentes comprimentos de onda cores variadas (ZHAO *et al.*, 2020a). O estado de superfície não consiste em apenas um grupo químico isolado, mas sim na hibridização de carbono e grupos químicos conectados. A maioria dos trabalhos reportados atribuem a fluorescência dos *CDs* aos grupos funcionais presentes na superfície das nanopartículas.

As influências dos diferentes grupos funcionais na superfície dos *CDs* foram reportadas por Tang *et al.* (2019a). Os autores utilizaram a dopagem de elementos como nitrogênio, enxofre e fósforo para explicar as mudanças nas propriedades ópticas dessas nanopartículas. Os autores relataram que, com essa dopagem, os *CDs* produzidos a partir do ácido cítrico apresentaram alterações, tais como parte do $-COOH$ da superfície foi convertida em $-C=O$, $-NH_2$, $-SO_2$, $-HSO_3$ e H_2PO_4 . Com isso, os desempenhos quânticos das nanopartículas foram diferentes, apresentando um RQ de 9% sem funcionalização e 18,70%, 29,70% e 10,30% quando dopados com nitrogênio, enxofre e fósforo, respectivamente. Em um outro trabalho, Sun e Wu (2018) avaliaram a funcionalização de *CDs* por meio da adição de grupos amino, carboxílicos e sulfonado. As mudanças foram observadas nas propriedades ópticas e na dispersão em água dessas nanopartículas. Por fim, outras variáveis que são sempre reportadas como possíveis contribuidoras para a fluorescência em *CDs* são as substâncias aromáticas, alifáticas e alicíclicas que apresentam carbonila ou duplas ligações conjugadas presentes nas superfícies dos *CDs* (JI *et al.*, 2019).

Um outro fenômeno é o efeito do confinamento quântico que ocorre quando as nanopartículas são menores que o raio de Bohr do excíton (ZHU *et al.*, 2017). Por meio de

modelos teóricos, Liu *et al.* (2018) buscaram explicar esse fenômeno, no qual os *CDs* foram configurados de acordo com os resultados das caracterizações.

Além disso, existem outros mecanismos pouco estudados que apresentam uma teoria para a origem da fluorescência em *CDs*, como o rearranjo da radiação e o *electron-hole* (ZHANG; FAN, 2020). Essas teorias são usadas, principalmente, para explicar o mecanismo de fluorescência dos *carbon dots* quando são dopados com algum heteroátomo. A teoria de rearranjo da radiação ocorre quando se encontra um novo nível de energia após a funcionalização com algum elemento (YUE *et al.*, 2019). Com relação ao efeito de *electron-hole*, esse fenômeno pode ser observado quando não existe um elétron em alguma posição. *CDs* sintetizados a partir da oleilamina apresentaram o fenômeno de *electron-hole* (PENG *et al.*, 2016), em que reportaram a influência significativa desse efeito nas propriedades ópticas, desde a mudança de cor até a diminuição da fluorescência do material.

2.5 FUNCIONALIZAÇÃO

A funcionalização dos *CDs* é essencial para a otimização de suas propriedades ópticas, seja mudando o comprimento de onda de absorção ou aumentando o rendimento quântico das nanopartículas. Em particular para essa classe, a dopagem com diversos elementos pode conferir aos *carbon dots* diferentes aplicações, como para a detecção de íons ou para a inativação de um patógeno. Além disso, a funcionalização dessas nanopartículas pode alterar a morfologia e o tamanho do material. Na Tabela 3 observam-se trabalhos em que realizaram a dopagem dos *CDs* com diferentes elementos e as respectivas características de cada nanomaterial sintetizado.

Tabela 3 – Valores de rendimento quântico e tamanho de partícula de *CDs* funcionalizados com diferentes elementos.

Elemento	Precursor	Rendimento quântico (%)	Diâmetro (nm)	Referência
Enxofre	Ácido cítrico	29,70	5,73	TANG <i>et al.</i> , 2019a
	Metil- β -ciclodextrina	2,50	4,90	WEN <i>et al.</i> , 2020
Nitrogênio	Ácido cítrico	34,90	5,00	ZHANG <i>et al.</i> , 2019c
Nitrogênio e zinco (II)	Ácido cítrico	63,28	3,51	TAMMINA <i>et al.</i> , 2020
Cobre (II)	Chá	3,26	0,85	QING <i>et al.</i> , 2020

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

2.5.1 Nitrogênio

O nitrogênio é um dos elementos mais utilizados para a incorporação nos *CDs* (MALEKI *et al.*, 2019). Os efeitos da funcionalização com nitrogênio nas propriedades ópticas dos *carbon dots* podem ser inúmeros, como o desvio do espectro de emissão, o aumento da vida útil e o aumento do rendimento quântico (JI *et al.*, 2020). As formas de nitrogênio presentes nos *CDs* podem ser classificadas, principalmente, em quatro tipos, amina, pirrol, piridina e forma grafítica (YUAN *et al.*, 2019). A dopagem das nanopartículas de carbono com nitrogênio é constantemente reportada na literatura como ótimos marcadores celulares e de proteínas e nanosensores de íons metálicos (NIU *et al.*, 2019).

O desenvolvimento de uma sonda fluorescente para a determinação de nitrito usando *CDs* funcionalizados com nitrogênio apresentou ótimo desempenho analítico (LIU *et al.*, 2019h). Essas nanopartículas foram sintetizadas a partir da carbonização de ácido cítrico na presença de *P*-fenilenodiamina. Os *CDs* exibiram fluorescência verde com comprimento de onda máximo de emissão de 505 nm. Além disso, apresentaram diâmetro de 3,67 nm. Essa sonda fluorescente demonstrou um mecanismo de decréscimo da fluorescência estática e efeito de filtro interno quando em contato com o nitrito, atribuído pelos autores à grande presença de grupos amida na superfície dos *CDs*. É importante destacar ainda que os *CDs* apresentaram baixa citotoxicidade e imagens celulares multicoloridas.

CDs funcionalizados com nitrogênio e flúor para a detecção de íons hipoclorito foram sintetizados a partir do método hidrotérmico (GUO *et al.*, 2020). Os autores reportaram que o material apresentou excelente estabilidade iônica em diferentes pHs e comprimento de onda de emissão máximo em 506 nm. Além disso, outras nanopartículas dopadas com nitrogênio utilizando ácido cítrico monohidratado e 2-aminopiridina foram aplicadas para a bioimagem celular. Os *CDs* exibiram um rendimento quântico de aproximadamente 18%, comprimento de onda máximo de emissão de 421 nm e 15,30% em peso de nitrogênio.

2.5.2 Enxofre

O enxofre é um elemento constantemente observado nos trabalhos como um funcionalizador de superfície dos *CDs* (WANG *et al.*, 2019c). Esse elemento pode ser

encontrado nos espectros de *FTIR* nas formas de tiol, grupo sulfônico ácido, entre outras (GAO *et al.*, 2020). O enxofre tem um efeito significativo no comprimento de onda de emissão (LI *et al.*, 2019a). Além disso, muitos trabalhos reportaram a sinergia entre esse elemento e o nitrogênio, que juntos podem melhorar consideravelmente a performance óptica dos *CDs* (ZHU *et al.*, 2019). A produção de *carbon dots* a partir da metil- β -ciclodextrina e azul de metileno funcionalizados com enxofre e nitrogênio apresentaram excelente estabilidade fluorescente em diferentes pHs e sensibilidade para o folato (WEN *et al.*, 2020).

Li *et al.* (2019b) reportaram a fabricação dessas nanopartículas a partir de *Dunaliella salina* pelo método hidrotérmico e posterior dopagem com enxofre. Os *CDs* apresentaram tamanho médio de 3,20 nm e exibiram fotoestabilidade relevante. Além disso, Li *et al.* (2017b) sintetizaram *CDs* a partir de folhas de ginkgo e os funcionalizaram com nitrogênio e enxofre, obtendo ótima estabilidade fluorescente em diferentes pHs e baixa citotoxicidade. As nanopartículas foram aplicadas para a bioimagem celular. Um ótimo desempenho quântico de *CDs* funcionalizados com nitrogênio e enxofre foi reportado por Ni *et al.* (2019), com RQ de 38,70%. As nanopartículas foram sintetizadas utilizando como precursor a cisteína e apresentaram excelente biocompatibilidade. Além disso, demonstraram uma significativa resistência à degradação. Chatzimitakos *et al.* (2018), por sua vez, usaram unhas humanas como precursor para a produção de *CDs* e reportaram o sucesso da dopagem com enxofre e nitrogênio. As nanopartículas apresentaram sensibilidade e alta seletividade para um corante alimentar, o amarelo-sol.

2.5.3 Metais

A dopagem dos *CDs* com elementos metálicos confere às nanopartículas propriedades distintas, como reportam diversos trabalhos da literatura, seja aumentando ou reduzindo o rendimento quântico e até mesmo proporcionando diferentes aplicabilidades ao material (LIN *et al.*, 2018). A produção de *CDs* pelo método hidrotérmico e posterior funcionalização com cobre (acetato de cobre) permitiu desenvolver uma sonda fluorescente para a detecção de cromo em amostras reais (QING *et al.*, 2020). Além disso, os autores reportaram que o material apresentou ótima solubilidade em água e fluorescência de cor azul. Em outro trabalho, os autores prepararam *CDs* funcionalizados com nitrogênio e prata via microondas para a aplicação como catalisador (YAO *et al.*, 2020). Também, encontra-se na

literatura nanopartículas de carbono dopadas com óxido de ferro (MUTHUSANKAR *et al.*, 2018) e boro (LI; FENG; MA, 2020).

2.6 MECANISMOS DE SENSIBILIDADE

Existem diversos mecanismos utilizados para a explicação da extinção ou do aumento da fluorescência dos *carbon dots* na presença de analitos. Esses mecanismos incluem o estático, o dinâmico, a transferência de elétrons fotoinduzida (em inglês *photoinduced electron transfer – PET*), o efeito de filtro interno (em inglês *inner filter effect – IFE*) e a transferência de energia por ressonância Förster (em inglês *Förster resonance energy transfer – FRET*). Diante disso, neste tópico foram abordados as principais relações e características que envolvem esses mecanismos de sensibilidade para os *carbon dots*.

2.6.1 Mecanismo estático e dinâmico

O mecanismo dinâmico de extinção da fluorescência pode ser explicado pelo fato de que o estado excitado dos *CDs* retorna ao estado fundamental através da colisão com o analito (CHUN LI *et al.*, 2018), seja por transferência de energia ou de carga (BHARATHI *et al.*, 2019). O mecanismo dinâmico apresenta algumas características, como a não alteração dos espectros de absorvância sem e com a presença do analito e a possível interferência do aumento da temperatura no efeito (BORA *et al.*, 2020; LIANG *et al.*, 2020). Esse processo segue a relação de Stern-Volmer (Equação 1) (SONTHANASAMY *et al.*, 2019):

$$\frac{F_0 - F}{F_0} = K_{SV} \cdot [C] + b \quad (1)$$

onde F_0 e F são as intensidades fluorescentes na ausência e na presença do analito, respectivamente; K_{SV} é a constante de Stern-Volmer; e $[C]$ é a concentração do analito.

O mecanismo estático de extinção da fluorescência é visualizado quando um complexo de estado fundamental não fluorescente é formado por meio da interação entre os *CDs* e o analito (AZIZI; FARHADI; SAMADI, 2019). Ou seja, o complexo retorna ao estado fundamental sem emissão de fótons (YU *et al.*, 2019b). Esse mecanismo apresenta algumas

características, como a não alteração da vida útil do estado emissivo dos *CDs* com e sem a presença do analito e possíveis alterações no espectro de absorção das nanopartículas pela formação do complexo no estado fundamental (LECROY *et al.*, 2019; RESHMA *et al.*, 2019). *CDs* sintetizados a partir do suco de limão com sensibilidade ao mercúrio apresentaram o fenômeno estático de extinção como mecanismo de sensibilidade (GHARAT; PAL; DUTTA CHOUDHURY, 2019).

2.6.2 Mecanismos de *FRET*, *PET* e *IFE*

FRET é um fenômeno eletrodinâmico que ocorre sem a presença de um fóton (SIDHU *et al.*, 2017). Esse mecanismo acontece entre os *CDs* excitados e o analito no estado fundamental, ou seja, quando o espectro de emissão dos *CDs* se sobrepõe ao espectro de absorção do inibidor (KUDR *et al.*, 2017). A eficiência da transferência de energia (E) é dependente das propriedades de emissão de um doador e da capacidade de absorção do receptor (DONG *et al.*, 2019). Na Equação 2 observa-se a relação para o cálculo da transferência de energia (CHINI *et al.*, 2019):

$$E = 1 - \frac{\tau_0}{\tau} \quad (2)$$

onde τ_0 e τ representam o tempo de vida do estado emissivo excitado dos *carbon dots* sem e com um inibidor presente, respectivamente.

O mecanismo *FRET* é utilizado em diversas áreas para a explicação de diferentes fenômenos, tais como em imunoenaios, na hibridização de ácido nucleico, na interação de moléculas biológicas, entre outros (SIDHU *et al.*, 2019). Na literatura, uma nova plataforma baseada em *carbon dots* e dióxido de manganês apresentou sensibilidade para a detecção de glutatona em amostras de sangue (WANG *et al.*, 2015). Os autores atribuíram o êxito dessa sonda ao mecanismo de transferência de energia por ressonância Förster. O fenômeno de transferência de elétrons fotoinduzida é outro mecanismo recorrente em trabalhos que envolvem *CDs*. Esse efeito ocorre quando os elétrons são transferidos entre os *CDs* e o analito, formando um radical cátion e um radical ânion (LEE *et al.*, 2020). Nesse fenômeno é possível que um complexo possa retornar ao estado fundamental sem emitir algum fóton (VENKATESAN *et al.*, 2019). A força motriz para a transferência de elétrons é atribuída à

diferença de energia entre o *LUMO* (*Lowest unoccupied molecular orbital*) dos *CDs* e o *LUMO* do inibidor (LIU *et al.*, 2020a). Esse fenômeno foi observado, por exemplo, em *CDs* que apresentaram sensibilidade aos íons ferro (III) e ao pirofosfato em amostras biológicas (XU *et al.*, 2019).

O mecanismo do efeito de filtro interno, por sua vez, pode ser visualizado quando o espectro de absorção do inibidor no sistema de detecção se sobrepõe ao espectro de excitação ou emissão das nanopartículas de carbono (WANG *et al.*, 2020e). Alguns estudos atribuem o fenômeno *IFE* a um efeito de extinção aparente, pois é um processo de atenuação do feixe de excitação com impacto na redução da intensidade, mas não no tempo de decaimento (FENG *et al.*, 2020b). *CDs* dopados com enxofre, cloro e nitrogênio foram sintetizados e aplicados como uma possível sonda fluorescente de permanganato. A extinção da fluorescência nas nanopartículas de carbono ocasionado pelo permanganato ocorreu devido a uma combinação entre os mecanismos de dinâmica e *IFE* (HU *et al.*, 2020). O efeito de filtro interno pode ser explicado pela relação de Parker (Equação 3) (ZU *et al.*, 2017):

$$\frac{F_{Corrigida}}{F_{Observada}} = \frac{2.3zA_{Excitação}}{1-10^{-zA_{Excitação}}} 10^{gA_{Emissão}} \frac{2.3sA_{Emissão}}{1-10^{sA_{Emissão}}} \quad (3)$$

onde $F_{Observada}$ e $F_{Corrigida}$ são as intensidades fluorescentes observada e corrigida, respectivamente; $A_{Emissão}$ e $A_{Excitação}$ são as absorbâncias nos comprimentos de onda de excitação e emissão, respectivamente; s é a espessura do feixe de excitação; z é a distância entre a borda do feixe de excitação e a borda da cubeta; e d é a largura da cubeta.

2.7 DETECÇÃO DE ÍONS

Uma das diversas aplicações dos *carbon dots* é na detecção de íons metálicos em matrizes biológicas e ambientais (SINGH *et al.*, 2020). O fenômeno pode ser visualizado através do decréscimo ou do acréscimo da fluorescência das nanopartículas de carbono em contato com o analito. Além disso, alguns trabalhos reportam a eficiência analítica dos *CDs* na sensibilidade de íons em amostras reais de água e de alimentos (FAN *et al.*, 2020). A principal vantagem de utilização dos *CDs* na detecção de metais é a não necessidade de uso de técnicas sofisticadas e caras, a exemplo da espectroscopia de absorção atômica e da análise

por ativação com nêutrons (KIM; KIM, 2020). Além dessa vantagem, existem inúmeros pontos positivos com relação ao uso de *CDs* ao invés de equipamentos convencionais, como o não uso de reagentes tóxicos para a análise e a possibilidade de aplicação *on-site* (WANG *et al.*, 2020b). Atualmente, existem diversos trabalhos que reportam a utilização de *CDs* como sonda fluorescente de íons metálicos (NAIK *et al.*, 2018). A Tabela 4 mostra uma lista de trabalhos reportados na literatura em que *CDs* apresentaram sensibilidade a íons metálicos.

Tabela 4 – Performance analítica de diferentes *CDs* com sensibilidade para íons metálicos.

Íon	Faixa dinâmica	Limite de detecção	Mecanismo de sensibilidade	Referência
Ferro (III)	5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ – 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,72 $\mu\text{mol L}^{-1}$	Estático	PU <i>et al.</i> , 2020
Chumbo (II)	0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ – 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$	2,20 $\mu\text{mol L}^{-1}$	Estático	KIM; KIM, 2020
Ferro (II)	0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ – 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$	160,00 nmol L^{-1}	Dinâmico	LIU <i>et al.</i> , 2019a
Alumínio (III)	0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ – 250 $\mu\text{mol L}^{-1}$	—	<i>IFE</i>	YU <i>et al.</i> , 2019a
Mercúrio (II)	0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ – 32 $\mu\text{mol L}^{-1}$	33,00 nmol L^{-1}	Estático	LI <i>et al.</i> , 2020d
Cromo (VI)	0,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ – 430 $\mu\text{mol L}^{-1}$	1,26 nmol L^{-1}	<i>IFE</i>	MING <i>et al.</i> , 2019
Ouro (III)	0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ – 80 $\mu\text{mol L}^{-1}$	3,35 $\mu\text{mol L}^{-1}$	<i>IFE</i>	GAO <i>et al.</i> , 2019
Cobre (II)	0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ – 22 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,05 $\mu\text{mol L}^{-1}$	<i>FRET</i>	ZHANG <i>et al.</i> , 2020c
Berílio (II)	0,1 mmol L^{-1} – 1 mmol L^{-1}	23,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$	Estático	LI <i>et al.</i> , 2014a
Níquel (II)	6 mmol L^{-1} – 100 mmol L^{-1}	0,93 mmol L^{-1}	Dinâmico	GONG; LIANG, 2019
Cádmio (II)	0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ – 12,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,16 $\mu\text{mol L}^{-1}$	—	LIN <i>et al.</i> , 2019
Zinco (II)	25 $\mu\text{mol L}^{-1}$ – 125 $\mu\text{mol L}^{-1}$	5,40 $\mu\text{mol L}^{-1}$	—	DA SILVA JÚNIOR <i>et al.</i> , 2021
Cobalto (II)	50 nmol L^{-1} – 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$	12,00 nmol L^{-1}	—	WU <i>et al.</i> , 2019
Prata	0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ – 2,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$	21,00 nmol L^{-1}	Dinâmico	JIANG <i>et al.</i> , 2020
Cálcio (II)	1 nmol L^{-1} – 10 nmol L^{-1}	77,00 pmol L^{-1}	<i>PET</i>	ANKIREDDY; KIM, 2018
Vanádio (V)	0 ppm – 8 ppm	3,20 ppm	—	HOAN <i>et al.</i> , 2019a

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

2.7.1 Ferro (III)

O uso de *CDs* como sonda fluorescente de ferro (III) é uma das aplicações mais reportadas na literatura (NAIK *et al.*, 2018). Esse efeito visto entre o ferro (III) e as nanopartículas de carbono é devido às reações de superfície que ocorrem entre os *CDs* e o metal. *Carbon dots* sintetizados a partir de resíduos de celulose e dopados com nitrogênio e enxofre apresentaram sensibilidade ao íon ferro (III) (CHENG; XING; WU, 2019a). As nanopartículas de carbono exibiram um rendimento quântico de 13,30%, diâmetro médio de 7,30 nm e baixa citotoxicidade. A performance analítica na detecção do analito foi de 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ – 700 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com uma detecção limite de 0,03 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Além disso, *CDs* produzidos a partir de resíduo alimentar e funcionalizados com nitrogênio pela via hidrotermal revelaram sensibilidade ao ferro (III) e uma ampla faixa analítica de detecção (0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ – 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$), com um limite mínimo de 32 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (AHN *et al.*, 2019). Os resultados exibiram, ainda, que havia a presença de nitrogênio do tipo grafítico e piridina na superfície dos *CDs*, uma das razões para o fenômeno de extinção da fluorescência na presença do íon.

2.7.2 Chumbo (II)

O chumbo (II) é um dos metais pesados comumente encontrado em pigmentos, em recobrimentos, em ligas metálicas, entre outros. Quando em contato com o ser humano, apresenta sérios riscos à saúde, principalmente em concentrações acima de 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (ARVAPALLI *et al.*, 2020). Diante disso, o desenvolvimento de sondas fluorescentes na detecção desse analito é notório, ainda mais quando são sondas sintetizadas a partir de materiais baratos e sustentáveis, como são as nanopartículas de carbono. *CDs* sintetizados a partir do chocolate pela rota hidrotermal apresentaram sensibilidade ao chumbo (LIU *et al.*, 2016b). As nanopartículas exibiram comprimento máximo de excitação de 280 nm e grupos hidroxilas na superfície, responsáveis pelo fenômeno de decréscimo da fluorescência. Além disso, os *CDs* foram testados em amostras reais, o que permitiu aos autores obterem um limite de detecção de 12,70 nmol L^{-1} . Por sua vez, Kumar *et al.* (2017) reportaram a produção de *CDs* a partir de *Ocimum sanctum* e encontraram um alto valor de rendimento quântico

(9,30%). As nanopartículas apresentaram sensibilidade para o chumbo (II) entre $0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $1,00 \mu\text{mol L}^{-1}$, com um limite de detecção de $0,59 \text{ nmol L}^{-1}$.

2.7.3 Ouro (III)

A produção de *CDs* a partir de etilenodiamina e goma de tragacanto pela via hidrotermal revelou um rendimento quântico altíssimo de 66,74% (RAHMANI; GHAEMY, 2019). Além disso, os *CDs* apresentaram sensibilidade e seletividade ao ouro (III) em uma faixa de $0 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $100 \mu\text{mol L}^{-1}$, com limite de detecção de $2,69 \mu\text{mol L}^{-1}$. Os *CDs* produzidos também foram testados quanto à citotoxicidade do material em células de fibroblastos humano, demonstrando uma taxa de sobrevivência das células de quase 94% em concentrações abaixo de $125 \mu\text{g mL}^{-1}$. Em outro trabalho, os autores reportaram a síntese de *CDs* hidrofílicos e organofílicos por carbonização solvotérmica de azul de metileno e ácido sulfúrico usando água e etanol como solventes. As nanopartículas revelaram propriedades interessantes, como alto RQ e boa dispersão em água e etanol (GAO *et al.*, 2019). Além disso, os *CDs* exibiram fluorescência branca e azul sob iluminação UV em um comprimento de onda de 365 nm. Por fim, os autores testaram a sensibilidade e seletividade dos *CDs* produzidos na presença de ouro (III) e apenas os *carbon dots* hidrofílicos demonstraram ótimo desempenho na detecção desse íon, com uma faixa linear de $0 \mu\text{mol L}^{-1}$ – $80 \mu\text{mol L}^{-1}$ e um limite mínimo de $3,35 \mu\text{mol L}^{-1}$.

2.7.4 Outros cátions

Li *et al.* (2014a) sintetizaram *CDs* com alto rendimento quântico (44,70%) e com comprimento de onda de emissão controlável, apresentando sensibilidade ao berílio (II) em uma faixa dinâmica de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ a 1 mmol L^{-1} e com um limite de detecção de $23,3 \mu\text{mol L}^{-1}$. As nanopartículas foram sintetizadas pela via hidrotermal e os autores atribuíram a facilidade de controlar as diferentes cores de emissão dos *CDs* (azul, verde e branco) ao grupo amina presente na superfície do nanomaterial. Em outro trabalho, reportaram a síntese de *CDs* como sonda fluorescente de níquel (II) (GONG; LIANG, 2019). Além disso, Hoan *et al.* (2019a) produziram *CDs* a partir do suco de limão a $240 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h e observaram a sensibilidade das nanopartículas ao vanádio (V) em uma faixa dinâmica de 0 ppm – 8 ppm e um limite de detecção de 3,2 ppm.

2.8 COMPÓSITOS HÍBRIDOS DE *CARBON DOTS* COM POLÍMEROS

Uma outra aplicação, embora pouco explorada ao longo desses anos, é a impregnação de *carbon dots* em matrizes poliméricas. Uma das vantagens do uso de *CDs* em filmes poliméricos para a aplicação como possíveis sondas fluorescentes está em não permitir a agregação dos íons em contato com as nanopartículas de carbono. Além disso, possibilita a produção de filmes com propriedades ópticas e mecânicas superiores.

A síntese de *CDs* a partir do chá de Assam pela via hidrotermal proporcionou a fabricação de filmes hidrogéis híbridos utilizando como polímero a quitosana (KONWAR *et al.*, 2015). As características do material foram desde o aumento do alongamento na ruptura e resistência à tração até a otimização da estabilidade térmica, quando comparado ao filme sem as nanopartículas de carbono. Além disso, Carvalho *et al.* (2019) reportaram a fabricação de um filme híbrido de álcool polivinílico sintético e *CDs* com sensibilidade para a detecção de ferro (III), em que a inserção das nanopartículas no filme promoveu o melhoramento das propriedades ópticas do material. A síntese de filmes usando monômeros de acrilamida e agente reticulante *N,N'*-metilenobisacrilamida com *carbon dots* incorporados nessa matriz permitiu sensibilidade e seletividade para o mercúrio (YU *et al.*, 2017), com um limite de detecção de 0,089 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Há que se considerar, porém, que o uso de polímeros sintéticos e de biopolímeros caros (por exemplo, a quitosana) pode não ser uma boa alternativa, tendo em vista que a tendência nas pesquisas científicas é de minimizar os custos e de aplicar polímeros viáveis, de fontes renováveis e de fácil obtenção. Assim, a utilização de reagentes com as características mencionadas anteriormente é de grande importância para a área de materiais, em específico, para a temática de compósitos híbridos de *CDs* e matrizes poliméricas.

Além disso, o uso de polímeros naturais para a produção desses filmes tem ganhado espaço na comunidade científica ao longo dos anos devido à biocompatibilidade e a rápida degradação na natureza (RUIZ-PALOMERO *et al.*, 2017). Mas, há na literatura pontos negativos que limita na aplicação desses filmes como sondas fluorescentes, tais como, a alta permeabilidade ao vapor de água, o baixo desempenho mecânico e entre outras (JAMRÓZ; KULAWIK; KOPEL, 2019). Por esses motivos, inúmeras tentativas têm sido realizadas no sentido de aprimorar esses materiais para a aplicação segura e eficaz e uma das estratégias

está na produção de filmes a partir de blendas biopoliméricas (SHOJAEIARANI; BAJWA; SHIRZADIFAR, 2019).

Portanto, após uma ampla busca em diferentes bases científicas resolveu-se produzir um filme a partir da blenda de biopolímeros de carboximetilcelulose sódica (CMC-Na) e alginato de sódio (AS) para a síntese de um compósito híbrido com *CDs*. Além disso, aplicá-lo como sonda fluorescente de íons metálicos pode ser uma estratégia eficiente e interessante do ponto de vista da engenharia. A principal vantagem do uso desses biopolímeros é que não apresentará resultados duvidosos quanto à fluorescência do compósito após a adição de *CDs* na matriz. Por exemplo, a quitosana é um biopolímero que apresenta nitrogênio na composição e, como mencionado no tópico sobre funcionalização, esse é um dos elementos que aumentam exponencialmente a fluorescência das nanopartículas.

Diante disso, a partir do capítulo de revisão, visualiza-se as diversas lacunas presentes na temática de *carbon dots*, principalmente, com relação aos desafios da elaboração de metodologias mais sustentáveis, as dificuldades de se produzir nanopartículas com alto rendimento quântico utilizando-se biomassa (>10%), a elucidação dos mecanismos de fluorescência e a aplicação de compósitos híbridos de *CDs* e biopolímeros na detecção de metais. Também, observa-se a importância das técnicas de caracterização aplicadas a essas nanopartículas devido as suas particularidades, como, o tamanho característico, as propriedades ópticas únicas e entre outras. Além disso, diversas estratégias para o aprimoramento dos aspectos das nanopartículas de carbono foram abordadas, por exemplo, a possibilidade de funcionalização com heteroátomos ou mesmo a utilização de precursores com esses compostos presentes na sua composição. Portanto, buscar o entendimento aprofundado dos mecanismos inerentes à formação dessas nanopartículas, analisar diferentes compostos na dopagem dos *carbon dots*, avaliar o comportamento da sua impregnação em uma matriz de biopolímeros e por fim, aplicá-los na sensibilidade de íons metálicos é o que se pretende com o desenvolvimento desta dissertação. Além de contribuir com o progresso da área.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são apresentados os materiais e os métodos utilizados para o desenvolvimento do trabalho. Além disso, a dissertação está dividida em duas etapas. Na primeira etapa sintetizaram-se *CDs* utilizando uma fruta nativa (*C. phaea*) com diferentes pHs e ajustadores e, por fim, avaliou-se a sensibilidade e a seletividade dessas nanopartículas na detecção de íons metálicos. Na segunda etapa avaliou-se a síntese dos *carbon dots* utilizando o mesmo precursor seguido de dopagem com fósforo (P-*CDs*) através do planejamento experimental do tipo Box-Behnken. Além disso, realizou-se a impregnação dessas nanopartículas (P-*CDs*) em uma matriz biopolimérica (CMC-Na e AS) com o objetivo de avaliar a performance analítica desse composto híbrido na sensibilidade e na seletividade de íons metálicos em amostras reais de água. Todas as etapas experimentais foram realizadas no Laboratório de Materiais e Computação Científica (LabMAC) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

3.1 MATERIAIS

Carboximetilcelulose sódica (Synth), sulfato de quinina (Dinâmica), tampão fosfato salino (pH 5 a 0,02 mol L⁻¹; pH 7 a 0,1 mol L⁻¹; e pH 9 a 0,05 mol L⁻¹), hidróxido de amônio (Alphatec), alginato de sódio (Sigma-Aldrich), glicerol (Synth), hipofosfito de sódio monohidratado (Vetec), cloreto de sódio (Neon), hidróxido de sódio (Synth), nitrato de cálcio tetra hidratado (Neon), nitrato de prata (Cennabras), nitrato de chumbo (Lafan), nitrato de ferro (III) nona hidratado (Synth), nitrato de zinco (II) hexa hidratado (Synth), nitrato de alumínio nona hidratado (Vetec), trinitrato de gadolínio hexa hidratado (Aldrich Chemistry), cloreto de estanho (II) (Vetec), cloreto de lítio (Synth), nitrato hexa hidratado de níquel (II) (Êxodo Científica), cloreto de ferro (II) (Êxodo Científica), cloreto de mercúrio (II) (Vetec), cloreto de manganês (II) tetra hidratado (Vetec), cloreto de bário di hidratado (Sigma-Aldrich), cloreto de magnésio (Synth), cloreto de potássio (Nuclear), dinitrato de cobre tri hidratado (Neon) e fruto cambuci (*Campomanesia phaea*). Em todos os experimentos foram utilizados água pura e reagentes de grau analítico.

3.2 PREPARAÇÃO DOS *CARBON DOTS*

A síntese dos *carbon dots* ocorreu em duas fases, a primeira etapa buscou se preparar nanopartículas em diferentes pHs e ajustadores, enquanto a segunda etapa objetivou a funcionalização dos *carbon dots* com fósforo a partir do planejamento experimental do tipo Box-Behnken e, posteriormente, a adição de P-CDs em uma blenda de biopolímeros. A seguir as metodologias empregadas são detalhadamente apresentadas.

3.2.1 Síntese de *carbon dots* – efeito do pH e do tipo de ajustador

Sete sínteses, baseadas na metodologia de Arumugam e Kim (2018) com modificações foram propostas. Na primeira síntese, não foi modificado o pH da pasta da fruta de cambuci (2,50), enquanto nas outras seis manteve-se o pH em 5, 7 e 9. Os ajustadores de pH utilizados para a modificação do extrato da fruta foram o hidróxido de sódio e o hidróxido de amônio. Em todos os experimentos foram usados os mesmos parâmetros de síntese (Tabela 5).

Tabela 5 – Condições experimentais de todos os testes realizados na primeira etapa.

	Temperatura (°C)	pH		Tempo (h)
		NaOH	NH ₄ OH	
<i>CDs</i> -2,5	190		2,5	6
Na- <i>CDs</i> -5	190	5,0		6
Na- <i>CDs</i> -7	190	7,0		6
Na- <i>CDs</i> -9	190	9,0		6
NH- <i>CDs</i> -5	190		5,0	6
NH- <i>CDs</i> -7	190		7,0	6
NH- <i>CDs</i> -9	190		9,0	6

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Primeiramente, as frutas foram limpas com água para remover alguma impureza solúvel que não seja parte da fruta, descascadas e trituradas para a obtenção da pasta. Em seguida, em uma autoclave revestida com teflon foram adicionados 15 g da pasta de fruta e 15 g de água pura. Com isso, as sínteses com os pHs modificados foram ajustadas com as bases em questão (NaOH e NH₄OH). Após a reação, as amostras passaram pelo processo de centrifugação a 10000 rpm, seguida pela filtração com membranas de acetato de celulose 0,22 µm. Os sobrenadantes obtidos foram armazenados a 4 °C para posterior caracterização. Os

carbon dots em pó foram obtidos pelo processo de liofilização após o congelamento a $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os *CDs* sintetizados em diferentes pHs foram denotados ao longo do trabalho, como, *CDs-2,5* sem ajuste de pH, *Na-CDs-5*, *Na-CDs-7*, *Na-CDs-9*, *NH-CDs-5*, *NH-CDs-7* e *NH-CDs-9* com ajuste de pH usando NaOH e NH_4OH , respectivamente.

3.2.2 Síntese de *carbon dots* funcionalizados com fósforo

Uma mistura de 15 g de pasta da fruta juntamente com 15 g de solução de hipofosfito de sódio nas concentrações de $0,5\text{ mol L}^{-1}$, $1,0\text{ mol L}^{-1}$ e $1,5\text{ mol L}^{-1}$ foi colocada em um reator hidrotérmico revestido internamente com teflon a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ pelo período de 2 h, 4 h e 6 h (ARUMUGAM; KIM, 2018; DA SILVA JÚNIOR *et al.*, 2021). Após a reação de síntese, as etapas subsequentes foram de separação para a obtenção do material, consistindo em centrifugar por 30 min a 10000 rpm e filtrar com membranas de acetato de celulose $0,22\text{ }\mu\text{m}$. Assim, os materiais foram armazenados a uma temperatura de $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ para posterior caracterização e produção do filme. Também, os *CDs* em pó produzidos nessa etapa foram obtidos pelo processo de liofilização após o congelamento a $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por último, com o objetivo de avaliar os efeitos da concentração de NaPO_2H_2 , da temperatura e do tempo de reação da síntese de P-*CDs*, aplicou-se o planejamento experimental do tipo Box-Behnken (DELA CRUZ *et al.*, 2019). As análises estatísticas foram realizadas utilizando o *software* Minitab[®] 19. A Tabela 6 mostra todos os níveis codificados para as variáveis em análise.

Tabela 6 – Planejamento experimental da síntese de P-*CDs* a partir do fruto cambuci.

Fatores	Unidade	Níveis Fatoriais		
		-1	0	+1
Concentração de NaPO_2H_2 , [NaPO_2H_2]	mol L^{-1}	0,5	1,0	1,5
Temperatura de reação, T	$^{\circ}\text{C}$	90	120	150
Tempo de reação, t	h	2	4	6

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

3.3 PREPARAÇÃO DO FILME HÍBRIDO

A produção do filme seguiu a metodologia de You *et al.* (2016) com modificações. Utilizou-se para a preparação do filme os P-*CDs* com maior rendimento quântico obtido a

partir do planejamento experimental. Uma mistura de 50 mL de água pura com 3,5 g de glicerol, 0,75 g de CMC-Na e 0,25 g de AS foi adicionada em um béquer e agitada até a diluição completa a uma temperatura de 60 °C. Em seguida, 3 g de solução de P-*CDs* foram adicionados à mistura. Após a homogeneização, centrifugou-se o gel formado por 10 min a 4000 rpm. Por fim, a mistura foi adicionada com movimentos leves de um lado para o outro sobre uma placa de vidro e deixada por 24 h a 40 °C. Os filmes sintetizados sem e com P-*CDs* foram denotados como CMC-Na/AS e CMC-Na/AS/P-*CDs*, respectivamente.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.4.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As micrografias de microscopia eletrônica de transmissão dos *CDs* foram obtidas pelo equipamento JEM-1011 TEM (100 kV), em que se diluiu a dispersão obtida com as nanopartículas em água pura (1:5) e, posteriormente, se depositou sob o *grid* 100 µL dessa solução. O propósito de obtenção dessas micrografias foi verificar o diâmetro das nanopartículas e, assim, observar se houve realmente a formação de *CDs* devido o tamanho característico dessa classe. Utilizou-se o *software* ImageJ para a determinação do diâmetro médio.

3.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais das amostras foram identificados pela espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier através do equipamento de modelo Agilent Technologies – Cary 660 FTIR, usando pastilha de KBr para a análise dos *CDs* e o modo *ATR-FTIR* para a análise dos filmes, em uma faixa entre 400 cm⁻¹ – 4000 cm⁻¹. Além de observar os grupos funcionais, também, objetivou-se com essa análise verificar a funcionalização das nanopartículas e a impregnação dos *CDs* na blenda de biopolímeros.

3.4.3 Microscópio invertido

As fotografias dos filmes no campo claro e no filtro azul foram capturadas pelo microscópio invertido Olympus IX83, com uma câmera digital de 17-megapixels da marca e

modelo Olympus DP73. O objetivo da obtenção dessas fotografias foi observar qualitativamente o decréscimo da fluorescência dos filmes em contato com os íons metálicos em questão.

3.4.4 Microscopia de força atômica (AFM)

As imagens de microscopia de força atômica foram obtidas usando o equipamento Nanosurf de modelo EasyScan 2 FlexAFM. O propósito dessa técnica foi avaliar a topologia dos filmes produzidos.

3.4.5 Análise termogravimétrica (TGA)

Os termogramas da análise termogravimétrica dos materiais (~10 mg) foram obtidos no equipamento Netzsch de modelo STA 449 F3 em uma faixa de temperatura de 25 °C – 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e vazão de nitrogênio de 60 mL min⁻¹. O objetivo dessa análise foi verificar o comportamento do filme sem e com *CDs* ao longo do aumento da temperatura. Além disso, observar o impacto da inserção dessas nanopartículas na matriz de biopolímeros.

3.4.6 Difração de raios X (DRX)

Os perfis de difração de raios X dos materiais foram obtidos pelo equipamento Rigaku MiniFlex600 DRX sob radiação Cu-K α ($\lambda = 0,154$ nm) na faixa de ângulo 2θ de 10° a 70°. Com os resultados de DRX, calculou-se a distância entre as camadas (d) pela lei de Bragg (Equação 4), baseada na posição do plano C(0 0 2) (ATCHUDAN *et al.*, 2016):

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin(\theta)} \quad (4)$$

onde n é um inteiro positivo (1); λ é o comprimento de onda dos raios incidentes; e θ é o ângulo entre os raios incidentes e a superfície do material.

Além de calcular a distância entre as camadas do plano C(0 0 2) dos *carbon dots*, a aplicação dessa técnica também foi identificar as fases presentes nos biopolímeros utilizados para a produção do compósito híbrido.

3.4.7 Espectroscopia de absorção, fluorescência e reflectância difusa (DRS)

Os espectros de absorção, excitação e emissão foram obtidos pela multileitora Infinite M200 TECAN, utilizando microplacas adequadas para cada ensaio. O objetivo da realização dessas análises foi avaliar as bandas de absorção presentes nos materiais sintetizados e verificar o comportamento da fluorescência a partir de diferentes comprimento de onda de excitação.

Os resultados de espectroscopia de reflectância difusa (DRS) dos filmes poliméricos foram performados no equipamento Perkin Elmer de modelo Lambda 45 equipado com o Labsphere RSA-PE-20. O propósito dessa análise foi verificar as diferenças de reflectividade nos filmes sem *CDs*, com os *carbon dots* impregnados e após a imersão do filme com as nanopartículas nos respectivos íons metálicos em estudo.

3.4.8 Potencial zeta

As cargas superficiais dos materiais foram obtidas pelo equipamento Malvern Zetasizer Nanosizer a 25 °C. Além disso, o objetivo da realização dessa análise foi verificar a concordância dos resultados com os grupos funcionais encontrados na técnica de *FTIR*.

3.4.9 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos *carbon dots* sintetizados na primeira etapa da dissertação foram obtidas no equipamento de modelo Renishaw inVia Raman equipado com um laser de comprimento de onda de 514 nm. Os espectros Raman dos filmes sintetizados na segunda etapa da dissertação foram obtidos pelo equipamento de modelo Anton Paar Cora 5200 Raman equipado com um laser de comprimento de onda de 785 nm. O objetivo dessa análise foi avaliar as bandas características dos *carbon dots*.

3.4.10 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os termogramas de calorimetria exploratória diferencial foram obtidos no equipamento Jade-DSC (Perkin Elmer) equipado com um sistema Intracooler 2P. Na análise de DSC, aproximadamente 10 mg foram usados e processados em uma atmosfera de nitrogênio a 20 mL min⁻¹ com aquecimento entre 25 °C e 400 °C a 10 °C min⁻¹. O objetivo dessa análise foi avaliar a diferença de energia fornecida ao filme em função da temperatura.

3.4.11 Propriedades mecânicas

As propriedades dos filmes foram determinadas pelo equipamento de modelo TA.HD.plus Texture Analyzer seguindo a norma padrão ASTM D882-02 (para filmes com espessura inferior a 1 mm), em que as amostras foram cortadas em formato retangular (2,54 cm × 7,5 cm) (KONWAR *et al.*, 2015). A separação inicial entre as garras e a velocidade das mesmas foram de 40 mm e 0,01 mm s⁻¹, respectivamente. Os testes foram repetidos cinco vezes para cada amostra para confirmar a reprodutibilidade. As espessuras dos filmes foram determinadas pelo micrômetro digital da marca Mitutoyo (0,33 mm). O objetivo de avaliar as propriedades mecânicas dos compósitos foi comparar o alongamento na ruptura e a resistência à tração do filme com e sem CDs.

3.4.12 Rendimento quântico relativo (RQ)

O rendimento quântico relativo de fluorescência dos CDs foi calculado pela Equação 5 através do tratamento dos dados de absorvância em uma faixa de 0,01–0,1 *versus* a área sob o espectro de emissão. O padrão utilizado foi o sulfato de quinina (54%) devido à similaridade espectral com os materiais sintetizados (CHAUDHRY *et al.*, 2020):

$$RQ_A = RQ_P \cdot \frac{m_A}{m_P} \cdot \frac{\eta_A^2}{\eta_P^2} \quad (5)$$

onde RQ é o rendimento quântico; m é a inclinação da reta; e η é o índice de refração do solvente. Os subscritos A e P referem-se à amostra e o padrão, respectivamente.

O objetivo de avaliar o rendimento quântico foi verificar a influência da funcionalização na fluorescência do material.

3.4.13 Ângulo de contato e entumescimento

Os ângulos de contato dos filmes foram determinados através do equipamento Ramé-Hart 250, coletando-se dez leituras de cada amostra. Além disso, com o propósito de avaliar o comportamento de entumescimento dos filmes com e sem *carbon dots*, os materiais foram cortados em tamanhos iguais e secos por 24 h a 100 °C. Em seguida, os filmes foram pesados e imersos em água pura (10 mL) em temperatura ambiente por 24 h. Após esse processo, os filmes foram removidos e secos em papel toalha para a remoção de água em excesso da superfície e pesados. Os valores de entumescimento foram obtidos de acordo com a Equação 6 (KONWAR *et al.*, 2015):

$$S (\%) = \frac{P_{Entumescido} - P_{Seco}}{P_{Seco}} \cdot 100\% \quad (6)$$

onde S é o percentual de entumescimento e P é a massa do filme na respectiva condição.

3.5 SELETIVIDADE E SENSIBILIDADE DOS MATERIAIS

Os materiais produzidos em ambas as etapas da dissertação foram testados quanto à sensibilidade e à seletividade na presença de íons metálicos. A seguir são apresentadas as metodologias detalhadas quanto aos procedimentos realizados nos testes de detecção na primeira e na segunda parte do projeto.

3.5.1 Aplicação dos *carbon dots* com os pHs modificados

Os experimentos de detecção foram realizados em todas as condições de pH. Em um tubo, 500 μL de *carbon dots* foram diluídos em 2 mL de água pura juntamente com 1 mL de solução tampão do respectivo pH, exceto para o material sintetizado sem modificação dessa variável (*CDs-2,5*). Em seguida, adicionou-se separadamente 100 μL de diferentes íons metálicos (Ca^{2+} , Pb^{2+} , Gd^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} e Ag^{+}) em meio aquoso na

concentração de $200 \mu\text{mol L}^{-1}$, com homogeneização. Após a leitura em triplicata dos espectros no comprimento de onda de excitação de 360 nm, observou-se o fenômeno de decaimento da fluorescência somente para o ensaio com zinco (II). Posteriormente, os experimentos foram conduzidos com diferentes concentrações do metal na condição em que apresentou seletividade ($0 \mu\text{mol L}^{-1} - 500 \mu\text{mol L}^{-1}$). Em todos os experimentos, as soluções foram agitadas e repousadas por 20 min para a subsequente leitura da fluorescência (LU *et al.*, 2018).

3.5.2 Sensibilidade e seletividade do compósito híbrido

Para a avaliação da sensibilidade e da seletividade do compósito híbrido sintetizado, os testes em triplicata foram realizados com diferentes soluções metálicas aquosas com concentração de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (Ca^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Gd^{3+} , Sn^{2+} , Li^+ , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} e Ba^{2+}). Primeiramente, o filme foi imerso e agitado por 60 s nas respectivas soluções. Retirou-se o excesso com papel toalha do compósito e manteve-se em repouso por 1 h antes de realizar a leitura dos espectros de fluorescência no comprimento de onda de excitação de 360 nm. O compósito demonstrou seletividade para os íons de prata e ferro (III). Além de exibir o decaimento da fluorescência em contato com esses íons, o filme apresentou mudança na coloração do material (de amarelado para preto e avermelhado na presença de prata e de ferro (III), respectivamente). Posteriormente, os experimentos foram conduzidos separadamente com diferentes concentrações do metal ($0 \mu\text{mol L}^{-1} - 500 \mu\text{mol L}^{-1}$) (CHENG; XING; WU, 2019b).

Após a obtenção dos espectros nas etapas anteriores, utilizou-se a relação de Stern-Volmer (Equação 1) para a explicação do decaimento da fluorescência nos materiais em diferentes concentrações do metal (LIU *et al.*, 2019b; MEHTA *et al.*, 2015). Por último, os limites de detecção (*LD*) dos *CDs* e do filme foram calculados pela Equação 7 (ARUMUGAM; KIM, 2018; HOAN *et al.*, 2019a; MOREIRA *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2019b):

$$LD = 3 \cdot \frac{\sigma}{m} \quad (7)$$

onde σ é o desvio padrão de dez brancos mensurados e m é a inclinação da reta analítica. Todos os experimentos estão expressos como média \pm desvio padrão.

3.6 APLICAÇÃO DO FILME HÍBRIDO EM AMOSTRAS REAIS

Os experimentos de recuperação foram realizados com o objetivo de avaliar a praticidade do compósito híbrido em amostras reais (água para consumo e água da Lagoa da Conceição – Florianópolis/SC). Nesses ensaios, utilizou-se o método de adição padrão, que consiste no enriquecimento das amostras com os respectivos metais em uma concentração conhecida ($100 \mu\text{mol L}^{-1}$, $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $300 \mu\text{mol L}^{-1}$) (MOREIRA *et al.*, 2018). Inicialmente, as amostras reais foram coletadas e, em seguida, centrifugadas durante 30 min a 4000 rpm e filtradas em membranas de acetato de celulose $0,22 \mu\text{m}$ (para a retirada de sujidades maiores). Finalmente, imergiu-se o filme nas respectivas soluções e agitou-se por 60 s. Após esse processo, retirou-se o excesso com papel toalha do compósito e manteve-se em repouso por 1 h antes de realizar a leitura dos espectros de fluorescência no comprimento de onda de excitação de 360 nm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

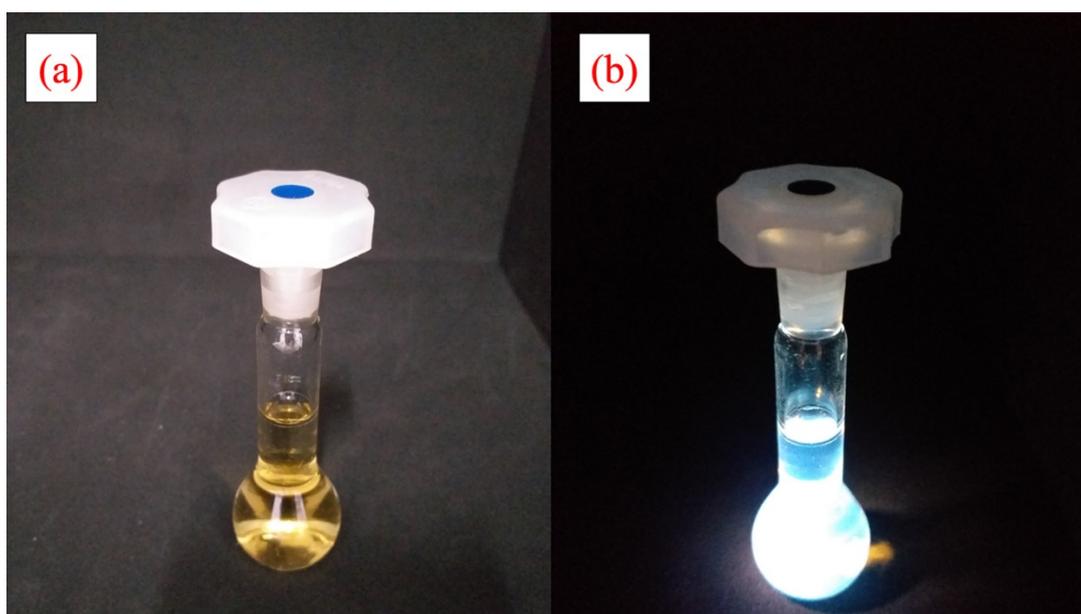
4.1 CARBON DOTS APLICADOS NA DETECÇÃO DE ZINCO (II)

Os resultados apresentados nesta seção estão baseados na *short communication* intitulada “*Novel carbon dots for zinc sensing from Campomanesia phaea*” (*Materials Letters*, 10.1016/j.matlet.2020.128813) publicada por Afonso Henrique da Silva Júnior, Domingos Lusitâneo Pier Macuvele, Humberto Gracher Riella, Cíntia Soares e Natan Padoin. Copyright© Elsevier B. V. *All rights reserved.*

4.1.1 Síntese e caracterização dos *carbon dots*

Após o processo de síntese e purificação, os *carbon dots* apresentaram uma coloração acastanhada à luz natural (Figura 5(a)) e azul ciano sob a luz UV (Figura 5(b)). A fluorescência azul dos *CDs* é comumente reportada em outros trabalhos que utilizam biomassa de frutas, os quais atribuem essa fluorescência intensa de coloração azul aos grupos funcionais presentes nas superfícies das nanopartículas (MEHTA *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2019b).

Figura 5 – Fotografias dos *CDs* (NH-*CDs*-7) sob a (a) luz natural; e a (b) luz UV ($\lambda_{\text{ex}}=365$ nm).



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Diante disso, na Tabela 7 observa-se os valores de rendimento quântico obtidos no presente estudo em comparação com outros trabalhos reportados. Os resultados mostraram que os *carbon dots* obtidos ajustando o pH com NH₄OH apresentaram os melhores desempenhos quânticos.

Tabela 7 – Valores da performance dos *CDs* sintetizados pela via hidrotermal neste trabalho comparado a outros estudos.

Material	$\lambda_{\text{Excitação}}$ (nm)	$\lambda_{\text{Emissão}}$ (nm)	Cor	RQ (%)	Referência
Ácido cítrico	360	478	Verde	15,00	YANG <i>et al.</i> , 2019b
Lentilhas	360	448	Azul	13,20	KHAN <i>et al.</i> , 2019
Melancia	315	424	Azul	10,60	LU <i>et al.</i> , 2018
Ginkgo	380	500	Azul	3,33	LI <i>et al.</i> , 2017a
<i>CDs</i> -2,5	360	442	Azul	3,53	Este trabalho
Na- <i>CDs</i> -5	360	448	Azul	2,69	Este trabalho
Na- <i>CDs</i> -7	360	444	Azul	2,42	Este trabalho
Na- <i>CDs</i> -9	360	446	Azul	1,43	Este trabalho
NH- <i>CDs</i> -5	360	448	Azul	19,55	Este trabalho
NH- <i>CDs</i> -7	360	448	Azul	21,26	Este trabalho
NH- <i>CDs</i> -9	360	448	Azul	20,27	Este trabalho

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Ao comparar os valores obtidos de rendimento quântico nos pHs utilizados, verifica-se que a condição de síntese em pH neutro (NH-*CDs*-7) apresentou maior RQ (21,26%), com pico máximo de emissão em 448 nm. Trabalhos reportados na literatura que realizaram a modificação do pH do suco da fruta com hidróxido de amônio apresentaram valores semelhantes de RQ (23% – 42%) (LAVKUSH BHAISARE *et al.*, 2015; LONG *et al.*, 2020; MONTE-FILHO *et al.*, 2019). Os efeitos da passivação com nitrogênio foram descritos na literatura como a principal razão de *upgrade* do rendimento quântico (SABET; MAHDAVI, 2019).

Por esse motivo, percebe-se que os maiores valores de RQ encontrados no presente trabalho são dos *CDs* sintetizados a partir da modificação do pH do suco com NH₄OH e não com NaOH. Em um estudo que utilizou diferentes agentes para funcionalização, os autores observaram que a dopagem com diferentes elementos, principalmente fósforo, enxofre e nitrogênio, aumentou o rendimento quântico em comparação com alguns metais usados para a passivação da superfície dos *CDs* (TANG *et al.*, 2019a).

Trabalhos anteriores, como o de Zhai *et al.* (2012), buscaram entender os fenômenos relacionados ao aumento de RQ após a dopagem com nitrogênio. No entanto, até agora, não há uma explicação definitiva. Algumas evidências experimentais são que quando um ou mais grupos amino estão presentes na síntese de *CDs*, o rendimento quântico pode ser maior que 10% (ZHU *et al.*, 2013). O oposto é visto quando há apenas grupos $-OH$ e $-COOH$ na superfície dos *carbon dots* (RQ <10%).

A segunda evidência experimental é que a funcionalização com nitrogênio confere às nanopartículas um novo nível de energia (SUN *et al.*, 2015). Consequentemente, aumenta a rigidez da estrutura dos *CDs* e reduzem as perdas de energia devido às vibrações moleculares. Por último, assume-se que o aumento do rendimento quântico se deve, principalmente, ao nitrogênio grafítico presente nas estruturas das nanopartículas (ZHANG *et al.*, 2016).

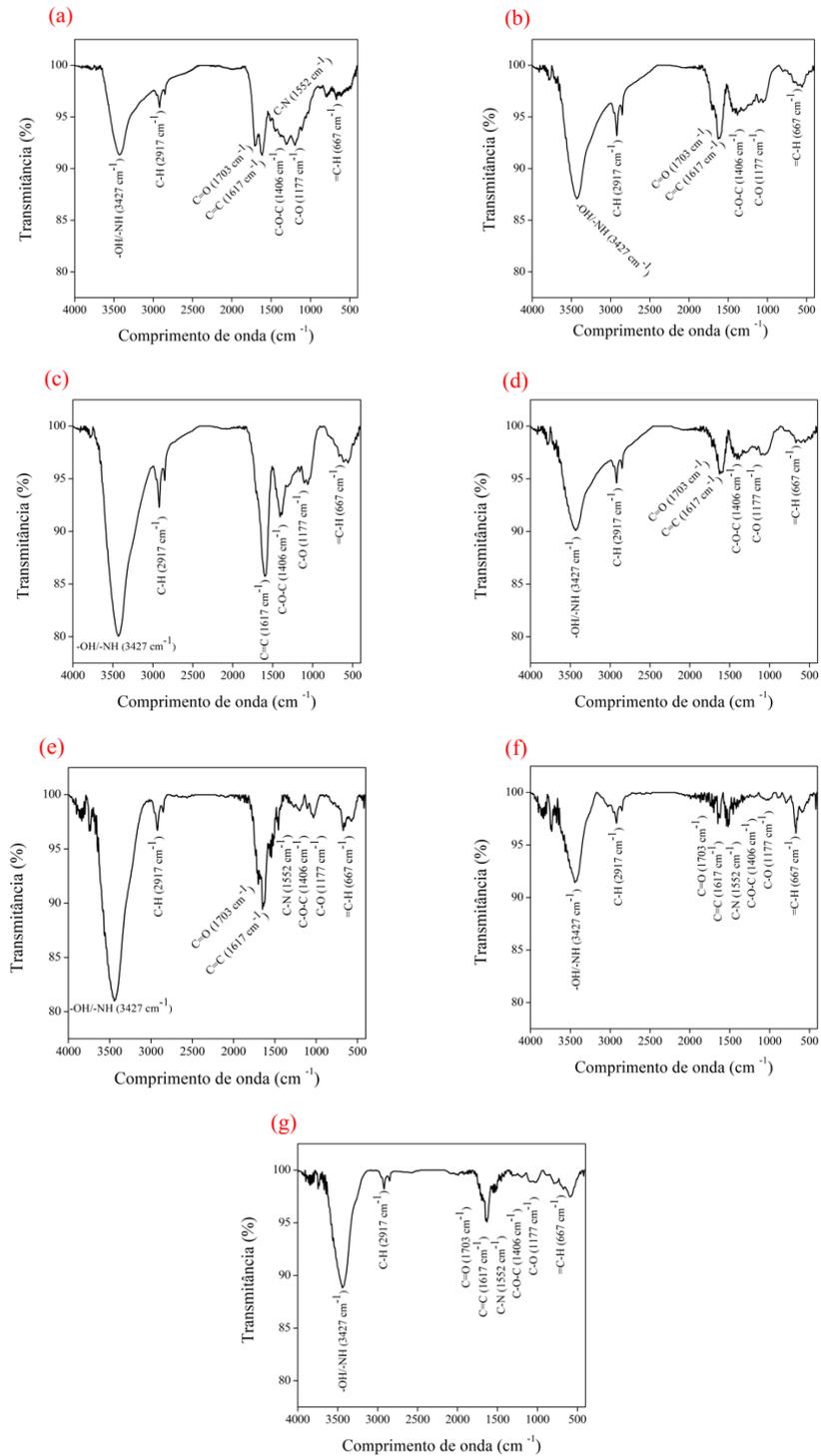
Nas Figuras 6(a-g) visualizam-se os espectros de *FTIR* de todos os *carbon dots* sintetizados. Todos os espectros apresentaram as bandas correspondentes a $-NH/-OH$ (3427 cm^{-1}), $C-H$ (2917 cm^{-1}), $C=O$ (1703 cm^{-1}), $C=C$ (1617 cm^{-1}), $C-O-C$ (1406 cm^{-1}), $C-O$ (1177 cm^{-1}) e $=C-H$ (667 cm^{-1}). No entanto, as amostras obtidas a partir do suco com o pH ajustado com NH_4OH apresentaram maior intensidade em termos de $C-N$ (1552 cm^{-1}).

Em contrapartida, os *CDs* sintetizados a partir do suco com o pH ajustado com $NaOH$ apresentaram uma intensa banda em 1406 cm^{-1} , correspondendo ao grupo $C-O-C$. Em comparação aos *CDs* produzidos sem modificação do pH houve um deslocamento na vibração $C-O$ (1177 cm^{-1}) nos outros materiais.

Diante disso, os modos de vibrações citados anteriormente, principalmente os grupos funcionais que apresentam oxigênio na molécula, conferem ao material alta dispersão em água sem a necessidade de adaptação superficial adicional (LIU *et al.*, 2019c). Esses resultados apresentaram similaridade a outros trabalhos previamente publicados (ARUMUGAM; KIM, 2018; DELA CRUZ *et al.*, 2019).

Além disso, a presença de inúmeros grupos funcionais pode proporcionar não somente uma fluorescência com outra coloração. Mas, também, aplicações diferentes para o material, como, sensibilidade para um metal a partir da dopagem com um determinado heteroátomo, ou mesmo, utilizando a mesma condição de síntese e diferenciando o dopante, os *carbon dots* podem apresentar sensibilidade a outro analito. Portanto, percebe-se o quão importante é a funcionalização dessas nanopartículas na aplicação final.

Figura 6 – FTIR dos (a) *CDs*-2,5; (b) *Na-CDs*-5; (c) *Na-CDs*-7; (d) *Na-CDs*-9; (e) *NH-CDs*-5; (f) *NH-CDs*-7; e (g) *NH-CDs*-9.

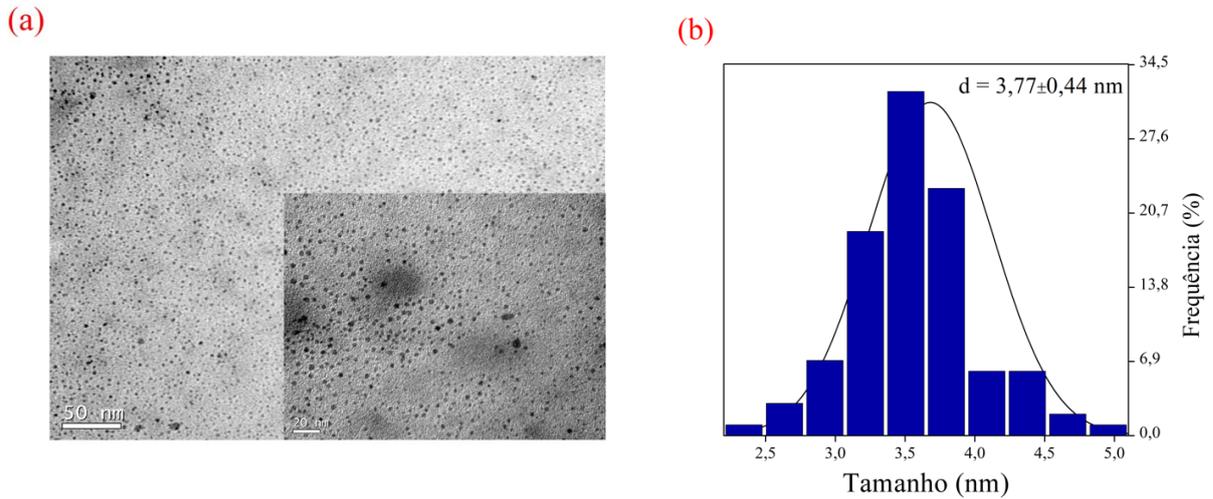


Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Nas Figuras 7(a-b) observam-se as micrografias dos *CDs* obtidos a partir do extrato sem ajuste de pH e a distribuição do tamanho de partícula. Os *carbon dots* apresentaram um

diâmetro médio de $3,77 \text{ nm} \pm 0,44 \text{ nm}$. Esse valor é condizente com a principal característica dessas nanopartículas, que é o tamanho abaixo de 10 nm (JEBAKUMAR IMMANUEL EDISON *et al.*, 2020; MONTE-FILHO *et al.*, 2019).

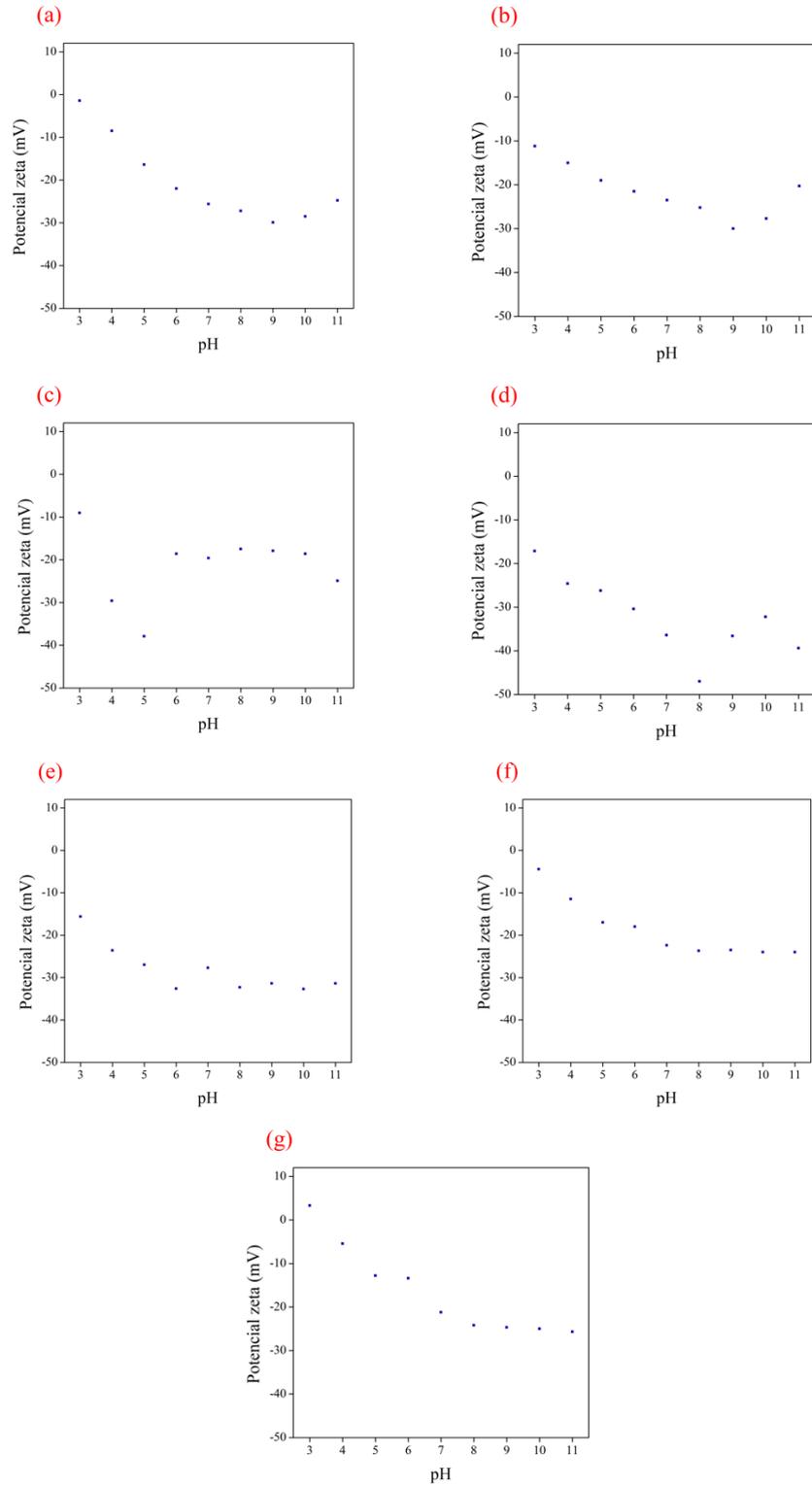
Figura 7 – (a) MET; e a (b) distribuição de tamanho dos *CDs*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Além disso, as Figuras 8(a-g) mostram o potencial zeta de todos os materiais obtidos. Os resultados indicam que os *CDs* apresentaram, na totalidade, cargas negativas, o que corrobora a presença de muitos grupos eletronegativos nos espectros de *FTIR* (MOREIRA *et al.*, 2018).

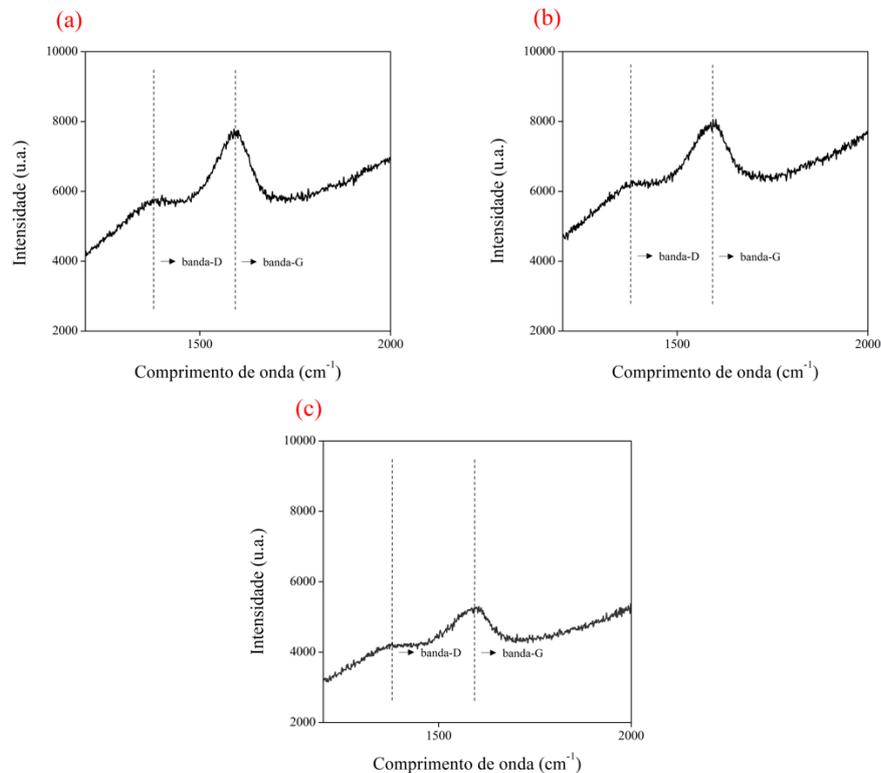
Figura 8 – Potencial zeta dos (a) *CDs-2,5*; (b) *Na-CDs-5*; (c) *Na-CDs-7*; (d) *Na-CDs-9*; (e) *NH-CDs-5*; (f) *NH-CDs-7*; e (g) *NH-CDs-9*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Nas Figuras 9(a-c) observam-se os espectros Raman para os testes que apresentaram maior rendimento quântico para as duas bases utilizadas e o material sem ajuste de pH (*CDs-2,5*, *Na-CDs-5* e *NH-CDs-7*). Os *carbon dots* apresentaram duas bandas características (1379 cm^{-1} e 1596 cm^{-1}) abaixo de 2000 cm^{-1} , denominadas de banda-D e de banda-G. A visualização dessas bandas e a razão dos valores de intensidade delas possibilitam explicar a natureza gráfitica dos materiais. A banda-D é atribuída aos defeitos das folhas gráficas e a banda-G é atribuída à vibração do carbono com hibridização sp^2 (YANG *et al.*, 2018). Os picos foram similares para as três amostras, aproximadamente 1379 cm^{-1} (banda-D) e 1596 cm^{-1} (banda-G). A atribuição da banda-G nessa posição é devido à presença de C=C, que possui a hibridização sp^2 , o que corrobora o espectro de *FTIR* (1617 cm^{-1}) (WANG *et al.*, 2019e). Os valores da razão entre as intensidades das bandas (I_D/I_G) dos materiais foram de, aproximadamente, 0,73, 0,81 e 0,81 para *CDs-2,5*, *Na-CDs-5* e *NH-CDs-7*, respectivamente. Esses valores demonstram a predominância de carbono sp^2 nas nanopartículas (HONG *et al.*, 2019).

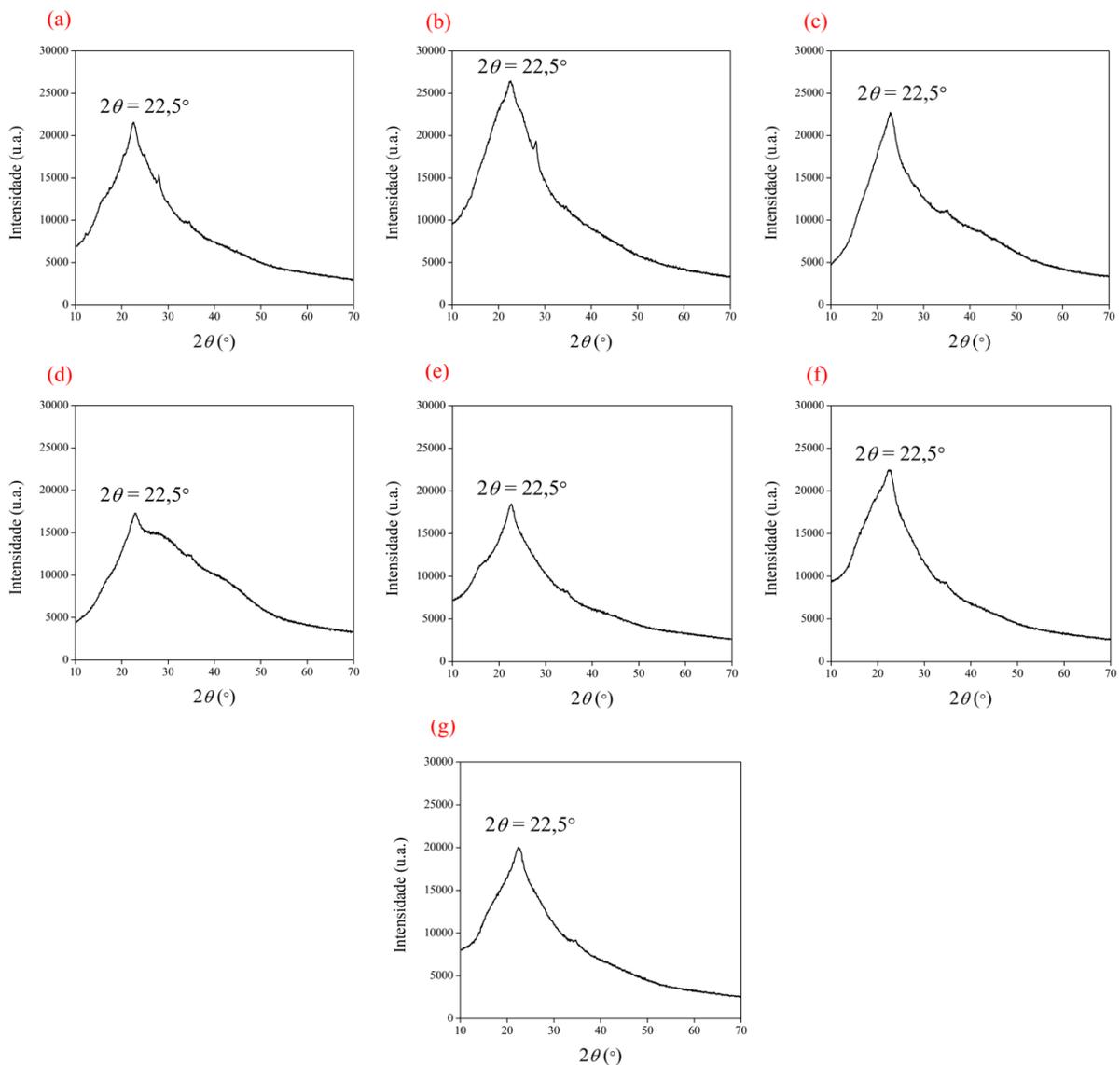
Figura 9 – Espectro Raman dos (a) *CDs-2,5*; (b) *Na-CDs-5*; e (c) *NH-CDs-7*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

As Figuras 10(a-g) apresentam os perfis de DRX de todos os *carbon dots* sintetizados. Todas as amostras apresentaram um pico agudo em torno de $2\theta = 22,5^\circ$, atribuído ao plano C(0 0 2) característico de materiais carbonáceos com natureza amorfa (LIU *et al.*, 2017). O valor da distância entre camadas encontrado a partir desse plano é de aproximadamente 0,39 nm, consistente com trabalhos similares que obtiveram distâncias entre 0,37 nm e 0,42 nm (ARUMUGAM; KIM, 2018; ATCHUDAN *et al.*, 2016).

Figura 10 – Perfil de DRX dos (a) *CDs*-2,5; (b) Na-*CDs*-5; (c) Na-*CDs*-7; (d) Na-*CDs*-9; (e) NH-*CDs*-5; (f) NH-*CDs*-7; e (g) NH-*CDs*-9.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

4.1.2 Proposta de formação dos *CDs*

A Figura 11 mostra uma proposta de formação dos *carbon dots* usando a pectina como modelo precursor. O fruto cambuci é composto por polissacarídeos, principalmente a pectina, além de compostos fenólicos (DONADO-PESTANA *et al.*, 2015; PAES *et al.*, 2019a; TOKAIRIN *et al.*, 2018).

Diversos trabalhos relatam que a síntese de *carbon dots* a partir de frutas está diretamente relacionada à degradação dos polissacarídeos presentes na composição das mesmas (LIU *et al.*, 2019g). Os polissacarídeos podem ser facilmente degradados por hidrólise (80 °C – 100 °C), muito abaixo da temperatura de degradação dos grupos fenólicos (300 °C – 350 °C), o que justifica o uso da pectina como modelo para a geração dos *carbon dots* (CHENG *et al.*, 2014; GARNA *et al.*, 2006).

Ao longo do tempo de exposição da pectina no processo, compostos intermediários são formados a partir da hidrólise da mesma, como ácido galacturônico, galactose e galactorunatos (AYAZ AHMED; KUMAR; VEERAPPAN, 2016). Subsequentemente, os compostos intermediários continuam a ser degradados por hidrólise em espécies orgânicas solúveis menores (DAI *et al.*, 2017).

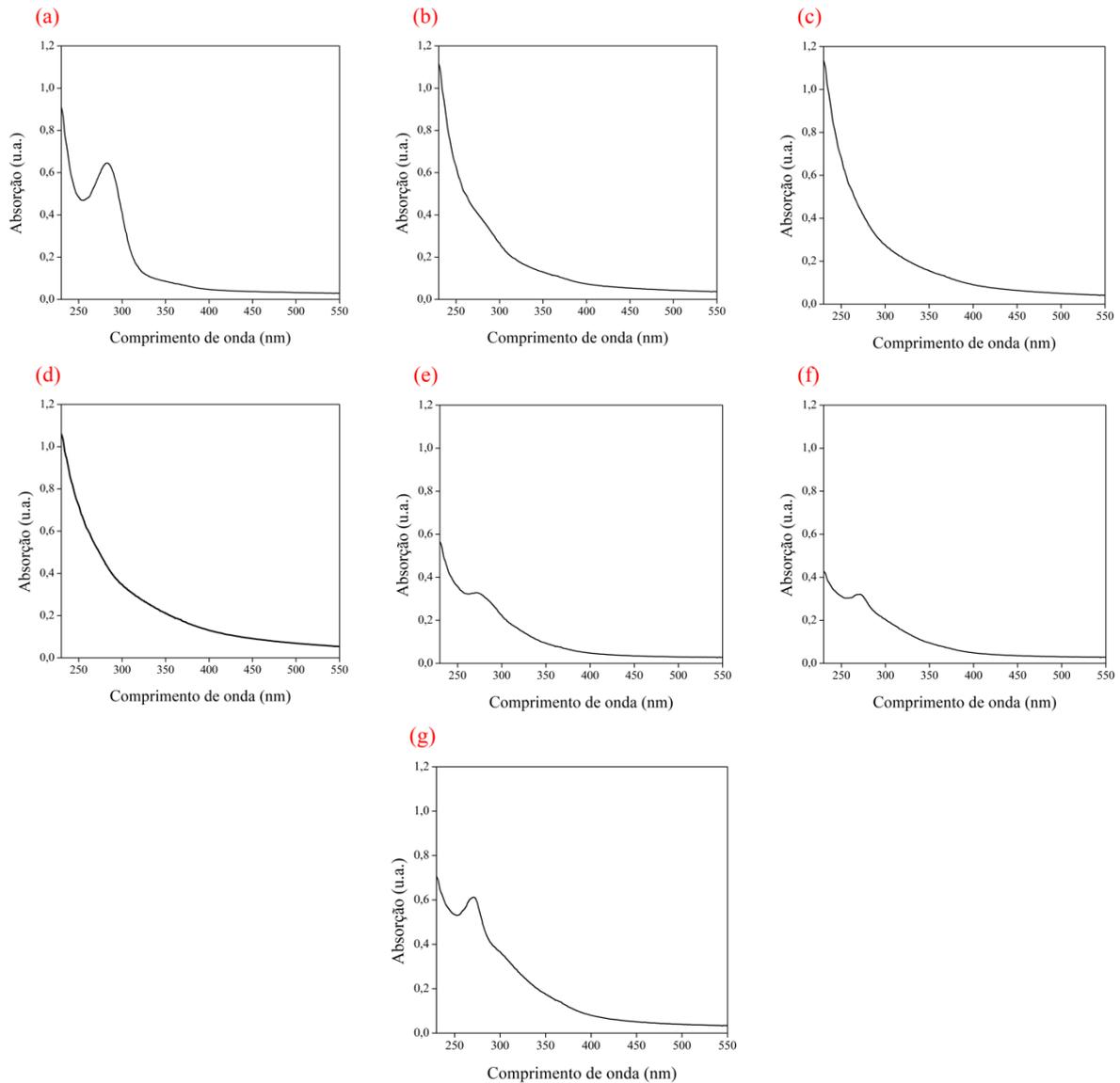
Esses constituintes menores se condensam, liberando água e a continuação das reações resulta em um processo de polimerização (QU; SUN, 2020). Durante a polimerização, as espécies menores são combinadas com os compostos fenólicos presentes no meio, tais como o ácido elágico, ácido vanílico, quercetina 3-o-glucosilrutinosídeo, ácido síngico, ácido kaempferol, ácido ascórbico e galato de epigalocatequina. Dessas reações, os *carbon dots* são originados com a presença de heteroátomos em suas estruturas (DONADO-PESTANA *et al.*, 2015; PAES *et al.*, 2019a; TOKAIRIN *et al.*, 2018).

A combinação de espécies menores com os compostos fenólicos pode ser a fonte de inúmeros grupos funcionais, como se observou nos resultados de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. Além disso, as reações que ocorrem na presença de reagentes funcionalizantes, neste caso o hidróxido de sódio e o hidróxido de amônio, promovem a formação de *CDs* dopados com os respectivos elementos (LIU *et al.*, 2019g; SHI *et al.*, 2014). Portanto, é uma estratégia promissora para se alcançar *carbon dots* com alto rendimento quântico advindos de biomassa rica em pectina.

4.1.3 Propriedades ópticas

As Figuras 12(a-g) mostram os espectros de absorção para todos os experimentos. Todas as amostras apresentaram bandas características entre os comprimentos de onda de 270 e 283 nm, correspondentes às transições $n-\pi^*$ da banda C=O, confirmado pela presença desse grupo na análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. *CDs* obtidos a partir da cana-de-açúcar apresentaram banda de absorção no comprimento de onda de 280 nm (MOREIRA *et al.*, 2018).

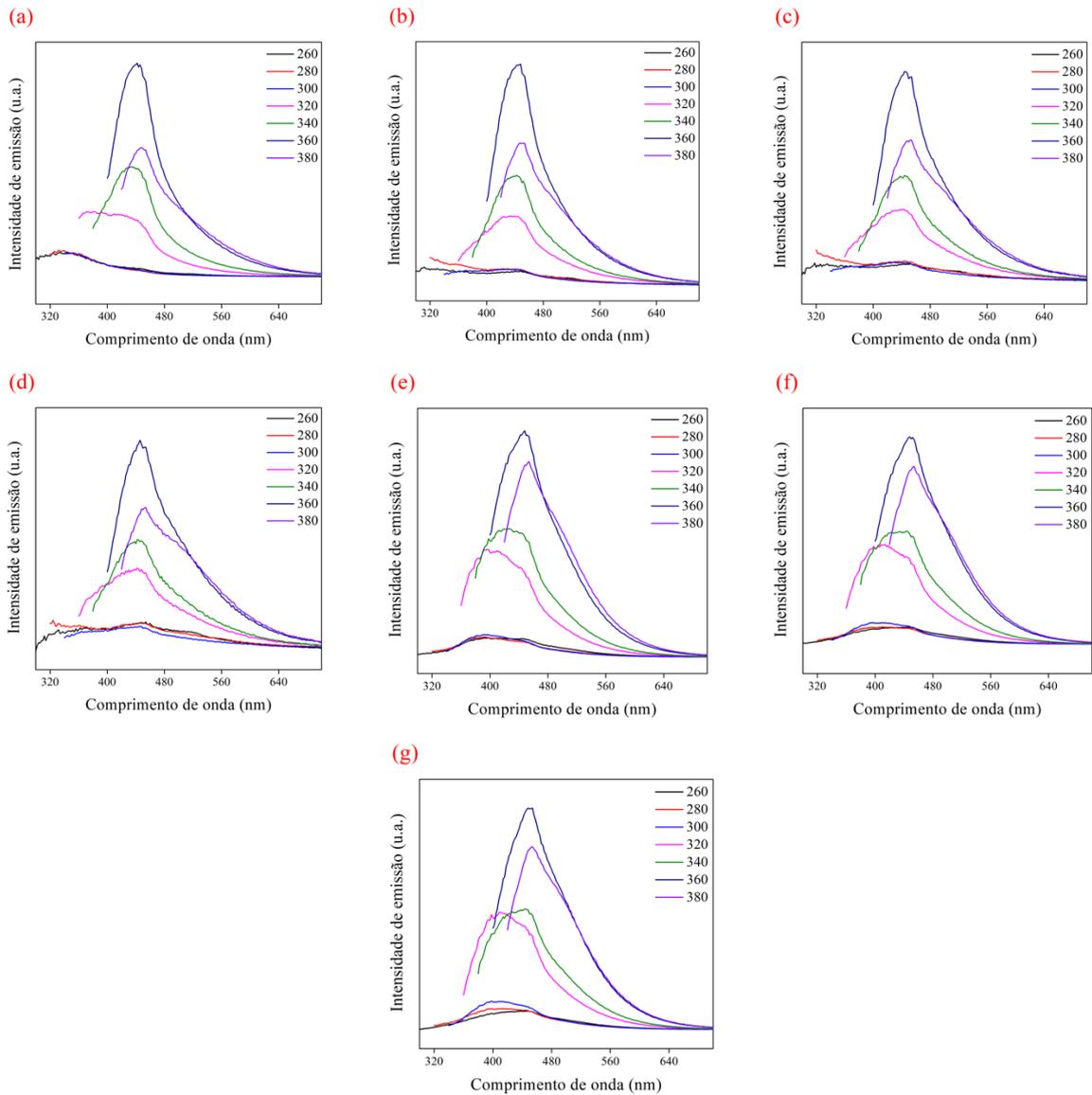
Figura 12 – Espectro de absorção dos (a) *CDs*-2,5; (b) Na-*CDs*-5; (c) Na-*CDs*-7; (d) Na-*CDs*-9; (e) NH-*CDs*-5; (f) NH-*CDs*-7; e (g) NH-*CDs*-9.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

As Figuras 13(a-g) mostram os espectros de emissão dos *CDs* produzidos em todas as condições. As nanopartículas foram excitadas entre os comprimentos de onda de 260 nm e 380 nm.

Figura 13 – Espectro de emissão dos ($\lambda_{\text{EX}}=360$ nm) (a) *CDs*-2,5; (b) Na-*CDs*-5; (c) Na-*CDs*-7; (d) Na-*CDs*-9; (e) NH-*CDs*-5; (f) NH-*CDs*-7; e (g) NH-*CDs*-9.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

À medida em que se variou o comprimento de excitação de 260 nm para 360 nm, observou-se um aumento gradual na intensidade luminescente das curvas. O comportamento dependente dos diferentes valores de excitação dos *CDs* pode ser atribuído aos grupos

funcionais presentes na superfície das nanopartículas (HOAN *et al.*, 2019a). Ou seja, a emissão de luz surge da combinação radioativa de elétrons capturados pelos defeitos superficiais e dos grupos funcionais que coordenam a emissão (FANG *et al.*, 2019; HOAN *et al.*, 2019a; LU *et al.*, 2018).

O comprimento de onda de excitação de 360 nm apresentou a maior fluorescência das nanopartículas. As amostras sob excitação no comprimento de onda máximo (360 nm) obtiveram picos de emissão em 442 nm para os *CDs*-2,5, 444 nm para Na-*CDs*-7, 446 nm para Na-*CDs*-9, 448 nm para Na-*CDs*-5, 448 nm para NH-*CDs*-5, 448 nm para NH-*CDs*-7 e 448 nm para NH-*CDs*-9.

CDs obtidos a partir do resíduo de lichia apresentaram pico de emissão em 443 nm mediante a excitação no comprimento de onda de 365 nm (SAHOO *et al.*, 2020). Além disso, *Carbon dots* produzidos utilizando o fruto coco como fonte de carbono exibiram emissão máxima em 530 nm (CHAUHAN *et al.*, 2020).

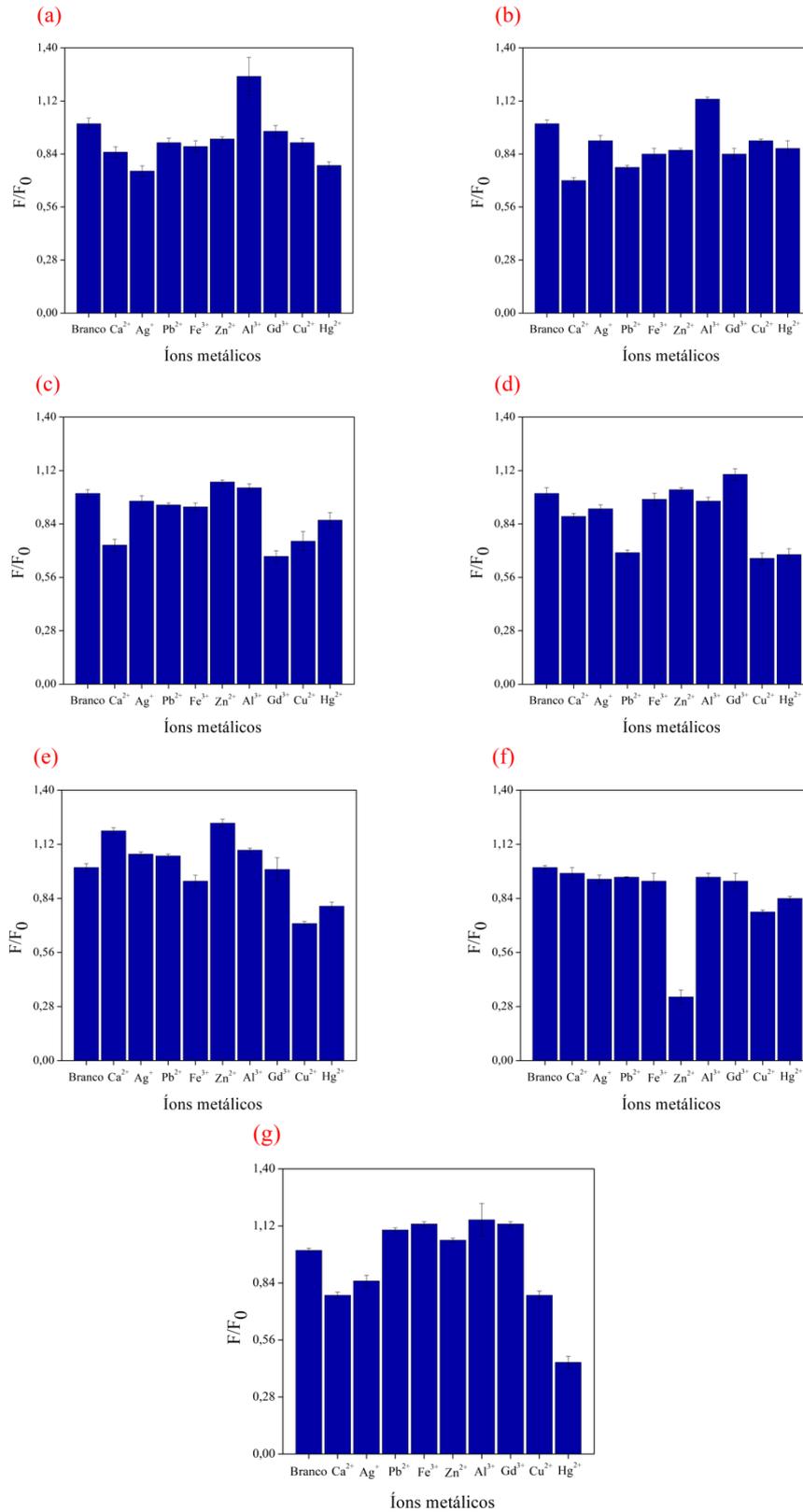
Carbon dots sintetizados a partir do ácido cítrico usando a via microondas apresentaram pico de emissão máximo em 436 nm sob excitação no comprimento de onda de 358 nm (PAJEWSKA-SZMYT; BUSZEWSKI; GADZAŁA-KOPCIUCH, 2020). Portanto, nos experimentos de sensibilidade e seletividade na presença de íons metálicos utilizou-se o comprimento de onda de excitação de 360 nm.

4.1.4 Ensaios de seletividade e sensibilidade dos *CDs*

As Figuras 14(a-g) mostram a razão de F/F_0 de cada íon presente nos respectivos materiais sintetizados. Apenas o NH-*CDs*-7 exibiu seletividade para o zinco (II) em comparação aos outros metais com comprimento de onda de excitação de 360 nm, apresentando uma possível alternativa de sonda fluorescente ao Zn^{2+} .

Diante disso, foram investigados os espectros de fluorescência do material na presença do íon em diferentes concentrações naquela condição em que apresentou seletividade, nesse caso, *carbon dots* sintetizados a partir da modificação com hidróxido de amônio em pH neutro.

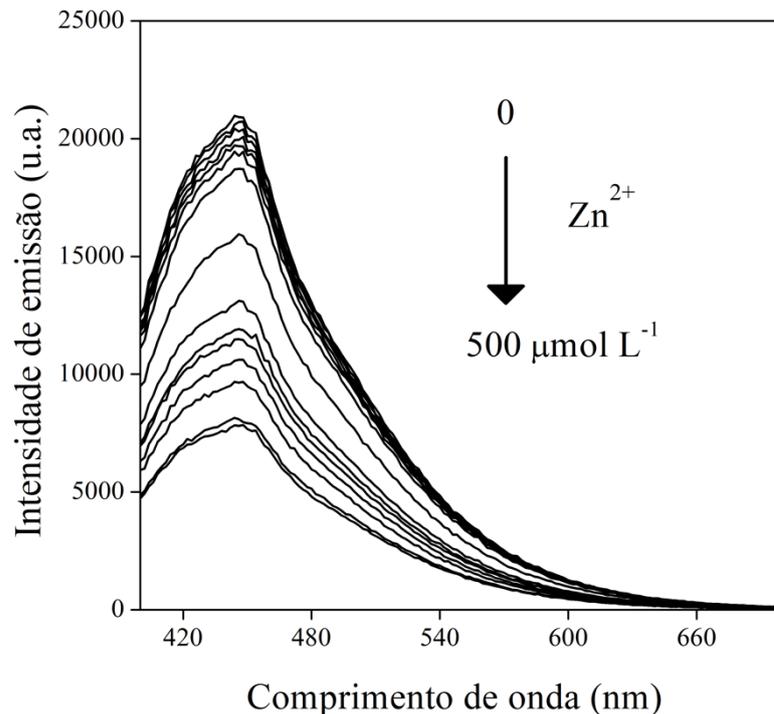
Figura 14 – Ensaio de seletividade dos ($\lambda_{Ex}=360$ nm) (a) *CDs-2,5*; (b) *Na-CDs-5*; (c) *Na-CDs-7*; (d) *Na-CDs-9*; (e) *NH-CDs-5*; (f) *NH-CDs-7*; e (g) *NH-CDs-9*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Na Figura 15 observa-se que à medida que a concentração de Zn^{2+} aumenta (de $0 \mu\text{mol L}^{-1}$ para $500 \mu\text{mol L}^{-1}$), a banda de emissão máxima em 448 nm apresenta uma redução gradual na curva de fluorescência das nanopartículas. Assim, esse resultado confirma que os íons zinco (II) induzem o decréscimo da fluorescência dos *CDs* nessa condição, o que pode ser atribuído à coordenação de proximidade entre o metal e os grupos funcionais das nanopartículas (CARVALHO *et al.*, 2019; MOREIRA *et al.*, 2018), ou seja, apresenta uma maior afinidade termodinâmica com um processo de ligação mais rápido com os grupos funcionais ($-\text{NH}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ e $-\text{OH}$) presentes em *NH-CDs-7* em comparação com os outros metais (ARUMUGAM; KIM, 2018; HOAN *et al.*, 2019a).

Figura 15 – Espectro de fluorescência dos *NH-CDs-7* em diferentes concentrações de zinco (II).

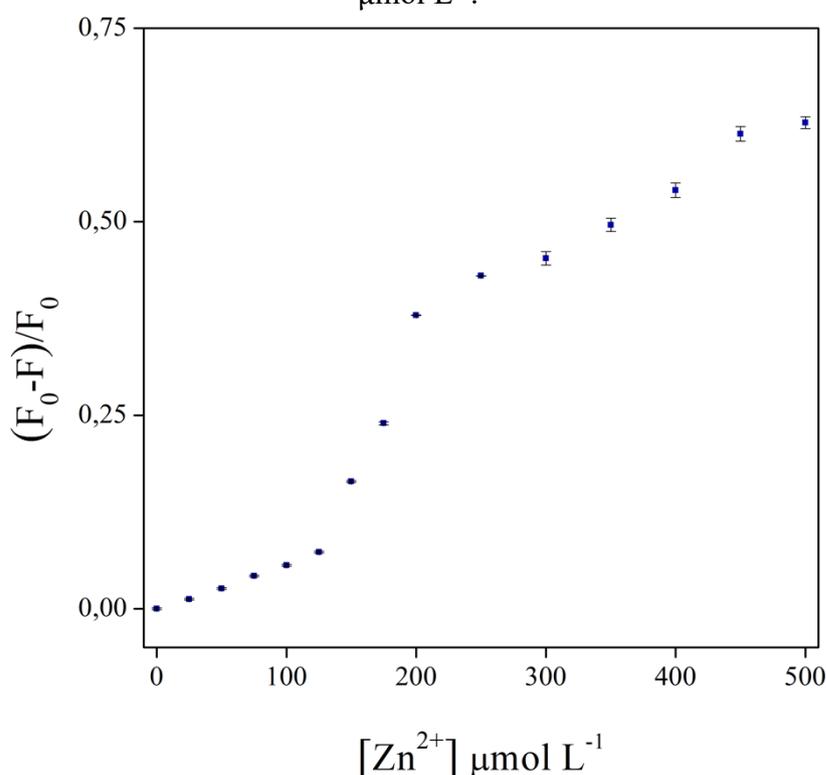


Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Na Figura 16 observa-se uma relação linear entre as faixas de concentração de $0 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $125 \mu\text{mol L}^{-1}$, $125 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $500 \mu\text{mol L}^{-1}$. Esta relação linear em mais de uma faixa é incomum na literatura. No entanto, alguns trabalhos reportaram essa particularidade e explicam que os fenômenos são diferentes para cada faixa

de concentração do analito, desde a formação de nanocomplexos até a agregação das partículas (MA *et al.*, 2019b; RADHAKRISHNAN; PANNEERSELVAM, 2018; YANG *et al.*, 2014).

Figura 16 – Intensidade relativa pela concentração de zinco (II) na faixa de 0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ a 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Na faixa de concentração entre 0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 125 $\mu\text{mol L}^{-1}$ o coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 0,9978, sendo descrito pela Equação 8. O limite de detecção foi calculado pela Equação 7 e determinou-se que a concentração de 5,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ é o valor mínimo para a detecção do zinco com essas nanopartículas. A Organização Mundial da Saúde (OMS) determina que para a água potável o valor máximo de concentração de zinco (II) permitido é de 46 μM (KUDO *et al.*, 2017). Ou seja, o material produzido atende às expectativas de uma sonda fluorescente na detecção do íon em água para consumo, ou seja, apresenta um limite mínimo de sensibilidade abaixo do exigido pela OMS.

$$\frac{F_0 - F}{F_0} = 0,0006 \cdot [\text{Zn}^{2+}] - 0,0017 \quad (8)$$

Na Tabela 8 observa-se uma lista de trabalhos previamente publicados que utilizaram *CDs* na detecção de zinco (II) (DHENADHAYALAN; LIN, 2015; HAN *et al.*, 2018; SONG *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2019e; YANG *et al.*, 2015; YU *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2014). Os *carbon dots* sintetizados nessa dissertação mostram uma relativa baixa sensibilidade ao zinco em comparação aos demais. No entanto, a maioria desses estudos utilizou precursores de grau analítico e algumas espécies de dopagem complexas e caras, a exemplo de *nanoclusters* de ouro vermelho (HAN *et al.*, 2018).

Tabela 8 – Desempenho analítico de diferentes *CDs* para a detecção de zinco (II).

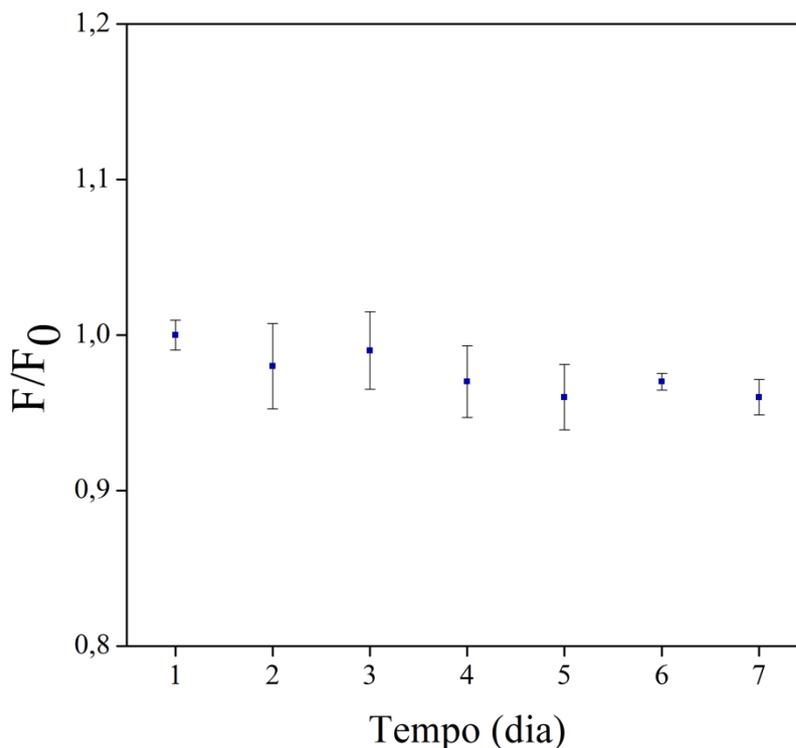
Precursor	Funcionalizante	Faixa dinâmica ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Limite de detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Referência
Prolina	<i>Nanoclusters</i> de ouro vermelho e Fe^{2+}	1,0 – 70	0,10	HAN <i>et al.</i> , 2018
Glutaciona	Formamida	2,5 – 50	1,20	WANG <i>et al.</i> , 2019e
Glicose	Ácido clorídrico	2,0 – 100	2,00	YANG <i>et al.</i> , 2015
Ácido cítrico	Dietilenotriamina	0,5 – 40	0,33	SONG <i>et al.</i> , 2018
Cambuci	NH_4OH	25,0 – 125	5,40	Este trabalho

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Neste trabalho, propôs-se uma rota barata com uma faixa dinâmica ampla e semelhante ao encontrado na literatura (DHENADHAYALAN; LIN, 2015; SONG *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2019e; YANG *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2014). Além disso, aqui é apresentado um precursor de *CDs* sustentável com reagentes de funcionalização economicamente viáveis e de fácil acesso, o que representa um grande diferencial (MA *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2019e).

A estabilidade luminescente dos *carbon dots* modificados com hidróxido de amônio em pH neutro foi avaliada mensurando os espectros de fluorescência em diferentes tempos sob a iluminação UV. Na Figura 17 observa-se que a intensidade do material variou ligeiramente ao longo de sete dias consecutivos, sugerindo que os NH-*CDs*-7 são estáveis em solução, o que representa mais uma vantagem do material sintetizado a partir do fruto do cambuci.

Figura 17 – Estabilidade fluorescente dos NH-*CDs*-7 em diferentes tempos sob a luz UV ($\lambda_{\text{Ex}}=365$ nm).



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Existem inúmeras hipóteses que podem explicar a seletividade dessas nanopartículas ao zinco (II) e não aos demais íons estudados: (i) a estrutura dos *CDs*; (ii) as diversas interações entre os *carbon dots* e o íon metálico; e (iii) a afinidade termodinâmica e o efeito de quelação com os *CDs*. Alumínio (III) e cálcio (II) apresentam uma baixa capacidade de formação de complexos devido à ausência de um orbital *d* parcialmente preenchido quando comparados, por exemplo, com um metal de transição como o zinco (II) e o cobre (II). Em uma perspectiva similar, Ag^+ , Fe^{3+} , Gd^{3+} , Hg^{2+} e Cu^{2+} são metais de transição, porém, devido a algumas particularidades, não interagem eficientemente com as estruturas dos *CDs* (LU *et al.*, 2012). Por exemplo, o uso de *CDs* a partir de nitreto de carbono grafitico foi reportado para a sensibilidade ao cobre (II) e não ao Zn^{2+} , sugerindo que características estruturais são fundamentais para obter uma forte capacidade de decréscimo da fluorescência, como a presença de N=C na estrutura aromática e grupos funcionais (quantidade e qualidade) (ZHANG *et al.*, 2019b).

Nessa dissertação, não se realizou a análise de *XPS*, o que proporcionaria melhor entendimento do fenômeno, visto que permitiria observar se existia a presença de N=C envolvido ou não no anel aromático, entre outras informações. Portanto, pode-se sugerir, de

maneira geral, que, neste trabalho, a seletividade dos *CDs* ao zinco (II) e não aos demais íons metálicos está relacionada à afinidade de formação de quelatos com o nitrogênio, oxigênio e outras espécies com ligações π , seguido pela eficiência da transferência de elétrons (WANG *et al.*, 2019e). Ao avaliar o potencial zeta dos *CDs* na ausência e na presença de zinco (II), percebe-se que o mesmo variou de $-20,27 \text{ mV} \pm 0,27 \text{ mV}$ a $-16,54 \text{ mV} \pm 0,59 \text{ mV}$ depois da adição do metal, demonstrando que os íons são levemente adsorvidos na superfície das nanopartículas de carbono para neutralizar as cargas negativas (HU *et al.*, 2019).

4.2 COMPÓSITO HÍBRIDO APLICADO NA DETECÇÃO DE PRATA E FERRO (III)

A partir deste tópico são discutidos os resultados obtidos da síntese e caracterização dos *carbon dots* funcionalizados com fósforo (P-*CDs*) utilizando o planejamento experimental do tipo Box-Behnken e a impregnação dessas nanopartículas em uma blenda biopolimérica. Os resultados apresentados nesta seção estão baseados no artigo intitulado “*Polymeric Blends of Carboxymethyl Cellulose and Sodium Alginate Containing Functionalized Carbon Dots Result in Stable and Efficient Fluorescent Films for Silver and Iron (III) Sensing*” (*Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10.1016/j.jece.2021.105728) publicado por Afonso Henrique da Silva Júnior, Domingos Lusitâneo Pier Macuvele, Humberto Gracher Riella, Cíntia Soares e Natan Padoin. Copyright© Elsevier B. V. *All rights reserved.*

4.2.1 Síntese e caracterização dos P-*CDs*

Para a produção de P-*CDs* utilizou-se o planejamento experimental do tipo Box-Behnken com o propósito de otimizar as condições de síntese dessas nanopartículas, variando a concentração de hipofosfito de sódio (NaPO_2H_2), a temperatura e o tempo de reação. Na Tabela 9 observam-se os ensaios realizados aleatoriamente com os respectivos valores de resposta em análise (RQ%). Pelos resultados da Tabela 9, alguns experimentos apresentaram baixo rendimento quântico, enquanto em outros ensaios valores acima de 2% foram observados. Os *CDs* que apresentaram maior rendimento quântico (4,17%) foram sintetizados nas seguintes condições, em concentração de 1,0 M de NaPO_2H_2 , em temperatura de 150 °C e por um tempo de reação de 6 h. A síntese de *carbon dots* a partir da dextrose modificados com fosfato dissódico demonstrou um rendimento quântico de 6,73% (MOLKENOVA;

ATABAEV, 2019). A diferença no valor de RQ entre o encontrado na literatura e o presente trabalho pode estar relacionada aos procedimentos metodológicos, como o sal utilizado, o tempo e a temperatura.

Tabela 9 – Ensaio do planejamento experimental do tipo Box-Behnken para a síntese dos *CDs* a partir do fruto cambuci.

Ensaio	[NaPO ₂ H ₂] (mol L ⁻¹)	T (°C)	t (h)	RQ (%)
1	0,5	90	4	0,99
2	1,5	90	4	0,56
3	0,5	150	4	1,73
4	1,5	150	4	1,54
5	0,5	120	2	0,50
6	1,5	120	2	0,25
7	0,5	120	6	1,05
8	1,5	120	6	1,98
9	1,0	90	2	0,70
10	1,0	150	2	0,56
11	1,0	90	6	0,88
12	1,0	150	6	4,17
13	1,0	120	4	0,75
14	1,0	120	4	0,82
15	1,0	120	4	0,72

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Através do planejamento experimental, propôs-se um modelo polinomial que descreve estatisticamente a síntese de *CDs* em questão. O modelo representado pela Equação 9 têm as variáveis x_1 , x_2 e x_3 correspondentes à concentração de hipofosfito de sódio, à temperatura e ao tempo de reação, respectivamente.

$$RQ (\%) = 14,64 - 0,1841x_2 - 2,185x_3 + 0,000597x_2^2 + 0,0693x_3^2 + 0,295x_1x_3 + 0,01429x_2x_3 \quad (9)$$

Pela Equação 9 observa-se que o rendimento quântico é influenciado, principalmente, pelas variáveis tempo e temperatura de reação. Analisando os coeficientes codificados, a interação do termo x_2x_3 apresenta a maior influência (0,857). Além disso, os termos x_2 , x_3 e x_2^2 mostram grande significância no valor final de RQ, com coeficientes codificados de 0,609; 0,759; e 0,537, respectivamente. Esses resultados corroboram com outros estudos que avaliaram a síntese de *CDs* através do planejamento experimental Box-

Behnken e observaram que a temperatura e o tempo de reação são as principais variáveis que controlam o processo de síntese (BARATI *et al.*, 2015; DELA CRUZ *et al.*, 2019). Diante disso, assume-se que o planejamento realizado nessa dissertação é consistente com a literatura. Portanto, os termos x_2 e x_3 são os principais responsáveis pelo processo de produção dessas nanopartículas, por serem fundamentais na carbonização e na hidrólise que ocorre durante a fabricação (DELA CRUZ *et al.*, 2019).

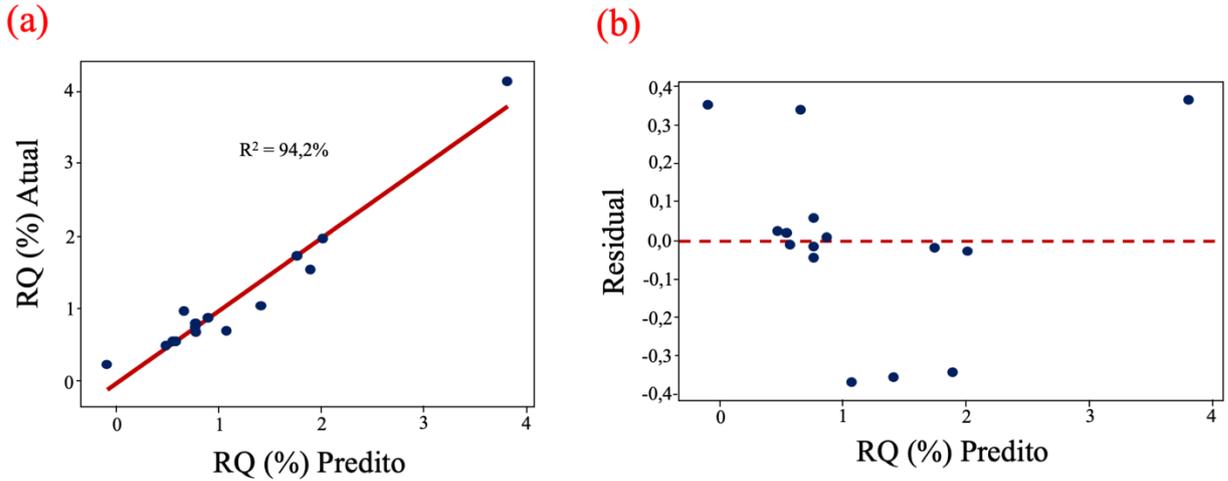
A análise de variância (ANOVA) do modelo proposto pode ser visualizada na Tabela 10. O valor F para o modelo foi de 8,98, com apenas 1,3% de chance de ruído. A tabela também mostra que os valores de p estão muito acima de 0,05 para os termos x_1 , x_1^2 e x_1x_2 . Assim, esses foram removidos da Equação 9. Os valores do coeficiente de determinação (R^2), R^2 ajustado e R^2 predito do modelo foram 94,17%, 83,68% e 7,31%, respectivamente. Além disso, outra variável significativa observada na ANOVA é o valor de F da Falta de Ajuste (95,17) em relação ao Erro Puro. A Figura 18(a) mostra o gráfico de predito *versus* observado para verificar a confiabilidade do modelo, o qual apresentou um R^2 de 94,2%. Este alto valor de coeficiente de determinação sugere que o modelo proposto é suficiente para estimar o valor do rendimento quântico. A Figura 18(b), tem-se o gráfico de resíduos em função dos valores preditos de rendimento quântico e é possível observar que a dispersão aleatória e a variância semelhante sugerem um planejamento experimental adequado para a síntese dos CDs.

Tabela 10 – ANOVA do planejamento experimental do tipo Box-Behnken.

Fonte	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F	p
Modelo	9	12,2340	1,35930	8,98	0,013
x_1	1	0,0004	0,00045	0,00	0,959
x_2	1	2,9646	2,96461	19,58	0,007
x_3	1	4,6056	4,60561	30,41	0,003
x_1^2	1	0,0336	0,03362	0,22	0,657
x_2^2	1	1,0651	1,06508	7,03	0,045
x_3^2	1	0,2835	0,28348	1,87	0,230
x_1x_2	1	0,0144	0,01440	0,10	0,770
x_1x_3	1	0,3481	0,34810	2,30	0,190
x_2x_3	1	2,9412	2,94122	19,42	0,007
Residual	5	0,7571	0,15143		
Falta de Ajuste	3	0,7519	0,25062	95,17	0,010
Erro Puro	2	0,0053	0,00263		

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

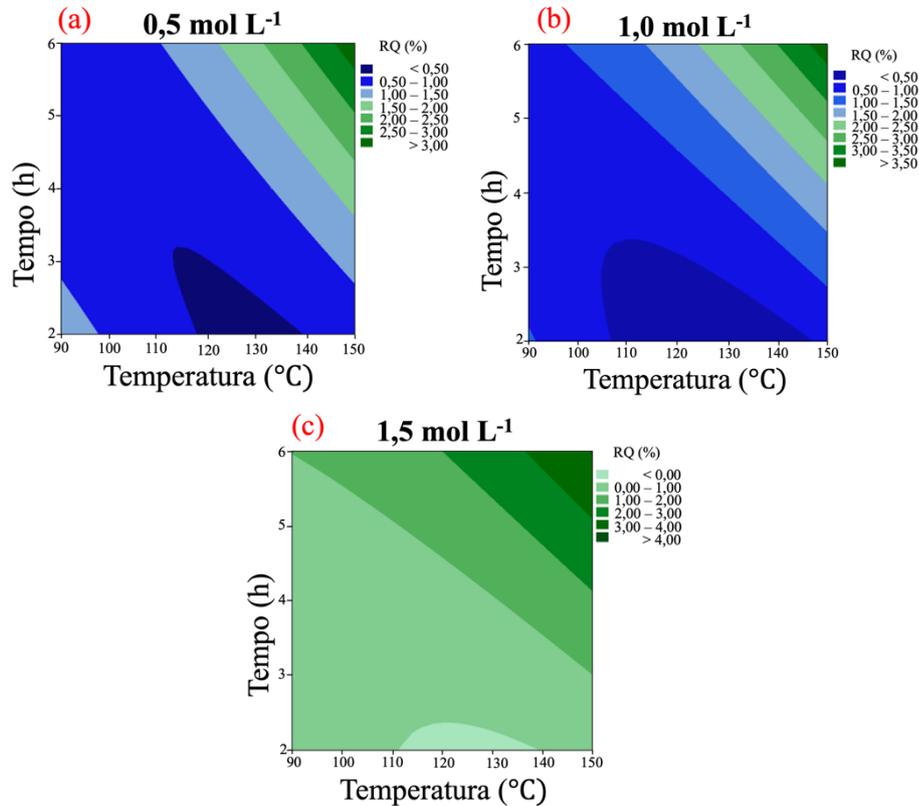
Figura 18 – Gráficos de diagnóstico para a otimização da síntese dos *CDs*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

As Figuras 19(a-c) mostram os efeitos da concentração de hipofosfito de sódio na produção de *CDs*. Nas concentrações de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, o valor de RQ foi maior apenas em alta temperatura e elevado tempo de reação.

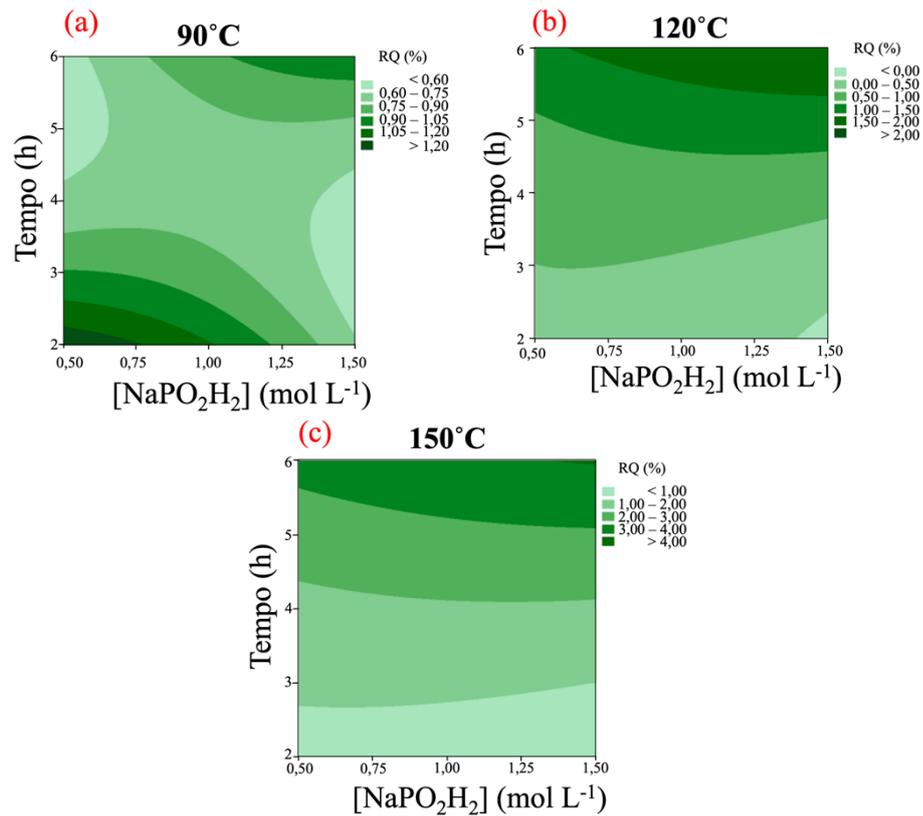
Figura 19 – Curvas de contorno do efeito da concentração de hipofosfito na síntese dos *CDs*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Nas Figuras 20(a-c) observam-se os efeitos da temperatura na resposta em análise. As temperaturas de 120 °C e 150 °C apresentaram um alto rendimento quântico em tempo de reação acima de 5 h, independentemente da concentração de hipofosfito de sódio.

Figura 20 – Curvas de contorno do efeito da temperatura na síntese dos CDs.

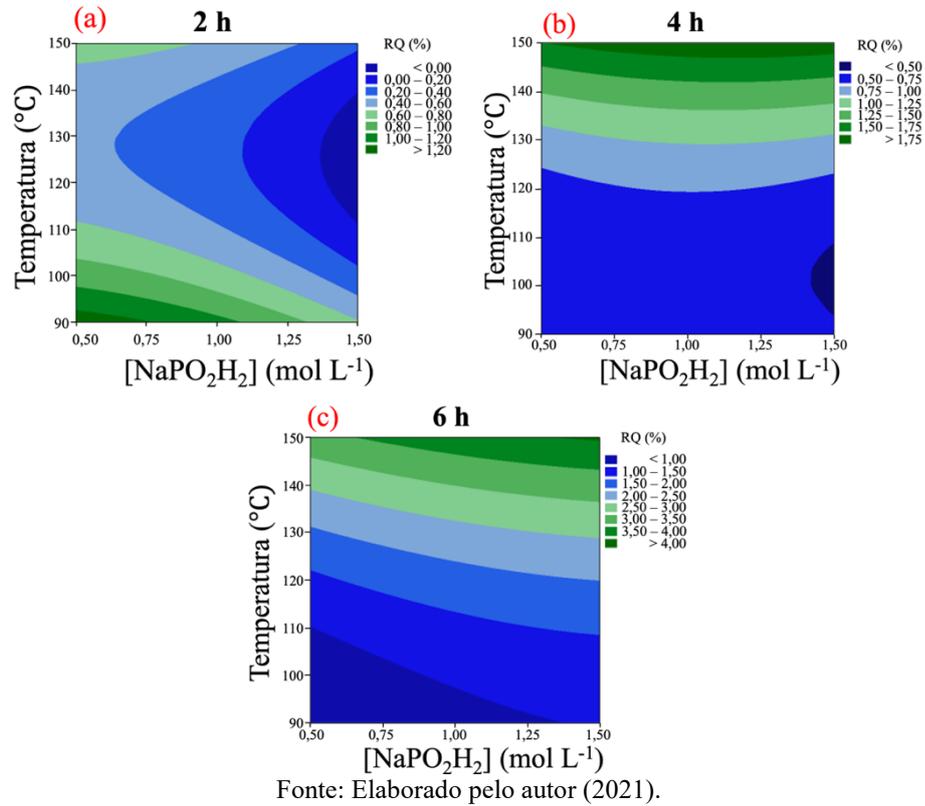


Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Por sua vez, as Figuras 21(a-c) mostram os efeitos do tempo na síntese das nanopartículas. No tempo de reação de 2 h, valores medianos de RQ são observados em temperatura e em concentração de hipofosfito de sódio baixas, sugerindo a possibilidade de redução de custo quanto ao gasto energético e com reagente.

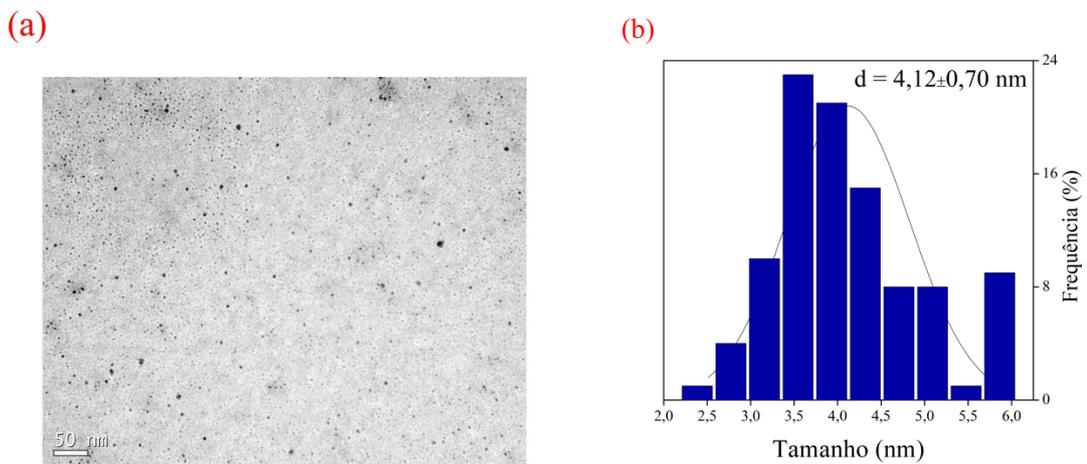
Em 6 h de reação, os maiores valores de rendimento quântico são observados para uma faixa de temperatura de 135 °C a 150 °C.

Figura 21 – Curvas de contorno do efeito do tempo de reação na síntese dos *CDs*.



Na micrografia (Figura 22(a)) visualiza-se nanopartículas com formatos esféricos e diâmetro variando entre 3 nm e 6 nm (Figura 22(b)). *CDs* produzidos a partir de *Ocimum sanctum* exibiram diâmetros na faixa de 4 nm a 7 nm (KUMAR *et al.*, 2017).

Figura 22 – (a) MET; e a (b) distribuição de tamanho dos *CDs*.

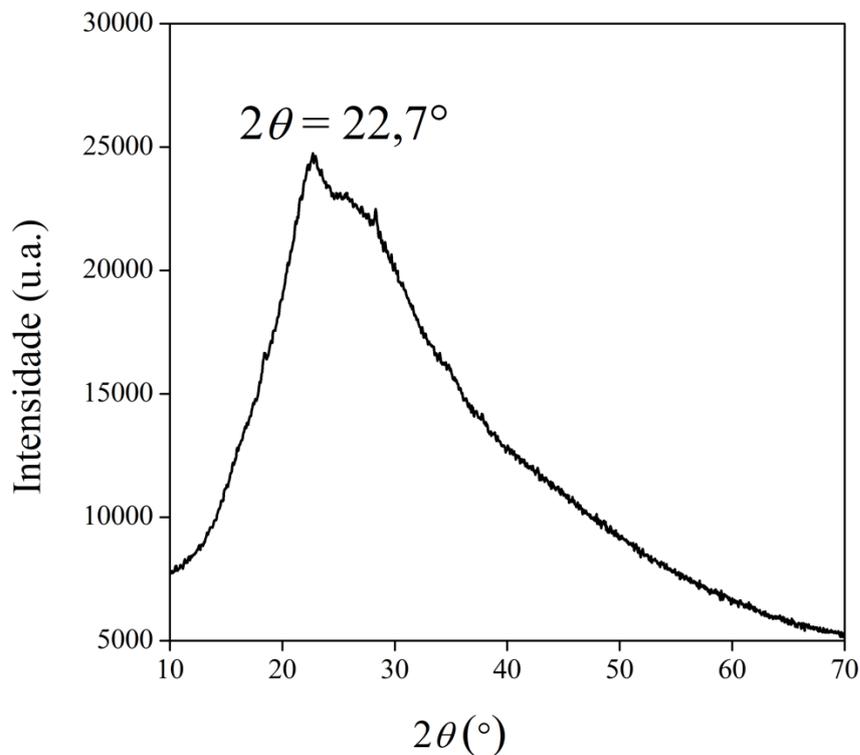


Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

A Figura 23 apresenta a análise de DRX, sendo possível visualizar picos de difração centrados em $2\theta = 22,7^\circ$ e $2\theta = 28,4^\circ$. A distância entre camadas (d) de $2\theta = 22,7^\circ$ apresentou um valor de 0,39 nm.

Um valor semelhante de distância entre camadas de *CDs* sintetizados a partir do resíduo de papel pela via hidrotérmica ($d = 0,393$ nm) foi reportado (WEI *et al.*, 2014). Além disso, os autores sugeriram que por apresentar um valor de d maior que o do grafite (0,33 nm), os *CDs* não são gráfiticos e sugerem uma natureza cristalina baixa.

Figura 23 – DRX dos P-*CDs*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

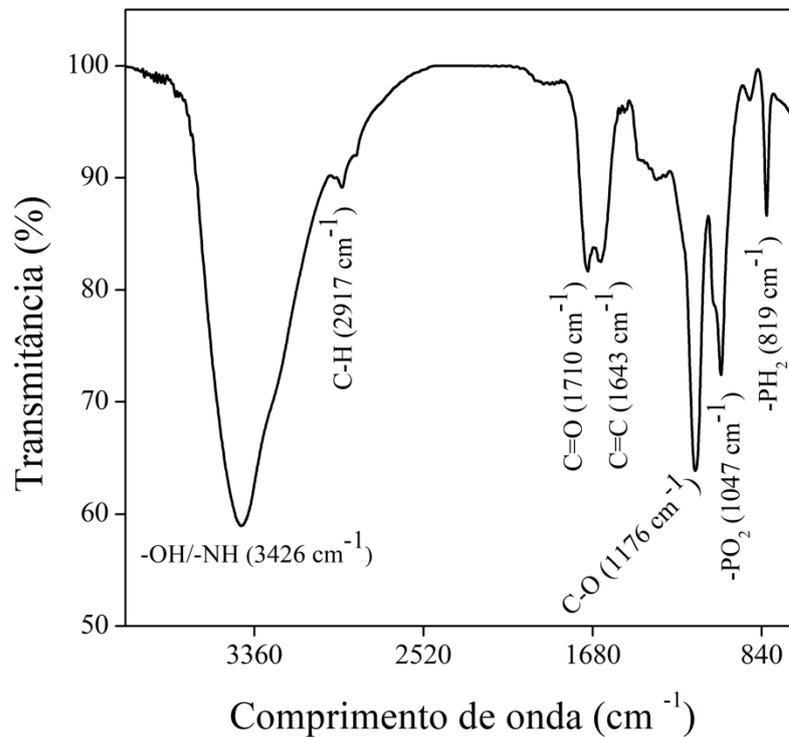
Na Figura 24 é apresentado o espectro de *FTIR* dos *carbon dots*. Pelo resultado da análise dos P-*CDs*, observa-se a presença de bandas características de $-\text{OH}/-\text{NH}$ (3426 cm^{-1}), $\text{C}-\text{H}$ (2917 cm^{-1}), $\text{C}-\text{H}$ (2859 cm^{-1}), $\text{C}=\text{O}$ (1710 cm^{-1}), $\text{C}=\text{C}$ (1643 cm^{-1}), $-\text{NH}_2$ (1454 cm^{-1}), $-\text{OH}$ (1363 cm^{-1}), $\text{C}-\text{O}$ (1176 cm^{-1}) e CH_2 (898 cm^{-1}) (LU *et al.*, 2018; MONTE-FILHO *et al.*, 2019; MOREIRA *et al.*, 2018).

CDs sintetizados a partir do tomate apresentaram vibrações similares (AHMED *et al.*, 2020). Além disso, as bandas em 1047 cm^{-1} e 819 cm^{-1} são atribuídas aos grupos PO_2 e PH_2 , respectivamente (BOUSNINA *et al.*, 2015; TRIVEDI; DAHRYN TRIVEDI, 2015).

Portanto, a presença dessas vibrações confirma o êxito da funcionalização dos *CDs* com os grupos P–H e P–O.

Além disso, a presença de muitos grupos eletronegativos no espectro da análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier corroborou com o resultado do potencial zeta obtido de $-3,61 \text{ mV} \pm 0,814 \text{ mV}$.

Figura 24 – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier dos P-*CDs*.

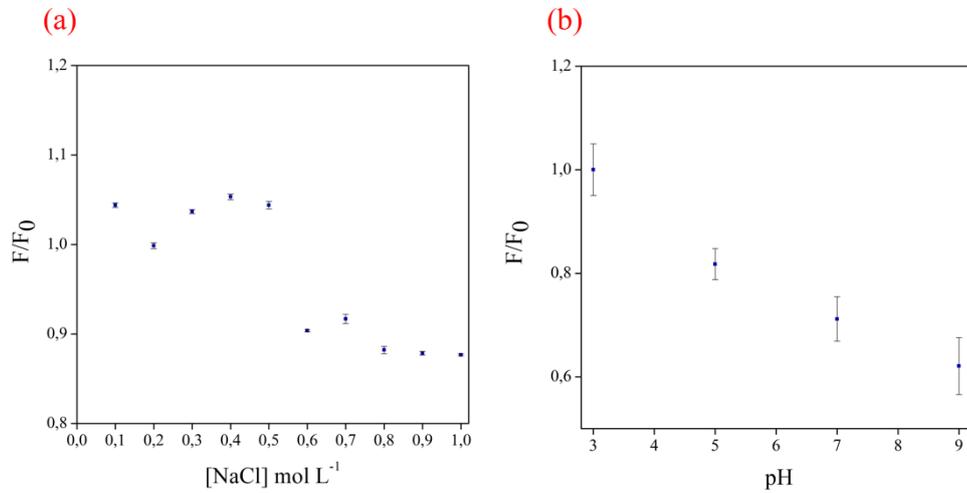


Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Para avaliar a estabilidade iônica da solução de *carbon dots*, espectros de fluorescência foram obtidos em diferentes concentrações de NaCl (0 mol L^{-1} – $1,0 \text{ mol L}^{-1}$). A Figura 25(a) mostra que o material possui excelente estabilidade iônica na presença de cloreto de sódio, mesmo em alta concentração, com uma leve diminuição da fluorescência.

Além disso, ao se avaliar a dependência da fluorescência dos *CDs* com a variação do pH (3, 5, 7 e 9), observa-se na Figura 25(b) que o aumento do pH provocou a sua redução.

Figura 25 – (a) Estabilidade iônica dos P-CDs; e (b) a dependência da fluorescência com a variação do pH.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

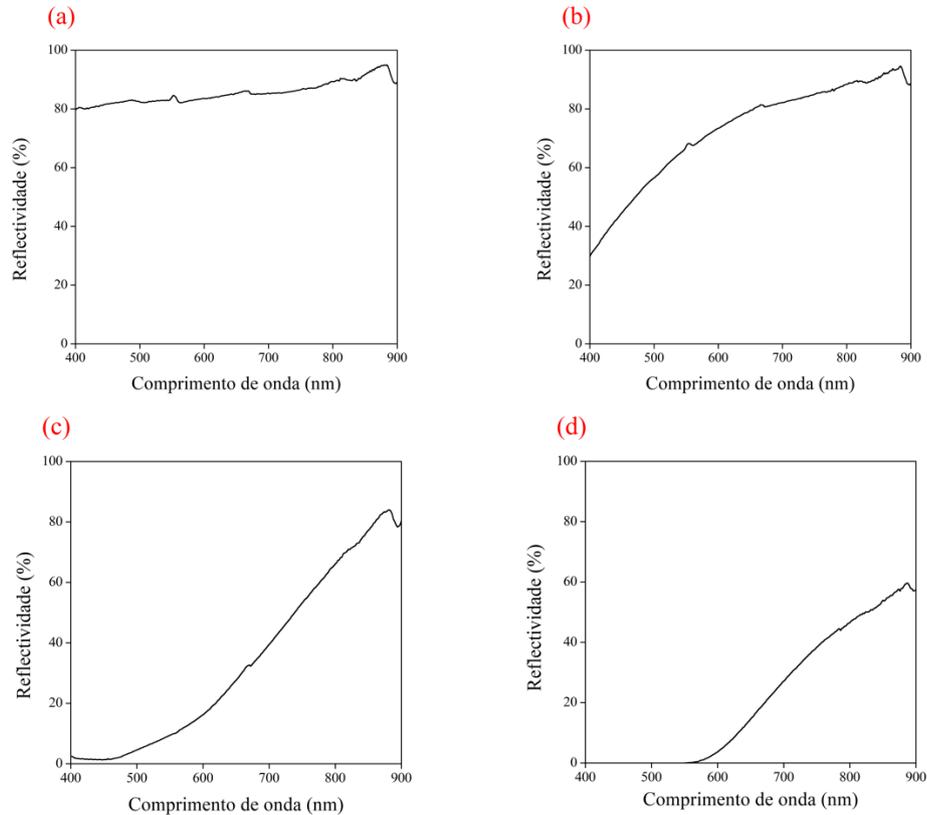
4.2.2 Síntese e caracterização dos filmes

As Figuras 26(a-d) mostram a análise de *DRS* para o CMC-Na/AS, CMC-Na/AS/P-CDs, CMC-Na/AS/P-CDs/Ag⁺ e CMC-Na/AS/P-CDs/Fe³⁺.

Na faixa entre 400 nm e 900 nm, os filmes demonstraram baixa reflectividade comparados ao CMC-Na/AS/P-CDs depois da imersão nas respectivas soluções com os íons metálicos. Esses resultados sugerem que os íons estão impregnados na superfície dos filmes (óxidos metálicos).

Para melhor entendimento do processo, realizou-se a análise de espectroscopia de absorção atômica separadamente em cada solução, antes e após a imersão do filme funcionalizado com os P-CDs. A análise mostrou que a concentração de prata diminuiu de 98,48 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para 97,70 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e de ferro (III) diminuiu de 96,22 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para 95,40 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Figura 26 – Espectro de *DRS* do (a) CMC-Na/AS; (b) CMC-Na/AS/P-*CDs*; (c) CMC-Na/AS/P-*CDs*/Ag⁺; e (d) CMC-Na/AS/P-*CDs*/Fe³⁺.



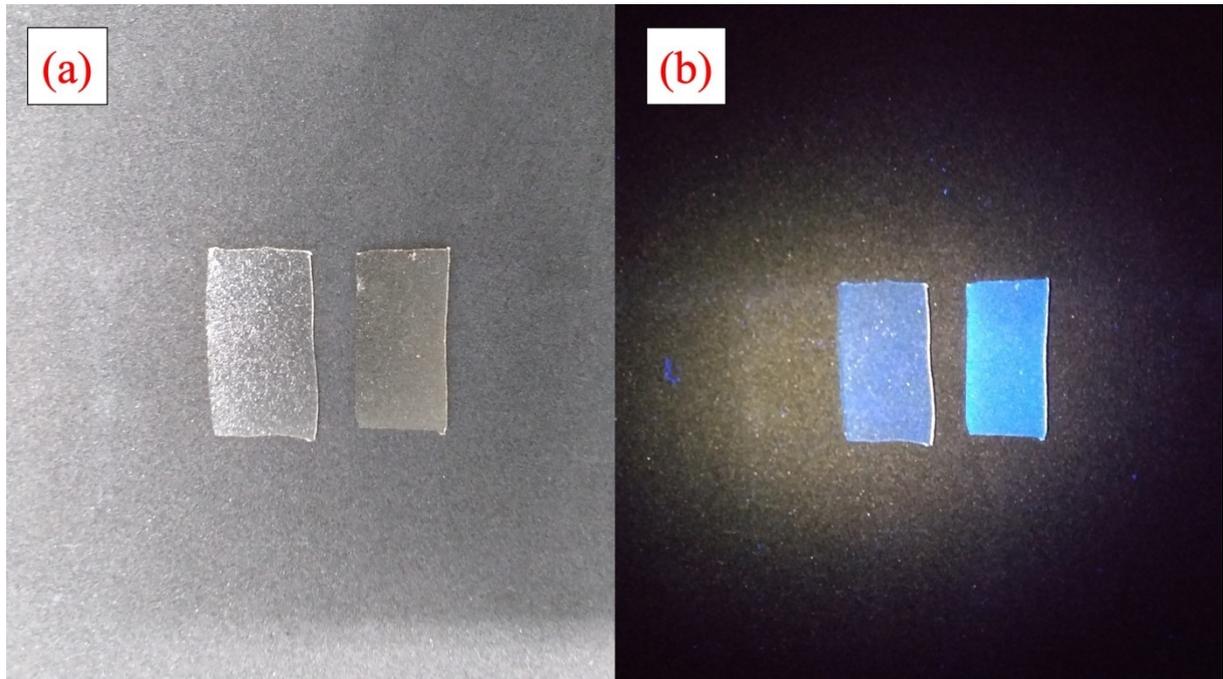
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

O aspecto poroso dos filmes com e sem P-*CDs* é visualizado na fotografia da Figura 27(a), em que é possível observar que as nanopartículas de carbono podem ter desempenhado dois papéis importantes quando inseridas na matriz polimérica:

(i) o grau de reticulação pode ter aumentado devido aos ligantes presentes nas nanopartículas (RADHAKRISHNAN; PANNEERSELVAM, 2018); e

(ii) atuou como funcionalizador da superfície dos filmes (LIN *et al.*, 2019), otimizando as propriedades de fluorescência do material (Figura 27(b)) (KANIEWSKA; KARBARZ; KATZ, 2020).

Figura 27 – Fotografias dos filmes sob a (a) luz natural; e (b) a luz UV ($\lambda_{\text{Ex}}=365 \text{ nm}$).



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Na Figura 28 apresenta o espectro de emissão do CMC-Na/AS/P-*CDs*, em que se realizou a excitação entre os comprimentos de onda de 260 nm – 440 nm.

Quando o comprimento de onda de excitação variou de 260 nm para 360 nm, observou-se um aumento gradual na intensidade luminescente do material com pico máximo em 443 nm.

Em filmes híbridos de *CDs* em uma matriz de poli(álcool vinílico) (PVA) foram reportados resultados semelhantes, com pico máximo de emissão em 459 nm (CARVALHO *et al.*, 2019).

Na Figura 29 mostra a estabilidade fluorescente do CMC-Na/AS/P-*CDs* ao longo de um período de 240 min exposto à luz UV. A intensidade luminescente variou ligeiramente ao longo desse tempo, sugerindo que o filme apresenta estabilidade fluorescente satisfatória, sendo uma característica importante para aplicações de sensoriamento.

Figura 28 – Espectro de emissão do CMC-Na/AS/P-CDs.

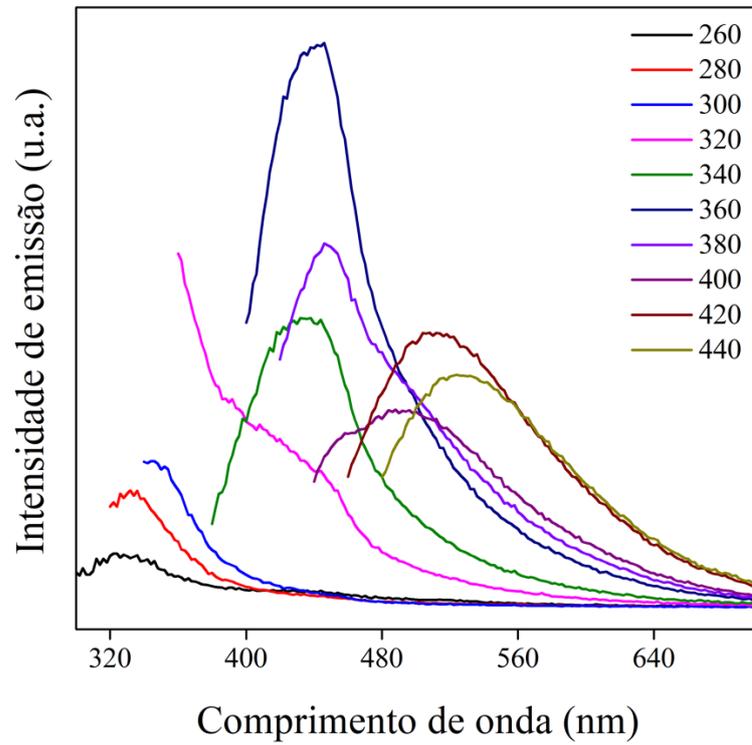
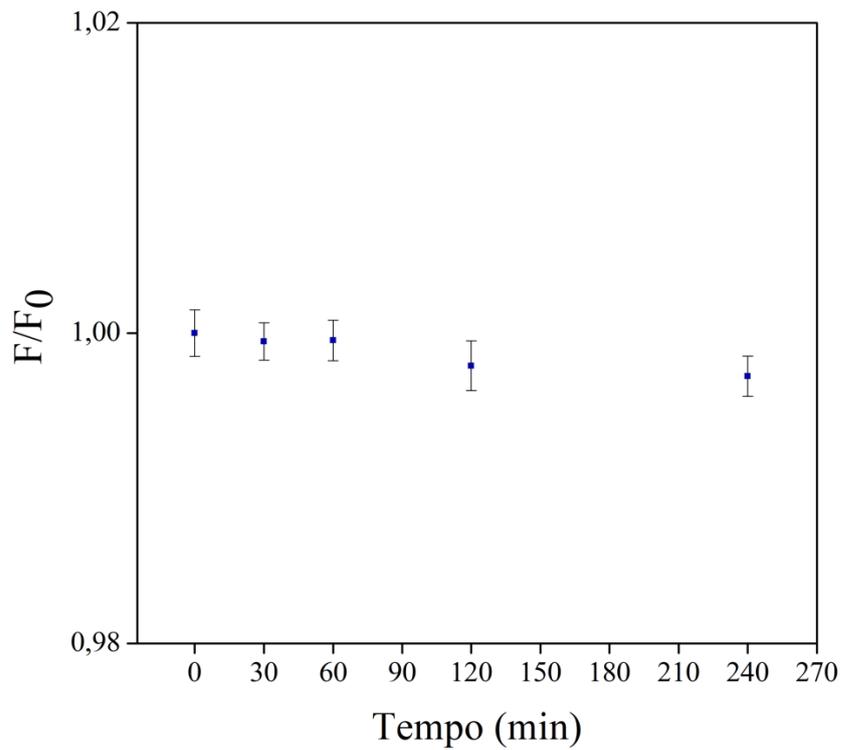


Figura 29 – Estabilidade fluorescente do filme híbrido em diferentes tempos sob a luz UV.

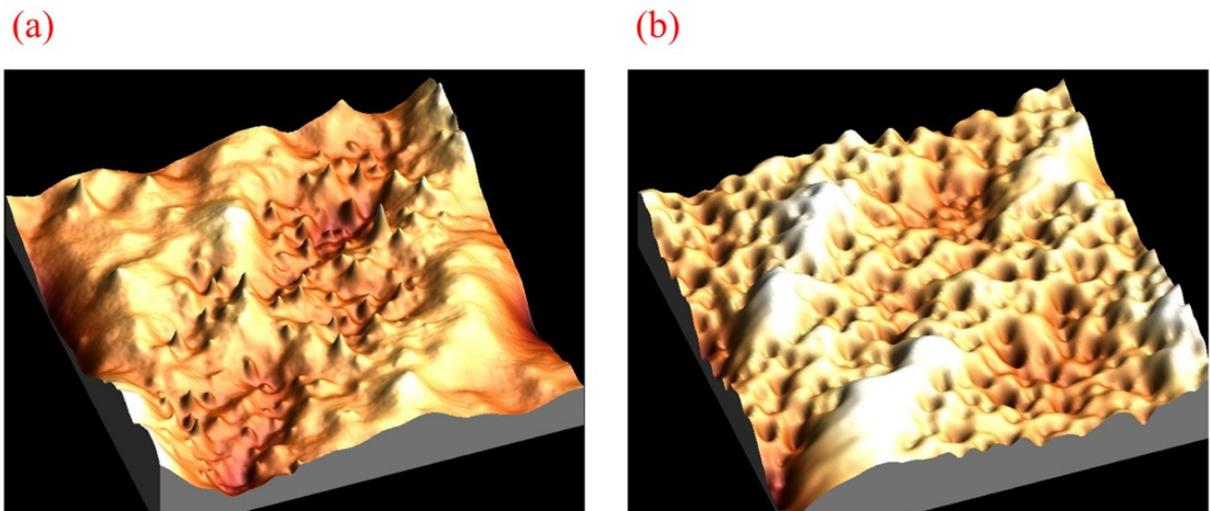


Para investigar a topologia dos filmes CMC-Na/AS e CMC-Na/AS/P-CDs, a análise de *AFM* foi realizada (Figuras 30(a-b)). Rugosidades médias quadráticas (*RMS*) de 33,30 nm e 46,19 nm foram encontradas para o filme sem e com *CDs*, respectivamente. A rugosidade pode influenciar muito as propriedades ópticas, mecânicas e adsorptivas do compósito híbrido. You *et al.* (2016) reportaram valores de *RMS* para filme de CMC-Na puro e filme de CMC-Na incorporado com *CDs* de 1,24 nm e 3,88 nm, respectivamente. As diferenças de rugosidade reportadas na literatura e no presente estudo podem estar relacionadas à blenda polimérica e ao grau de reticulação (KONWAR *et al.*, 2015).

Ao se avaliar o grau de entumescimento (*S*%) dos filmes sem e com *CDs*, observou-se que após 24 h em água pura o filme sem as nanopartículas obteve 2020,12% \pm 176% de entumescimento, enquanto com *CDs* um valor de 138,29% \pm 7% foi encontrado. Esses resultados mostram que a redução do grau de entumescimento quando os *CDs* estão na matriz polimérica pode estar relacionada aos grupos funcionais presentes nas nanopartículas responsáveis pela hidrofiliabilidade e densidade de reticulação (CHEN *et al.*, 2008; KAŞGÖZ; DURMUŞ; KAŞGÖZ, 2008).

Os ângulos de contato do filme sem e com *CDs* foram de 28,74° \pm 0,1° e 40,37° \pm 0,1°, respectivamente. O aumento desse valor com a presença das nanopartículas pode ser explicado pelo aumento da hidrofobicidade do material devido aos compostos aromáticos dos *CDs* (VORONOV; PAPAVALASSILIOU; LEE, 2008).

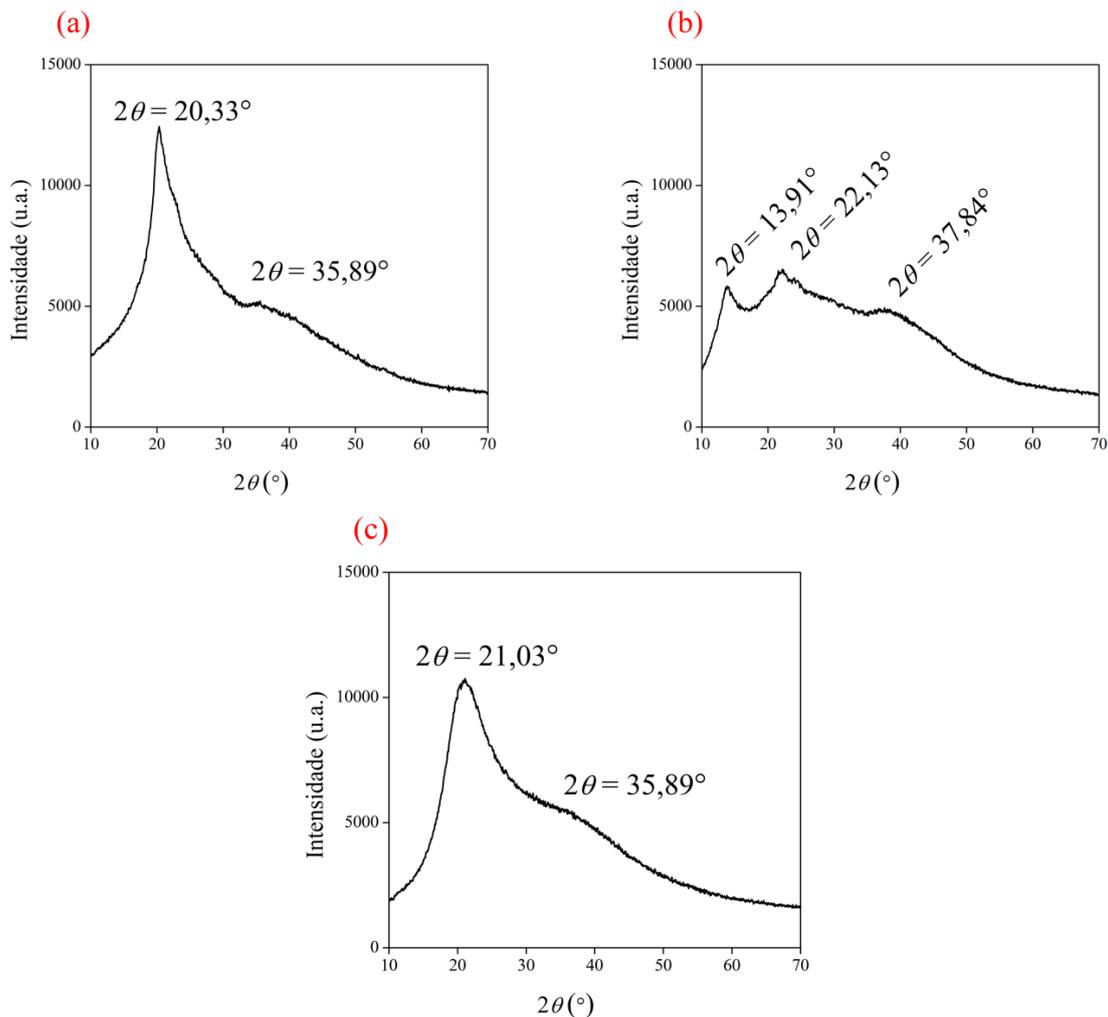
Figura 30 – Imagens de *AFM* do (a) CMC-Na/AS; e (b) CMC-Na/AS/P-CDs.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Nas Figuras 31(a-c) estão presentes as análises de DRX para os polímeros CMC-Na, AS e o filme CMC-Na/AS/P-CDs. O perfil de DRX do pó de CMC-Na apresentou picos cristalinos em torno de $2\theta = 20,33^\circ$ e $2\theta = 35,26^\circ$. No perfil do pó de alginato de sódio visualizam-se três picos, o primeiro em $2\theta = 13,91^\circ$, o segundo em $2\theta = 22,13^\circ$ e o terceiro em $2\theta = 37,84^\circ$. No perfil de DRX do filme CMC-Na/AS/P-CDs é possível observar que a cristalinidade de ambos os polímeros foi reduzida e os picos foram deslocados, mostrando um pico agudo em $2\theta = 21,03^\circ$ e um pico menos acentuado em $2\theta = 35,89^\circ$. Essas diferenças são causadas pela formação de novas ligações químicas entre os polímeros e as nanopartículas, e também devido à reticulação e à forte interação eletrostática (DONG *et al.*, 2011; KAIHARA; SUZUKI; FUJIMOTO, 2011). Perfis semelhantes de DRX foram reportados anteriormente para os mesmos polímeros (KUILA; RAY, 2014; THOMAS *et al.*, 2015).

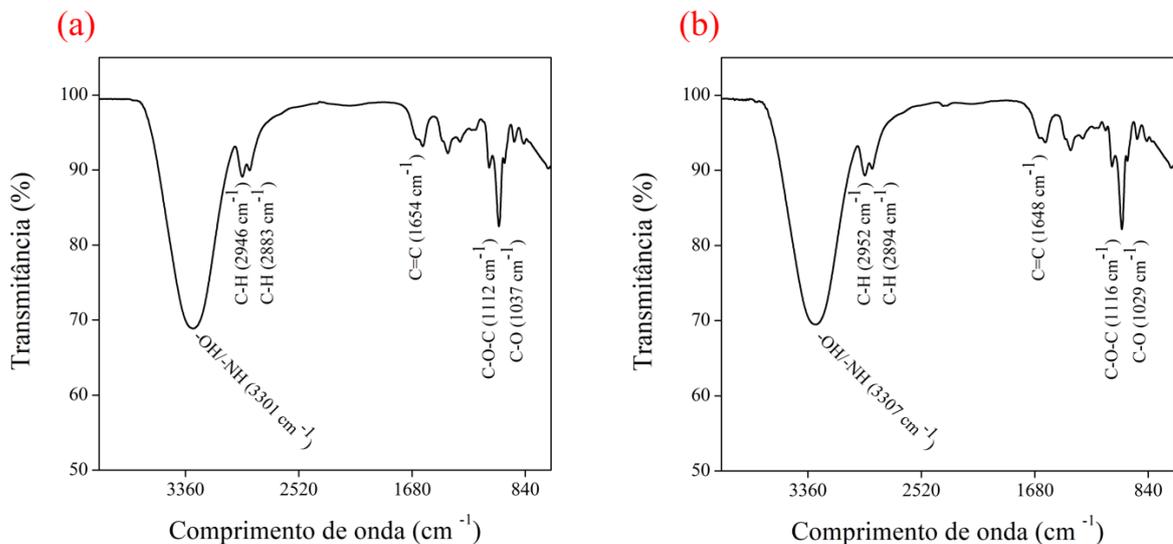
Figura 31 – DRX do (a) CMC-Na; (b) AS; e (c) CMC-Na/AS/P-CDs.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Os espectros de *FTIR* dos filmes com e sem *carbon dots* são mostrados nas Figuras 32(a-b). A maioria dos picos observados é compartilhada entre as amostras, demonstrando que o filme com *CDs* reteve os principais grupos funcionais, tanto das nanopartículas quanto dos biopolímeros. O alargamento do pico em 3300 cm^{-1} no espectro é atribuído às ligações de hidrogênio entre os grupos -OH dos componentes presentes no filme (CMC-Na, alginato de sódio, glicerol e *CDs*) (RUAN *et al.*, 2019). O deslocamento do pico de 1654 cm^{-1} em CMC-Na/AS para 1648 cm^{-1} em CMC-Na/AS/P-*CDs* é devido ao aumento no alongamento característico de $\text{C}=\text{C}$. Os picos em 2946 cm^{-1} e 2883 cm^{-1} no filme CMC-Na/AS e em 2952 cm^{-1} e 2894 cm^{-1} no compósito CMC-Na/AS/P-*CDs* são característicos de C-H (KONERU; DHARMALINGAM; ANANDALAKSHMI, 2020). Os picos entre 1654 cm^{-1} e 1419 cm^{-1} correspondem às vibrações de COO- alongamento assimétrico e simétrico dos polímeros (CMC-Na e AS) (HAN; WANG, 2017). O pico em 1112 cm^{-1} no filme sem *CDs*, deslocado para 1116 cm^{-1} no material com as nanopartículas, é atribuído ao grupo C-O-C (MONDAL; YEASMIN; RAHMAN, 2015). O pico em 1037 cm^{-1} de CMC-Na/AS, deslocado para 1029 cm^{-1} em CMC-Na/AS/P-*CDs*, é devido ao aumento no alongamento característico de C-O presente na matriz polimérica após a adição de *CDs* (DAEMI; BARIKANI, 2012). Portanto, observa-se, através dos espectros de *FTIR*, que os *CDs* foram impregnados com sucesso na matriz polimérica.

Figura 32 – *FTIR* do (a) CMC-Na/AS; e (b) CMC-Na/AS/P-*CDs*.

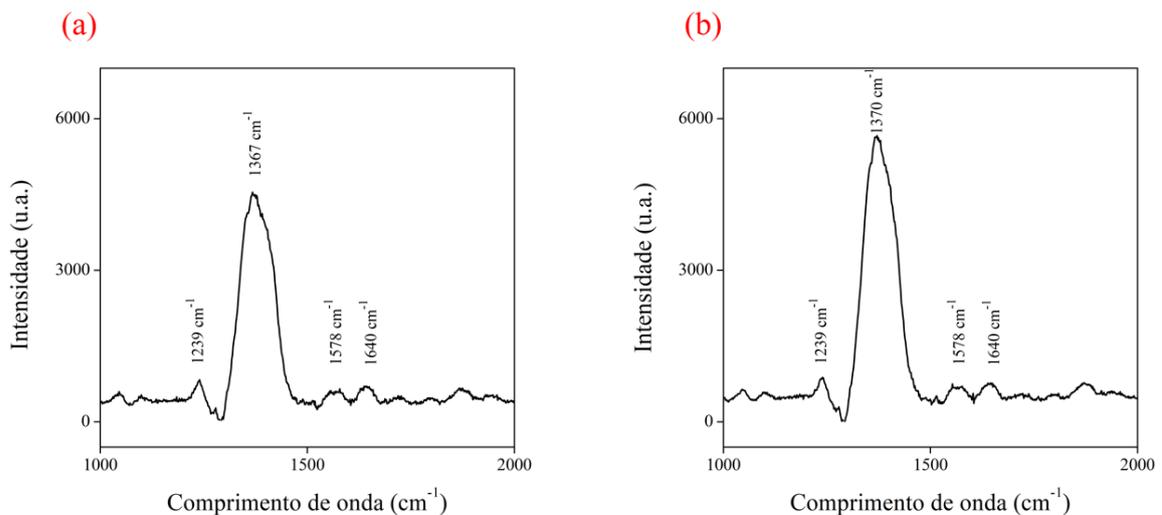


Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Nas Figuras 33(a-b) mostram o espectro Raman para os dois filmes sintetizados (CMC-Na/AS e CMC-Na/AS/P-*CDs*). Os espectros mostram três picos comuns entre ambos (1239 cm^{-1} , 1578 cm^{-1} e 1640 cm^{-1}). Além disso, observam-se em 1367 cm^{-1} e 1370 cm^{-1} , respectivamente, bandas presentes em CMC-Na/AS e CMC-Na/AS/P-*CDs* deslocadas e com maior intensidade no filme com as nanopartículas. A banda em 1239 cm^{-1} , por sua vez, é característica dos modos vibracionais de alongamento COC, $\nu(\text{COC})$, $\delta(\text{HCC})$, $\delta(\text{HCO})$ e $\delta(\text{COH})$ (PIELESZ; BAĞ, 2008). A banda em 1640 cm^{-1} corresponde ao modo vibracional de alongamento C=C (SCHNEIDER *et al.*, 2012).

Portanto, devido às poucas mudanças nos espectros de CMC-Na/AS e CMC-Na/AS/P-*CDs*, sugere-se que a estrutura dos *CDs* esteja bem preservada após a inserção na matriz polimérica (PIELESZ; BAĞ, 2008; TAUBNER; SYNYTSYA; ČOPÍKOVÁ, 2015).

Figura 33 – Espectro Raman do (a) CMC-Na/AS; e (b) CMC-Na/AS/P-*CDs*.



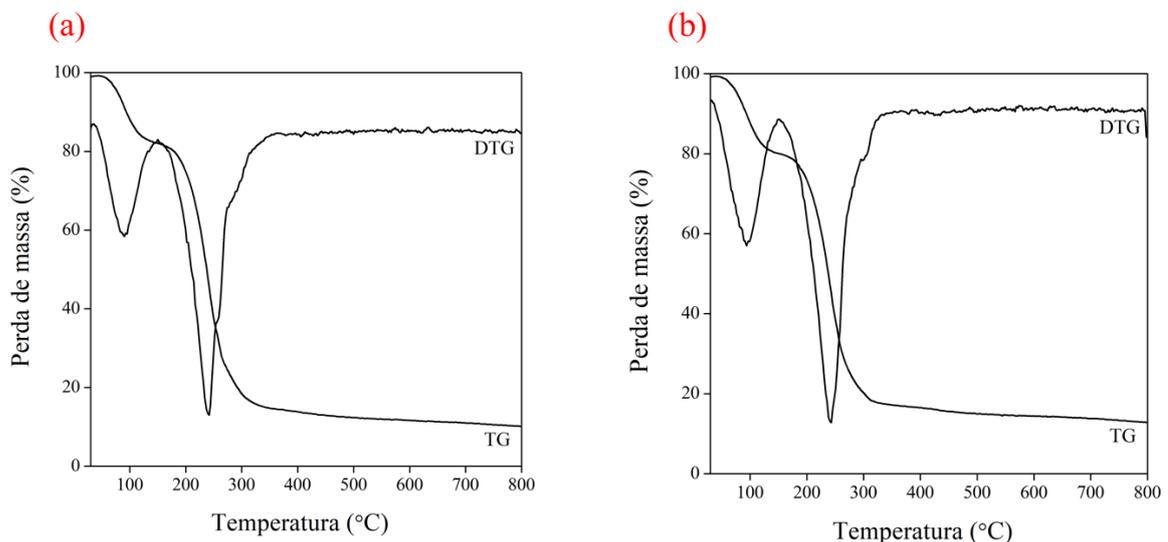
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Nas Figuras 34(a-b) mostram a análise termogravimétrica dos filmes sem e com os *CDs*. Nas curvas de TG e DTG do CMC-Na/AS, os eventos térmicos são vistos em 2 estágios, sendo o primeiro evento ($35\text{ °C} - 150\text{ °C}$) atribuído à redução da água presente na amostra, perdendo um percentual de massa de aproximadamente 18%. O segundo evento, que ocorre entre $150\text{ °C} - 300\text{ °C}$, é devido à decomposição térmica dos *CDs* e CMC-Na/AS, atingindo uma redução de cerca de 83% em massa (LI *et al.*, 2017c).

No compósito CMC-Na/AS/P-*CDs* também se observam dois estágios nas curvas de TG e DTG, sendo o primeiro evento (40 °C – 180 °C) atribuído à redução da presença de água na amostra (perdendo-se um percentual de massa de aproximadamente 23%). O segundo evento, que ocorre entre 180 °C – 300 °C, é devido à decomposição térmica dos *CDs* e CMC-Na/AS, chegando a uma redução de cerca de 80% em massa.

Portanto, percebe-se uma ligeira melhora no desempenho da estabilidade térmica com a adição de *carbon dots* ao filme, o que possivelmente pode ser atribuída às interações entre as nanopartículas e os biopolímeros (LEE *et al.*, 2017).

Figura 34 – Análise de TGA do (a) CMC-Na/AS; (b) e CMC-Na/AS/P-*CDs*.



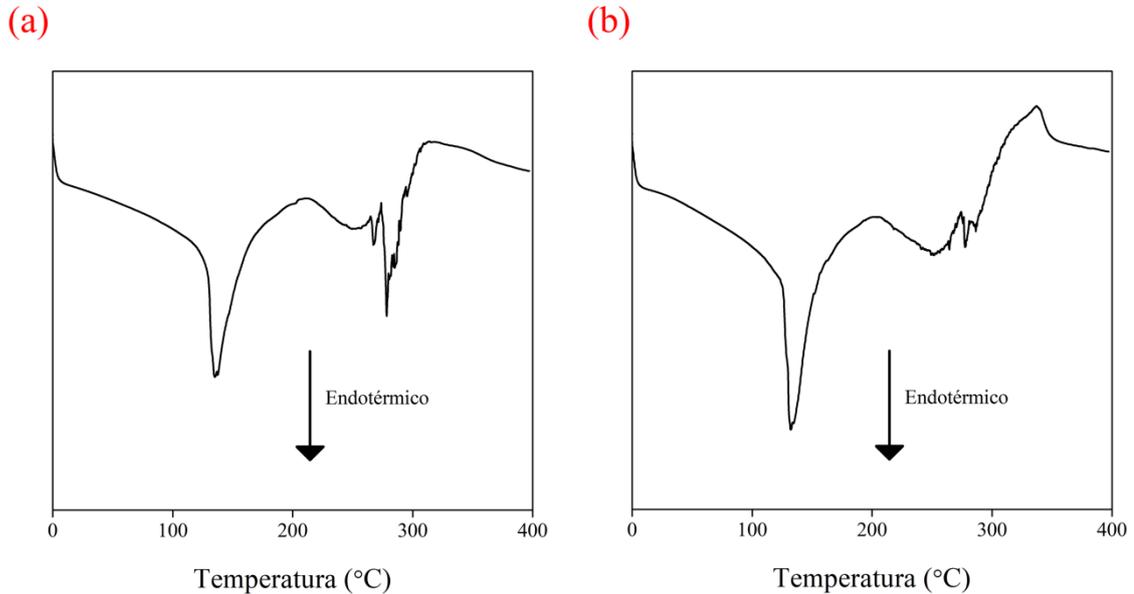
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Os resultados referentes ao *DSC* dos dois filmes estão apresentados nas Figuras 35(a-b). Para o CMC-Na/AS observou-se um pico endotérmico (~136 °C) na faixa de temperatura de 25 °C – 185 °C, relacionado ao processo de perda de voláteis, principalmente água (JAVANBAKHT *et al.*, 2018). Além disso, observam-se dois picos exotérmicos a 265 °C e 274 °C, que estão relacionados à degradação dos polímeros (WANG *et al.*, 2018).

O compósito CMC-Na/AS/P-*CDs* apresentou um pico endotérmico na faixa de 25 °C – 185 °C (~131 °C) referente à redução da água presente no material. Adicionalmente, observam-se picos exotérmicos em 275 °C, 281 °C e 335 °C, que se referem à decomposição, carbonização ou fusão do material (EL-SAYED *et al.*, 2011).

As diferenças encontradas entre os dois materiais estão relacionadas às mudanças químicas na matriz polimérica provocadas pela adição de *carbon dots*, como, por exemplo, a maior densidade de reticulação (MALIK; AHMAD; MINHAS, 2017).

Figura 35 – Análise de *DSC* (a) CMC-Na/AS; e (b) CMC-Na/AS/P-*CDs*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

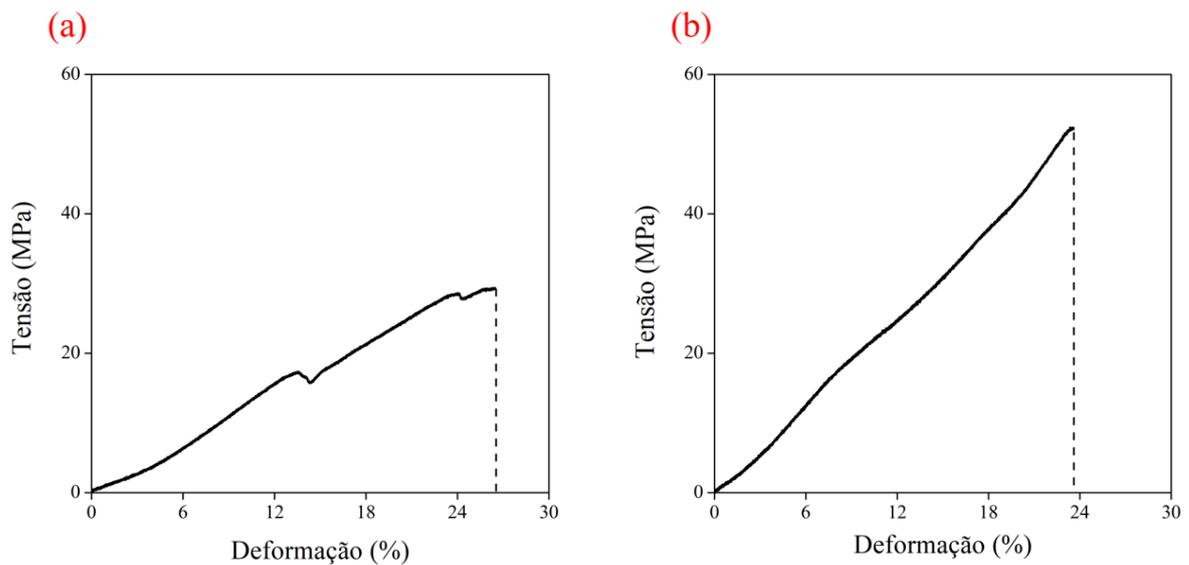
A investigação das propriedades mecânicas de um filme é essencial para avaliar sua aplicação. Nas Figuras 36(a-b) apresentam a resistência à tração (*TS*) e o alongamento na ruptura para os filmes com e sem *carbon dots*. A resistência à tração aumentou com a adição de *CDs* à matriz polimérica, de 29,30 MPa \pm 2,25 MPa (CMC-Na/AS) para 52,38 MPa \pm 1,56 MPa (CMC-Na/AS/P-*CDs*). O aumento de *TS* foi de aproximadamente 56%. Este aprimoramento da *TS* de CMC-Na/AS/P-*CDs* sugere que houve um aumento de reações de reticulação e interações (ligações iônicas e de hidrogênio) entre as moléculas de CMC-Na, AS e *CDs* (HAN; WANG, 2017).

Em contraste, o alongamento na ruptura foi menor para o compósito CMC-Na/AS/P-*CDs* (23,54% \pm 3,65%) em comparação com o CMC-Na/AS (26,41% \pm 2,17%). Esse decréscimo pode ser explicado pelo aumento da densidade de reticulação e das forças eletrostáticas entre as substâncias, consequentemente proporcionando menor flexibilidade ao filme com *CDs* (LAN; HE; LIU, 2018).

Em estudos prévios, os autores reportaram valores semelhantes de resistência à tração e alongamento na ruptura para filmes de CMC-Na puros (31 MPa; \sim 25,5%) e mistura

de CMC-Na/AS (18,8 MPa; 18,68%) (SALAMA; ABDEL AZIZ; ALSEHLI, 2019; YOU *et al.*, 2016). Além disso, em um estudo com filmes de CMC-Na/CDs, os autores apresentaram valores de resistência à tração e alongamento na ruptura de 48 MPa e aproximadamente 28,5%, respectivamente (YOU *et al.*, 2016). Portanto, a adição de CDs à mistura biopolimérica melhorou as propriedades mecânicas de tração do filme.

Figura 36 – Curvas de tensão *versus* deformação de (a) CMC-Na/AS; e (b) CMC-Na/AS/P-CDs.



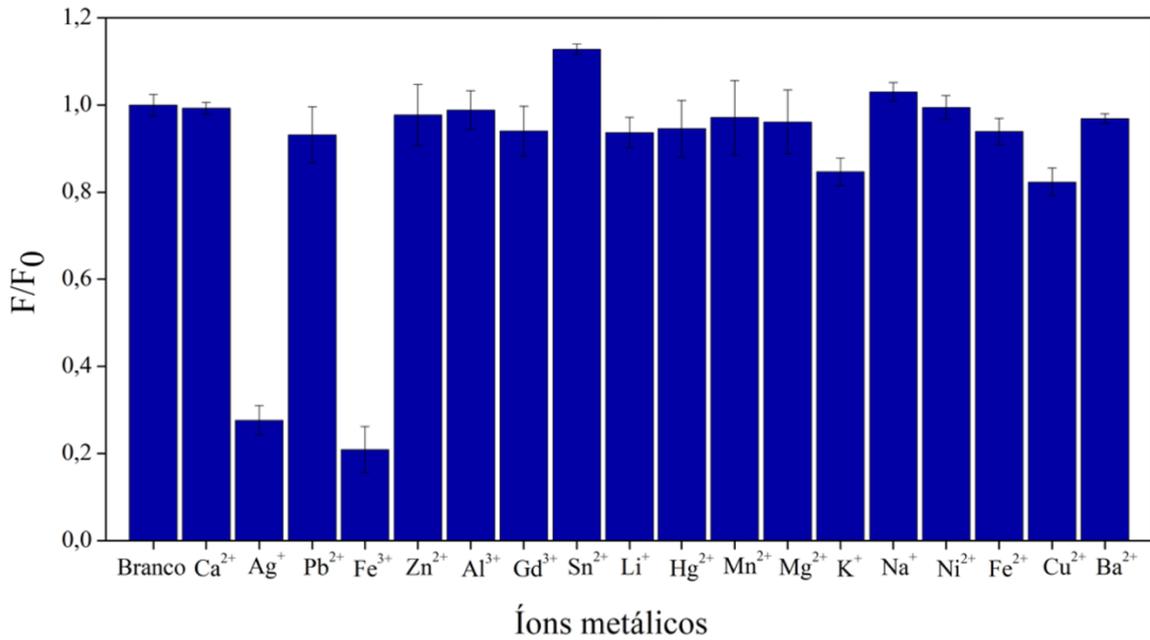
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

4.2.3 Ensaios de seletividade e sensibilidade do compósito híbrido

Os ensaios de seletividade e sensibilidade foram realizados na condição de maior fluorescência do filme, ou seja, no comprimento de onda de excitação de 360 nm. Primeiramente, os experimentos de seletividade do compósito CMC-Na/AS/P-CDs foram avaliados com diferentes íons metálicos na concentração de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (Ca^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Gd^{3+} , Sn^{2+} , Li^+ , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} e Ba^{2+}).

De acordo com as Figuras 37(a-b), apenas os metais Ag^+ e Fe^{3+} induziram um decréscimo na fluorescência do compósito, o que revela um grande potencial do material para a detecção desses íons. Posteriormente, soluções com diferentes concentrações desses metais ($0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ – $500 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) foram preparadas separadamente e, assim, avaliou-se os espectros de fluorescência obtidos.

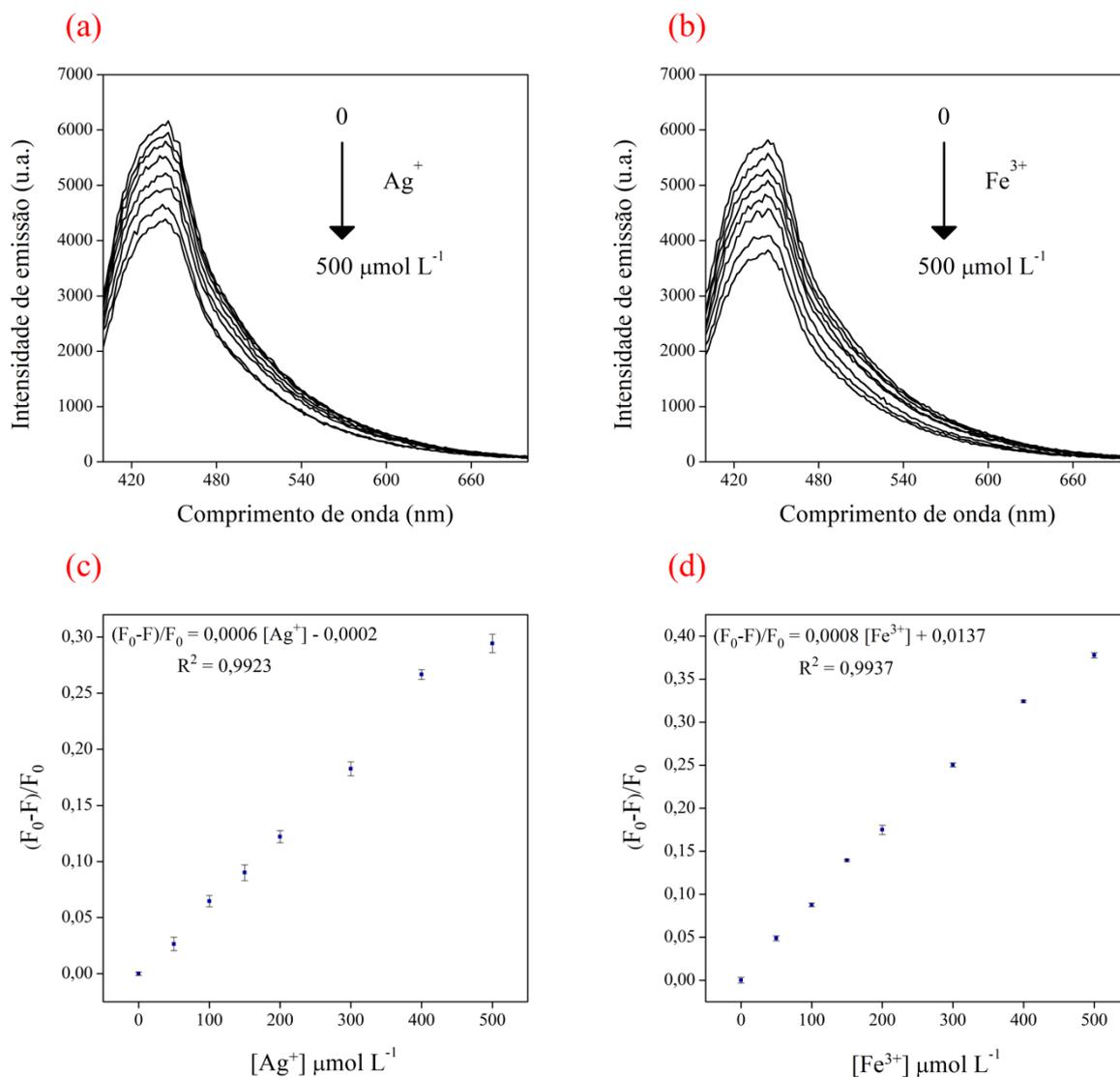
Figura 37 – Ensaio de seletividade do CMC-Na/AS/P-CDs na presença de diferentes íons metálicos ($\lambda_{\text{Ex}}=360 \text{ nm}$).



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Nas Figuras 38(a-b) observam-se um decréscimo da fotoluminescência dos filmes na presença de prata e ferro (III) com o aumento da concentração. Além disso, ambos apresentaram excelentes valores de R^2 para a relação linear entre a concentração e a intensidade fluorescente relativa (Figuras 38(c-d)) na faixa de $0 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $500 \mu\text{mol L}^{-1}$. O limite de detecção para os íons de prata e ferro (III) foi de $29,18 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $23,66 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente.

Figura 38 – Espectro de fluorescência do composto híbrido em diferentes concentrações de (a) prata; e (b) ferro (III); e a intensidade relativa pela concentração de (c) prata; e (d) ferro (III) na faixa de 0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ a 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

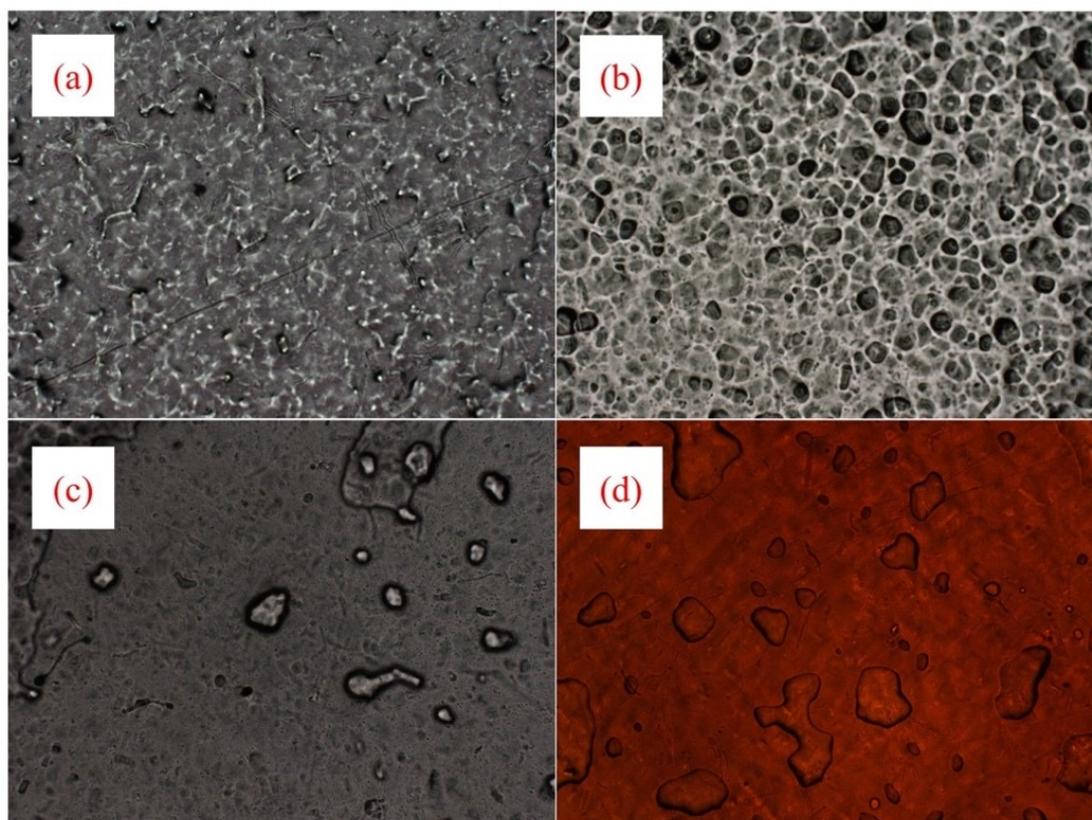
De acordo com a Tabela 11, o material obtido apresentou semelhança nos parâmetros analíticos quando comparado com os resultados obtidos em outros trabalhos. Além disso, para uma melhor visualização do fenômeno de decréscimo da fluorescência, nas Figuras 39-40 observam-se qualitativamente os filmes no campo claro e no filtro azul. Também, é possível observar que os respectivos filmes imersos em prata e ferro (III) apresentaram cores diferentes entre si (fundamental para diferenciá-los quando analisados).

Tabela 11 – Comparação com outros trabalhos que utilizaram materiais similares na detecção de prata e ferro (III).

Metal	Material fluorescente	Faixa dinâmica	Limite de detecção	Referência
Ag ⁺	Filme com <i>CDs</i>	0,8 µg mL ⁻¹ – 20 µg mL ⁻¹	0,55 µg mL ⁻¹	CAYUELA <i>et al.</i> , 2016
	<i>CDs</i>	0 µmol L ⁻¹ – 1000 µmol L ⁻¹	2,62 µmol L ⁻¹	HOU <i>et al.</i> , 2020
	CMC-Na/AS/P- <i>CDs</i>	50 µmol L ⁻¹ – 500 µmol L ⁻¹	29,18 µmol L ⁻¹	Este trabalho
Fe ³⁺	Filme com <i>CDs</i>	10 µmol L ⁻¹ – 100 µmol L ⁻¹	0,065 µmol L ⁻¹	CHENG; XING; WU, 2019b
	Hidrogel de nanocelulose	0 mg L ⁻¹ – 1600 mg L ⁻¹	18,00 mg L ⁻¹	GUO <i>et al.</i> , 2019
	CMC-Na/AS/P- <i>CDs</i>	50 µmol L ⁻¹ – 500 µmol L ⁻¹	23,66 µmol L ⁻¹	Este trabalho

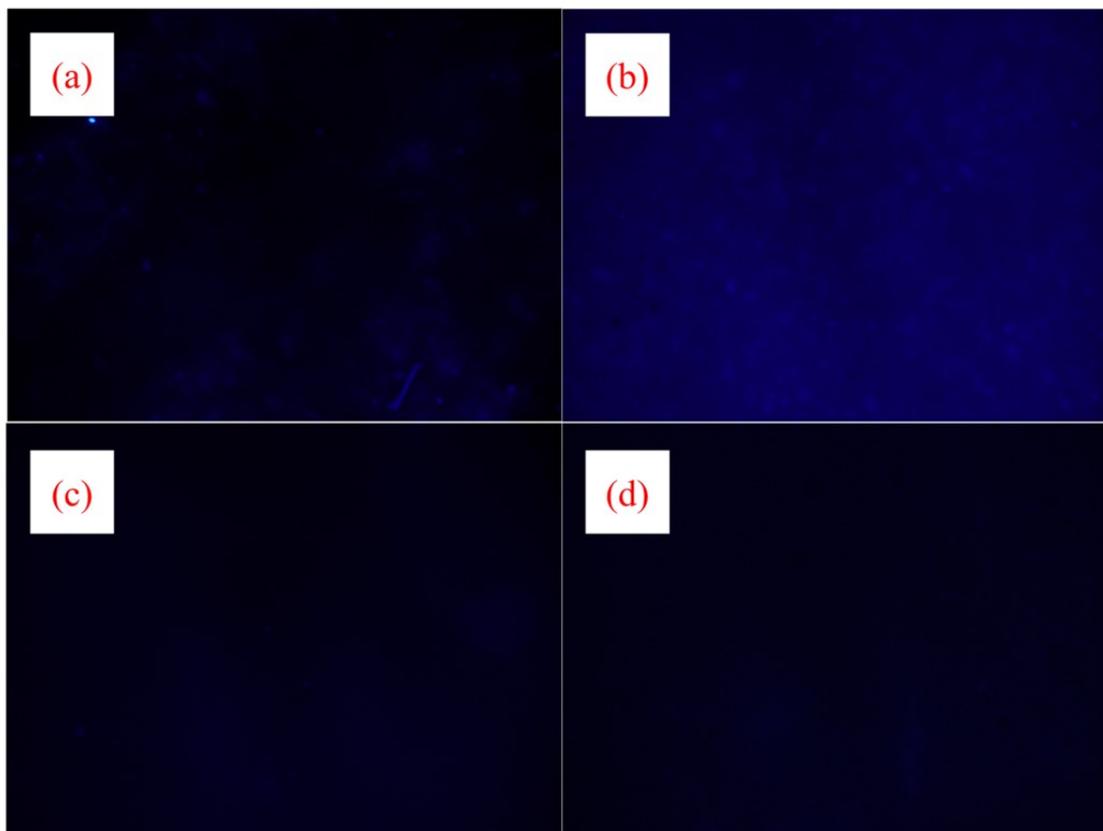
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Figura 39 – Fotografias microscópicas dos filmes no campo claro do (a) CMC-Na/AS; (b) CMC-Na/AS/P-*CDs*; (c) CMC-Na/AS/P-*CDs* após ser imerso em solução de prata; e (d) CMC-Na/AS/P-*CDs* após ser imerso em solução de ferro (III).



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Figura 40 – Fotografias microscópicas dos filmes no filtro azul do (a) CMC-Na/AS; (b) CMC-Na/AS/P-CDs; (c) CMC-Na/AS/P-CDs após ser imerso em solução de prata; e (d) CMC-Na/AS/P-CDs após ser imerso em solução de ferro (III).



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

4.2.4 Análise em amostras reais

Os testes em amostras reais foram realizados com alíquotas de água para consumo e da Lagoa da Conceição (Florianópolis/SC) utilizando o método de adição de padrão. As amostras avaliadas nestes experimentos foram analisadas via espectroscopia de absorção atômica para validação dos resultados. Primeiramente, as amostras foram preparadas com os respectivos metais nas concentrações de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$, $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $300 \mu\text{mol L}^{-1}$. Na Tabela 12 mostra que os resultados mensurados foram próximos do adicionado, com valores de recuperação entre 95,1% – 98,6% e 93,9% – 99,3% para a prata e o ferro (III), respectivamente. Além disso, apresentaram um baixo *RSD%*, com variação entre 0,84 e 2,15 em água com íons Ag^+ e entre 1,02 e 5,45 com íons Fe^{3+} . Portanto, os resultados demonstraram que o composto sintetizado é promissor na detecção de ambos os metais, apresentando valores de recuperação e *RSD%* semelhantes a outros trabalhos reportados na

literatura (CHENG; XING; WU, 2019b; TANG *et al.*, 2019b). Diante disso, o excelente desempenho dos materiais sintetizados pode ser atribuído à impregnação dos *CDs* nos biopolímeros, que não permitem a aglomeração dos *carbon, dots* melhorando a sensibilidade aos íons (CHENG; XING; WU, 2019b).

Tabela 12 – Desempenho do compósito híbrido em amostras reais ($n=3$).

Metal	Amostra	Adicionado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	EAA ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Mensurado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Recuperado (%)	RSD (%)
Ag ⁺	Água para consumo	100	102,51	98,13	95,7	1,07
		200	199,64	196,90	98,6	1,42
		300	301,22	295,33	98,0	0,84
	Água da Lagoa da Conceição	100	97,80	93,06	95,1	2,15
		200	197,54	191,88	97,1	1,56
		300	295,29	289,60	98,0	1,38
Fe ³⁺	Água para consumo	100	101,18	97,59	96,4	1,02
		200	199,30	192,58	96,6	2,08
		300	299,94	293,94	98,0	1,36
	Água da Lagoa da Conceição	100	97,77	91,83	93,9	5,45
		200	196,09	194,64	99,3	1,54
		300	298,30	290,26	97,3	2,07

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

5 CONCLUSÃO

Diante do exposto, as possibilidades de aplicação dos *CDs* são inúmeras, por exemplo, na sensibilidade de íons metálicos. Neste trabalho, buscou-se o desenvolvimento de novos materiais baseados em *CDs* a partir de preceitos da química verde para a detecção de íons em água. Com isso, reportou-se, pela primeira vez, uma síntese rápida e fácil de *CDs* a partir do fruto cambuci pelo método hidrotermal. Na primeira parte do trabalho, em que se objetivou avaliar a influência do pH e dos respectivos ajustadores dessa variável nas propriedades ópticas das nanopartículas e na sensibilidade de íons metálicos, foram encontrados resultados satisfatórios:

(i) os *CDs* sintetizados a partir da modificação do pH com hidróxido de amônio apresentaram alto rendimento quântico (19,55% – 21,26%);

(ii) os *CDs* produzidos com a pasta da fruta *in natura*, sem ajuste de pH, obtiveram um diâmetro médio de $3,77 \text{ nm} \pm 0,44 \text{ nm}$;

(iii) a emissão máxima fluorescente das sete condições sintetizadas na primeira parte da dissertação (*CDs-2,5*, *Na-CDs-5*, *Na-CDs-7*, *Na-CDs-9*, *NH-CDs-5*, *NH-CDs-7* e *NH-CDs-9*) variou entre 442 nm e 448 nm a partir da excitação no comprimento de onda de 360 nm; e

(iv) as nanopartículas sintetizadas em condição neutra, mediante a modificação do pH com hidróxido de amônio (*NH-CDs-7*), apresentaram seletividade e sensibilidade ao íon zinco (II) em uma ampla faixa dinâmica ($25 \mu\text{mol L}^{-1}$ – $125 \mu\text{mol L}^{-1}$) e um baixo limite de detecção mínimo ($5,4 \mu\text{mol L}^{-1}$).

Na segunda parte do trabalho, objetivou-se responder os questionamentos levantados a partir dos resultados obtidos na primeira etapa, ou seja, como as nanopartículas se comportariam quando impregnadas em uma matriz biopolimérica, qual a influência das variáveis de síntese na produção e funcionalização dos *CDs* e, por fim, qual é o potencial para a aplicação do compósito híbrido em amostras reais de água na detecção de íons metálicos. Com isso, reportou-se, pela primeira vez, a produção de um compósito híbrido de *CDs* funcionalizados com fósforo adicionados em uma matriz biopolimérica de carboximetilcelulose sódica e alginato de sódio. A seguir são destacados alguns resultados obtidos:

(i) pelo planejamento experimental do tipo Box-Behnken ($R^2 = 94,17\%$) proposto para a síntese e funcionalização com fósforo dos *CDs*, observou-se que os parâmetros mais significantes do processo são a temperatura e o tempo;

(ii) a adição de *CDs* na matriz de biopolímeros proporcionou propriedades superiores ao compósito, como o aumento da resistência à tração e da estabilidade térmica comparado ao material sem as nanopartículas;

(iii) o compósito híbrido sintetizado apresentou seletividade e sensibilidade aos íons de prata e ferro (III) em uma ampla faixa dinâmica ($50 \mu\text{mol L}^{-1} - 500 \mu\text{mol L}^{-1}$) e com um limite mínimo de detecção de $29,18 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $23,66 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente; e

(iv) o filme híbrido, quando aplicado em amostras reais de água, apresentou um baixo valor de *RSD%*, variando entre 0,84 e 2,15 na presença de Ag^+ e entre 1,02 e 5,45 em contato com Fe^{3+} . Além disso, exibiu ótimos valores de recuperação dos íons metálicos.

Por fim, pode se concluir que o desenvolvimento de novos materiais baseados em *carbon dots* para a detecção de íons metálicos foram produzidos com êxito, compactuando com o proposto no início do trabalho, que é o uso dos preceitos da química verde. Assim, têm-se materiais promissores na detecção de íons em matrizes ambientais.

5.1 TRABALHOS FUTUROS

A partir das conclusões obtidas dessa dissertação, sugere-se para trabalhos futuros os seguintes tópicos:

(i) o desenvolvimento de uma plataforma para a obtenção de resultados de fluorescência *on-site* utilizando materiais baseados em *CDs*;

(ii) o comportamento da sensibilidade e da seletividade na presença de contaminantes emergentes e compostos gasosos;

(iii) o desenvolvimento de metodologias de recuperação para o reuso dos materiais e, assim, promover a economia circular;

(iv) a realização de dopagens com diferentes elementos e a aplicação para distintas finalidades (sinalizadores celulares e fotocatalise, por exemplo);

(v) o estudo da síntese em escoamento contínuo dessas nanopartículas visando a viabilidade do aumento de escala; e

(vi) a otimização das condições de síntese utilizando inteligência artificial.

REFERÊNCIAS

- AHMED, H. M.; GHALI, M.; ZAHRA, W. K.; AYAD, M. Optical sensing of pyridine based on green synthesis of passivated carbon dots. **Materials Today: Proceedings**, n. June, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.185>
- AHN, J.; SONG, Y.; KWON, J. E.; LEE, S. H.; PARK, K. S.; KIM, S.; WOO, J.; KIM, H. Food waste-driven N-doped carbon dots: Applications for Fe³⁺ sensing and cell imaging. **Materials Science and Engineering C**, v. 102, n. April, p. 106–112, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.04.019>
- AL-KINDY, S. M. Z.; AL-HINAI, K. H.; SULIMAN, F. E. O.; AL-LAWATI, H. J.; PILLAY, A. Development of a selective fluorimetric technique for rapid trace determination of zinc using 3-hydroxyflavone. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 4, n. 2, p. 147–152, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.06.029>
- AMER RIDHA, A.; PAKRAVAN, P.; HEMATI AZANDARYANI, A.; ZHALEH, H. Carbon dots; the smallest photoresponsive structure of carbon in advanced drug targeting. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 55, p. 101408, 2020 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101408>
- AMER RIDHA, A.; PAKRAVAN, P.; HEMATI AZANDARYANI, A.; ZHALEH, H. Carbon dots; the smallest photoresponsive structure of carbon in advanced drug targeting. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 55, n. November 2019, p. 101408, 2020 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101408>
- ANKIREDDY, S. R.; KIM, J. Highly selective and sensitive detection of calcium(II) ions in human serum using novel fluorescent carbon dots. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 255, p. 3425–3433, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.09.172>
- ARUMUGAM, N.; KIM, J. Synthesis of carbon quantum dots from Broccoli and their ability to detect silver ions. **Materials Letters**, v. 219, p. 37–40, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.02.043>
- ARUMUGHAM, T.; ALAGUMUTHU, M.; AMIMODU, R. G.; MUNUSAMY, S.; IYER, S. K. A sustainable synthesis of green carbon quantum dot (CQD) from *Catharanthus roseus* (white flowering plant) leaves and investigation of its dual fluorescence responsive behavior in multi-ion detection and biological applications. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 23, p. e00138, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00138>
- ARVAPALLI, D. M.; SHEARDY, A. T.; ALAPATI, K. C.; WEI, J. High quantum yield fluorescent carbon nanodots for detection of Fe(III) ions and electrochemical study of quenching mechanism. **Talanta**, v. 209, n. October 2019, p. 120538, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120538>
- ATCHUDAN, R.; EDISON, T. N. J. I.; SETHURAMAN, M. G.; LEE, Y. R. Efficient synthesis of highly fluorescent nitrogen-doped carbon dots for cell imaging using unripe fruit

extract of *Prunus mume*. **Applied Surface Science**, v. 384, p. 432–441, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.054>

AYAZ AHMED, K. B.; KUMAR, P. S.; VEERAPPAN, A. A facile method to prepare fluorescent carbon dots and their application in selective colorimetric sensing of silver ion through the formation of silver nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 177, p. 228–234, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.04.053>

AYORA-CAÑADA, M. J.; PASCUAL-REGUERA, M. I.; MOLINA-DÍAZ, A. Continuous flow-through solid phase spectrophotometric determination of trace amounts of zinc. **Analytica Chimica Acta**, v. 375, n. 1–2, p. 71–80, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00506-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00506-6)

AZIZI, B.; FARHADI, K.; SAMADI, N. Functionalized carbon dots from zein biopolymer as a sensitive and selective fluorescent probe for determination of sumatriptan. **Microchemical Journal**, v. 146, n. February, p. 965–973, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.02.026>

BARATI, A.; SHAMSIPUR, M.; ARKAN, E.; HOSSEINZADEH, L.; ABDOLLAHI, H. Synthesis of biocompatible and highly photoluminescent nitrogen doped carbon dots from lime: Analytical applications and optimization using response surface methodology. **Materials Science and Engineering: C**, v. 47, p. 325–332, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.11.035>

BAYAT, A.; MASOUM, S.; HOSSEINI, E. S. Natural plant precursor for the facile and eco-friendly synthesis of carbon nanodots with multifunctional aspects. **Journal of Molecular Liquids**, v. 281, p. 134–140, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.074>

BHAMORE, J. R.; JHA, S.; SINGHAL, R. K.; PARK, T. J.; KAILASA, S. K. Facile green synthesis of carbon dots from *Pyrus pyrifolia* fruit for assaying of Al^{3+} ion via chelation enhanced fluorescence mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, v. 264, p. 9–16, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.041>

BHARATHI, D.; KRISHNA, R. H.; SIDDLINGESHWAR, B.; DIVAKAR, D. D.; ALKHERAIF, A. A. Understanding the interaction of carbon quantum dots with CuO and Cu₂O by fluorescence quenching. **Journal of Hazardous Materials**, v. 369, n. February, p. 17–24, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.008>

BHATT, S.; BHATT, M.; KUMAR, A.; VYAS, G.; GAJARIA, T.; PAUL, P. Green route for synthesis of multifunctional fluorescent carbon dots from Tulsi leaves and its application as Cr(VI) sensors, bio-imaging and patterning agents. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 167, p. 126–133, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.04.008>

BIANCHI, F. G.; BALBI, R. V.; PIO, R.; BRUZI, A. T.; SILVA, D. F. da. Parents choice and genetic divergence between cambuci fruit tree accessions. **Crop Breeding and Applied Biotechnology**, v. 17, n. 3, p. 214–220, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1984-70332017v17n3a33>

BOAKYE-YIADOM, K. O.; KESSE, S.; OPOKU-DAMOAH, Y.; FILLI, M. S.; AQUIB, M.; JOELLE, M. M. B.; FAROOQ, M. A.; MAVLYANOVA, R.; RAZA, F.; BAVI, R.; WANG, B. Carbon dots: Applications in bioimaging and theranostics. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 564, n. April, p. 308–317, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2019.04.055>

BONET-SAN-EMETERIO, M.; ALGARRA, M.; PETKOVIĆ, M.; DEL VALLE, M. Modification of electrodes with N-and S-doped carbon dots. Evaluation of the electrochemical response. **Talanta**, v. 212, n. January, p. 120806, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120806>

BORA, A.; MAWLONG, L. P. L.; DAS, R.; GIRI, P. K. Understanding the excitation wavelength dependent spectral shift and large exciton binding energy of tungsten disulfide quantum dots and its interaction with single-walled carbon nanotubes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 561, p. 519–532, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.11.027>

BOSE, A.; THOMAS, I.; G, K.; ABRAHAM, E. Fluorescence spectroscopy and its applications: A Review. **International Journal of Advances in Pharmaceutical Analysis**, v. 8, n. 1, p. 01–08, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.7439/ijapa.v8i1.4578>

BOURLINOS, A. B. *et al.* Fe(III)-functionalized carbon dots—Highly efficient photoluminescence redox catalyst for hydrogenations of olefins and decomposition of hydrogen peroxide. **Applied Materials Today**, v. 7, p. 179–184, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.03.002>

BOUSNINA, M. A.; SCHOENSTEIN, F.; SMIRI, L. S.; JOUINI, N. Facile synthesis of metastable Ni–P nanostructured materials by a novel bottom-up strategy. **Solid State Sciences**, v. 40, p. 13–19, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.12.010>

BRACHI, P. Synthesis of carbon dots (CDs) through the fluidized bed thermal treatment of residual biomass assisted by γ -alumina. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 263, n. October 2019, p. 118361, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118361>

CALABRO, R. L.; YANG, D. S.; KIM, D. Y. Liquid-phase laser ablation synthesis of graphene quantum dots from carbon nano-onions: Comparison with chemical oxidation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 527, p. 132–140, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.04.113>

CARVALHO, J.; SANTOS, L. R.; GERMINO, J. C.; TEREZO, A. J.; MORETO, J. A.; QUITES, F. J.; FREITAS, R. G. Hydrothermal synthesis to water-stable luminescent carbon dots from acerola fruit for photoluminescent composites preparation and its application as sensors. **Materials Research**, v. 22, n. 3, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0920>

CAYUELA, A.; SORIANO, M. L.; KENNEDY, S. R.; STEED, J. W.; VALCÁRCEL, M. Fluorescent carbon quantum dot hydrogels for direct determination of silver ions. **Talanta**, v.

151, p. 100–105, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.01.029>

CHATZIMITAKOS, T.; KASOUNI, A.; SYGELLOU, L.; LEONARDOS, I.; TROGANIS, A.; STALIKAS, C. Human fingernails as an intriguing precursor for the synthesis of nitrogen and sulfur-doped carbon dots with strong fluorescent properties: Analytical and bioimaging applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 267, p. 494–501, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.04.059>

CHAUDHRY, N.; GUPTA, P. K.; EREMIN, S.; SOLANKI, P. R. One-step green approach to synthesize highly fluorescent carbon quantum dots from banana juice for selective detection of copper ions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, p. 103720, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103720>

CHAUHAN, P.; DOGRA, S.; CHAUDHARY, S.; KUMAR, R. Usage of coconut coir for sustainable production of high-valued carbon dots with discriminatory sensing aptitude toward metal ions. **Materials Today Chemistry**, v. 16, p. 100247, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100247>

CHEN, P. H.; KUO, T. Y.; LIU, F. H.; HWANG, Y. H.; HO, M. H.; WANG, D. M.; LAI, J. Y.; HSIEH, H. J. Use of dicarboxylic acids to improve and diversify the material properties of porous chitosan membranes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 19, p. 9015–9021, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jf801081e>

CHENG, C.; XING, M.; WU, Q. A universal facile synthesis of nitrogen and sulfur co-doped carbon dots from cellulose-based biowaste for fluorescent detection of Fe³⁺ ions and intracellular bioimaging. **Materials Science and Engineering C**, v. 99, n. February, p. 611–619, 2019 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.02.003>

CHENG, C.; XING, M.; WU, Q. Green synthesis of fluorescent carbon dots/hydrogel nanocomposite with stable Fe³⁺ sensing capability. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 790, p. 221–227, 2019 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.053>

CHENG, M.; WU, Z.; LIU, G.; ZHAO, L.; GAO, Y.; LI, S.; ZHANG, B.; YAN, X.; GEYU, L. Carbon dots decorated hierarchical litchi-like In₂O₃ nanospheres for highly sensitive and selective NO₂ detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 304, n. September 2019, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127272>

CHENG, Y.; XU, Q.; LIU, J.; ZHAO, C.; XUE, F.; ZHAO, Y. Decomposition of five phenolic compounds in high temperature water. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 11, p. 2102–2107, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140201>

CHERNYAK, S.; PODGORNOVA, A.; DOROFEEV, S.; MAKSIMOV, S.; MASLAKOV, K.; SAVILOV, S.; LUNIN, V. Synthesis and modification of pristine and nitrogen-doped carbon dots by combining template pyrolysis and oxidation. **Applied Surface Science**, v. 507, n. October 2019, p. 145027, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145027>

CHINI, M. K.; KUMAR, V.; JAVED, A.; SATAPATHI, S. Graphene quantum dots and

carbon nano dots for the FRET based detection of heavy metal ions. **Nano-Structures and Nano-Objects**, v. 19, p. 100347, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100347>

CHU, X.; WU, F.; SUN, B.; ZHANG, M.; SONG, S.; ZHANG, P.; WANG, Y.; ZHANG, Q.; ZHOU, N.; SHEN, J. Genipin cross-linked carbon dots for antimicrobial, bioimaging and bacterial discrimination. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 190, n. March, p. 110930, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.110930>

CHUN LI; LIU, W.; SUN, X.; PAN, W.; YU, G.; WANG, J. Excitation dependent emission combined with different quenching manners supports carbon dots to achieve multi-mode sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 263, p. 1–9, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.02.050>

D'ANGELIS DO E. S. BARBOSA, C.; CORRÊA, J. R.; MEDEIROS, G. A.; BARRETO, G.; MAGALHÃES, K. G.; DE OLIVEIRA, A. L.; SPENCER, J.; RODRIGUES, M. O.; NETO, B. A. D. Carbon dots (C-dots) from cow manure with impressive subcellular selectivity tuned by simple chemical modification. **Chemistry - A European Journal**, v. 21, n. 13, p. 5055–5060, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/chem.201406330>

DA SILVA JÚNIOR, A. H.; LUSITÂNEO PIER MACUVELE, D.; GRACHER RIELLA, H.; SOARES, C.; PADOIN, N. Novel carbon dots for zinc sensing from *Campomanesia phaea*. **Materials Letters**, v. 283, p. 128813, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128813>

DAEMI, H.; BARIKANI, M. Synthesis and characterization of calcium alginate nanoparticles, sodium homopolymannuronate salt and its calcium nanoparticles. **Scientia Iranica**, v. 19, n. 6, p. 2023–2028, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scient.2012.10.005>

DAGER, A.; UCHIDA, T.; MAEKAWA, T.; TACHIBANA, M. Synthesis and characterization of mono-disperse carbon quantum dots from fennel seeds: photoluminescence analysis using machine learning. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–10, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-50397-5>

DAI, B.; WU, C.; LU, Y.; DENG, D.; XU, S. Synthesis and formation mechanism of s-doped carbon dots from low-molecule-weight organics. **Journal of Luminescence**, v. 190, n. April, p. 108–114, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.04.054>

DELA CRUZ, M. I. S.; THONGSAI, N.; DE LUNA, M. D. G.; IN, I.; PAOPRASERT, P. Preparation of highly photoluminescent carbon dots from polyurethane: Optimization using response surface methodology and selective detection of silver(I) ion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 568, n. February, p. 184–194, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.02.022>

DHENADHAYALAN, N.; LIN, K. Chemically induced fluorescence switching of carbon dots and its multiple logic gate implementation. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 10012, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep10012>

DINÇ, S. A simple and green extraction of carbon dots from sugar beet molasses: Biosensor applications. **Sugar Industry**, n. September, p. 560–564, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.36961/si17741>

DING, C.; DENG, Z.; CHEN, J.; JIN, Y. One-step microwave synthesis of N,S co-doped carbon dots from 1,6-hexanediamine dihydrochloride for cell imaging and ion detection. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 189, n. November 2019, p. 110838, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.110838>

DONADO-PESTANA, C. M.; BELCHIOR, T.; FESTUCCIA, W. T.; GENOVESE, M. I. Phenolic compounds from cambuci (*Campomanesia phaea* O. Berg) fruit attenuate glucose intolerance and adipose tissue inflammation induced by a high-fat, high-sucrose diet. **Food Research International**, v. 69, p. 170–178, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.12.032>

DONG, W.; WANG, R.; GONG, X.; DONG, C. An efficient turn-on fluorescence biosensor for the detection of glutathione based on FRET between N,S dual-doped carbon dots and gold nanoparticles. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 411, n. 25, p. 6687–6695, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00216-019-02042-3>

DONG, Y.; DONG, W.; CAO, Y.; HAN, Z.; DING, Z. Preparation and catalytic activity of Fe alginate gel beads for oxidative degradation of azo dyes under visible light irradiation. **Catalysis Today**, v. 175, n. 1, p. 346–355, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.035>

EDISON, T. N. J. I.; ATCHUDAN, R.; SHIM, J. J.; KALIMUTHU, S.; AHN, B. C.; LEE, Y. R. Turn-off fluorescence sensor for the detection of ferric ion in water using green synthesized N-doped carbon dots and its bio-imaging. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 158, p. 235–242, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.03.010>

EL-SAYED, S.; MAHMOUD, K. H.; FATAH, A. A.; HASSEN, A. DSC, TGA and dielectric properties of carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol blends. **Physica B: Condensed Matter**, v. 406, n. 21, p. 4068–4076, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.07.050>

ESKALEN, H.; URUŞ, S.; CÖMERTPAY, S.; KURT, A. H.; ÖZGAN, Ş. Microwave-assisted ultra-fast synthesis of carbon quantum dots from linter: Fluorescence cancer imaging and human cell growth inhibition properties. **Industrial Crops and Products**, v. 147, n. August 2019, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112209>

FAN, L.; WANG, Y.; LI, L.; ZHOU, J. Carbon quantum dots activated metal organic frameworks for selective detection of Cu(II) and Fe(III). **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 588, n. December 2019, p. 124378, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124378>

FANG, B.; LU, X.; HU, J.; ZHANG, G.; ZHENG, X.; HE, L.; CAO, J.; GU, J.; CAO, F. pH controlled green luminescent carbon dots derived from benzoxazine monomers for the

fluorescence turn-on and turn-off detection. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 536, p. 516–525, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.10.088>

FANG, Y.; ZHOU, L.; ZHAO, J.; ZHANG, Y.; YANG, M.; YI, C. Facile synthesis of pH-responsive gadolinium(III)-doped carbon nanodots with red fluorescence and magnetic resonance properties for dual-readout logic gate operations. **Carbon**, v. 166, p. 265–272, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.05.060>

FENG, J.; CHEN, S.; YU, Y. L.; WANG, J. H. Red-emission hydrophobic porphyrin structure carbon dots linked with transferrin for cell imaging. **Talanta**, v. 217, n. April, p. 121014, 2020 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121014>

FENG, S.; LV, J.; PEI, F.; LV, X.; WU, Y.; HAO, Q.; ZHANG, Y.; TONG, Z.; LEI, W. Fluorescent MoS₂ QDs based on IFE for turn-off determination of FOX-7 in real water samples. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 231, 2020 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118131>

GAO, D.; ZHANG, Y.; LIU, A.; ZHU, Y.; CHEN, S.; WEI, D.; SUN, J.; GUO, Z.; FAN, H. Photoluminescence-tunable carbon dots from synergy effect of sulfur doping and water engineering. **Chemical Engineering Journal**, v. 388, n. January, p. 124199, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124199>

GAO, W.; ZHOU, Y.; XU, C.; GUO, M.; QI, Z.; PENG, X.; GAO, B. Bright hydrophilic and organophilic fluorescence carbon dots: One-pot fabrication and multi-functional applications at visualized Au³⁺ detection in cell and white light-emitting devices. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 281, n. October 2018, p. 905–911, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.024>

GARNA, H.; MABON, N.; NOTT, K.; WATHELET, B.; PAQUOT, M. Kinetic of the hydrolysis of pectin galacturonic acid chains and quantification by ionic chromatography. **Food Chemistry**, v. 96, n. 3, p. 477–484, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.03.002>

GHANEM, A.; AL-MARJEH, R. A. B.; ATASSI, Y. Heliyon Novel nitrogen-doped carbon dots prepared under microwave-irradiation for highly sensitive detection of mercury ions. **Heliyon**, v. 6, n. February 2019, p. e03750, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03750>

GHARAT, P. M.; PAL, H.; DUTTA CHOUDHURY, S. Photophysics and luminescence quenching of carbon dots derived from lemon juice and glycerol. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 209, p. 14–21, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.10.029>

GODAVARTHI, S.; MOHAN KUMAR, K.; VÁZQUEZ VÉLEZ, E.; HERNANDEZ-ELIGIO, A.; MAHENDHIRAN, M.; HERNANDEZ-COMO, N.; ALEMAN, M.; MARTINEZ GOMEZ, L. Nitrogen doped carbon dots derived from *Sargassum fluitans* as fluorophore for DNA detection. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 172, n. January, p. 36–41, 2017. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.05.014>

GONG, X.; LU, W.; LIU, Y.; LI, Z.; SHUANG, S.; DONG, C.; CHOI, M. M. F. Low temperature synthesis of phosphorous and nitrogen co-doped yellow fluorescent carbon dots for sensing and bioimaging. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 3, n. 33, p. 6813–6819, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5tb00575b>

GONG, Y.; LIANG, H. Nickel ion detection by imidazole modified carbon dots. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 211, p. 342–347, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.12.024>

GUO, J.; YE, S.; LI, H.; SONG, J.; QU, J. One-pot synthesized nitrogen-fluorine-codoped carbon quantum dots for ClO^- ions detection in water samples. **Dyes and Pigments**, v. 175, n. January, p. 108178, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108178>

GUO, X.; XU, D.; YUAN, H.; LUO, Q.; TANG, S.; LIU, L.; WU, Y. A novel fluorescent nanocellulosic hydrogel based on carbon dots for efficient adsorption and sensitive sensing in heavy metals. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 47, p. 27081–27088, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c9ta11502a>

HAN, B.; PENG, T.; YU, M.; CHI, C.; LI, Y.; HU, X.; HE, G. One-pot synthesis of highly fluorescent Fe^{2+} -doped carbon dots for a dual-emissive nanohybrid for the detection of zinc ions and histidine. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 16, p. 13651–13659, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C8NJ01858H>

HAN, B.; YU, M.; PEN, T.; LI, Y.; HU, X.; XIANG, R.; HOU, X.; HE, G. One-step extraction of highly fluorescent carbon quantum dots by a physical method from carbon black. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 13, p. 5267–5270, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c7nj00858a>

HAN, Y.; WANG, L. Sodium alginate/carboxymethyl cellulose films containing pyrogalllic acid: physical and antibacterial properties. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, n. 4, p. 1295–1301, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jsfa.7863>

HASHEMI, F.; HEIDARI, F.; MOHAJERI, N.; MAHMOODZADEH, F.; ZARGHAMI, N. Fluorescence intensity enhancement of green carbon dots: synthesis, characterization and cell imaging. **Photochemistry and Photobiology**, n. 18, p. 1–9, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/php.13261>

HASHEMI, N.; VAEZI, Z.; SEDGHI, M.; NADERI-MANESH, H. Hemoglobin-incorporated iron quantum clusters as a novel fluorometric and colorimetric probe for sensing and cellular imaging of Zn(II) and cysteine. **Microchimica Acta**, v. 185, n. 1, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2600-x>

HE, L.; BAI, Y.; GE, C.; YANG, H.; YU, X.; ZHANG, X. Tunable luminescence and morphological evolution of facile synthesized zinc borate/carbon dots composites for NUV-WLEDs. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 834, p. 155021, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155021>

HOAN, B. T.; THANH, T. T.; TAM, P. D.; TRUNG, N. N.; CHO, S.; PHAM, V. H. A green luminescence of lemon derived carbon quantum dots and their applications for sensing of V^{5+} ions. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 251, n. October, p. 114455, 2019 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.114455>

HONG, D.; DENG, X.; LIANG, J.; LI, J.; TAO, Y.; TAN, K. One-step hydrothermal synthesis of down/up-conversion luminescence F-doped carbon quantum dots for label-free detection of Fe^{3+} . **Microchemical Journal**, v. 151, n. March, p. 104217, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104217>

HOU, Y.; LIU, H.; LI, Z.; ZHANG, H.; WEI, L.; YU, M. One-step synthesis of mitochondrion-targeted fluorescent carbon dots and fluorescence detection of silver ions. **Analytical Methods**, v. 12, n. 22, p. 2835–2840, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d0ay00622j>

HU, Q.; LIU, L. fei; SUN, H.; HAN, J.; GONG, X.; LIU, L.; YANG, Z. An ultra-selective fluorescence method with enhanced sensitivity for the determination of manganese(VII) in food stuffs using carbon quantum dots as nanoprobe. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 88, n. October 2019, p. 103447, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103447>

HU, Y.; GAO, Z.; YANG, J.; CHEN, H.; HAN, L. Environmentally benign conversion of waste polyethylene terephthalate to fluorescent carbon dots for “on-off-on” sensing of ferric and pyrophosphate ions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 538, p. 481–488, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.12.016>

HU, Z.; JIAO, X. Y.; XU, L. The N,S co-doped carbon dots with excellent luminescent properties from green tea leaf residue and its sensing of gefitinib. **Microchemical Journal**, v. 154, n. December 2019, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104588>

ISNAENI; HERBANI, Y.; SULIYANTI, M. M. Concentration effect on optical properties of carbon dots at room temperature. **Journal of Luminescence**, v. 198, n. October 2017, p. 215–219, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.02.012>

JAMILA, G. S.; SAJJAD, S.; LEGHARI, S. A. K.; MAHMOOD, T. Role of nitrogen doped carbon quantum dots on CuO nano-leaves as solar induced photo catalyst. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 138, n. September 2019, p. 109233, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109233>

JAMRÓZ, E.; KULAWIK, P.; KOPEL, P. The effect of nanofillers on the functional properties of biopolymer-based films: A review. **Polymers**, v. 11, n. 4, p. 675, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym11040675>

JANG, S. J.; KANG, Y. C.; ROH, K. C. Preparation of activated carbon decorated with carbon dots and its electrochemical performance. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 82, p. 383–389, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.11.003>

JAVAN, H.; ASGHARI, E.; ASHASSI-SORKHABI, H. Fabrication and electrochemical kinetics studies of reduced carbon quantum dots-supported palladium nanoparticles as bifunctional catalysts in methanol oxidation and hydrogen evolution reactions. **Synthetic Metals**, v. 254, n. May, p. 153–163, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.06.006>

JAVANBAKHT, S.; NAZARI, N.; RAKHSHAEI, R.; NAMAZI, H. Cu-crosslinked carboxymethyl cellulose/naproxen/graphene quantum dot nanocomposite hydrogel beads for naproxen oral delivery. **Carbohydrate Polymers**, v. 195, n. April, p. 453–459, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.103>

JAYANTHI, M.; MEGARAJAN, S.; SUBRAMANIYAN, S. B.; KAMLEKAR, R. K.; VEERAPPAN, A. A convenient green method to synthesize luminescent carbon dots from edible carrot and its application in bioimaging and preparation of nanocatalyst. **Journal of Molecular Liquids**, v. 278, p. 175–182, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.070>

JEBAKUMAR IMMANUEL EDISON, T. N.; ATCHUDAN, R.; KARTHIK, N.; XIONG, D.; LEE, Y. R. Facile hydrothermal synthesis of nitrogen rich blue fluorescent carbon dots for cell bio-imaging of *Candida albicans*. **Process Biochemistry**, v. 88, n. August 2019, p. 113–119, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2019.10.003>

JI, Z.; LI, N.; XIE, M.; SHEN, X.; DAI, W.; LIU, K.; XU, K.; ZHU, G. High-performance hybrid supercapacitor realized by nitrogen-doped carbon dots modified cobalt sulfide and reduced graphene oxide. **Electrochimica Acta**, v. 334, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135632>

JI, Z.; SHEARDY, A.; ZENG, Z.; ZHANG, W.; CHEVVA, H.; ALLADO, K.; YIN, Z.; WEI, J. Tuning the functional groups on carbon nanodots and antioxidant studies. **Molecules**, v. 24, n. 1, p. 1–12, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/molecules24010152>

JIA, W.; TANG, B.; WU, P. Carbon dots with multi-functional groups and the application in proton exchange membranes. **Electrochimica Acta**, v. 260, p. 92–100, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.047>

JIANG, P.; GUO, Z. Fluorescent detection of zinc in biological systems: Recent development on the design of chemosensors and biosensors. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 1–2, p. 205–229, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cct.2003.10.013>

JIANG, X.; HUANG, J.; CHEN, T.; ZHAO, Q.; XU, F.; ZHANG, X. Synthesis of hemicellulose/deep eutectic solvent based carbon quantum dots for ultrasensitive detection of Ag⁺ and L-cysteine with “off-on” pattern. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 153, p. 412–420, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.026>

JIN, L. *et al.* Orange-red, green, and blue fluorescence carbon dots for white light emitting diodes. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 50, p. 184–191, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.03.020>

JORGE DE SOUZA, T. A.; ROSA SOUZA, L. R.; FRANCHI, L. P. Silver nanoparticles: An integrated view of green synthesis methods, transformation in the environment, and toxicity. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 171, n. May 2018, p. 691–700, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.12.095>

KAIHARA, S.; SUZUKI, Y.; FUJIMOTO, K. In situ synthesis of polysaccharide nanoparticles via polyion complex of carboxymethyl cellulose and chitosan. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 85, n. 2, p. 343–348, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.03.008>

KANDRA, R.; BAJPAI, S. Synthesis, mechanical properties of fluorescent carbon dots loaded nanocomposites chitosan film for wound healing and drug delivery. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 4, p. 4882–4894, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2019.12.010>

KANIEWSKA, K.; KARBARZ, M.; KATZ, E. Nanocomposite hydrogel films and coatings – Features and applications. **Applied Materials Today**, v. 20, p. 100776, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100776>

KAŞGÖZ, H.; DURMUŞ, A.; KAŞGÖZ, A. Enhanced swelling and adsorption properties of AAm-AMPSNa/clay hydrogel nanocomposites for heavy metal ion removal. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 19, n. 3, p. 213–220, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pat.999>

KHAN, Z. M. S. H.; RAHMAN, R. S.; SHUMAILA; ISLAM, S.; ZULFEQUAR, M. Hydrothermal treatment of red lentils for the synthesis of fluorescent carbon quantum dots and its application for sensing Fe³⁺. **Optical Materials**, v. 91, n. January, p. 386–395, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.03.054>

KHAN, Z. M. S. H.; SAIFI, S.; SHUMAILA; ASLAM, Z.; KHAN, S. A.; ZULFEQUAR, M. A facile one step hydrothermal synthesis of carbon quantum dots for label-free fluorescence sensing approach to detect picric acid in aqueous solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 388, n. October 2019, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112201>

KIM, J. H.; HWANG, I. H.; JANG, S. P.; KANG, J.; KIM, S.; NOH, I.; KIM, Y.; KIM, C.; HARRISON, R. G. Zinc sensors with lower binding affinities for cellular imaging. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 15, p. 5500–5507, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3dt33024a>

KIM, Y.; KIM, J. Bioinspired thiol functionalized carbon dots for rapid detection of lead(II) ions in human serum. **Optical Materials**, v. 99, n. November 2019, p. 109514, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109514>

KONERU, A.; DHARMALINGAM, K.; ANANDALAKSHMI, R. Cellulose based nanocomposite hydrogel films consisting of sodium carboxymethyl cellulose–grapefruit seed extract nanoparticles for potential wound healing applications. **International Journal of**

Biological Macromolecules, v. 148, p. 833–842, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.018>

KONWAR, A.; GOGOI, N.; MAJUMDAR, G.; CHOWDHURY, D. Green chitosan-carbon dots nanocomposite hydrogel film with superior properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 238–245, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.021>

KOULIVAND, H.; SHAHBAZI, A.; VATANPOUR, V.; RAHMANDOOST, M. Novel antifouling and antibacterial polyethersulfone membrane prepared by embedding nitrogen-doped carbon dots for efficient salt and dye rejection. **Materials Science and Engineering C**, v. 111, n. December 2019, p. 110787, 2020 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110787>

KOULIVAND, H.; SHAHBAZI, A.; VATANPOUR, V.; RAHMANDOUST, M. Development of carbon dot-modified polyethersulfone membranes for enhancement of nanofiltration, permeation and antifouling performance. **Separation and Purification Technology**, v. 230, n. August 2019, 2020 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115895>

KUDO, H.; YAMADA, K.; WATANABE, D.; SUZUKI, K.; CITTERIO, D. Paper-based analytical device for zinc ion quantification in water samples with power-free analyte concentration. **Micromachines**, v. 8, n. 4, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/mi8040127>

KUDR, J.; RICHTERA, L.; XHAXHIU, K.; HYNEK, D.; HEGER, Z.; ZITKA, O.; ADAM, V. Carbon dots based FRET for the detection of DNA damage. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 92, n. January, p. 133–139, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.01.067>

KUILA, S. B.; RAY, S. K. Separation of benzene–cyclohexane mixtures by filled blend membranes of carboxymethyl cellulose and sodium alginate. **Separation and Purification Technology**, v. 123, p. 45–52, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.12.017>

KUMAR, A.; CHOWDHURI, A. R.; LAHA, D.; MAHTO, T. K.; KARMAKAR, P.; SAHU, S. K. Green synthesis of carbon dots from *Ocimum sanctum* for effective fluorescent sensing of Pb^{2+} ions and live cell imaging. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 242, p. 679–686, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.11.109>

KUMAR, R.; KUMAR, V. B.; GEDANKEN, A. Sonochemical synthesis of carbon dots, mechanism, effect of parameters, and catalytic, energy, biomedical and tissue engineering applications. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 64, n. February, p. 105009, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105009>

LAI, Z.; GUO, X.; CHENG, Z.; RUAN, G.; DU, F. Green synthesis of fluorescent carbon dots from cherry tomatoes for highly effective detection of trifluralin herbicide in soil samples. **ChemistrySelect**, v. 5, n. 6, p. 1956–1960, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/slct.201904517>

LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. Boston, MA: Springer US, 2006. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>

LAN, W.; HE, L.; LIU, Y. Preparation and properties of sodium carboxymethyl cellulose/sodium alginate/chitosan composite film. **Coatings**, v. 8, n. 8, p. 291, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/coatings8080291>

LAURIA, A.; LIZUNDIA, E. Luminescent carbon dots obtained from polymeric waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 262, p. 121288, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121288>

LAVKUSH BHAISARE, M.; PANDEY, S.; SHAHNAWAZ KHAN, M.; TALIB, A.; WU, H. F. Fluorophotometric determination of critical micelle concentration (CMC) of ionic and non-ionic surfactants with carbon dots via Stokes shift. **Talanta**, v. 132, p. 572–578, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.09.011>

LAXMESHWAR, L. S.; JADHAV, M. S.; AKKI, J. F.; RAIKAR, P.; KUMAR, J.; PRAKASH, O.; RAIKAR, U. S. Highly sensitive fiber grating chemical sensors: An effective alternative to atomic absorption spectroscopy. **Optics and Laser Technology**, v. 91, n. September 2016, p. 27–31, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2016.11.025>

LECROY, G. E.; WANG, P.; BUNKER, C. E.; SHIRAL FERNANDO, K. A.; LIANG, W.; GE, L.; REIBOLD, M.; SUN, Y. P. Hybrid carbon dots platform enabling opportunities for desired optical properties and redox characteristics by-design. **Chemical Physics Letters**, v. 724, n. March, p. 8–12, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.03.046>

LEE, C.; PANT, B.; KIM, B.-S.; JANG, R.-S.; PARK, S.; PARK, M.; PARK, S.-J.; KIM, H.-Y. Carbon quantum dots incorporated keratin/polyvinyl alcohol hydrogels: Preparation and photoluminescent assessment. **Materials Letters**, v. 207, p. 57–61, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.07.058>

LEE, H. J.; JANA, J.; CHUNG, J. S.; HUR, S. H. Fabrication of dual emission carbon dots and its use in highly sensitive thioamide detection. **Dyes and Pigments**, v. 175, n. October 2019, p. 108126, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108126>

LEI, C.; SUN, Y.; TSANG, D. C. W.; LIN, D. Environmental transformations and ecological effects of iron-based nanoparticles. **Environmental Pollution**, v. 232, p. 10–30, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.09.052>

LI, D. Y.; WANG, S. P.; AZAD, F.; SU, S. C. Single-step synthesis of polychromatic carbon quantum dots for macroscopic detection of Hg²⁺. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 190, n. December 2019, 2020 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.110141>

LI, J.; LI, M.; TIAN, L.; QIU, Y.; YU, Q.; WANG, X.; GUO, R.; HE, Q. Facile strategy by hyaluronic acid functional carbon dot-doxorubicin nanoparticles for CD44 targeted drug delivery and enhanced breast cancer therapy. **International Journal of Pharmaceutics**, v.

578, n. 17, p. 119122, 2020 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119122>

LI, L.; LI, L.; CHEN, C. P.; CUI, F. Green synthesis of nitrogen-doped carbon dots from ginkgo fruits and the application in cell imaging. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 86, p. 227–231, 2017 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.10.006>

LI, L. S.; JIAO, X. Y.; ZHANG, Y.; CHENG, C.; HUANG, K.; XU, L. Green synthesis of fluorescent carbon dots from Hongcaitai for selective detection of hypochlorite and mercuric ions and cell imaging. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 263, p. 426–435, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.02.141>

LI, L.; WANG, X.; FU, Z.; CUI, F. One-step hydrothermal synthesis of nitrogen- and sulfur-co-doped carbon dots from ginkgo leaves and application in biology. **Materials Letters**, v. 196, p. 300–303, 2017 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.112>

LI, P. *et al.* Carbon quantum dots derived from lysine and arginine simultaneously scavenge bacteria and promote tissue repair. **Applied Materials Today**, v. 19, p. 100601, 2020 c. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100601>

LI, W. K.; FENG, J. T.; MA, Z. Q. Nitrogen, sulfur, boron and flavonoid moiety co-incorporated carbon dots for sensitive fluorescence detection of pesticides. **Carbon**, v. 161, p. 685–693, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.098>

LI, W.; LONG, G.; CHEN, Q.; ZHONG, Q. High-efficiency layered sulfur-doped reduced graphene oxide and carbon nanotube composite counter electrode for quantum dot sensitized solar cells. **Journal of Power Sources**, v. 430, n. January, p. 95–103, 2019 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.05.020>

LI, W.; WANG, S.; LI, Y.; MA, C.; HUANG, Z.; WANG, C.; LI, J.; CHEN, Z.; LIU, S. One-step hydrothermal synthesis of fluorescent nanocrystalline cellulose/carbon dot hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 175, p. 7–17, 2017 c. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.07.062>

LI, X.; CHAI, C.; ZHANG, Y.; WANG, Y.; LV, J.; BIAN, W.; CHOI, M. M. F. Microwave synthesis of nitrogen and sulfur co-doped carbon dots for the selective detection of Hg²⁺ and glutathione. **Optical Materials**, v. 99, n. December 2019, p. 109559, 2020 d. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109559>

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 Be²⁺ detection. **Scientific Reports**, v. 4, p. 1–8, 2014 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep04976>

LI, Y.; LIU, F.; CAI, J.; HUANG, X.; LIN, L.; LIN, Y.; YANG, H.; LI, S. Nitrogen and sulfur co-doped carbon dots synthesis via one step hydrothermal carbonization of green alga and their multifunctional applications. **Microchemical Journal**, v. 147, n. December 2018, p. 1038–1047, 2019 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.04.015>

LI, Y.; ZHONG, X.; RIDER, A. E.; FURMAN, S. A.; OSTRIKOV, K. Fast, energy-efficient

synthesis of luminescent carbon quantum dots. **Green Chemistry**, v. 16, n. 5, p. 2566–2570, 2014 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3gc42562b>

LIANG, C. Y.; PAN, J.; BAI, A. M.; HU, Y. J. Insights into the interaction of human serum albumin and carbon dots: Hydrothermal synthesis and biophysical study. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 149, p. 1118–1129, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.238>

LIN, L.; LUO, Y.; TSAI, P.; WANG, J.; CHEN, X. Metal ions doped carbon quantum dots: Synthesis, physicochemical properties, and their applications. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 103, p. 87–101, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.03.015>

LIN, L.; WANG, Y.; XIAO, Y.; LIU, W. Hydrothermal synthesis of carbon dots codoped with nitrogen and phosphorus as a turn-on fluorescent probe for cadmium(II). **Microchimica Acta**, v. 186, n. 3, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3264-5>

LIU, G.; LI, B.; LIU, Y.; FENG, Y.; JIA, D.; ZHOU, Y. Rapid and high yield synthesis of carbon dots with chelating ability derived from acrylamide/chitosan for selective detection of ferrous ions. **Applied Surface Science**, v. 487, n. April, p. 1167–1175, 2019 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.069>

LIU, H.; DING, J.; ZHANG, K.; DING, L. Construction of biomass carbon dots based fluorescence sensors and their applications in chemical and biological analysis. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 118, p. 315–337, 2019 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.05.051>

LIU, H.; DING, L.; CHEN, L.; CHEN, Y.; ZHOU, T.; LI, H.; XU, Y.; ZHAO, L.; HUANG, N. A facile, green synthesis of biomass carbon dots coupled with molecularly imprinted polymers for highly selective detection of oxytetracycline. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 69, p. 455–463, 2019 c. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.10.007>

LIU, H.; SUN, Y.; LI, Z.; YANG, J.; ARYEE, A. A.; QU, L.; DU, D.; LIN, Y. Lysosome-targeted carbon dots for ratiometric imaging of formaldehyde in living cells. **Nanoscale**, v. 11, n. 17, p. 8458–8463, 2019 d. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c9nr01678c>

LIU, H.; SUN, Y.; LI, Z.; YANG, R.; YANG, J.; ARYEE, A. A.; ZHANG, X.; GE, J.; QU, L.; LIN, Y. SciFinder-guided rational design of fluorescent carbon dots for ratiometric monitoring intracellular pH fluctuations under heat shock. **Chinese Chemical Letters**, v. 30, n. 9, p. 1647–1651, 2019 e. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2019.06.012>

LIU, H.; SUN, Y.; YANG, J.; HU, Y.; YANG, R.; LI, Z.; QU, L.; LIN, Y. High performance fluorescence biosensing of cysteine in human serum with superior specificity based on carbon dots and cobalt-derived recognition. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 280, n. September 2018, p. 62–68, 2019 f. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.10.029>

LIU, H.; YE, T.; MAO, C. Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot.

Angewandte Chemie, v. 119, n. 34, p. 6593–6595, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ange.200701271>

LIU, M. L.; CHEN, B. Bin; LI, C. M.; HUANG, C. Z. Carbon dots: synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications. **Green Chemistry**, v. 21, n. 3, p. 449–471, 2019 g. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C8GC02736F>

LIU, S.; YANG, H.; YANG, S.; HUANG, Y.; XIANG, Z.; OUYANG, G. Carbon dots based solid phase microextraction of 2-nitroaniline followed by fluorescence sensing for selective early screening and sensitive gas chromatography-mass spectrometry determination. **Analytica Chimica Acta**, v. 1111, p. 147–154, 2020 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.03.024>

LIU, X.; LI, T.; HOU, Y.; WU, Q.; YI, J.; ZHANG, G. Microwave synthesis of carbon dots with multi-response using denatured proteins as carbon source. **RSC Advances**, v. 6, n. 14, p. 11711–11718, 2016 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5ra23081k>

LIU, Y.; LUO, S.; WU, P.; MA, C.; WU, X.; XU, M.; LI, W.; LIU, S. Hydrothermal synthesis of green fluorescent nitrogen doped carbon dots for the detection of nitrite and multicolor cellular imaging. **Analytica Chimica Acta**, v. 1090, p. 133–142, 2019 h. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.09.015>

LIU, Y.; ZHANG, M.; WU, Y.; ZHANG, R.; CAO, Y.; XU, X.; CHEN, X.; CAI, L.; XU, Q. Multicolor tunable highly luminescent carbon dots for remote force measurement and white light emitting diodes. **Chemical Communications**, v. 55, n. 81, p. 12164–12167, 2019 i. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c9cc05581a>

LIU, Y.; ZHOU, Q.; LI, J.; LEI, M.; YAN, X. Selective and sensitive chemosensor for lead ions using fluorescent carbon dots prepared from chocolate by one-step hydrothermal method. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 237, p. 597–604, 2016 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.06.092>

LIU, Y.; ZHOU, Q.; YUAN, Y.; WU, Y. Hydrothermal synthesis of fluorescent carbon dots from sodium citrate and polyacrylamide and their highly selective detection of lead and pyrophosphate. **Carbon**, v. 115, p. 550–560, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.035>

LIU, Y.; ZHU, C.; GAO, Y.; YANG, L.; XU, J.; ZHANG, X.; LU, C.; WANG, Y.; ZHU, Y. Biomass-derived nitrogen self-doped carbon dots via a simple one-pot method: Physicochemical, structural, and luminescence properties. **Applied Surface Science**, v. 510, n. December 2019, p. 145437, 2020 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145437>

LIU, Z.; ZOU, H.; WANG, N.; YANG, T.; PENG, Z.; WANG, J.; LI, N.; HUANG, C. Photoluminescence of carbon quantum dots: coarsely adjusted by quantum confinement effects and finely by surface trap states. **Science China Chemistry**, v. 61, n. 4, p. 490–496, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11426-017-9172-0>

LONG, C.; QING, T.; FU, Q.; JIANG, Z.; XU, J.; ZHANG, P.; FENG, B. Low-temperature

rapid synthesis of high-stable carbon dots and its application in biochemical sensing. **Dyes and Pigments**, v. 175, n. January, p. 108184, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108184>

LU, M.; DUAN, Y.; SONG, Y.; TAN, J.; ZHOU, L. Green preparation of versatile nitrogen-doped carbon quantum dots from watermelon juice for cell imaging, detection of Fe³⁺ ions and cysteine, and optical thermometry. **Journal of Molecular Liquids**, v. 269, p. 766–774, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.101>

LU, W.; QIN, X.; LIU, S.; CHANG, G.; ZHANG, Y.; LUO, Y.; ASIRI, A. M.; AL-YOUBI, A. O.; SUN, X. Economical, green synthesis of fluorescent carbon nanoparticles and their use as probes for sensitive and selective detection of mercury(II) ions. **Analytical Chemistry**, v. 84, n. 12, p. 5351–5357, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ac3007939>

LUO, Q.; HUANG, X.; LUO, Y.; YUAN, H.; REN, T.; LI, X.; XU, D.; GUO, X.; WU, Y. Fluorescent chitosan-based hydrogel incorporating titanate and cellulose nanofibers modified with carbon dots for adsorption and detection of Cr(VI). **Chemical Engineering Journal**, n. August, p. 127050, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127050>

MA, Q.; LIN, Z. H.; YANG, N.; LI, Y.; SU, X. G. A novel carboxymethyl chitosan-quantum dot-based intracellular probe for Zn²⁺ ion sensing in prostate cancer cells. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 2, p. 868–874, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.10.039>

MA, X.; LI, S.; HESSEL, V.; LIN, L.; MESKERS, S.; GALLUCCI, F. Synthesis of luminescent carbon quantum dots by microplasma process. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 140, n. January, p. 29–35, 2019 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.04.017>

MA, Y.; CHEN, A. Y.; XIE, X. F.; WANG, X. Y.; WANG, D.; WANG, P.; LI, H. J.; YANG, J. H.; LI, Y. Doping effect and fluorescence quenching mechanism of N-doped graphene quantum dots in the detection of dopamine. **Talanta**, v. 196, n. October 2018, p. 563–571, 2019 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.001>

MAHAT, N. A.; SHAMSUDIN, S. A. Transformation of oil palm biomass to optical carbon quantum dots by carbonisation-activation and low temperature hydrothermal processes. **Diamond and Related Materials**, v. 102, n. November 2019, p. 107660, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107660>

MALEKI, S.; LEE, D.; KIM, Y.; KIM, J. Synthesis and application of nitrogen-doped carbon dots as a matrix in matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 442, p. 44–50, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2019.05.004>

MALIK, N. S.; AHMAD, M.; MINHAS, M. U. Cross-linked β-cyclodextrin and carboxymethyl cellulose hydrogels for controlled drug delivery of acyclovir. **PLOS ONE**, v. 12, n. 2, p. e0172727, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0172727>

MEHTA, V. N.; JHA, S.; BASU, H.; SINGHAL, R. K.; KAILASA, S. K. One-step hydrothermal approach to fabricate carbon dots from apple juice for imaging of mycobacterium and fungal cells. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 213, p. 434–443, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.02.104>

MIAO, S.; LIANG, K.; ZHU, J.; YANG, B.; ZHAO, D.; KONG, B. Hetero-atom-doped carbon dots: Doping strategies, properties and applications. **Nano Today**, v. 33, p. 100879, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2020.100879>

MING, F.; HOU, J.; HOU, C.; YANG, M.; WANG, X.; LI, J.; HUO, D.; HE, Q. One-step synthesized fluorescent nitrogen doped carbon dots from thymidine for Cr(VI) detection in water. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 222, p. 117165, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117165>

MOLKENOVA, A.; ATABAEV, T. S. Phosphorus-doped carbon dots (P-CDs) from dextrose for low-concentration ferric ions sensing in water. **Optik**, v. 187, n. March, p. 70–73, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.05.013>

MONDAL, M. I. H.; YEASMIN, M. S.; RAHMAN, M. S. Preparation of food grade carboxymethyl cellulose from corn husk agrowaste. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 79, p. 144–150, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.04.061>

MONTE-FILHO, S. S.; ANDRADE, S. I. E.; LIMA, M. B.; ARAUJO, M. C. U. Synthesis of highly fluorescent carbon dots from lemon and onion juices for determination of riboflavin in multivitamin/mineral supplements. **Journal of Pharmaceutical Analysis**, v. 9, n. 3, p. 209–216, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpha.2019.02.003>

MOONSUANG, B.; THAITONG, B.; AMONPATTARATKIT, P.; PRAINGAM, N.; PRAYONGPAN, P. X-ray absorption spectroscopy examination of Cr, Co, and Cu binding on fluorescent carbon dots. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 172, n. January, p. 108751, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.108751>

MOREIRA, V. A.; TOITO SUAREZ, W.; DE OLIVEIRA KRAMBECK FRANCO, M.; GAMBARRA NETO, F. F. Eco-friendly synthesis of cuprizone-functionalized luminescent carbon dots and application as a sensor for the determination of copper(II) in wastewater. **Analytical Methods**, v. 10, n. 37, p. 4570–4578, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8ay00928g>

MUTHUSANKAR, G.; SANGILI, A.; CHEN, S. M.; KARKUZHALI, R.; SETHUPATHI, M.; GOPU, G.; KARTHICK, S.; DEVI, R. K.; SENGOTTUVELAN, N. In situ assembly of sulfur-doped carbon quantum dots surrounded iron(III) oxide nanocomposite; a novel electrocatalyst for highly sensitive detection of antipsychotic drug olanzapine. **Journal of Molecular Liquids**, v. 268, p. 471–480, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.059>

NAIK, V. M.; GUNJAL, D. B.; GORE, A. H.; PAWAR, S. P.; MAHANWAR, S. T.; ANBHULE, P. V.; KOLEKAR, G. B. Quick and low cost synthesis of sulphur doped carbon dots by simple acidic carbonization of sucrose for the detection of Fe³⁺ ions in highly acidic

environment. **Diamond and Related Materials**, v. 88, n. July, p. 262–268, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.07.018>

NI, P.; LI, Q.; XU, C.; LAI, H.; BAI, Y.; CHEN, T. Optical properties of nitrogen and sulfur co-doped carbon dots and their applicability as fluorescent probes for living cell imaging. **Applied Surface Science**, v. 494, n. July, p. 377–383, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.196>

NISHIYABU, R.; KOBAYASHI, H.; KUBO, Y. Dansyl-containing boronate hydrogel film as fluorescent chemosensor of copper ions in water. **RSC Advances**, v. 2, n. 16, p. 6555–6561, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c2ra20516e>

NIU, W. J.; WANG, Y. P.; HE, J. Z.; LIU, W. W.; LIU, M. C.; SHAN, D.; LEE, L.; CHUEH, Y. L. Highly stable nitrogen-doped carbon nanotubes derived from carbon dots and metal-organic frameworks toward excellent efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction. **Nano Energy**, v. 63, n. May, p. 103788, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.05.074>

PAES, M. S.; DEL PINTOR, J. P. F.; PESSOA FILHO, P. de A.; TADINI, C. C. Mass transfer modeling during osmotic dehydration of cambuci (*Campomanesia phaea* (O. Berg) Landrum) slices and quality assessment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 273, p. 408–413, 2019 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.040>

PAJEWSKA-SZMYT, M.; BUSZEWSKI, B.; GADZAŁA-KOPCIUCH, R. Sulphur and nitrogen doped carbon dots synthesis by microwave assisted method as quantitative analytical nano-tool for mercury ion sensing. **Materials Chemistry and Physics**, v. 242, n. August 2019, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122484>

PARK, S. Y.; LEE, H. U.; PARK, E. S.; LEE, S. C.; LEE, J. W.; JEONG, S. W.; KIM, C. H.; LEE, Y. C.; HUH, Y. S.; LEE, J. Photoluminescent green carbon nanodots from food-waste-derived sources: Large-scale synthesis, properties, and biomedical applications. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 5, p. 3365–3370, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/am500159p>

PENG, B.; LU, X.; CHEN, S.; HUAN, C. H. A.; XIONG, Q.; MUTLUGUN, E.; DEMIR, H. V.; YU, S. F. Exciton dynamics in luminescent carbon nanodots: Electron–hole exchange interaction. **Nano Research**, v. 9, n. 2, p. 549–559, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0936-2>

PIELESZ, A.; BAŁK, M. K. K. Raman spectroscopy and WAXS method as a tool for analysing ion-exchange properties of alginate hydrogels. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 43, n. 5, p. 438–443, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2008.08.015>

PINELLI, F.; MAGAGNIN, L.; ROSSI, F. Progress in hydrogels for sensing applications: A review. **Materials Today Chemistry**, v. 17, p. 100317, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100317>

POURREZA, N.; GHOMI, M. Green synthesized carbon quantum dots from *Prosopis juliflora* leaves as a dual off-on fluorescence probe for sensing mercury(II) and chemet drug. **Materials Science and Engineering C**, v. 98, n. December 2018, p. 887–896, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.141>

PRASAD, K. S.; SHRUTHI, G.; SHIVAMALLU, C. One-pot synthesis of aqueous carbon quantum dots using bibenzoimidazolyl derivative and their antitumor activity against breast cancer cell lines. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 101, n. December 2018, p. 11–15, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.01.001>

PU, Z. F.; WEN, Q. L.; YANG, Y. J.; CUI, X. M.; LING, J.; LIU, P.; CAO, Q. E. Fluorescent carbon quantum dots synthesized using phenylalanine and citric acid for selective detection of Fe³⁺ ions. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 229, p. 117944, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117944>

QIANG, T.; HAN, M.; WANG, X. Waterborne polyurethane/carbon quantum dot nanocomposite as a surface coating material exhibiting outstanding luminescent performance. **Progress in Organic Coatings**, v. 138, n. November 2019, p. 105433, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105433>

QIN, H.; SUN, Y.; GENG, X.; ZHAO, K.; MENG, H.; YANG, R.; QU, L.; LI, Z. A wash-free lysosome targeting carbon dots for ultrafast imaging and monitoring cell apoptosis status. **Analytica Chimica Acta**, v. 1106, p. 207–215, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.02.002>

QING, W.; CHEN, K.; YANG, Y.; WANG, Y.; LIU, X. Cu²⁺-doped carbon dots as fluorescence probe for specific recognition of Cr(VI) and its antimicrobial activity. **Microchemical Journal**, v. 152, n. September 2019, p. 104262, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104262>

QU, D.; SUN, Z. The formation mechanism and fluorophores of carbon dots synthesized: Via a bottom-up route. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 4, n. 2, p. 400–420, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c9qm00552h>

RADHAKRISHNAN, K.; PANNEERSELVAM, P. Green synthesis of surface-passivated carbon dots from the prickly pear cactus as a fluorescent probe for the dual detection of arsenic (III) and hypochlorite ions from drinking water. **RSC Advances**, v. 8, n. 53, p. 30455–30467, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8ra05861j>

RAHMANI, Z.; GHAEMY, M. One-step hydrothermal-assisted synthesis of highly fluorescent N-doped carbon dots from gum tragacanth: Luminescent stability and sensitive probe for Au³⁺ ions. **Optical Materials**, v. 97, n. July, p. 109356, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109356>

RAINA, S.; THAKUR, A.; SHARMA, A.; POOJA, D.; MINHAS, A. P. Bactericidal activity of *Cannabis sativa* phytochemicals from leaf extract and their derived carbon dots and Ag@carbon dots. **Materials Letters**, v. 262, p. 127122, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127122>

RASTEGARZADEH, S.; REZAEI, V. An optical sensor for zinc determination based on zincon as sensing reagent. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 129, n. 1, p. 327–331, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.08.016>

RESHMA; VAISHANAV, S. K.; YADAV, T.; SINHA, S.; TIWARI, S.; SATNAMI, M. L.; GHOSH, K. K. Antidepressant drug-protein interactions studied by spectroscopic methods based on fluorescent carbon quantum dots. **Heliyon**, v. 5, n. 5, p. e01631, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01631>

ROMERO, V.; VILA, V.; DE LA CALLE, I.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Turn-on fluorescent sensor for the detection of periodate anion following photochemical synthesis of nitrogen and sulphur co-doped carbon dots from vegetables. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 280, n. June 2018, p. 290–297, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.10.064>

RUAN, C.; ZHANG, Y.; WANG, J.; SUN, Y.; GAO, X.; XIONG, G.; LIANG, J. Preparation and antioxidant activity of sodium alginate and carboxymethyl cellulose edible films with epigallocatechin gallate. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 134, p. 1038–1044, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.143>

RUIZ-PALOMERO, C.; BENÍTEZ-MARTÍNEZ, S.; SORIANO, M. L.; VALCÁRCEL, M. Fluorescent nanocellulosic hydrogels based on graphene quantum dots for sensing laccase. **Analytica Chimica Acta**, v. 974, p. 93–99, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.04.018>

SABET, M.; MAHDAVI, K. Green synthesis of high photoluminescence nitrogen-doped carbon quantum dots from grass via a simple hydrothermal method for removing organic and inorganic water pollutions. **Applied Surface Science**, v. 463, n. August 2018, p. 283–291, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.223>

SAHOO, N. K.; JANA, G. C.; AKTARA, M. N.; DAS, S.; NAYIM, S.; PATRA, A.; BHATTACHARJEE, P.; BHADRA, K.; HOSSAIN, M. Carbon dots derived from lychee waste: Application for Fe³⁺ ions sensing in real water and multicolor cell imaging of skin melanoma cells. **Materials Science and Engineering C**, v. 108, n. November 2019, p. 110429, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110429>

SAIKIA, M.; DAS, T.; DIHINGIA, N.; FAN, X.; SILVA, L. F. O.; SAIKIA, B. K. Formation of carbon quantum dots and graphene nanosheets from different abundant carbonaceous materials. **Diamond and Related Materials**, v. 106, n. November 2019, p. 107813, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107813>

SAIKIA, M.; HOWER, J. C.; DAS, T.; DUTTA, T.; SAIKIA, B. K. Feasibility study of preparation of carbon quantum dots from Pennsylvania anthracite and Kentucky bituminous coals. **Fuel**, v. 243, n. December 2018, p. 433–440, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.151>

SALAMA, H. E.; ABDEL AZIZ, M. S.; ALSEHLI, M. Carboxymethyl cellulose/sodium alginate/chitosan biguanidine hydrochloride ternary system for edible coatings. **International**

Journal of Biological Macromolecules, v. 139, p. 614–620, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.008>

SARKAR, T.; RAWAT, K.; SOLANKI, P. R.; BOHIDAR, H. B. Carbon dots-embedded fluorescent silica xerogel. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 583, n. June, p. 123844, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123844>

SCHNEIDER, K. P.; WEHRSCHUETZ-SIGL, E.; EICHHORN, S. J.; HASMANN, A.; FLOCK, T.; KAUFMANN, F.; SHYNG, Y.-T.; GUEBITZ, G. M. Bioresponsive systems based on crosslinked polysaccharide hydrogels. **Process Biochemistry**, v. 47, n. 2, p. 305–311, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2011.11.013>

SHEKARBEYGI, Z.; FARHADIAN, N.; ANSARI, M.; SHAHLAEI, M.; MORADI, S. An innovative green sensing strategy based on Cu-doped Tragacanth/Chitosan nano carbon dots for Isoniazid detection. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 228, p. 117848, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117848>

SHEN, Y.; LI, C.; WANG, Y.; LIU, C.; REN, X. Nanocomposites composed of poly(N-vinyl carbazole) functionalized carbon dots and their redox properties: Towards promising opto-electro transfer devices. **Synthetic Metals**, v. 261, n. January, p. 116326, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116326>

SHI, M.; MIN, X.; KE, Y.; LIN, Z.; YANG, Z.; WANG, S.; PENG, N.; YAN, X.; LUO, S.; WU, J.; WEI, Y. Recent progress in understanding the mechanism of heavy metals retention by iron (oxyhydr) oxides. **Science of the Total Environment**, v. 752, p. 141930, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141930>

SHI, Q. Q.; LI, Y. H.; XU, Y.; WANG, Y.; YIN, X. B.; HE, X. W.; ZHANG, Y. K. High-yield and high-solubility nitrogen-doped carbon dots: Formation, fluorescence mechanism and imaging application. **RSC Advances**, v. 4, n. 4, p. 1563–1566, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3ra45762a>

SHI, X.; HU, Y.; MENG, H. M.; YANG, J.; QU, L.; ZHANG, X. B.; LI, Z. Red emissive carbon dots with dual targetability for imaging polarity in living cells. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 306, n. November 2019, p. 127582, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127582>

SHOJAEIARANI, J.; BAJWA, D.; SHIRZADIFAR, A. A review on cellulose nanocrystals as promising biocompounds for the synthesis of nanocomposite hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 216, n. April, p. 247–259, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.04.033>

SIDDIQUE, A. B.; PRATAP SINGH, V.; CHATTERJEE, S.; KUMAR PRAMANIK, A.; RAY, M. Facile synthesis and versatile applications of amorphous carbon dot. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 3, p. 10077–10083, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.002>

SIDHU, J. S.; SINGH, A.; GARG, N.; KAUR, N.; SINGH, N. Gold conjugated carbon dots nano assembly: FRET paired fluorescence probe for cysteine recognition. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 282, n. October 2018, p. 515–522, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.105>

SIDHU, J. S.; SINGH, A.; GARG, N.; SINGH, N. Carbon dot based, naphthalimide coupled FRET pair for highly selective ratiometric detection of thioredoxin reductase and cancer screening. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 31, p. 25847–25856, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b07046>

SILVA, I. G.; CORREIA, A. D. F. K.; BIGARAN, J. T.; BAPTISTA, C. P.; DO CARMO, L. F.; FILLET SPOTO, M. H. Estudo de caracterização do fruto cambuci [*Campomanesia phaea* (O. Berg.) Landrum] e sua aplicação no processamento de geleia. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 30, n. 1, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.5380/cep.v30i1.28590>

SINGH, J.; KAUR, S.; LEE, J.; MEHTA, A.; KUMAR, S.; KIM, K. H.; BASU, S.; RAWAT, M. Highly fluorescent carbon dots derived from *Mangifera indica* leaves for selective detection of metal ions. **Science of the Total Environment**, v. 720, p. 137604, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137604>

SONG, Q.; MA, Y.; WANG, X.; TANG, T.; SONG, Y.; MA, Y.; XU, G.; WEI, F.; CEN, Y.; HU, Q. “On-off-on” fluorescent system for detection of Zn²⁺ in biological samples using quantum dots-carbon dots ratiometric nanosensor. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 516, p. 522–528, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.074>

SONTHANASAMY, R. S. A.; SULAIMAN, N. M. N.; TAN, L. L.; LAZIM, A. M. Comprehensive spectroscopic studies of synergism between Gadong starch based carbon dots and bovine serum albumin. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 218, p. 85–96, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.03.108>

SU, Q.; GAN, L.; LIU, J.; YANG, X. Carbon dots derived from pea for specifically binding with *Cryptococcus neoformans*. **Analytical Biochemistry**, v. 589, n. June 2019, p. 113476, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ab.2019.113476>

SU, Q.; LU, C.; YANG, X. Efficient room temperature phosphorescence carbon dots: Information encryption and dual-channel pH sensing. **Carbon**, v. 152, p. 609–615, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.06.061>

SUN, H.; WU, P. Tuning the functional groups of carbon quantum dots in thin film nanocomposite membranes for nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 564, n. February, p. 394–403, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.044>

SUN, J. *et al.* Ultra-high quantum yield of graphene quantum dots: Aromatic-nitrogen doping and photoluminescence mechanism. **Particle and Particle Systems Characterization**, v. 32, n. 4, p. 434–440, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ppsc.201400189>

SUN, R.; LIU, S. Synthesis of photoluminescent carbon dots and its effect on chondrocytes for knee joint therapy applications. **Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology**, v. 47, n. 1, p. 1321–1325, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/21691401.2019.1593855>

TAFRESHI, F. A.; FATAHI, Z.; GHASEMI, S. F.; TAHERIAN, A.; ESFANDIARI, N. Ultrasensitive fluorescent detection of pesticides in real sample by using green carbon dots. **PLoS ONE**, v. 15, n. 3, p. 1–17, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0230646>

TAMMINA, S. K.; WAN, Y.; LI, Y.; YANG, Y. Synthesis of N,Zn-doped carbon dots for the detection of Fe³⁺ ions and bactericidal activity against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 202, n. December 2019, p. 111734, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2019.111734>

TANG, J.; ZHANG, J.; ZHANG, Y.; XIAO, Y.; SHI, Y.; CHEN, Y.; DING, L.; XU, W. Influence of group modification at the edges of carbon quantum dots on fluorescent emission. **Nanoscale Research Letters**, v. 14, n. 1, 2019 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3079-7>

TANG, M.; REN, G.; ZHU, B.; YU, L.; LIU, X.; CHAI, F.; WU, H.; WANG, C. Facile synthesis of orange emissive carbon dots and their application for mercury ion detection and fast fingerprint development. **Analytical Methods**, v. 11, n. 15, p. 2072–2081, 2019 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C9AY00178F>

TAUBNER, T.; SYNITSYA, A.; ČOPIKOVÁ, J. Preparation of amidated derivatives of carboxymethyl cellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 72, p. 11–18, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.07.049>

THOMAS, M.; NAIKOO, G. A.; SHEIKH, M. U. D.; BANO, M.; KHAN, F. Fabrication of hierarchically organized nanocomposites of Ba/alginate/carboxymethylcellulose/graphene oxide/Au nanoparticles and their catalytic efficiency in o-nitroaniline reduction. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 12, p. 9761–9771, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5NJ01765C>

TOKAIRIN, T. de O.; SILVA, A. P. G. da; SPRICIGO, P. C.; ALENCAR, S. M. de; JACOMINO, A. P. Cambuci: a native fruit from the Brazilian Atlantic forest showed nutraceutical characteristics. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 40, n. 5, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0100-29452018666>

TRIVEDI, M. K.; DAHRYN TRIVEDI, A. B. Spectroscopic characterization of disodium hydrogen orthophosphate and sodium nitrate after biofield treatment. **Journal of Chromatography & Separation Techniques**, v. 06, n. 05, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.4172/2157-7064.1000282>

USMAN, M.; ZAHEER, Y.; YOUNIS, M. R.; DEMIRDOGEN, R. E.; HUSSAIN, S. Z.; SARWAR, Y.; REHMAN, M.; KHAN, W. S.; IHSAN, A. The effect of surface charge on cellular uptake and inflammatory behavior of carbon dots. **Colloids and Interface Science Communications**, v. 35, n. January, p. 100243, 2020. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100243>

VARISCO, M.; ZUFFEREY, D.; RUGGI, A.; ZHANG, Y.; ERNI, R.; MAMULA, O. Synthesis of hydrophilic and hydrophobic carbon quantum dots from waste of wine fermentation. **Royal Society Open Science**, v. 4, n. 12, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rsos.170900>

VENKATESAN, S.; MARIADOSS, A. J.; KATHIRAVAN, A.; MUTHUPANDIAN, A. Fuel waste to fluorescent carbon dots and its multifarious applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 282, n. October 2018, p. 972–983, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.144>

VORONOV, R. S.; PAPAVALASSILIOU, D. V.; LEE, L. L. Review of fluid slip over superhydrophobic surfaces and its dependence on the contact angle. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 8, p. 2455–2477, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie0712941>

WANG, B. B.; WANG, Y. Y.; ZHANG, X. Y.; XU, Z. Q.; JIANG, P.; JIANG, F. L.; LIU, Y. Bifunctional carbon dots for cell imaging and inhibition of human insulin fibrillation in the whole aggregation process. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 147, p. 453–462, 2020 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.267>

WANG, B.; LIU, X.; DUAN, W.; DAI, S.; LU, H. Visual and ratiometric fluorescent determination of Al^{3+} by a red-emission carbon dot-quercetin system. **Microchemical Journal**, v. 156, n. December 2019, p. 104807, 2020 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104807>

WANG, B.; YANG, X.; QIAO, C.; LI, Y.; LI, T.; XU, C. Effects of chitosan quaternary ammonium salt on the physicochemical properties of sodium carboxymethyl cellulose-based films. **Carbohydrate Polymers**, v. 184, n. November 2017, p. 37–46, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.12.030>

WANG, J.; WANG, S.; WEI, Y.; CHEN, L.; YANG, Y.; LIU, X.; YU, S.; ZHANG, L. Rapid synthesis of nitrogen doped carbon dots with green fluorescent for bio-imaging. **Optical Materials**, v. 98, n. October, p. 109486, 2019 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109486>

WANG, L.; LI, C.; LUO, Y.; JIANG, Z. Silver nanosol SERS quantitative analysis of ultratrace biotin coupled N-doped carbon dots catalytic amplification with affinity reaction. **Food Chemistry**, v. 317, n. December 2019, p. 126433, 2020 c. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126433>

WANG, M.; SHI, R.; GAO, M.; ZHANG, K.; DENG, L.; FU, Q.; WANG, L.; GAO, D. Sensitivity fluorescent switching sensor for Cr(VI) and ascorbic acid detection based on orange peels-derived carbon dots modified with EDTA. **Food Chemistry**, v. 318, n. November 2019, p. 126506, 2020 d. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126506>

WANG, M.; TIAN, B.; XUE, Y.; LI, R.; ZHAI, T.; TAN, L. Determination of aminophylline based on fluorescence quenching of amino-functionalized graphene quantum dots induced by photoilluminated riboflavin-aminophylline system. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 235, p. 118306, 2020 e. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118306>

WANG, T.; WANG, A.; WANG, R.; LIU, Z.; SUN, Y.; SHAN, G.; CHEN, Y.; LIU, Y. Carbon dots with molecular fluorescence and their application as a “turn-off” fluorescent probe for ferricyanide detection. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–9, 2019 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47168-7>

WANG, W. *et al.* Sulfur doped carbon quantum dots loaded hollow tubular g-C₃N₄ as novel photocatalyst for destruction of *Escherichia coli* and tetracycline degradation under visible light. **Chemical Engineering Journal**, v. 378, n. July, p. 122132, 2019 c. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122132>

WANG, Y.; JIANG, K.; ZHU, J.; ZHANG, L.; LIN, H. A FRET-based carbon dot-MnO₂ nanosheet architecture for glutathione sensing in human whole blood samples. **Chemical Communications**, v. 51, n. 64, p. 12748–12751, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5cc04905a>

WANG, Y.; KONG, W.; WANG, L.; ZHANG, J. Z.; LI, Y.; LIU, X.; LI, Y. Optimizing oxygen functional groups in graphene quantum dots for improved antioxidant mechanism. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 3, p. 1336–1343, 2019 d. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8cp06768f>

WANG, Y.; LAO, S.; DING, W.; ZHANG, Z.; LIU, S. A novel ratiometric fluorescent probe for detection of iron ions and zinc ions based on dual-emission carbon dots. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 284, n. December 2018, p. 186–192, 2019 e. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.12.139>

WANG, Z.; LIU, Z.; GU, B.; GAO, B.; WANG, T.; ZHENG, X.; WANG, G.; GUO, Q.; CHEN, D. Ultraviolet light-driven controllable doping of graphene quantum dots with tunable emission wavelength for fluorescence bio-imaging. **Materials Letters**, v. 266, p. 127468, 2020 f. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127468>

WEI, J.; ZHANG, X.; SHENG, Y.; SHEN, J.; HUANG, P.; GUO, S.; PAN, J.; LIU, B.; FENG, B. Simple one-step synthesis of water-soluble fluorescent carbon dots from waste paper. **New Journal of Chemistry**, v. 38, n. 3, p. 906–909, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3nj01325a>

WEN, X.; ZHAO, Z.; ZHAI, S.; WANG, X.; LI, Y. Stable nitrogen and sulfur co-doped carbon dots for selective folate sensing, *in vivo* imaging and drug delivery. **Diamond and Related Materials**, v. 105, n. March, p. 107791, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107791>

WOŹNICA, E.; MAKSYMIAK, K.; MICHALSKA, A. Polyacrylate microspheres for tunable fluorimetric zinc ions sensor. **Analytical Chemistry**, v. 86, n. 1, p. 411–418, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ac4033142>

WU, Y.; LIU, Y.; YIN, J.; LI, H.; HUANG, J. Facile ultrasonic synthesized NH₂-carbon quantum dots for ultrasensitive Co²⁺ ion detection and cell imaging. **Talanta**, v. 205, n. July, p. 120121, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120121>

XIONG, Y.; SCHNEIDER, J.; USHAKOVA, E. V.; ROGACH, A. L. Influence of molecular fluorophores on the research field of chemically synthesized carbon dots. **Nano Today**, v. 23, p. 124–139, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2018.10.010>

XU, H.; YANG, X.; LI, G.; ZHAO, C.; LIAO, X. Green synthesis of fluorescent carbon dots for selective detection of tartrazine in food samples. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, n. 30, p. 6707–6714, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b02319>

XU, X.; REN, D.; CHAI, Y.; CHENG, X.; MEI, J.; BAO, J.; WEI, F.; XU, G.; HU, Q.; CEN, Y. Dual-emission carbon dots-based fluorescent probe for ratiometric sensing of Fe(III) and pyrophosphate in biological samples. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 298, n. July, p. 126829, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126829>

XUE, M.; ZHANG, L.; ZOU, M.; LAN, C.; ZHAN, Z.; ZHAO, S. Nitrogen and sulfur co-doped carbon dots: A facile and green fluorescence probe for free chlorine. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 219, p. 50–56, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.05.021>

YAN, Y.; LIU, J. H.; LI, R. S.; LI, Y. F.; HUANG, C. Z.; ZHEN, S. J. Carbon dots synthesized at room temperature for detection of tetracycline hydrochloride. **Analytica Chimica Acta**, v. 1063, p. 144–151, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.02.047>

YANG, C.; JIN, H.; CUI, C.; LI, J.; WANG, J.; AMINE, K.; LU, J.; WANG, S. Nitrogen and sulfur co-doped porous carbon sheets for energy storage and pH-universal oxygen reduction reaction. **Nano Energy**, v. 54, n. August, p. 192–199, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.10.005>

YANG, M.; KONG, W.; LI, H.; LIU, J.; HUANG, H.; LIU, Y.; KANG, Z. Fluorescent carbon dots for sensitive determination and intracellular imaging of zinc(II) ion. **Microchimica Acta**, v. 182, n. 15–16, p. 2443–2450, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1592-7>

YANG, P.; ZHU, Z.; ZHANG, T.; CHEN, M.; CAO, Y.; ZHANG, W.; WANG, X.; ZHOU, X.; CHEN, W. Facile synthesis and photoluminescence mechanism of green emitting xylose-derived carbon dots for anti-counterfeit printing. **Carbon**, v. 146, p. 636–649, 2019 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.02.028>

YANG, S.; SUN, J.; LI, X.; ZHOU, W.; WANG, Z.; HE, P.; DING, G.; XIE, X.; KANG, Z.; JIANG, M. Large-scale fabrication of heavy doped carbon quantum dots with tunable-photoluminescence and sensitive fluorescence detection. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 23, p. 8660–8667, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c4ta00860j>

YANG, X.; ZHANG, Y.; LIU, W.; GAO, J.; ZHENG, Y. Confined synthesis of phosphorus, nitrogen co-doped carbon dots with green luminescence and anion recognition performance. **Polyhedron**, v. 171, p. 389–395, 2019 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.07.040>

YAO, D.; LI, C.; WEN, G.; LIANG, A.; JIANG, Z. A highly sensitive and accurate SERS/RRS dual-spectroscopic immunosensor for clenbuterol based on nitrogen/silver-codoped carbon dots catalytic amplification. **Talanta**, v. 209, n. July 2019, p. 120529, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120529>

YEN, Y. Te; LIN, Y. S.; CHEN, T. H.; CHYUEH, S. C.; CHANG, H. T. A carbon-dot sensing probe for screening of date rape drugs: nitro-containing benzodiazepines. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 305, n. November 2019, p. 127441, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127441>

YOU, Y.; ZHANG, H.; LIU, Y.; LEI, B. Transparent sunlight conversion film based on carboxymethyl cellulose and carbon dots. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 245–250, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.063>

YU, J.; YUAN, K.; LI, X.; QIN, R.; LI, L.; YANG, X.; YU, X.; ZHANG, X.; LU, Z.; LIU, H. Selective detection for seven kinds of antibiotics with blue emitting carbon dots and Al³⁺ ions. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 223, p. 117366, 2019 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117366>

YU, L.; REN, G.; TANG, M.; ZHU, B.; CHAI, F.; LI, G.; XU, D. Effective determination of Zn²⁺, Mn²⁺, and Cu²⁺ simultaneously by using dual-emissive carbon dots as colorimetric fluorescent probe. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2018, n. 29, p. 3418–3426, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ejic.201800474>

YU, S.; CHEN, K.; WANG, F.; ZHU, Y.; ZHANG, X. Polymer composite fluorescent hydrogel film based on nitrogen-doped carbon dots and their application in the detection of Hg²⁺ ions. **Luminescence**, v. 32, n. 6, p. 970–977, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/bio.3279>

YU, S.; DING, L.; LIN, H.; WU, W.; HUANG, J. A novel optical fiber glucose biosensor based on carbon quantum dots-glucose oxidase/cellulose acetate complex sensitive film. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 146, n. October, p. 111760, 2019 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111760>

YUAN, G.; ZHAO, X.; LIANG, Y.; PENG, L.; DONG, H.; XIAO, Y.; HU, C.; HU, H.; LIU, Y.; ZHENG, M. Small nitrogen-doped carbon dots as efficient nanoenhancer for boosting the electrochemical performance of three-dimensional graphene. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 536, p. 628–637, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.10.096>

YUE, J.; LI, L.; MIAO, P.; WANG, Z.; CHANG, Z.; SHAO, D.; SHAO, H.; MEI, Q.; LUO, S.; DONG, W. F. One-step synthesis of acriflavine-based carbon dots for adenine detection and a theoretical study on the detection mechanism. **Microchemical Journal**, v. 148, n. April,

p. 73–78, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.04.041>

ZEEB, M.; SADEGHI, M. Modified ionic liquid cold-induced aggregation dispersive liquid-liquid microextraction followed by atomic absorption spectrometry for trace determination of zinc in water and food samples. **Microchimica Acta**, v. 175, n. 1–2, p. 159–165, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0653-9>

ZHAI, X.; ZHANG, P.; LIU, C.; BAI, T.; LI, W.; DAI, L.; LIU, W. Highly luminescent carbon nanodots by microwave-assisted pyrolysis. **Chemical Communications**, v. 48, n. 64, p. 7955–7957, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c2cc33869f>

ZHANG, X. Di; LI, J.; NIU, J. N.; BAO, X. P.; ZHAO, H. D.; TAN, M. Fluorescent carbon dots derived from urine and their application for bio-imaging. **Methods**, v. 168, n. March, p. 84–93, 2019 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2019.04.005>

ZHANG, L.; LYU, S.; ZHANG, Q.; CHMELY, S. C.; WU, Y.; MELCHER, C.; RAJAN, K.; HARPER, D. P.; WANG, S.; CHEN, Z. Recycling hot-water extractions of lignocellulosic biomass in bio-refinery for synthesis of carbon nanoparticles with amplified luminescence and its application in temperature sensing. **Industrial Crops and Products**, v. 145, n. November 2019, p. 112066, 2020 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.112066>

ZHANG, R.; FAN, Z. Nitrogen-doped carbon quantum dots as a “turn off-on” fluorescence sensor based on the redox reaction mechanism for the sensitive detection of dopamine and alpha lipoic acid. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 392, n. February, p. 112438, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112438>

ZHANG, S.; JI, G.; XIA, T.; JIA, J.; ZHEN, M.; LI, Z.; HAO, X. Effects of micro-carbon particles and nano-carbon dots induced structural and mechanical changes of C/C composites prepared by directional pulsed gas flow TG-CVI method. **Diamond and Related Materials**, v. 105, n. January, p. 107759, 2020 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107759>

ZHANG, W. L.; QU, F.; TIAN, Y.; CHOI, H. J.; DENG, L.; LIU, J.; TIAN, J.; LIU, H. Elegant surface of CoNi alloys toward efficient magnetorheological performances realized with carbon quantum dots. **Advanced Materials Interfaces**, v. 5, n. 15, p. 1–8, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/admi.201800164>

ZHANG, W.; LI, N.; CHANG, Q.; CHEN, Z.; HU, S. Making a cup of carbon dots for ratiometric and colorimetric fluorescent detection of Cu²⁺ ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 586, n. November 2019, p. 124233, 2020 c. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124233>

ZHANG, X.; CHENG, X.; CHEN, F.; XU, L.; WANG, Y.; QIAN, J.; WU, Z.; ZHANG, Q. Facile loading carbon dots on Co₃O₄ as an enhanced oxygen reduction reaction catalyst. **Chemical Physics Letters**, v. 740, n. September 2019, 2020 d. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.137058>

ZHANG, Y.; LIU, X.; FAN, Y.; GUO, X.; ZHOU, L.; LV, Y.; LIN, J. One-step microwave

synthesis of N-doped hydroxyl-functionalized carbon dots with ultra-high fluorescence quantum yields. **Nanoscale**, v. 8, n. 33, p. 15281–15287, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c6nr03125k>

ZHANG, Y.; MENG, S.; DING, J.; PENG, Q.; YU, Y. Transition metal-coordinated graphitic carbon nitride dots as a sensitive and facile fluorescent probe for β -amyloid peptide detection. **Analyst**, v. 144, n. 2, p. 504–511, 2019 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8an01620h>

ZHANG, Y.; NIE, Y.; ZHU, R.; HAN, D.; ZHAO, H.; LI, Z. Nitrogen doped carbon dots for turn-off fluorescent detection of alkaline phosphatase activity based on inner filter effect. **Talanta**, v. 204, n. May, p. 74–81, 2019 c. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.05.099>

ZHANG, Z.; SHI, Y.; PAN, Y.; CHENG, X.; ZHANG, L.; CHEN, J.; LI, M.-J.; YI, C. Quinoline derivative-functionalized carbon dots as a fluorescent nanosensor for sensing and intracellular imaging of Zn^{2+} . **J. Mater. Chem. B**, v. 2, n. 31, p. 5020–5027, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C4TB00677A>

ZHAO, C.; LI, X.; CHENG, C.; YANG, Y. Green and microwave-assisted synthesis of carbon dots and application for visual detection of cobalt(II) ions and pH sensing. **Microchemical Journal**, v. 147, n. January, p. 183–190, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.03.029>

ZHAO, C.; LIAO, Z.; LIU, W.; LIU, F.; YE, J.; LIANG, J.; LI, Y. Carbon quantum dots modified tubular g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic activity for carbamazepine elimination: Mechanisms, degradation pathway and DFT calculation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 381, n. August 2019, p. 120957, 2020 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120957>

ZHAO, C.; WU, L.; WANG, X.; WENG, S.; RUAN, Z.; LIU, Q.; LIN, L.; LIN, X. Quaternary ammonium carbon quantum dots as an antimicrobial agent against gram-positive bacteria for the treatment of MRSA-infected pneumonia in mice. **Carbon**, v. 163, p. 70–84, 2020 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.03.009>

ZHAO, H.; GUO, Y.; ZHU, S.; SONG, Y.; JIN, J.; JI, W.; SONG, W.; ZHAO, B.; YANG, B.; OZAKI, Y. Facile synthesis of silver nanoparticles/carbon dots for a charge transfer study and peroxidase-like catalytic monitoring by surface-enhanced Raman scattering. **Applied Surface Science**, v. 410, p. 42–50, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.049>

ZHAO, S.; WU, S.; JIA, Q.; HUANG, L.; LAN, M.; WANG, P.; ZHANG, W. Lysosome-targetable carbon dots for highly efficient photothermal/photodynamic synergistic cancer therapy and photoacoustic/two-photon excited fluorescence imaging. **Chemical Engineering Journal**, v. 388, n. January, p. 124212, 2020 c. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124212>

ZHU, P.; LYU, D.; SHEN, P. K.; WANG, X. Sulfur-rich carbon dots as a novel fluorescent imaging probe for distinguishing the pathological changes of mouse-bone cells. **Journal of Luminescence**, v. 207, n. October 2018, p. 620–625, 2019. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.010>

ZHU, S.; MENG, Q.; WANG, L.; ZHANG, J.; SONG, Y.; JIN, H.; ZHANG, K.; SUN, H.; WANG, H.; YANG, B. Highly Photoluminescent Carbon Dots for Multicolor Patterning, Sensors, and Bioimaging. **Angewandte Chemie**, v. 125, n. 14, p. 4045–4049, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ange.201300519>

ZHU, S.; SONG, Y.; WANG, J.; WAN, H.; ZHANG, Y.; NING, Y.; YANG, B. Photoluminescence mechanism in graphene quantum dots: Quantum confinement effect and surface/edge state. **Nano Today**, v. 13, p. 10–14, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2016.12.006>

ZHU, Z.; YANG, P.; LI, X.; LUO, M.; ZHANG, W.; CHEN, M.; ZHOU, X. Green preparation of palm powder-derived carbon dots co-doped with sulfur/chlorine and their application in visible-light photocatalysis. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 227, p. 117659, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117659>

ZHUANG, Q.; GUO, P.; ZHENG, S.; LIN, Q.; LIN, Y.; WANG, Y.; NI, Y. Green synthesis of luminescent graphitic carbon nitride quantum dots from human urine and its bioimaging application. **Talanta**, v. 188, n. May, p. 35–40, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.05.060>

ZU, F.; YAN, F.; BAI, Z.; XU, J.; WANG, Y.; HUANG, Y.; ZHOU, X. The quenching of the fluorescence of carbon dots: A review on mechanisms and applications. **Microchimica Acta**, v. 184, n. 7, p. 1899–1914, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2318-9>