



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

JONATHAN EDUARDO DA SILVA PÁDUA

**DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO PONTO QUÂNTICO DE CARBONO A
PARTIR DE BIOPRECURSORES REGIONAIS PARA ATUAÇÃO COMO SENSOR
DE pH E SER UMA ALTERNATIVA AOS MÉTODOS EXISTENTES**

João Pessoa

2019

JONATHAN EDUARDO DA SILVA PÁDUA

**DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO PONTO QUÂNTICO DE CARBONO A
PARTIR DE BIOPRECURSORES REGIONAIS PARA ATUAÇÃO COMO SENSOR
DE pH E SER UMA ALTERNATIVA AOS MÉTODOS EXISTENTES**

Trabalho final de curso, apresentado ao curso de Engenharia Química, da Universidade Federal da Paraíba, como requisito para a obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

João Pessoa
2019

JONATHAN EDUARDO DA SILVA PÁDUA

**DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO PONTO QUÂNTICO DE CARBONO A
PARTIR DE BIOPRECURSORES REGIONAIS PARA ATUAÇÃO COMO SENSOR
DE pH E SER UMA ALTERNATIVA AOS MÉTODOS EXISTENTES**

Trabalho final de curso, apresentado ao curso de Engenharia Química, da Universidade Federal da Paraíba, como requisito para a obtenção do título de bacharel em Engenharia Química

Aprovado em ___/ ___/ _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Giovanilton Ferreira da Silva

Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi

Eng.^a Nyara Aschoff Cavalcanti Figueiredo

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, nosso Pai Celestial, por tudo que nos tem dado.

Aos meus pais, Jacilene e Eduardo (*in memorian*) por todo amor incondicional, confiança e esforço que fizeram para que este momento acontecesse, por cada puxão de orelha, palavras de força e carinho que me foram concedidas em todos os momentos da minha vida. A vocês, todo o meu respeito e amor eterno.

A minha mãe, que teve que ser mãe e pai ao mesmo tempo, mais uma vez, te dedico todo o meu amor.

Ao meu irmão, Natanael Segundo, uma luz que chegou para alegrar a minha vida.

Aos professores, Genaro Zenaide e Giovanilton Ferreira, por toda paciência e dedicação que me foi passada.

Ao professor Natanael Campos, por todo apoio que tem me dado e pelo companheirismo à minha mãe, muito obrigado.

Aos professores Arioston Araújo e Vivian Stumpf, por todos os ensinamentos que, mesmo sem saber, sigo levando para a minha vida, a vocês os meus sinceros agradecimentos.

Aos amigos, Joao Victor e Lucinaire, por todo o apoio que tem me dado em todas as fases que passei e a pequena Maria Luisa, que desde que soube que viria ao mundo, já o alegrou.

A minha namorada, Thaiane Fenelon, por toda dedicação e paciência que tem me fortalecido mais e mais nessa etapa final, o meu muito obrigado.

Aos amigos, Wadson Magalhães, João Lucas, Matheus Nunes, Luciano Wagner, Thamyris Luanna, Ítala Carvalho, Brenda Carvalho, Gustavo Moura, Luis, obrigado por tudo.

Aos professores do CEEPAC, onde eu e meu Pai vivemos alguns dos melhores anos das nossas vidas, a minha eterna gratidão. Diciula Régia, Francisco Feitosa, Fátima Feitosa (*in memorian*), Ronaldo Brito, Gilva Gomes, Edmar Júnior, Antônio Marcos, minha eterna gratidão pelos ensinamentos e companheirismo nos momentos mais difíceis.

Aos amigos companheiros de jornada, Milena Gomes, Felipe Lindolfo, Riann Nóbrega, Nyara Aschoff, Danilo Thadeu, Thialle Queiroz, Laila Barbosa, Matheus Holanda, Nayara, Kelly Danúbia, Pedro Lemos, Eduardo Antônio por todo apoio e cada conversa que tivemos nesses últimos anos, o meu muito obrigado.

Ao meu Tio, Jairon Antônio, Estelina Pádua, Stella, Soraya por todo o suporte e conselhos que me deram e tem me dado durante toda minha vida, muito obrigado e a toda minha família.

A Sara Rabelo, Socorro Rabelo e Sebastião Carvalho, os últimos madrinha e padrinho respectivamente, o meu muito obrigado pelo apoio em todas as etapas da minha vida.

Aos amigos e colegas de profissão, Nayara Souza e Wagner Bernardo, o meu muito obrigado por todos os ensinamentos e conselhos do dia a dia, vocês me inspiram a ser um melhor profissional e pessoa.

A Ordem DeMolay e todos os tios maçons, em especial aos Tios Sebastião, Edmar Júnior, Alexsino Alves, Fernando, por todo o exemplo que tem sido para mim e pelo apoio durante a passagem ativa pela ordem, muito obrigado.

A PROJEQ, empresa Júnior que me fez enxergar o mundo de outra forma, me mostrar outros patamares da graduação e da vida.

RESUMO

O promissor interesse existentes nas pesquisas acadêmicas envolvendo pontos quânticos de carbono (PQCs) se deve às diversas possibilidades de aplicações dessas nanopartículas em áreas como física, biologia e química. Essas aplicações vão desde seu emprego como marcadores e sensores biológicos, sensores de prótons, transportadores de fármacos, produção de LED's, supercapacitores até a indicação da presença de metais em matrizes alimentícias. Toda essa diversidade de uso é possível graças a característica mais fundamental e particular dos PQCs: sua forte capacidade de absorção do ultravioleta estendendo-se até o visível, aliada ao fato de sua emissão de fluorescência ser regulável conforme o seu tamanho e a composição estrutural da sua superfície. Essa identidade confere a esse nanomaterial excelentes características para sua utilização em determinações analíticas luminescentes fundamentadas em suas propriedades ópticas. Para esse projeto, os PQCs foram preparados usando uma abordagem simples, barata e de etapa única a partir de bioprecursores regionais como o suco de ciriguela, sendo submetidos ao tratamento hidrotérmico a baixa temperatura, em forno mufla. Etapas posteriores de passivação ou modificação superficial não foram empregadas. Os PQCs foram caracterizados por medidas de absorbâncias e fluorescência, sendo a etalonamina o agente funcionalizante que apresentou maior emissão de fluorescência quando comparado aos demais agentes empregados. O tratamento hidrotérmico no forno mufla foi escolhido devido apresentar uma abordagem simples, reprodutível e amigável de síntese. A fluorescência desses PQCs pode ser significativamente suprimida na presença do aumento da basicidade do meio. Com base nesse fenômeno, os resultados indicaram que a fluorescência relativa desses PQCs foi extinta efetivamente e linearmente proporcional ao aumento de pH do meio e ao aumento da temperatura.

Palavras chaves: Pontos quânticos de carbono, fluorescência, bioprecursores regionais, sensores.

ABSTRACT

The promising interest in academic research involving quantum carbon dots (QCDs) is due to the diverse possibilities of applications of these nanoparticles in areas such as physics, biology and chemistry. These applications range from their use as biological sensors and sensors, proton sensors, drug transporters, LEDs production, supercapacitors to indication of the presence of metals in food matrices. All this diversity of use is possible thanks to the more fundamental and particular characteristic of QCDs: its strong ultraviolet absorption capacity extending to the visible, coupled with the fact that its emission of fluorescence is adjustable according to its size and the structural composition of the its surface. This identity gives this nanomaterial excellent characteristics for its use in luminescent analytical determinations based on its optical properties. For this project, the QCDs were prepared using a simple, inexpensive and single-stage approach from regional bioprecursors such as citrus juices, being submitted to hydrothermal treatment at low temperature in a muffle furnace. Subsequent steps of passivation or surface modification were not employed. The QCDs were characterized by absorbance and fluorescence measurements, with etalonamine being the functionalizing agent that presented the highest fluorescence emission when compared to the other agents used. The hydrothermal treatment in the muffle furnace was chosen because it presented a simple, reproducible and friendly synthesis approach. The fluorescence of these QCDs can be significantly suppressed in the presence of must be a basical middle of work. Based on this phenomenon, the results indicated that the relative fluorescence of these PQC's was effectively extinguished and linearly proportional to the increase in pH of the medium and the increase in temperature.

Keywords: Carbon quantum dots, fluorescence, regional bioprecursors, sensors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação simplificada das bandas de energia em um sólido.....	17
Figura 2 - Diagrama de energia permitida para um semicondutor.....	18
Figura 3 - Nano estruturas de carbono estudadas pela ciência.....	19
Figura 4 - Representação de estrutura do PQC, sugerido por (LIM; SHEN; GAO, 2014).	21
Figura 5 - Síntese por tratamento hidrotérmico e com agente funcionalizante.....	25
Figura 6 - Representação do bioprecursor utilizado.....	27
Figura 7 - Representação da mufla EDG modelo 7000.....	28
Figura 8 - Representação de autoclave de aço inoxidável e tubo de teflon, recipiente interno com capacidade para 100mL de solução.....	29
Figura 9 - Representação de uma centrífuga, modelo Z206A, mesma empregada na centrifugação dos PQC's.....	29
Figura 10 - Representação de UV-Vis utilizado nos experimentos, modelo 8453.....	30
Figura 11 - Representação do espectrofluorímetro utilizado nas análises.....	30
Figura 12 - Caracterização óptica do PQC de Seriguela com tampão amoniacal/EDTA.	33
Figura 13 - Caracterização óptica do PQC de Seriguela com PEGA como agente funcionalizante.....	33
Figura 14 - Caracterização do PQC de Ciriguela com Etanolamina.....	34
Figura 15 - Estudo da variação da intensidade de fluorescência dos PQC's de ciriguela com o aumento do pH (Excitação em 390nm).....	36
Figura 16 -Estudo do comportamento de inibição de fluorescência dos PQC's de ciriguela com o aumento do pH (Excitação em 390nm).....	37
Figura 17 - Estudo do comportamento de inibição de fluorescência dos PQC's de ciriguela com o aumento da concentração de Cobre e no pH de 6.9 (Excitação em 390nm).....	38
Figura 18 - Estudo do comportamento de inibição de fluorescência dos PQC's de ciriguela com o aumento da concentração de Cobre (Excitação em 390nm).....	38
Figura 19 - Estudo do comportamento de inibição de fluorescência dos PQC's de ciriguela com o aumento da concentração de Cobre (Excitação em 390nm).....	39
Figura 20 - Estudo do comportamento de inibição de fluorescência dos PQC's de ciriguela com o aumento da concentração de Cádmiu em pH 8 (Excitação em 390nm).....	39
Figura 21 - Comportamento do Ácido Tânico (Taninos) com o PQC de Ciriguela.....	40
Figura 22 - Comportamento do Ácido Tartárico com o PQC de Ciriguela.....	41

Figura 23 - Diagrama esquemático do sistema flow-batch desenvolvido para análise de DQO em águas naturais empregando pontos quânticos de CdTe.	42
Figura 24 - Figura esquemática representativa do sistema flow-batch proposto.	42
Figura 25 - Detalhe do sistema flow-batch desenvolvido.	43
Figura 26 - Representação tridimensional de uma câmara de mistura flow-batch.....	43
Figura 27 - Microbombas solenóides usadas no sistema flow-batch proposto.	44
Figura 28 - Diagrama esquemático da ligação entre o módulo acionador das microbombas solenoides e a interface NI USB6009.....	45

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Estudo de diluições do PQC em água (H ₂ O)	35
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes empregados durante no procedimento executado.	28
Tabela 2 - Rendimento quântico para diferentes agentes funcionalizantes.	36

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BDD	Diamante Dopado de Boro
Cd	Cadmio
Cu	Cobre
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EDTA	Ácido Etilenodiamino tetra-acético
FIA	Sistema Automático de Injeção de Fluxo
FL	Fluorescência
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
Hg	Mercúrio
NC	Nanocristal semicondutor
NCPS	Nanotubos de carbono de parede simples
NMC	Nanomaterial de carbono
Pb	Chumbo
PEI	Polietilenamina
PQ	Pontos Quânticos
PQC	Pontos Quântico de Carbono
PTFE	Politetrafluoretileno
ROS	Reativas de Oxigênio
Te	Telúrio
TEM	<i>Transmission Electron Microscope</i>
UV-vis	Ultravioleta visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Justificação de problemática	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivos Gerais	16
2.2	Objetivos Específicos	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1	Pontos Quânticos	17
3.2	Pontos Quânticos de Carbono	20
3.3	Bioprecursores Regionais	21
3.4	Propriedades ópticas dos Pontos Quânticos	22
3.5	Tipos de síntese	23
3.6	Caracterização óptica	23
3.7	Funcionalização dos Pontos Quânticos	24
3.8	Rendimento Quântico	25
3.9	Métodos automáticos de análise	25
4	MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1	Síntese dos Pontos Quânticos de Carbono	27
4.1.1	Bioprecursores de carbono	27
4.1.2	Reagentes	27
4.1.3	Equipamentos e materiais	28
4.1.4	Procedimento de síntese dos pontos quânticos	30
4.1.5	Procedimento de quantificação do rendimento quântico	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
5.1	Estratégia de síntese	32
5.2	Caracterização óptica	32
5.3	Estudo de diluição	35
5.4	Rendimento Quântico	35
5.5	Estudo do pH	36
5.6	Estudo de interferentes	37
5.6.1	Metais	37
5.6.2	Substâncias orgânicas	40

5.7 Equipamentos de sistema em fluxo	41
5.7.1 Câmara de mistura	43
5.7.2 Micro bombas solenoides.....	44
5.7.3 Módulo acionador <i>homemade</i>	44
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	46
7 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	47
REFERÊNCIAS.....	48

1 INTRODUÇÃO

1.1 Justificação e problemática

Nos últimos anos, o interesse por parte de pesquisadores com relação aos pontos quânticos vem aumentando cada vez mais no mundo (COSTAS-MORA et al., 2014) (KUANG et al., 2011). A pesquisa aplicada na escala nano vem sendo cada vez mais difundida no meio científico.

Diversos nanocristais semicondutores (NCs) tem atraído muito a atenção pelas suas propriedades ópticas singulares e sua alta gama de aplicações, que variam desde a sistemas analíticos até mesmo os biológicos (WANG; HU, 2014), onde há grande intensidade no uso deste tipo desde que começou a ser reconhecida sua aplicabilidade nos meios biológicos como biomarcadores e outras aplicações biológicas (RESCH-GENGER et al., 2008).

Dentre as alternativas promissoras para os Pontos Quânticos (PQs) tradicionais, destacam-se os Pontos Quânticos de Carbono (PQCs), descobertos em 2004, durante a separação e purificação de nanotubos de carbono de paredes simples (XU et al., 2004). Em alternativa aos PQs tradicionais e ecologicamente amigável aos ecossistemas naturais, os PCQs vem sendo uma alternativa para o avanço da pesquisa na área devido sua baixa toxicidade, alta solubilidade em água e fácil produção pelo tratamento hidrotérmico, sendo empregados como fonte de carbono diversos bioprecusores naturais, como laranja, limão, banana e batata (BARATI et al., 2015).

Desde que foram descobertos a aplicabilidade dos PQCs vem se desenvolvendo a cada dia (XU et al., 2004), em diversas áreas da pesquisa, como dispositivos óptico eletrônicos, fotocatalise, aplicações analíticas, bioanalíticas e biosensores (WANG; HU, 2014) (ESTEVEZ DA SILVA; GONÇALVES, 2011).

Em escala industrial, hoje há análises que são realizadas *in-line*, ou seja, todas realizadas em linha direta da produção, o que impõe algumas dificuldades pela complexidade da matriz quanto a análise química. Dentre os maiores problemas, destacam-se mais a viscosidade da amostra, a mistura que encontra-se no meio de fase orgânica e fase inorgânica, na maioria das vezes, e a dificuldade de aplicação de um pré-tratamento antes da análise (BURGUERA; BURGUERA, 2011). Nessa perspectiva, o desenvolvimento de novos métodos de análise vem sendo estudados para sanar esses problemas que abrangem desde experimentos em escalas laboratoriais até a indústria.

Ribeiro e colaboradores (2016), relatam que a alteração de pH pode interferir diretamente na qualidade dos alimentos, como odor, sabor, prazo de validade. Dependendo

das suas variações, o produto pode perder todas as suas características, implicando diretamente ao seu consumidor final.

Nessa perspectiva, as alterações de pH no meio do processo, podem gerar altas alterações na qualidade do produto final. Assim sendo, o acompanhamento e monitoramento de pH durante o processo através da utilização de fotosensores é uma alternativa para o monitoramento desse parâmetro em um processo (MOLAEI, 2019).

Diante do exposto, e aplicando as recentes descobertas dos novos pontos quânticos de carbono como reagente fluorescente, que permite empregar métodos analíticos a baixo custo, sensíveis e seletivos, o presente trabalho busca apresentar as vantagens deste método frente a métodos mais tradicionais. Nesta pesquisa, os pontos quânticos de carbono foram sintetizados a partir da ciriguela, *Spondias purpúrea*, como bioprecursor de carbono e foram testados agentes funcionalizantes.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente projeto, teve como objetivo o desenvolvimento de uma nova metodologia analítica baseada em pontos quânticos de carbono para determinação fluorimétrica de pH em processos industriais.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudar os possíveis precursores regionais para os pontos quânticos de carbono;
- Sintetizar os pontos quânticos de carbono a partir de rotas de sínteses hidrotérmicas;
- Caracterizar os novos PQC's quanto as suas propriedades ópticas e estruturais;
- Avaliar os PQC's quanto a sua seletividade e sensibilidade;
- Desenvolver o método fluorimétrico para aplicação do PQC como um sensor de pH;

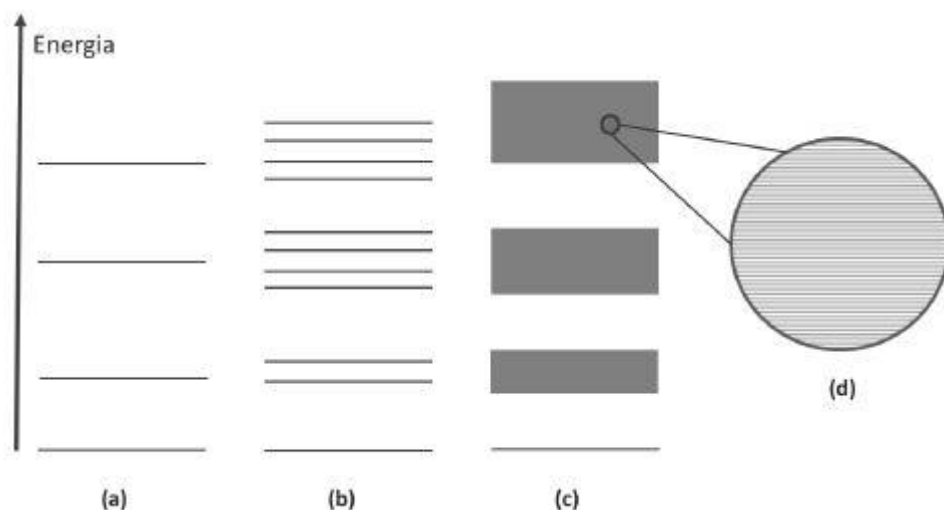
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Pontos Quânticos

A nanotecnologia vem apresentando um desenvolvimento exponencial nas últimas décadas (COSTAS-MORA et al., 2014). Diversos nanocristais semicondutores (NCs) têm atraído muita atenção devido as suas propriedades ópticas, sobretudo as características físico-químicas dos PQs. Como podemos observar na figura 1, suas características ópticas e estado energético que se encontram os átomos.

Apresentando singularidades e seu grande potencial para aplicações em sistemas analíticos e bioanalíticos (WANG & HU, 2014), contudo, a maioria dos nanocristais (NCs) convencionais possuem certas limitações, tais como a elevada toxicidade, devido à utilização de metais pesados (Hg, Cd, Pb, Te) em seu processo de síntese (KONG et al., 2014). Nessa perspectiva, tem havido um esforço considerável da comunidade científica na busca por nanomateriais ambientalmente amigáveis com propriedades ópticas satisfatórias (LUO et al., 2013). Dentre as alternativas promissoras para os NCs tradicionais destacam-se os pontos quânticos de carbono (PQCs), descobertos em 2004, durante a separação e purificação de nanotubos de carbono de parede simples (XU et al., 2004).

Figura 1 - Representação simplificada das bandas de energia em um sólido.



(a) representa um átomo isolado; (b) sistema com poucos átomos; (c) sistema com um mol de átomos; (d) detalhe, mostrando que a banda de energia é formada por níveis diretos e muito próximo.

Considerando o esquema da Figura 1 (a), as linhas representam níveis de energia permitidos para os elétrons em um átomo isolado. Para alguns átomos próximos, as funções de onda que descrevem os elétrons se sobrepõem e surgem novos níveis de energia permitidos, a Figura 1 (b). Quanto maior o número de átomos acrescentados ao sistema, maior será o número de níveis de energia permitidos, cobrindo aproximadamente o mesmo nível de energia do átomo isolado. Para 1 mol de átomos, representado na Figura 1 (c), o somatório das funções de onda dos níveis de energia permitidos formam bandas praticamente contínuas de energia. Mesmo a banda de energia parecendo contínua, ela é na realidade composta por diversos níveis de energia discretos, porém muito próximos, conforme Figura 1 (d), gerando assim a impressão de continuidade. Podemos então, ainda observando a figura (c), que existem as diversas regiões e seus níveis de energia, a estes níveis damos o nome de *bandgaps*.

Podemos observar que nos semicondutores, o *bandgap* compreende ao intervalo entre os níveis de energia que há nos átomos. A esses intervalos, temos como denominados os estados de energia de bandas, sendo elas chamadas de banda de valência e banda de condução, conforme observamos na Figura 2 abaixo.

Figura 2 - Diagrama de energia permitida para um semicondutor.

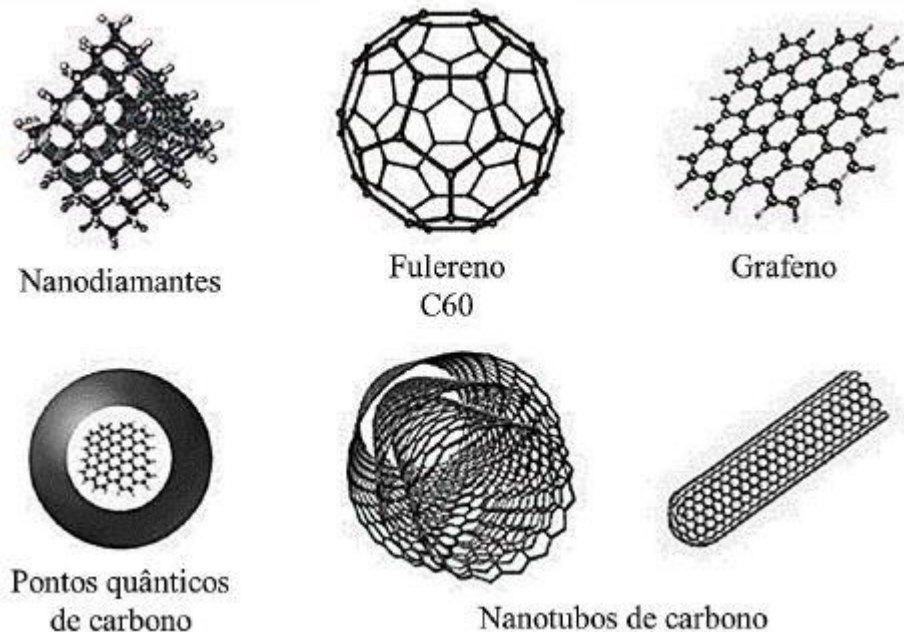


De um modo geral, os semicondutores possuem os elétrons que podem ser excitados, passando assim da banda de valência para a banda de condução, retornando à primeira quando perde a quantidade de energia que lhe foi empregada. Segundo Batista (2014), os elétrons podem ser energizados de diversas formas para atravessar o *bandgap*. Os tipos mais estudados

são calor, tensão ou fluxo de fótons para ganhar energia suficiente e estarem assim conseguindo efetuar a passagem entre as bandas.

No geral, as propriedades dos PQC's são também igualmente parecidas com as dos PQ's, porém ao contrário dos NC's tradicionais, os PQC's apresentam baixa toxicidade, excelente solubilidade em água, fácil funcionalização orgânica, alta resistência à fotodegradação e boa biocompatibilidade (LI et al., 2012). Além disso, os PQC's podem ser facilmente obtidos por tratamento hidrotérmico, empregando diversos bioprecusores naturais de carbono, como laranja, maçã, banana e batata (BARATI et al., 2015) possuindo estrutura simples e conhecidas, conforme podemos observar na Figura 3, vale ressaltar a comparação com outras estruturas também de carbono. Nessa perspectiva, esse projeto de pesquisa tem por um dos seus objetivos, trabalhar com o desenvolvimento de novas sínteses hidrotérmicas envolvendo precursores naturais.

Figura 3 - Nano estruturas de carbono estudadas pela ciência.



Desde sua descoberta (XU, et al., 2004), os PQC's vêm apresentando grande potencial em diversas aplicações tais como: fotocatalise, biosensores, dispositivos optoeletrônicos e várias aplicações analíticas e bioanalíticas (WANG & HU, 2014; GUO et al., 2015). Dentre as aplicações analíticas, os PQC's vêm sendo comumente empregados na determinação fluorescente de vários íons metálicos em diversas matrizes (GUO et al., 2015). Entretanto, o seu uso envolvendo metodologias automáticas de análise ainda vem sendo pouco explorado

na literatura especializada, sendo ainda um extenso campo a ser investigado quanto a novas aplicações e novos métodos analíticos.

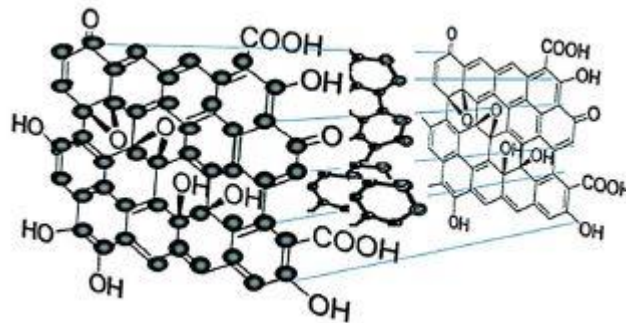
Diante do exposto, e empregando os recentes pontos quânticos de carbono como reagente fluorescente, que permite a proposição de métodos analíticos sensíveis e seletivos, o presente projeto de pesquisa tem como objetivo geral desenvolver novos métodos analíticos fluorescentes, empregando nanopartículas de carbono, obtidos a partir de bioprecursores naturais juntamente com a síntese por carbonização hidrotérmica a baixa temperatura.

3.2 Pontos quânticos de carbono

A diversidade estrutural dos nanomateriais de carbono (NMC) oferece uma variedade de propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas, e quando aliado a sua versatilidade química, facilidade de manipulação e biocompatibilidade, os tornam candidatos atrativos para várias aplicações analíticas, sobretudo para o desenvolvimento de sensores químicos e biológicos (Himaja et al., 2015). Os NMC podem ser encontrados em várias formas, tais como: fulerenos (C₆₀, C₇₀, C₈₄), nanotubos de carbono de parede simples ou múltipla, nanodiamantes, nanografeno e os pontos quânticos de carbono (PQCs), esse último foi o mais recentemente descoberto (Lim et al., 2014).

Os PQCs foram descobertos durante a separação e purificação de nanotubos de carbono de parede simples (NCPS) (XU et al., 2004) e possuem estrutura conforme Figura 4, que é uma ilustração de como acredita-se que seja a estrutura real do PQC. Ao purificar uma suspensão de NCPS por eletroforese em gel, os pesquisadores obtiveram três frações de PQCs com diferentes diâmetros, e quando excitado em 365 nm, exibiram emissões fluorescentes verde-azul, amarelo e laranja. A partir daí os PQCs têm sido considerados a estrela em ascensão da família dos nanomateriais de carbono, devido sua natureza benigna, abundante e barata (BAPTISTA et al., 2015).

Figura 4 - Representação de estrutura do PQC, sugerido por (LIM; SHEN; GAO, 2014).



Os PQCs são nanopartículas tipicamente esféricas e apresentam tamanhos inferiores a 10nm. Podem ser sintetizados por diferentes métodos físicos ou químicos e, dependendo das condições de produção, podem ser cristalinos ou amorfos. Entretanto, maiores detalhes sobre a sua morfologia, mecanismos de formação, estruturação e origem da luminescência ainda estão sendo esclarecidos (WANG & HU, 2014).

Quanto a sua estrutura, os PQCs são compostos por nanopartículas gráficas de uma mistura de carbonos, sp^2 , que se encontram confinados em um ambiente nucleado funcionalizado apresentando uma variedade de grupos polares como hidroxilas, carbonilas, alquilas (MACHADO et al., 2015). Tipicamente, os PQCs contem em sua superfície diversos radicais de ácidos carboxílicos, o que lhes proporcionam uma excelente solubilidade em água, e uma capacidade para posterior funcionalização/passivação de sua superfície com diferentes espécies químicas de natureza: orgânica, inorgânica, biológica e polimérica (LIM et al., 2014).

3.3 Bioprecursores regionais

Para síntese de PQCs existem duas possibilidades, chamados de métodos *TOP DOWN* e *BOTTOM UP*. O método *top down* é utilizado quando para obtenção de PQC a base de grafeno e grafite, já o método *bottom up* é aplicado para obtenção dos pontos a partir de bioprecursores (MA et al., 2019).

Segundo Ma, et al (2019), o método *top down* é dispendioso e demanda tempo para obtenção da substância desejada, em torno de 12h, já pelo método *bottom up* podem ser obtidos a partir de 3h de tratamento hidrotérmico.

Com relação ao método *bottom up*, o escolhido para este trabalho, por se tratar de um método mais rápido e ecologicamente amigável a natureza, pois sua fonte de carbono pode ser

encontrada abundantemente na região e o custo é mínimo, se comparados as matérias-primas do método anterior.

3.4 Propriedades ópticas dos PQC's

Os PQC's exibem uma forte absorção na região do ultravioleta, a qual se estende até a região do visível. As bandas de absorção podem ser atribuídas às transições $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$, provenientes das ligações C=C e C=O (LI et al., 2012). A maioria dos PQC's apresenta uma banda de absorção em torno de 260-320nm. Entretanto, a funcionalização de sua superfície pode deslocar a banda de absorção para comprimentos de onda maiores, como ocorre, por exemplo, na funcionalização da superfície com 4,7,10,13-trioxa-1,13-tridecanediamina (350-550 nm) ou organosilano (340-410 nm) (LI et al., 2012).

Uma característica fundamental dos PQC's é a sua emissão de fluorescência (FL) regulável, mesmo sem qualquer funcionalização de sua superfície (LIM et al., 2014). Esse fenômeno pode ser atribuído a diferentes armadilhas emissivas presentes na superfície dos PQC's (sítios ativados), bem como, a diferentes tamanhos das nanopartículas. Esse último comportamento é semelhante ao dos nanocristais semicondutores tradicionais e uma assinatura clássica do efeito do confinamento quântico (GUO et al., 2015). Embora a origem FL ainda não esteja completamente compreendida, alguns estudos relatam que a emissão de FL dos PQC's pode ser atribuída ao efeito de confinamento quântico e as diferentes armadilhas emissivas na superfície das nanopartículas (LI et al., 2012).

Outras pesquisas também evidenciam uma dependência do pH com a emissão de FL dos PQC's (SHEN et al., 2013; KONG et al., 2014; PEDRO et al., 2014). Shen e coautores (2013) produziram nanocristais que apresentaram uma diminuição significativa da intensidade de emissão de FL com o aumento do pH do meio. Além disso, a resposta da FL desses nanomateriais com a variação do pH apresentou um comportamento reversível. Desse modo, estas nanopartículas oferecem um promissor potencial também como sensores de prótons. Pedro e colaboradores (2014) estudaram a influência do pH sobre os PQC's no intervalo de pH 2,0 a 11,0. Os resultados mostraram que o máximo de emissão de fluorescência (420nm) dos PQC's, excitados a 325nm, diminuiu linearmente com o aumento do pH do meio (4,5 - 11,5).

3.5 Tipos de síntese dos PQC's

Andrade (2016), relata que tem havido um esforço considerável, por parte dos pesquisadores, para o desenvolvimento de novos métodos de síntese dos PQC's. Hoje, a literatura detém de vários métodos para obtenção dos pontos, sejam físicos ou químicos, tais como: irradiação com laser e com micro-ondas, oxidação eletroquímica, tratamento ultrassônico e tratamento hidrotérmico.

Alguns dos métodos citados possuem limitações, pois trabalhamos cada dia mais para o desenvolvimento de técnicas que sejam menos dispendiosos, também pela redução do uso de reagentes tais como ácidos fortes, que tem um grave dano ao meio ambiente. Através destes aspectos, vários estudos tem sido focados justamente na utilização de tratamentos hidrotérmicos para a preparação dos PQC's a partir de bioprecusores naturais, pela sua simplicidade, versatilidade e baixo custo (BARATI et al., 2015).

Em 2016, Andrade relatou que o tratamento hidrotérmico tem se destacado como uma técnica apropriada para preparação dos PQC's partindo de diferentes fontes de carbono, bem como: carboidratos e uma variedade de bioprecusores naturais. Já Barati (2015), faz menção a uma grande variedade de nanomateriais de carbono de diferentes formas, tamanhos e grupos funcionais aplicáveis ao nosso método.

As sínteses dos PQC's via tratamento hidrotérmico podem ser realizadas com inúmeras estratégias diferentes, sendo os métodos mais empregados apresentando uma diferença na etapa da funcionalização da superfície dos pontos, que pode ser realizada no mesmo procedimento de carbonização do precursor (etapa única), ou após produção dos PQC's (duas ou mais etapas).

3.6 Caracterização dos PQC's

De acordo com a literatura especializada, a escolha adequada das técnicas de caracterização deve ser realizada levando em consideração a resolução, o tipo de informação e, principalmente, a complementaridade entre elas. As técnicas de caracterização têm apresentado uma grande evolução no tocante da compreensão dos nanomateriais (ANDRADE, 2016).

As técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (do inglês: *transmission electron microscope*, TEM), espectroscopia infravermelho com transformada de fourier (do inglês: *fourier transform infrared*, FTIR), espectrometria de absorção molecular no ultravioleta-

visível (UV-vis) e espectrometria de fluorescência molecular, são as mais empregadas corriqueiramente nos estudos direcionados a caracterização de nanopartículas de carbono. Tais técnicas podem fornecer informações significativas sobre as propriedades ópticas, estruturais e morfológicas das nanopartículas (YING LIM; SHEN; GAO, 2015).

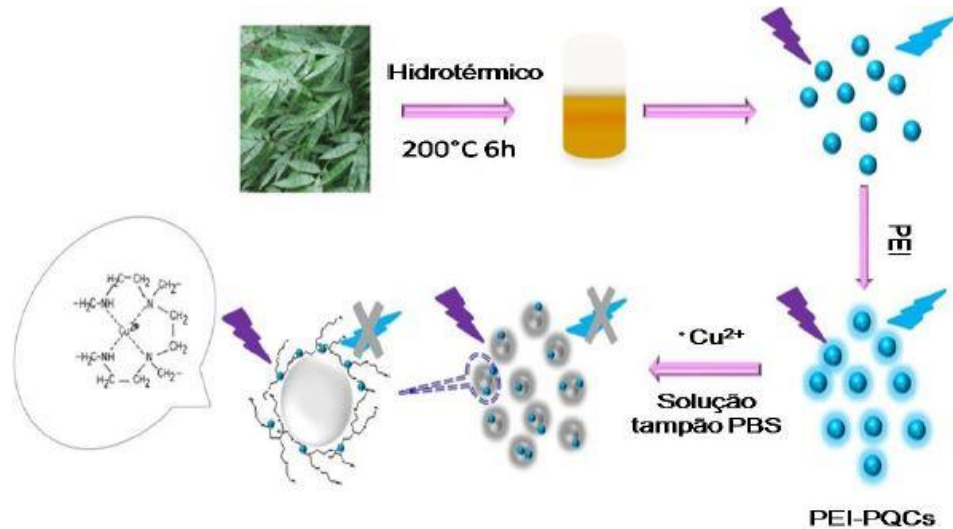
No âmbito das caracterizações realizadas pelo grupo de pesquisa, constata-se que a técnica de microscopia eletrônica tem-se mostrado a mais apropriada para a aquisição de imagens diretas das nanopartículas, permitindo a obtenção de informações sobre a uniformidade e distribuição dos tamanhos das nanopartículas (ANDRADE, 2016).

3.7 Funcionalização dos PQC

Ainda no intuito de aumento na intensidade e interação do PQC, no ato de sua síntese são adicionados os chamados agentes funcionalizantes da reação. Esses compostos são substâncias inorgânicas que atuam na potencialização do sinal de fluorescência do material, bem como sua interação com o analito desejável. O elemento ou substância é adicionado no ato do preparo e antes de ser adicionado o composto ao tratamento térmico (YANG et al., 2018) (ABBAS et al., 2019).

Liu et. Al (2014) sintetizaram os PQC através de um método hidrotérmico com folhas de bambu pulverizadas e, sequencialmente diluídas em água ultrapura. A mistura que se obteve de resultado foi então transferida para uma autoclave de teflone aquecida a 200°C por um período de 6h em um forno mufla. Em seguida, a funcionalização foi feita com polietilenamina ramificada (PEI). A PEI foi fisicamente adsorvida pelos PQC por força eletrostática, após duas horas de incubação à temperatura ambiente resultando em PQC com polietilenamina. Os PEI-PQC obtidos são utilizados como fluorescência para a quantificação de Cu^{2+} , como podemos observar na Figura 5.

Figura 5 - Síntese por tratamento hidrotérmico e com agente funcionalizante.



Fonte: Adaptado de Liu et. al, 2004

3.8 Rendimento quântico

O rendimento quântico de uma substância é uma medição de sua intensidade de emissão baseada em uma substância padrão de referência (SONG et al., 2016). O valor de rendimento pode nos informar também como o PQC irá reagir em contato com outras substâncias, ou seja, ele nos fornece um pico luminescente padrão de referência para observarmos, em um contato posterior com outra substância, se a intensidade de emissão será aumentada ou inibida (ATCHUDAN; EDISON; LEE, 2016).

Song e colaboradores (2016), utilizou o sulfato de quinina para determinação de rendimento quântico do composto produzido. Há diversos tipos de substâncias que podem ser utilizadas para determinação de rendimento quântico, como a rodamina 6G e sulfato de quinina (XU et al., 2015).

3.9 Métodos automáticos de análise

Os métodos de análise atuais são muito consistentes e com grande confiabilidade, porém o investimento para adquirir tais materiais e seu porte são demasiados para um meio com pouco espaço e com necessidade de deslocamentos no terreno. Para tentar reduzir consideravelmente esses inconvenientes várias metodologias automáticas em fluxo com diferentes técnicas de detecção como espectrofotometria (ROCHA; NÓBREGA, 1997),

eletroquímica (YU et al., 2009), quimiluminescência (LIU; ZHANG; ZHANG, 2008) foram desenvolvidas.

Tsuboi e colaboradores (2004) desenvolveram um novo método para determinação espectrofotométrica simples e rápida de DQO em amostras de água utilizando um sistema automático de injeção em fluxo (FIA). Eles empregaram um procedimento analítico baseado na reação do permanganato de potássio catalisada por um tubo reator de platina. O reator de platina foi adicionado após o aquecimento (95°C por um bloco de alumínio).

Yu e colaboradores (2009) desenvolveram um método automático FIA para a determinação potenciométrica de DQO empregando um eletrodo de diamante dopado com boro (BDD). Liu e colaboradores (2008) trabalharam com um microssistema FIA para determinação de DQO em águas à temperatura ambiente. Nesse sistema, o dicromato de potássio é reduzido para Cr^{3+} em 2mol.L^{-1} de H_2SO_4 , durante a oxidação de substâncias químicas responsáveis pelo parâmetro DQO na amostra, o Cr^{3+} e pode ser medido com o auxílio do sistema de CL luminol H_2O_2 .

Um método para determinação de pH por titulometria também foi desenvolvido em um sistema automático em fluxo batelada (SIQUEIRA et al., 2017). A aplicação de métodos automáticos vem se desenvolvendo muito nos últimos anos, bem como sua aplicabilidade.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese dos pontos quânticos de carbono

4.1.1 Bioprecusores de carbono

Os pontos quânticos de carbono (PQCs) solúveis em água foram preparados simplesmente por tratamento hidrotérmico, a baixa temperatura, de um bioprecursor. Nesse trabalho, foram testados 1 tipo de fonte de bioprecursor de carbono, devido sua composição e sua fácil disponibilidade na região. Os bioprecusores selecionados para o trabalho foi a ciriguela (spondias purpúrea), representada na figura 6.

Figura 6 - Representação do bioprecursor utilizado.



Fonte: arquivo próprio

4.1.2 Reagentes

Para realização de todo o processo analítico utilizou-se água previamente destilada e deionizada, apresentando condutividade $\geq 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ (sistema de deionização Milli-Q *Millipore Corporation*). Todos os reagentes usados foram de grau analítico.

As soluções estoque de metais e substâncias orgânicas foram preparadas diariamente pela correta diluição de para cada 100mL de água deionizada para uma concentração de estoque de 100g.mL^{-1} .

Os reagentes utilizados nas sínteses dos PQCs podem ser observados na *tabela 1*, onde foram testados de acordo com a literatura especializada.

Tabela 1 - Reagentes empregados durante no procedimento executado.**Reagentes utilizados**

Fosfato de sódio heptahidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	Sulfato de Quinina $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$
Hidróxido de sódio anidro (NaOH)	Ácido Sulfúrico (H_2SO_4)
Acetato de sódio (CH_3COONa)	Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
Fosfato de potássio (KH_2PO_4)	Polietilenoglicol $\text{C}_{2n+2}\text{H}_{4n+6}\text{O}_{n+2}$
Cloreto de amônio (NH_4Cl)	Etanolamina $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$
Hidróxido de amônio (NH_4OH)	Dicromato de potássio $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

4.1.3 Equipamentos e materiais

Para o tratamento hidrotérmico dos sucos foi utilizado um forno tipo mufla (EDG, modelo 7000), conforme podemos observar na figura 7 e o mesmo esteve disponível no LACOM/UFPB. Foi empregado uma autoclave, Figura 8, com o corpo externo em aço inoxidável e uma cápsula interna com tampa em Teflon, com capacidade máxima de 100 mL, para adição do bioprecursor para posterior aquecimento. Para separar o material particulado foi utilizado uma centrífuga compacta da Hermle (modelo Z206A), Figura 9, com velocidade máxima de rotação de 6000rpm.

Figura 7 - Representação da mufla EDG modelo 7000.

Fonte: “Forno Mufla Microprocessado 7000-10P”, [s.d.]

Figura 8 - Representação de autoclave de aço inoxidável e tubo de teflon, recipiente interno com capacidade para 100mL de solução.



Fonte: “Loja Metaquímica - AUTOCLAVE EM AÇO INOXIDÁVEL COM CÁPSULA INTERNA DE TEFLON CAPACIDADE 70ML DIMENSÕES 130X60MM”, [s.d.].

Figura 9 - Representação de uma centrífuga, modelo Z206A, mesma empregada na centrifugação dos PQC's.



Fonte: “Z206-A”, [s.d.], p. 206.

Para registro dos espectros de absorção molecular foi empregado um espectrofotômetro UV-Vis da Hewlett-Packard (HP), modelo 8453, Figura 10, equipado com uma cubeta de quartzo com 10mm de caminho óptico. Um espectrofluorímetro Shimadzu (modelo IR

Prestige-21), Figura 11, foi empregado para obtenção dos espectros de emissão e de excitação das nanopartículas de carbono. Uma cubeta de quartzo para fluorescência com 10mm de caminho óptico foi empregado nas medições.

Figura 10 - Representação de UV-Vis utilizado nos experimentos, modelo 8453.



Fonte “Agilent Technologies 8453 UV-Vis Spectrophotometer G1103A”, [s.d.].

Figura 11 - Representação do espectrofluorímetro utilizado nas análises.



Fonte: “Espectrofluorímetro RF-6000 : SHIMADZU”, [s.d.].

4.1.4 Procedimento de síntese dos PQCs

Os pontos quânticos foram sintetizados pelo tratamento hidrotérmico dos sucos de ciriguela em etanol anidro, tampão de EDTA, PEGA e Etanolamina semelhante aos procedimentos reportados na literatura por Sahu et al. (2012) e De & Karak (2013) e também com uma nova proposta de substituir o etanol por um tampão amoniacal.

Inicialmente, 100g de bioprecursor foi convertido em suco pela adição de 100mL de água deionizada. O suco preparado foi filtrado com papel de filtro quantitativo para filtração lenta (tarja azul, JP42 Quanty) a fim de se obter o suco livre da polpa. Em seguida, 50mL do filtrado foi adicionado a 30mL de etanol anidro, e transferido para uma autoclave de teflon com volume de 100mL. Posteriormente, a mistura foi aquecida em um forno tipo mufla a uma

temperatura constante durante um período de 6 horas a uma temperatura de 160°C na obtenção dos PQC's.

O procedimento descrito acima foi feito para o precursor (seriguella) empregando também o tampão amoniacal, PEGA e Etanolamina. As proporções foram 20mL de suco para 10mL de tampão.

Esperou-se o arrefecimento a temperatura ambiente. Para a remoção de partículas maiores e indesejáveis foi realizado uma filtração seguida de uma centrifugação a 5000rpm durante 20minutos.

4.1.5 Procedimento de quantificação do rendimento quântico

Os rendimentos quânticos dos PQC's foram calculados conforme literatura especializada por meio do emprego do sulfato de quinina diluído em ácido. O mesmo foi utilizado devido sua conhecida e já quantificada emissão de fluorescência, com rendimento de $\eta = 54\%$.

Foi-se estudado os espectros de fluorescência da solução de quinina no mesmo comprimento de onda de maior emissão dos PQC's sintetizados. A solução possuiu uma concentração de $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ diluída em solução ácida (ácido sulfúrico) de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estratégia de síntese dos PQCs

Os pontos quânticos de carbono (PQC) foram sintetizados por meio do tratamento hidrotérmico, a baixa temperatura (180°C), dos sucos como precursor de carbono, que contém carboidratos, tais como: glucose, sacarose e ácido ascórbico.

Após o tratamento térmico foi efetuado o procedimento de purificação pela filtração com papel de filtro quantitativo para filtração lenta (tarja azul, JP42 Quany) a fim de se obter o extrato livre de grandes partículas. Também foi efetuada uma centrifugação a 5000 rpm durante 20 minutos para remoção de partículas maiores ainda presentes no meio.

Além da Ciriguela, ainda foram testados mais três outros bioprecusores, foram: a cajarana (*Spondias mombin*), umbu (*Spondias tuberosa*) e do fruto da algaroba (*Prosopis juliflora*). Porém, não obtivemos resultados significativos de intensidade de fluorescência e constância do sinal, pois todos os testes foram realizados em quintuplicata. Com relação ao rendimento quântico, também não foram consistentes com os valores da literatura.

5.2 Caracterização óptica dos PQC

Após o tratamento hidrotérmico de preparação dos PQC, foi realizada a caracterização óptica desses nanomateriais e os resultados são apresentados nas Figuras 12, 13 e 14.

Figura 12 - Caracterização óptica do PQC de Seriguela com tampão amoniacoal/EDTA.

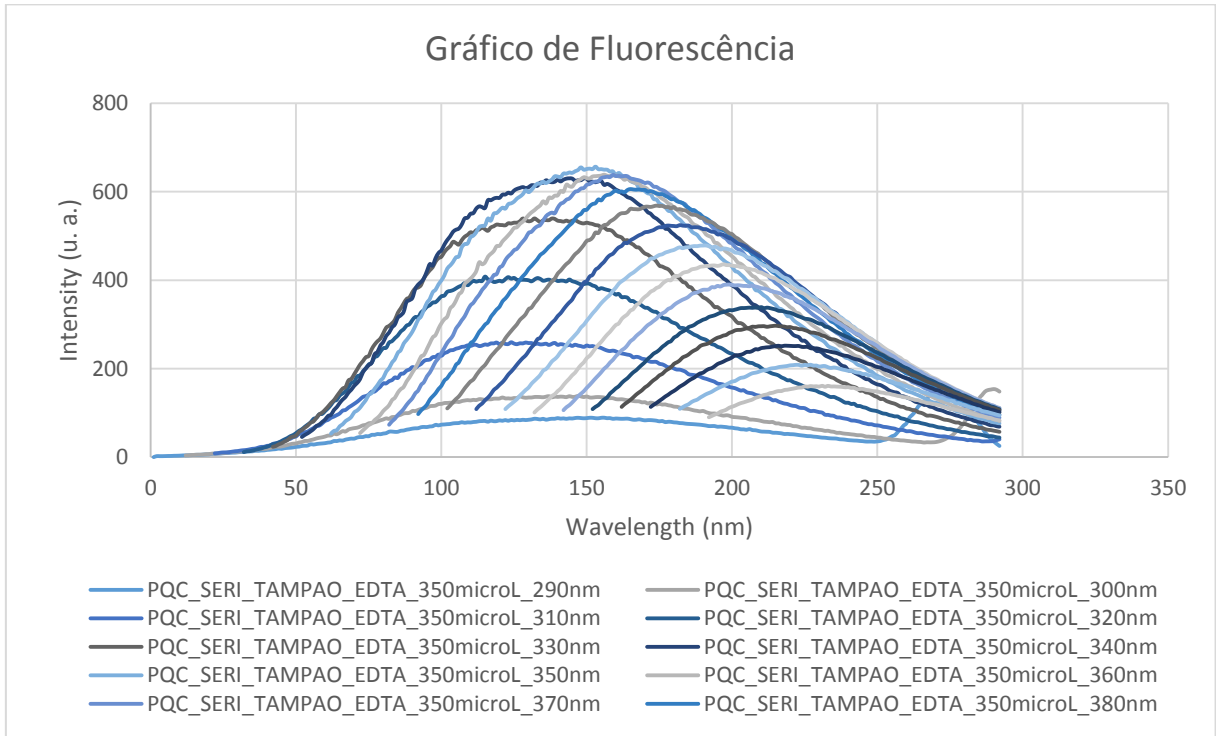


Figura 13 - Caracterização óptica do PQC de Seriguela com PEGA como agente funcionalizante.

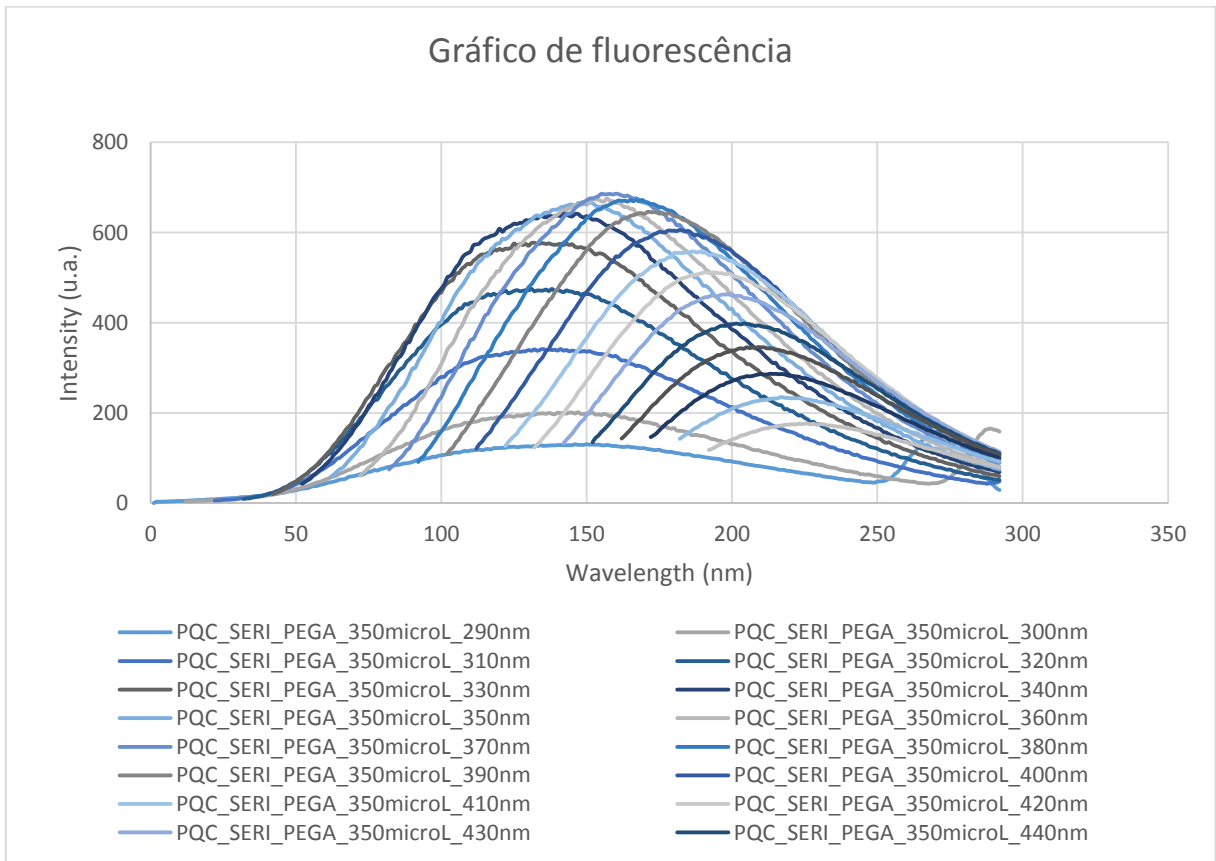
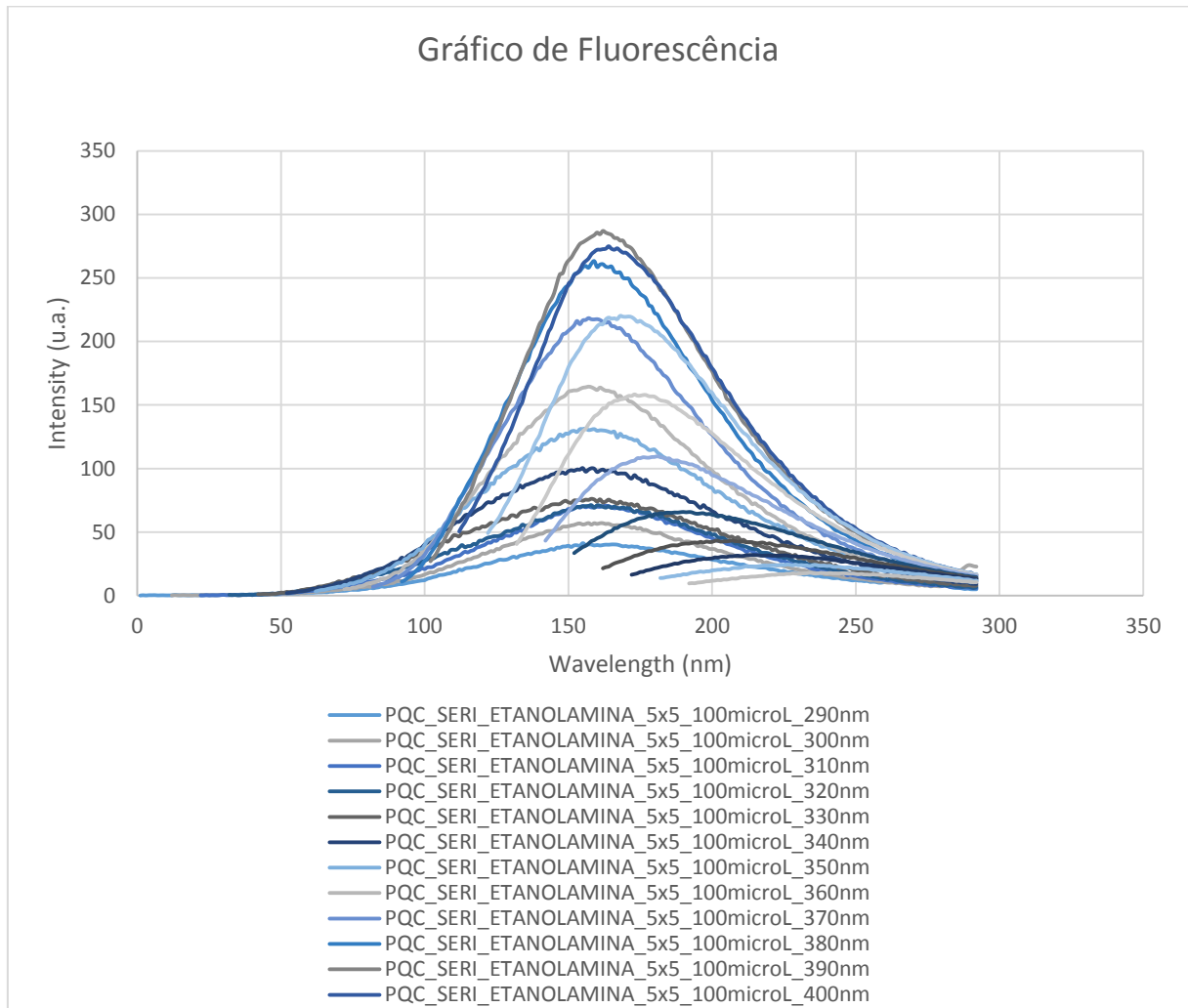


Figura 14 - Caracterização do PQC de Ciriguela com Etanolamina.

As Figuras 12, 13 e 14 mostram os estudos da caracterização óptica de três PQC's obtidos a partir da Ciriguela, onde o que foi modificado foi o agente funcionalizante, que neste caso foram utilizados o tampão amoniacal/EDTA, o PEGA e a Etanolamina, conforme descrito na literatura. O PQC que foi sintetizado, pela literatura, e obteve melhor intensidade de fluorescência foi o suco da Ciriguela com adição da etanolamina como agente funcionalizante.

Os gráficos gerados a partir da caracterização mostram o levantamento da quantidade de energia que é liberada pelo material sintetizado, onde é escolhida uma faixa de trabalho e é visto o comprimento de onda o qual o PQC tem melhor intensidade de fluorescência e comportamento. Nos casos apresentados acima, foi empregado esta metodologia, menos para o PQC da Ciriguela pura, pois o seu máximo comprimento de onda se estabeleceu em 400nm,

porém o seu sinal excedeu o teto de detecção do aparelho, sendo assim foi necessário trabalhar com 10nm a menos.

Durante o estudo, o PQC a base de PEGA foi o que teve menos intensidade de fluorescência, más não quer dizer que sua eficiência e qualidade seja diferente dos outros.

O PQC a base de tampão amoniacal/EDTA obteve uma boa fluorescência e uma boa resposta de intensidade na faixa de trabalho escolhida para a sua caracterização.

O PQC que utilizamos a etanolamina como agente funcionalizante obteve a melhor curva de intensidade de fluorescência, então optamos por trabalhar com o mesmo e aplica-lo nos estudos do pH e de interferentes.

5.3 Estudo de diluição

Após escolhermos o PQC com a etanolamina como agente funcionalizante devido sua maior fluorescência, foi feito um estudo de diluição de acordo com o Quadro 1, observando assim que a melhor proporção para estudo foi de 50 μ L:80mL, ou seja, 50 μ L:80000 \square L, obtendo assim a proporção ótima de 1:1600. A partir destes valores, podemos concluir que com um pouco de PQC concentrado que seja, podemos atingir uma boa demanda de análises no que diz respeito a esta demanda estudada.

Quadro 1 - Estudo de diluições do PQC em água (H₂O).

	PQC	H₂O
1	50 μ L	50 mL
2	50 μ L	55 mL
3	50 μ L	60 mL
4	50 μ L	70 mL
5	50 μ L	75 mL
6	50 μL	80 mL

5.4 Rendimento quântico

Conforme descrito na literatura, foi realizado o estudo do rendimento quântico pelo sulfato de quinina, que é o método descrito na literatura especializada para o cálculo do mesmo devido suas propriedades ópticas. De acordo com a tabela 2, podemos observar os

rendimentos quânticos para os diferentes PQC's sintetizados e estudados durante o projeto, escolhendo assim o de maior rendimento para o trabalho, que foi o que teve como agente funcionalizante a etalonamina, com rendimento quântico de 10,29%, o que se comparado com a literatura temos um rendimento consideravelmente bom.

Tabela 2 - Rendimento quântico para diferentes agentes funcionalizantes.

BIOPRECURSOR	AGENTE FUNCIONALIZANTE	RENDIMENTO (%)
CIRIGUELA	Etanol	0,0025
CIRIGUELA	TAMPÃO EDTA	1,65
CIRIGUELA	PEGA	1,62
CIRIGUELA	ETALONAMINA	10,29

5.5 Estudo do pH

Após a caracterização óptica e o comprimento de onda de excitação do estudo fixado nos valores de 390nm, respectivamente para todos os PQC's, foi estudado o seu comportamento da emissão de fluorescência em diferentes valores de pH e a partir destes valores realizar sua aplicação, como podemos observar nas Figuras 15 e 16.

Figura 15 - Estudo da variação da intensidade de fluorescência dos PQC's de ciriguela com o aumento do pH (Excitação em 390nm).

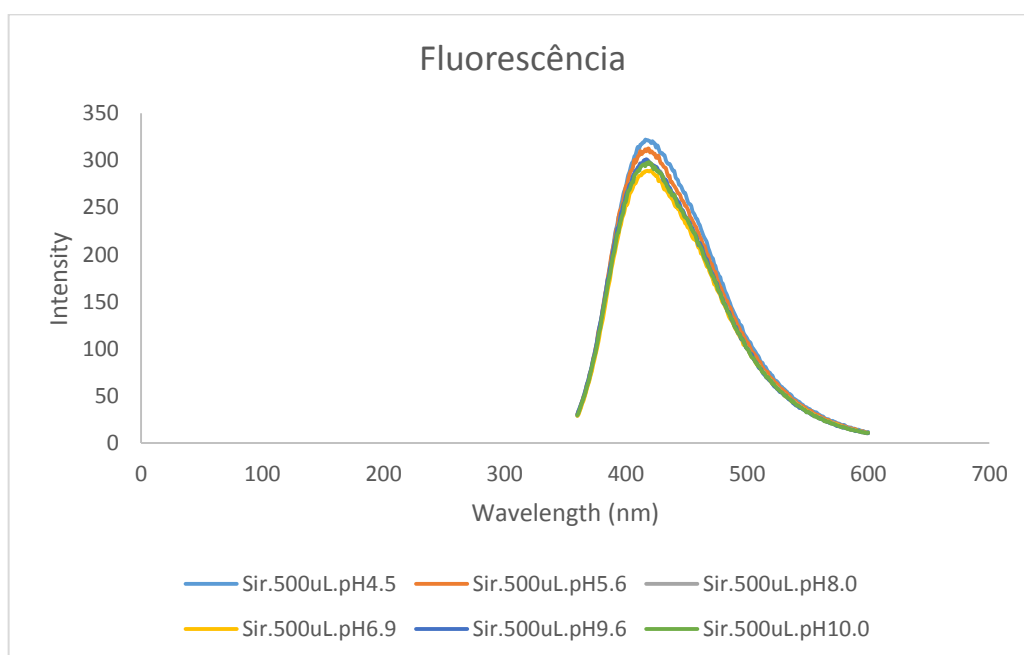
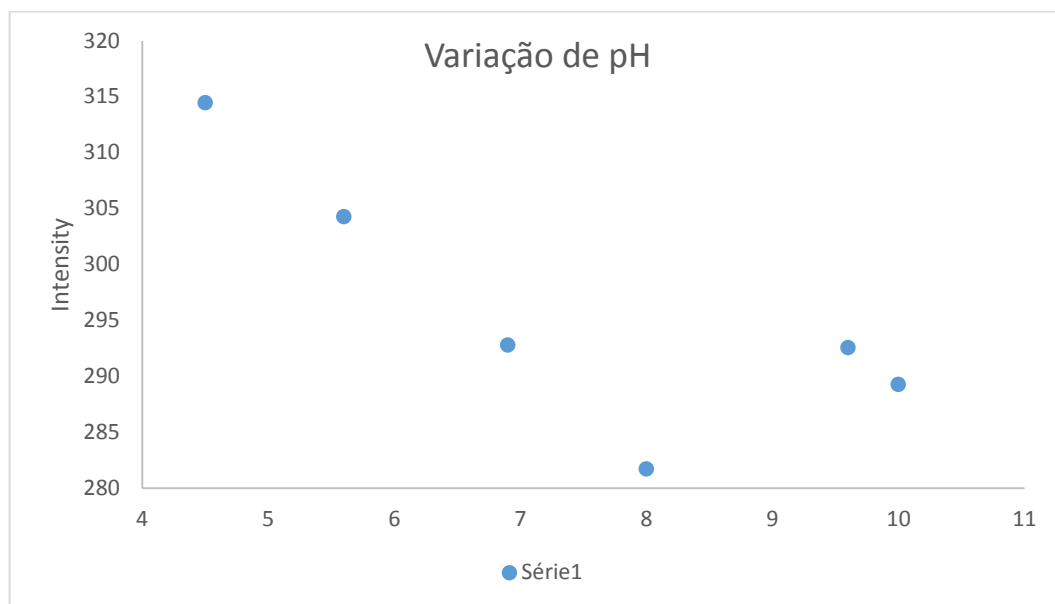


Figura 16 -Estudo do comportamento de inibição de fluorescência dos PQC's de ciriguela com o aumento do pH (Excitação em 390nm).



Com este estudo podemos observar Figura 16 que o PQC da ciriguela que utilizamos a etanolamina como agente funcionalizante obteve uma resposta linear nos valores de pH entre 4 e 8, podendo assim ser aplicado em estudo de substâncias para sensores de pH. Observamos que acima do pH 8,5 os PQC sofrem um gap com relação a linearidade.

5.6 Estudo de interferentes

Após a realização dos estudos de caracterização óptica, estudo de diluição, pH e rendimento quântico, partimos então para aplicação em soluções com cobre presentes no meio, com concentrações variando de 0,1 a 5,0g.mL⁻¹. Para o presente estudo, foi escolhido o ponto quântico de carbono de Ciriguela com a Etanolamina como agente funcionalizante, pois o mesmo nos proporcionou um maior rendimento quântico. Podemos observar na Figura 17, a relação entre a intensidade de fluorescência dos PQC's com a variação da concentração do Cu²⁺ no meio. Podemos observar também uma boa linearidade (R^2 0,9907).

5.6.1 Metais

A partir deste estudo, partimos para a aplicação e observação da interação do PQC com os metais e outras substâncias orgânicas, como o ácido tânico, presente em vinhos. Como

podemos observar nas Figuras 17, 18 e 19, vemos comportamento do mesmo em diferentes valores de pH no meio.

Figura 18 - Estudo do comportamento de inibição de fluorescência dos PQC's de ciriguela com o aumento da concentração de Cobre (Excitação em 390nm).

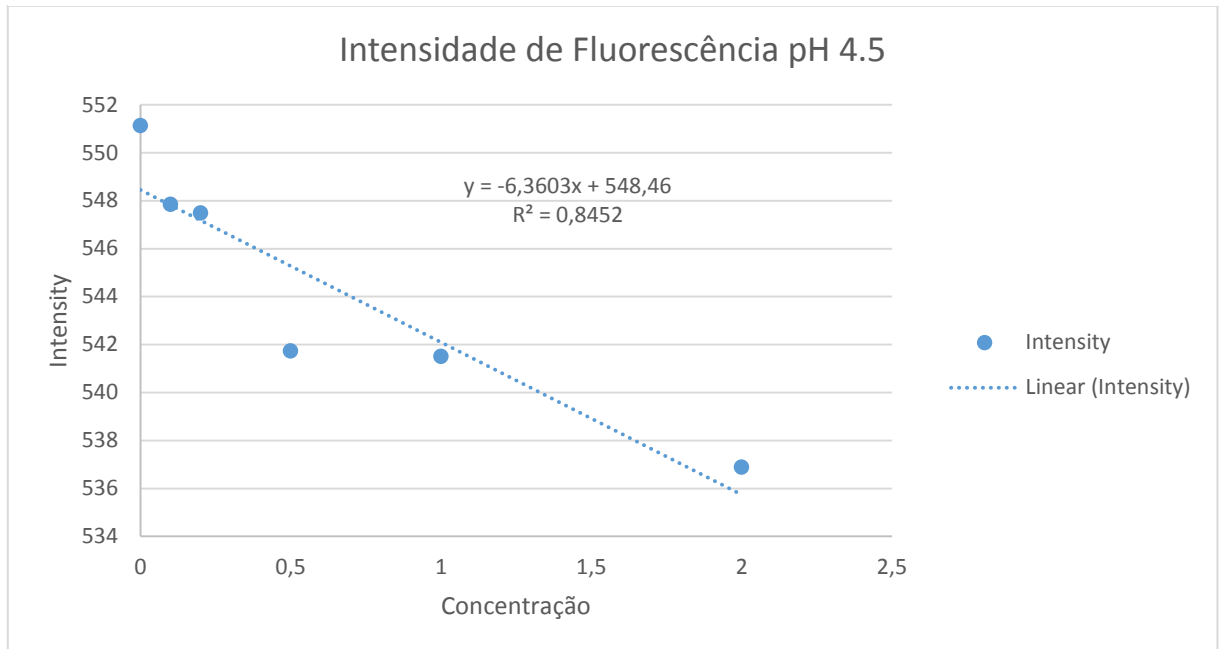


Figura 17 - Estudo do comportamento de inibição de fluorescência dos PQC's de ciriguela com o aumento da concentração de Cobre e no pH de 6.9 (Excitação em 390nm).

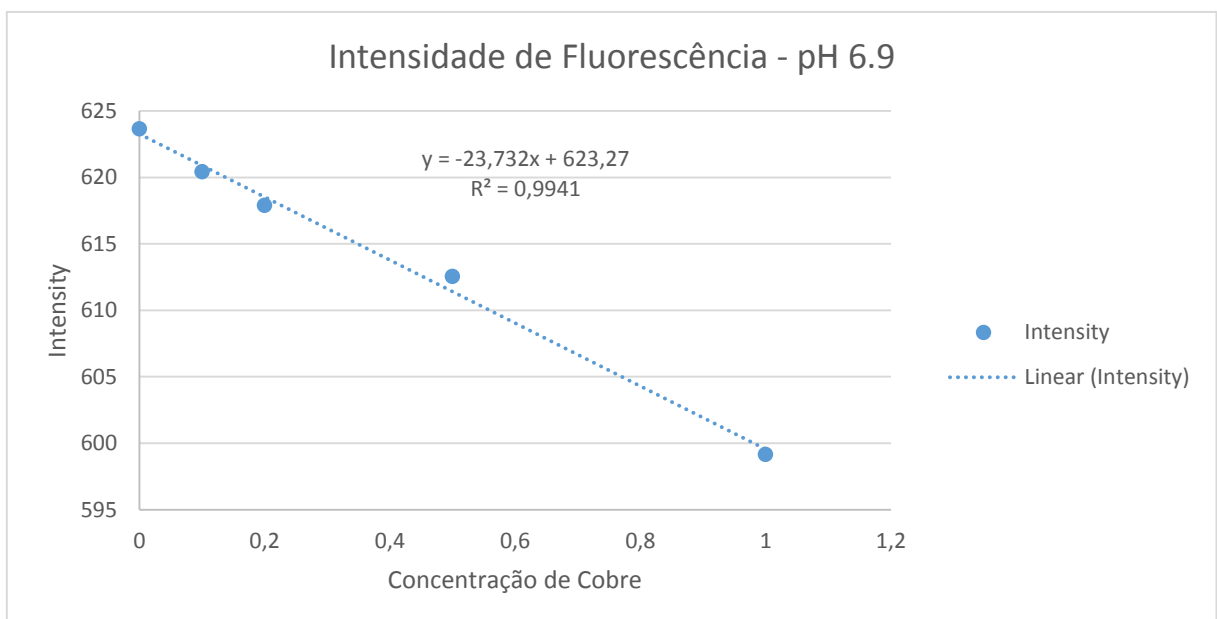


Figura 19 - Estudo do comportamento de inibição de fluorescência dos PQC's de ciriguela com o aumento da concentração de Cobre (Excitação em 390nm).

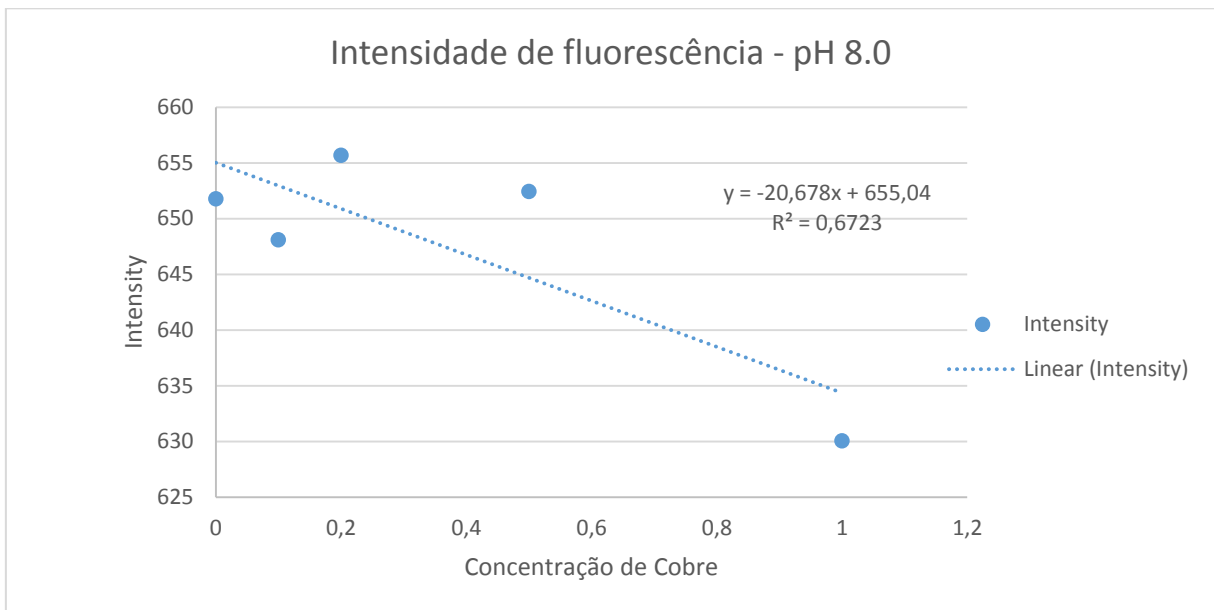
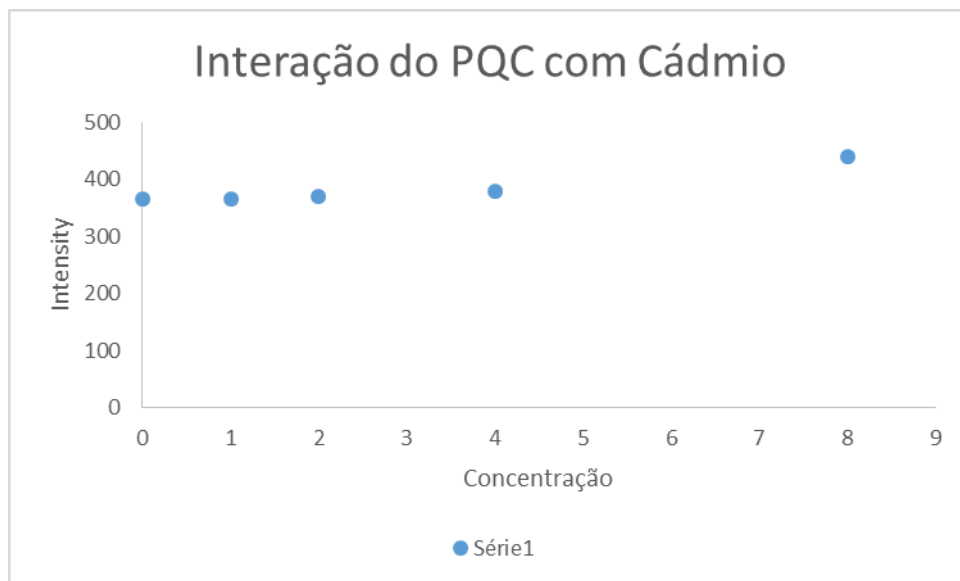


Figura 20 - Estudo do comportamento de inibição de fluorescência dos PQC's de ciriguela com o aumento da concentração de Cádmiio em pH 8 (Excitação em 390nm).



Observando os gráficos acima, chegamos a conclusão de que os gráficos que tiveram uma certa linearidade, quando comparamos com o primeiro gráfico de estudo de pH, a faixa de intensidade de fluorescência se mantem no mesmo intervalo do estudo no pH, ou seja, o metal não interfere significativamente no intuito do desenvolvimento do PQC.

Quando observamos o gráfico do metal cádmio, vemos que o mesmo não tem interação alguma com o PQC, nos fornecendo um gráfico com poucas alterações variando a concentração.

Além desses metais, foram testados ainda: Cromo III, IV e VI, Ferro II e III, Zinco, Alumínio. Nenhum dos outros também mencionados sofreram alterações de sinal significativas com o PQC.

5.6.2 Substâncias orgânicas

Após realização dos testes com substâncias inorgânicas, foi testado o comportamento do PQC com as substâncias orgânicas, conforme podemos observar nas Figuras 21 e 22.

Figura 21 - Comportamento do Ácido Tânico (Taninos) com o PQC de Ciriguela.

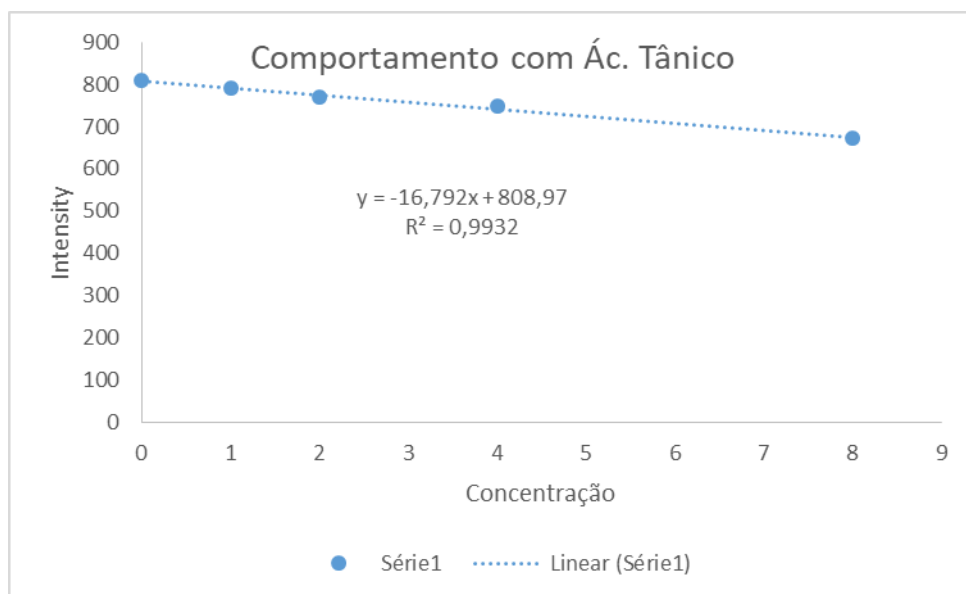
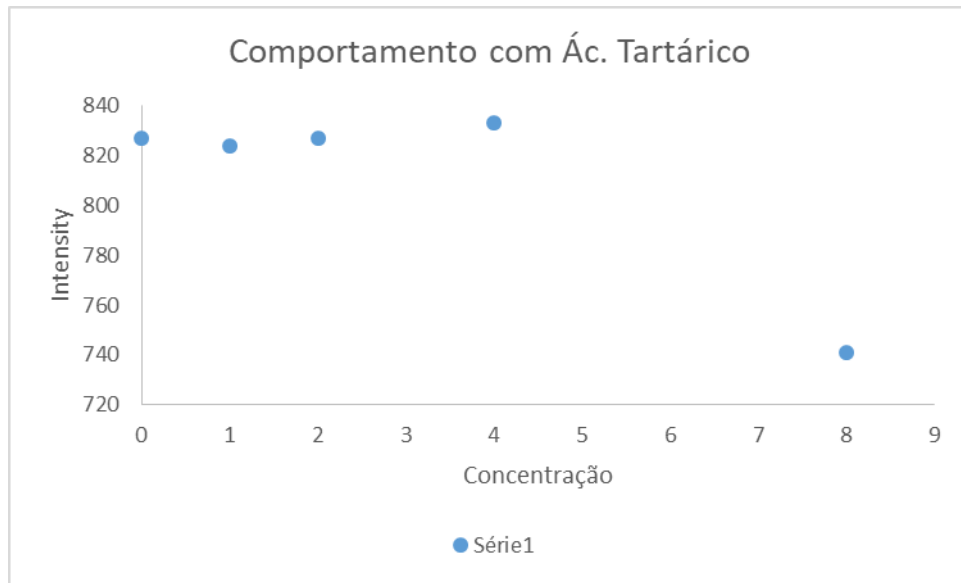


Figura 22 - Comportamento do Ácido Tartárico com o PQC de Ciriguela.

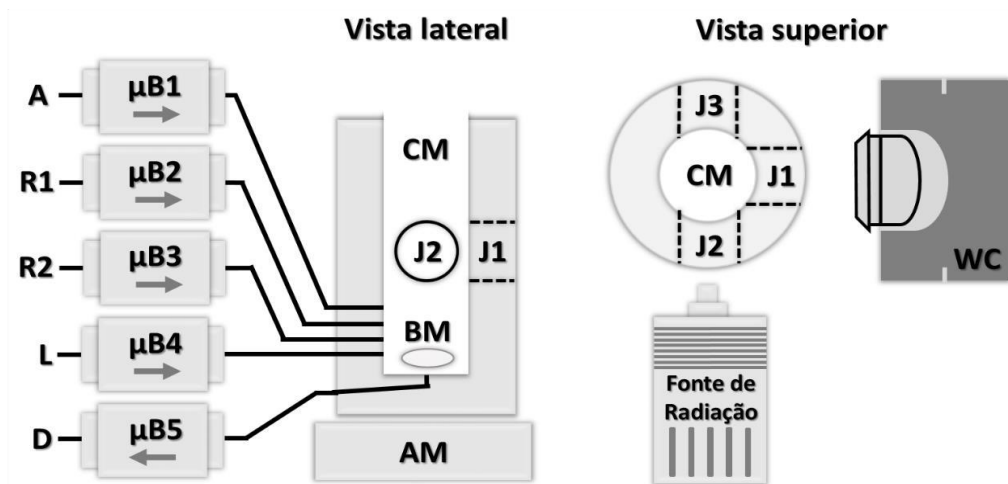


Conforme podemos observar nos gráficos acima, há uma reação do PQC sintetizado com etalonamina, porém sem nenhuma alteração significativa que venha a ter tanta interferência e disparidade no processo de obtenção do sinal de pH. Nas concentrações mais altas, como observamos acima, na concentração de 8g.mL^{-1} o PQC sofre alguma alteração na fluorescência, mas não tão significativa no processo.

5.7 Equipamento de sistema em fluxo aprimorado

Conforme representado no diagrama esquemático da Figura 23 o sistema automático *flow-batch* proposto consistiu de cinco microbombas solenoides, uma câmara de teflon com janelas de quartzo, uma *webcam* com sensor CCD (Phillips, modelo SPC900NC VGA) para realização da detecção por imagens digitais e uma fonte de radiação (lâmpada de tungstênio).

Figura 23 - Diagrama esquemático do sistema flow-batch desenvolvido para análise de DQO em águas naturais empregando pontos quânticos de CdTe.



Amostra (A), Reagentes (R1 e R2), solução de Limpeza (L), Descarte (D). μ B1 a μ B2, microbombas solenoide; CM, câmara de mistura; BM, barra magnética; AM, agitador magnético; J1 a J3, Janelas de quartzo; WC, webcam.

Um notebook com processador Intel[®] Pentium[®] Dual-Core™, HD de 320 GB e memória de 2 GB (sistema operacional Windows 7[®]) foi utilizado para controle, armazenamento das imagens e gerenciamento do sistema automático proposto.

A imagem apresentada na Figura 24 representa o sistema automático flow-batch desenvolvido para a análise fluorescente e quimioluminescente empregando como detecção imagens digitais. Para evitar a interferência da luz do ambiente, a câmara de mistura foi colocada dentro de uma caixa (com as seguintes dimensões 16 x 12 x 10 cm). A Figura 25 apresenta o detalhe da caixa escura para as medidas com as imagens digitais.

Figura 24 - Figura esquemática representativa do sistema flow-batch proposto.

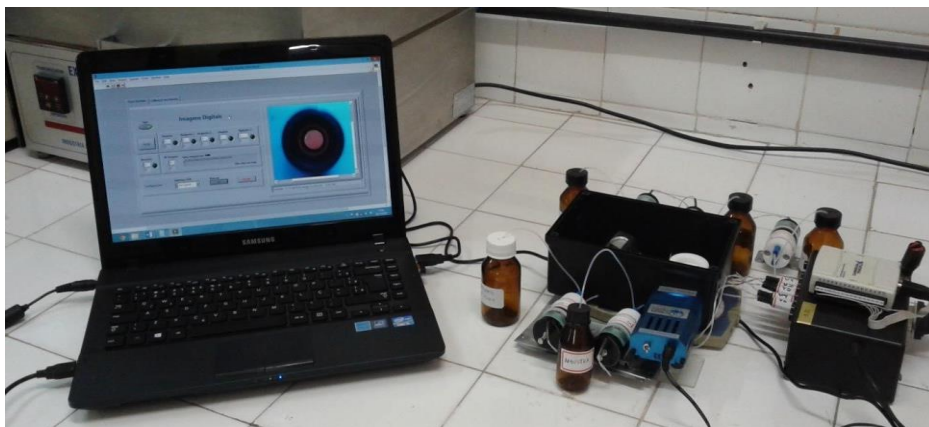


Figura 25 - Detalhe do sistema flow-batch desenvolvido.



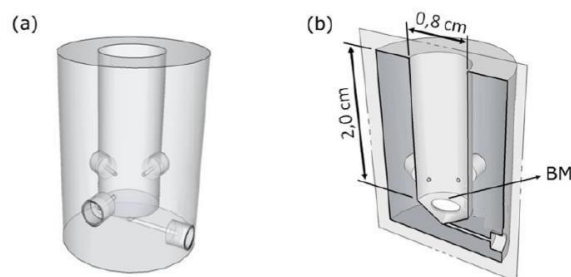
(a) Câmara de mistura, (b) interface USB, (c) acionador de válvulas, (d) frascos das soluções, (e) microbombas solenoides, (f) fonte de emissão de radiação, (g) agitador magnético, (h) espectrofluorímetro, e (i) notebook.

(b)

5.7.1 Câmara de mistura

Utilizou-se uma câmara de mistura de politetrafluoretileno (PTFE) com janelas de quartzo posicionadas a 90° e 180° as quais permitem medidas de luminescência. Esta câmara *flow-batch* é empregada para o acondicionamento da amostra e reagentes, a homogeneização, preparo das soluções de calibração e detecção do analito conforme esquematizado na **Figura 5**. Esta possui um volume interno de aproximadamente 2 mL, contendo cinco canais de entrada e um canal de saída. No seu interior foi colocada uma pequena barra magnética em PTFE (BM), empregada para promover a homogeneização das soluções, e sua rotação é realizada utilizando um agitador magnético (IKA *lab disc*, modelo White).

Figura 26 - Representação tridimensional de uma câmara de mistura flow-batch.



a) Vista frontal e (b) corte lateral. BM corresponde a barra magnética.

5.7.2 Microbombas solenoides

Os fluídos (reagentes e amostra) foram selecionados e direcionados para a câmara de mistura utilizando cinco microbombas solenoides (Takasago Fluidic System, modelo MLP-200TF), as quais tiveram seus volumes especificadamente calibrados para cada pulso operacional. As microbombas solenoides empregados, μ B1a μ B5 utilizaram 100 μ L por pulso na maioria das aplicações e foram usadas para a adição da amostra, reagente, água (para limpeza) e descarte da câmara de mistura, respectivamente. Essas válvulas, Figura 27, foram controladas por um acionador de válvulas conectado a um notebook via porta USB, utilizando uma interface USB da *National Instruments*®, modelo USB6009.

Figura 27 - Microbombas solenóides usadas no sistema flow-batch proposto.

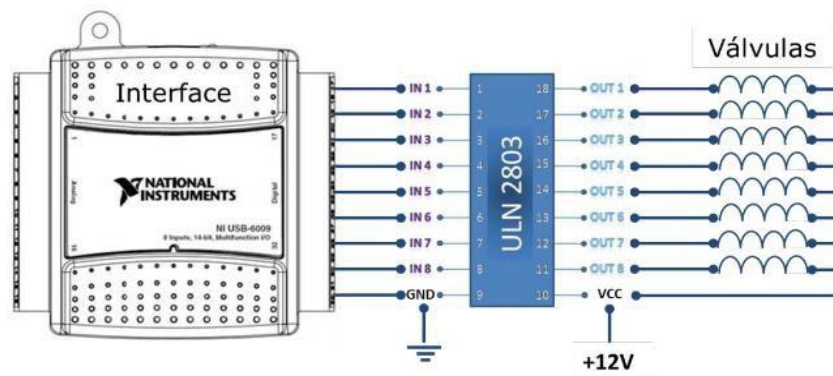


5.7.3 Módulo acionador *homemade*

Um módulo acionador *homemade* (bem conhecido como acionador de válvulas) foi construído no laboratório para controlar a abertura e o fechamento das microbombas solenoides. O acionador é baseado em um circuito integrado ULN2803, fabricado pela Toshiba, que é um arranjo de oito transistores do tipo *Darlington*, apropriados para suportar alta tensão e corrente. O uso desse dispositivo possibilita o controle simultâneo, ou independente, de até 8 portas de saída. Na Figura 28 é apresentada o diagrama esquemático da ligação entre o módulo acionador das microbombas e a interface NI USB-6009, da *National Instruments*®.

As microbombas solenoides são alimentadas com uma tensão de 12V, e são acionadas quando o ULN2803 recebe uma tensão superior a 3,8V em suas portas de entrada, gerando uma corrente de 150mA nas portas de saída, onde estão conectadas as válvulas. O comando de acionamento é realizado via notebook, que utiliza uma interface de controle NI USB-6009, a qual é conectada às portas de entrada do ULN2803 presente no módulo acionador.

Figura 28 - Diagrama esquemático da ligação entre o módulo acionador das microbombas solenoides e a interface NI USB6009.



6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho de pesquisa foi proposto e desenvolvido um método fluorimétrico baseado em pontos quânticos de carbono para desenvolvimento de um sensor de pH para ser uma alternativa aos métodos tradicionais aplicados hoje. Os PQC's foram preparados a partir de uma simples e eficiente estratégia de tratamento hidrotérmico de bioprecusores regionais de carbono (ciriguela).

Os pontos que foram obtidos com precursor regional apresentaram uma considerável emissão de fluorescência e três deles uma alta estabilidade em diferentes valores de pH, sem que fosse necessária nenhuma etapa de passivação da superfície das nanopartículas.

No fator diluição, temos uma alta rentabilidade, pois temos um fator de diluição de 1600 vezes a quantidade de água sobre a quantidade de PQC para diluir, o que pode vir a ser viável devido a estabilidade do mesmo após meses sem utilização.

O fator rendimento bate com a literatura na faixa de 10%, o que nos dá uma maior confiabilidade no trabalho e na sua aplicabilidade.

Os métodos automáticos são uma alternativa mais viável economicamente aos meios que possuímos hoje no mercado, devido seus altos custos e, na maioria das vezes, o prazo para importação dos mesmos.

Sendo assim, podemos concluir que o PQC atende as expectativas como sensor de pH e se torna uma alternativa aos métodos clássicos de análise. A união dos pontos quânticos com os sistemas de análise em fluxo se torna, de fato, uma alternativa viável ao setor industrial.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Implementação do sistema automático a uma indústria de grande porte;
- Implementação do sistema automático da indústria, juntamente com o PQC para realizar análises *in-line* e sem necessidade de tanta interferência do fator humano.

REFERÊNCIAS

ABBAS, M. W. et al. Carbon quantum dot coated Fe₃O₄ hybrid composites for sensitive electrochemical detection of uric acid. **Microchemical Journal**, v. 146, p. 517–524, 1 maio 2019.

Agilent Technologies 8453 UV-Vis Spectrophotometer G1103A. Disponível em: <https://www.ebay.com/itm/Agilent-Technologies-8453-UV-Vis-Spectrophotometer-G1103A-/180986281025?_ul=BR>. Acesso em: 14 maio. 2019.

ATCHUDAN, R.; EDISON, T. N. J. I.; LEE, Y. R. Nitrogen-doped carbon dots originating from unripe peach for fluorescent bioimaging and electrocatalytic oxygen reduction reaction. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 482, p. 8–18, 15 nov. 2016.

BAPTISTA et al., Recent developments in carbon nanomaterial sensors. *Chem. Soc. Rev.*, 44, 4433-4453, **2015**.

BARATI, A. et al. 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, 1 fev. 2015.

BURGUERA, J. L.; BURGUERA, M. Pretreatment of oily samples for analysis by flow injection-spectrometric methods. **Talanta**, v. 83, n. 3, p. 691–699, 15 jan. 2011.

COSTAS-MORA, I. et al. An overview of recent advances in the application of quantum dots as luminescent probes to inorganic-trace analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 57, p. 64–72, 1 maio 2014.

DINIZ ET AL., Flow-batch analysis. *Trends Anal. Chem.* 35, 39-49, **2012**.

Espectrofluorímetro RF-6000 : SHIMADZU. Disponível em: <<http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/spectro/fluorescence/rf-6000.shtml>>. Acesso em: 14 maio. 2019.

ESTEVES DA SILVA, J. C. G.; GONÇALVES, H. M. R. Analytical and bioanalytical applications of carbon dots. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, Climate-Change Impacts on Water Chemistry. v. 30, n. 8, p. 1327–1336, 1 set. 2011.

Forno Mufla Microprocessado 7000-10P. Disponível em: <<https://tecnal.com.br/produtos/forno-mufla-microprocessado-700/>>. Acesso em: 14 maio. 2019.

GUO et al., Fluorescent carbon nanoparticles for the fluorescent detection of metal ions. *Biosens. Bioelectron.* 63, 61-71, **2015**.

HIMAJA et al., Carbon dots: the newest member of the carbon nanomaterials family. *Chem. Rec.* 15, 595-615, **2015**.

HU et al., Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. *Adv. Mater.* 22, 813-828, **2010**.

KONG et al., Optical properties of pH-sensitive carbon-dots with different modifications. *J. Lumin.* 148, 238-242, **2014**.

KUANG, H. et al. Recent developments in analytical applications of quantum dots. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, and On-Site Analysis II. v. 30, n. 10, p. 1620–1636, 1 nov. 2011.

LIMA ET AL., Turbidimetric and photometric determination of total tannins in tea using a micro-flow-batch analyzer. *Talanta* 88, 717-723, **2012**.

LIM, S. Y.; SHEN, W.; GAO, Z. Carbon quantum dots and their applications. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 1, p. 362–381, 8 dez. 2014.

LI ET AL., Carbon nanodots: synthesis, properties and applications. *J. Mater. Chem.* 22, 24230-24253, **2012**.

LIU, W.; ZHANG, Z.; ZHANG, Y. Chemiluminescence micro-flow system for rapid determination of chemical oxygen demand in water. **Microchimica Acta**, v. 160, n. 1, p. 141–146, 1 jan. 2008.

Loja Metaquímica - AUTOCLAVE EM AÇO INOXIDÁVEL COM CÁPSULA INTERNA DE TEFLON CAPACIDADE 70ML DIMENSÕES 130X60MM. Disponível em: <<https://www.metaquimica.com/autoclave-em-aco-inoxidavel-com-capsula-interna-de-teflon-capacidade-70ml-dimensoes-130x60mm.html>>. Acesso em: 14 maio. 2019.

LORRAIN ET AL., Evolution of analysis of polyphenols from grapes, wines, and extracts. *Molecules* 18, 1076-1100, **2013**.

LUO et al., Carbon “quantum” dots for optical bioimaging. *J. Mater. Chem. B.* 1, 2116-2127, 2013.

MACHADO et al., Pontos quânticos de carbono: síntese química, propriedades e aplicações. *Rev. Virtual Quim.* 7, 1306-1346, **2015**.

MA, X. et al. Synthesis of luminescent carbon quantum dots by microplasma process. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 140, p. 29–35, 1 jun. 2019.

MOLAEI, M. J. A review on nanostructured carbon quantum dots and their applications in biotechnology, sensors, and chemiluminescence. **Talanta**, v. 196, p. 456–478, 1 maio 2019.

PEDRO et al., Microsystem-assisted synthesis of carbon dots with fluorescent and colorimetric properties for pH detection. *Nanoscale* 6, 6018-6024, **2014**.

RESCH-GENGER, U. et al. Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels. **Nature Methods**, v. 5, n. 9, p. 763–775, set. 2008.

ROCHA, F. R. P.; NÓBREGA, J. A. http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0103-50531997000600010&lng=en&nrm=iso&tlng=en. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 8, n. 6, p. 625–629, 1997.

SHEN et al., The production of pH-sensitive photoluminescent carbon nanoparticles by the carbonization of polyethylenimine and their use for bioimaging. *Carbon* 55, 343-349, **2013**

SIQUEIRA, L. A. et al. Accurate automatic titration procedure for low sharpness and dichroism in end point detection using digital movies as detection technique. **Microchemical Journal**, v. 133, p. 593–599, 1 jul. 2017.

SONG, Z. et al. Multifunctional N,S co-doped carbon quantum dots with pH- and thermo-dependent switchable fluorescent properties and highly selective detection of glutathione. **Carbon**, v. C, n. 104, p. 169–178, 2016.

WANG, Y.; HU, A. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 34, p. 6921–6939, 7 ago. 2014.

XU, H. et al. 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, 5 ago. 2015.

XU, X. et al. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 40, p. 12736–12737, 1 out. 2004.

YANG, F. et al. Controllable and eco-friendly synthesis of P-riched carbon quantum dots and its application for copper (II) ion sensing. **Applied Surface Science**, v. 448, p. 589–598, 1 ago. 2018.

YING LIM, S.; SHEN, W.; GAO, Z. Carbon quantum dots and their applications. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 1, p. 362–381, 2015.

YU, H. et al. Flow Injection Analysis of Chemical Oxygen Demand (COD) by Using a Boron-Doped Diamond (BDD) Electrode. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 6, p. 1935–1939, 15 mar. 2009.

Z206-A. hermle, [s.d.]. Disponível em: <http://hermleusa.com/hermle_products/z206-a-compact-centrifuge/>. Acesso em: 14 maio. 2019.