



Síntese, caracterização e aplicação de pontos quânticos de carbono para sensoriamento de prata em água

Synthesis, characterization and application of carbon quantum dots for silver sensing in water

Ana Paula Brugnago¹, Deborah Deah Assis Carneiro², José Luís Fabris³

RESUMO

A utilização de pontos quânticos de carbono vem sendo altamente explorada pela sua baixa toxicidade, solubilidade em água e a facilidade da sua síntese, com aplicações nas áreas científica e tecnológica. Os íons de prata, derivados da sua utilização em indústrias e na área farmacêutica, acabam sendo liberados de diversas formas no meio ambiente, fazendo com que ocorram malefícios para os seres vivos e para a natureza. O objetivo deste trabalho é realizar o sensoriamento de íons de prata em soluções aquosas utilizando as propriedades óticas dos pontos quânticos de carbono. A metodologia baseou-se na produção de pontos quânticos a partir de ácido cítrico e ureia e o sensoriamento de prata utilizou espectroscopia de absorção e fotoluminescência no ultravioleta/visível. O sensor foi caracterizado numa faixa de concentração de íons de prata entre 0 e 5 mM, com uma sensibilidade máxima de $1,7 \text{ (mM)}^{-1}$.

PALAVRAS-CHAVE: fluorescência; íons de prata; pontos quânticos.

ABSTRACT

The use of carbon quantum dots has been highly explored due to their low toxicity, water solubility and simple synthesis, with applications in the scientific and technological fields. Silver ions, derived from its use in the industry and pharmaceutical area, end up being released in various ways into the environment, harming living beings and the nature. The aim of this work is to accomplish the sensing of silver ions in aqueous solutions using the optical properties of carbon dots. The methodology was based on the production of quantum dots from citric acid and urea and the sensing of silver was made using absorption and photoluminescence ultraviolet/visible spectroscopy. The sensor was characterized within a 0 to 5 mM concentration range, with a maximum sensitivity of 1.7 (mM)^{-1} .

KEYWORDS: fluorescence; silver ions; carbon dots.

INTRODUÇÃO

Pontos quânticos de carbono, os carbon dots (CDs), são partículas de carbono com estruturas esféricas com menos de 20 nm de diâmetro e que exibem propriedades óticas únicas, como sua fotoluminescência em várias cores e baixa toxicidade. Sua capacidade de combinar essas características, solubilidade em água e facilidade de síntese tem gerado crescente interesse em várias áreas de pesquisa. As aplicações dos CDs vão desde imagens biológicas até eletrocatalise, captação de

¹ Bolsista do CNPq. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil. E-mail: anabru@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 7829259709537652.

² Doutoranda no Programa de Pós Graduação em Engenharia Elétrica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil. E-mail: deborahdeah@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 9437601677165080.

³ Docente no Curso de Licenciatura em Física. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil. E-mail: fabris@utfpr.edu.br. ID Lattes: 1133118124160525.



energia e sensores óticos. À medida que a pesquisa nessa área evolui, a compreensão aprofundada das propriedades e aplicações dos CDs promete revolucionar ainda mais a ciência dos materiais e o cenário tecnológico (KAILASA; HUSSAIN, 2022).

Os CDs preparados usando o ácido cítrico (AC) como fonte de carbono têm se destacado por suas propriedades de fluorescência, porém CDs produzidos apenas a partir desse composto apresentam uma eficiência quântica relativamente baixa, inferior a 10 %, e por isso é necessário que seja feita a funcionalização da superfície desses nanomateriais com algum outro elemento (KASPRZYK et al., 2018). CDs feitos a partir de AC e ureia (fonte de nitrogênio) ganharam destaque devido à alta eficiência quântica da fluorescência na região azul ou verde, dependendo das condições de produção (QI et al., 2023). De acordo com Li et al. (2017), a interação de íons de prata com os CDs faz com que ocorra uma diminuição na intensidade da fluorescência.

A prata por sua vez é muito utilizada em diversos campos de pesquisa e áreas industriais, com aplicações para fabricação de eletrônicos e eletrodos, como catalisadores, construção de sensores, controle de proliferação de bactérias, entre outros. Contudo, pode haver liberação de íons de prata (Ag^+) durante o uso recorrente na indústria, podendo ser prejudicial a saúde humana e ao meio ambiente. Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS) a quantidade permitida na água potável é de 0,05 ppm (LI et al., 2017). Por isso há a necessidade da identificação de Ag^+ para segurança do consumo de água, alimentos e cuidados com o meio ambiente. A detecção desses íons pode ser demorada e cara, devido a métodos como espectroscopia de absorção atômica ou plasma acoplado indutivamente, levando ao desafio de simplificar esse sensoriamento. No entanto, os CDs, devido ao seu baixo custo, simplicidade na produção e baixa toxicidade, vem sendo explorado para a detecção de Ag^+ (JIN et al., 2018).

Esse trabalho tem como objetivo a caracterização por espectroscopia ótica dos CDs produzidos com AC e ureia, além da averiguação da viabilidade do sensoriamento de íons de prata em água através da atenuação da fluorescência dos CDs.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes usados para a síntese dos CDs e detecção de Ag^+ foram: ácido cítrico anidro P.A. (Cloroquímica lote 2130)($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), ureia técnica (Cloroquímica lote 37786)(H_2NCONH_2), nitrato de prata P.A. (Alpha540 lote 30431)(AgNO_3). Foram utilizados os seguintes equipamentos para produção das soluções: balança analítica AUW220D (resolução de 0,01 mg, Shimadzu), agitador magnético com aquecimento K40-1810H (100-1500 rpm, 380° C máximo, Kasvi), centrífuga FL9-0815A (500-5000 rpm, FirstLab), estufa de esterilização e secagem digital SSD - 30 L (máximo 250° C, MyLabor), papel filtro (gramatura 8g/m²) e filtro de seringa (poro 0.45 μm). Para caracterização ótica foi utilizado o espectrômetro UV/VIS HR4000 (Ocen Optics)(11.1 FWHM), fonte de luz branca LS-1 (Ocean Optics) e LEDs de alta potência de 3 W em diferentes comprimento de onda para excitação das amostras. Todos os espectros foram medidos à temperatura ambiente e sem filtros óticos adicionais.

A síntese dos CDs foi feita com base em Miao et al. (2017) com algumas modificações. Brevemente, em um béquer de vidro foi posto 1,921 g de ácido cítrico e 1,861 g de ureia técnica



em um volume de 20 mL de água duplamente destilada compondo uma uma concentração de 1:3 M, respectivamente. Os solutos foram misturados ao solvente com um bastão de vidro formando uma solução aquosa fria. Após isso, cobriu-se o béquer com papel alumínio e levado à estufa a 160° C por duas horas. Passado esse tempo, retirou-se o papel alumínio e a solução permaneceu em aquecimento por mais 30 minutos.

A solução reduzida sai da estufa com textura e cor de caramelo, com o bastão de vidro foi misturada por alguns minutos antes de serem acrescentados 5 mL de água destilada a aproximadamente 70° C e depois foram adicionados mais 15 mL de água à temperatura ambiente para que o coloide resfriasse de forma lenta. No processo de purificação da amostra a solução foi passada no papel filtro duas vezes, centrifugada a 5000 rpm por 30 minutos, filtrada novamente utilizando o filtro de seringa e armazenada na geladeira para uso posterior. A solução final ficou com um coloração marrom e quando excitada com luz ultra violeta fluoresce na cor verde.

Para detecção dos íons de prata e calibração do sensor foram feitas varias soluções padrão com diferentes concentrações de AgNO_3 diluídas em água para obter diversas concentrações diferentes de Ag^+ . Para o sensor foi feita uma solução de volume total de 4 mL contendo 160 μL de CDs, 3,8 mL de água duplamente destilada e 40 μL de AgNO_3 de forma que a concentração final dos íons nas amostras variasse de 0 mM a 5 mM. Para que ocorresse a interação da prata com os CDs as soluções foram aquecidas a 60° C no agitador magnético por duas horas. A detecção dos íons de prata com os CDs foi realizada através da observação da atenuação da fluorescência no espectro UV/VIS, com excitação das amostras por um LED com comprimento de onda de 380 nm pois a mesma apresentou maior fluorescência nos CDs puros. A intensidade ótica do LED permaneceu constante em todas as medições.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

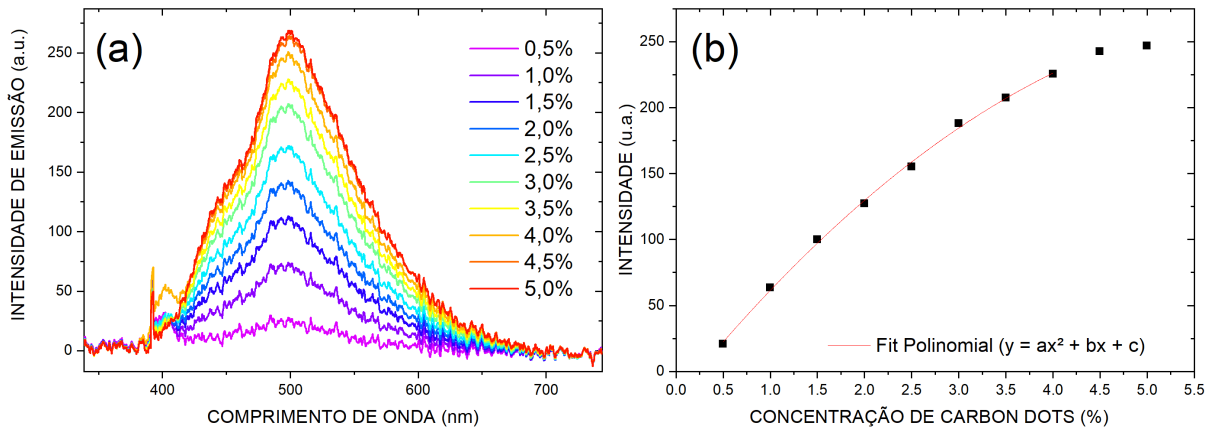
CARACTERIZAÇÃO DOS CARBON DOTS

Para analisar a relação entre a quantidade de CDs diluída em água e sua luminescência foram feitas 10 amostras cuja concentração de CDs no volume total variou de 0,5 % até 5 % com incremento de 0,5 % em cada solução. A fluorescência foi detectada a partir da excitação com uma fonte de luz com o comprimento de 405 nm. O gráfico da Figura 1 (a) mostra o comportamento da luminescência em função da concentração dos CDs.

A Figura 1 (b) mostra a intensidade da fluorescência medida em 500 nm em função da concentração de CDs, sendo $a = -6,74 \pm 0,93 \%^{-2}$; $b = 88,62 \pm 4,30 \%^{-1}$ e $c = -20,46 \pm 4,21$. Com o aumento da concentração de CDs na água, foram observadas mudanças na intensidade da fluorescência. Para baixas concentrações observa-se uma relação crescente entre a intensidade da emissão e a concentração de CDs. A saturação na intensidade resultante nas concentrações mais elevadas deve-se ao fato do número de partículas na solução coloidal impedir a excitação de todo o coloide, fazendo com que ocorra mais espalhamento da luz na amostra do que a absorção para a posterior emissão dos fótons.

A absorção ótica dos CDs ocorre, em sua maior parte na região abaixo de 400 nm devido

Figura 1 – Fluorescência dos CDs (a) e curva de calibração concentração da fluorescência máxima (b)

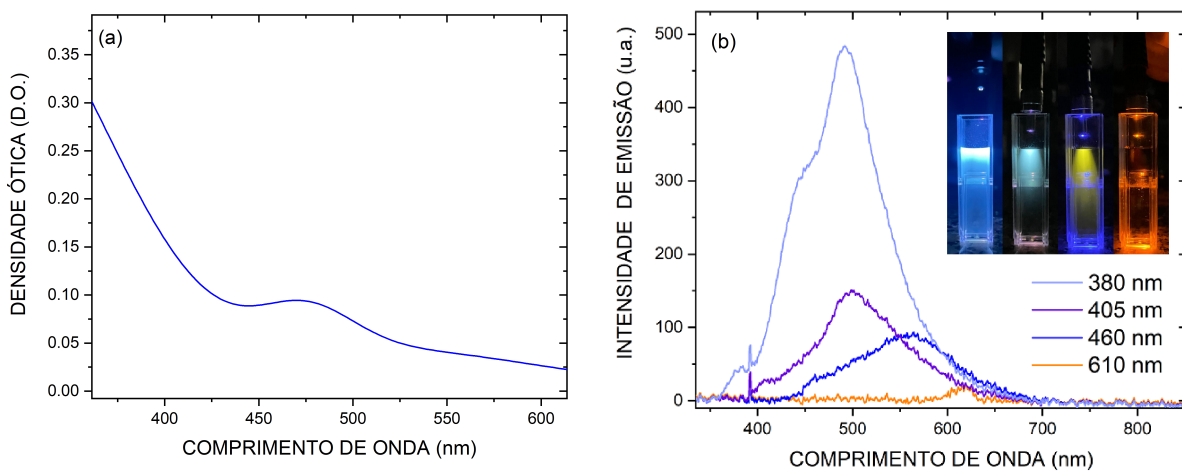


Fonte: Autoria própria, 2023

as transições $\pi - \pi^*$ da ligação C=C da cadeia aromática sp^2 e $n - \pi^*$ do grupo C=O no núcleo dos carbon dots. Já na região visível, entre 450 nm e 550 nm, é possível observar a presença das ligações C=O e C=N da superfície dos CDs (KAILASA; HUSSAIN, 2022). No caso de CDs formados através de AC e ureia essas ligações são devidas ao ácido citrazínico formado na reação. A absorção ótica dessas últimas ligações pode ser observada na Figura 2 (a).

O mesmo colóide de CDs pode fluorescer em diferentes cores, dependendo do comprimento de onda de excitação. Para mostrar essa característica, os CDs foram excitados em diferentes comprimentos de onda (380, 405, 460 e 610 nm), para análise de qual seria melhor para o sensoriamento de íons de prata na próxima etapa, e seu espectro de emissão é mostrado na Figura 2 (b).

Figura 2 – Absorção dos carbon dots (a) x fluorescência em diferentes excitações (b)



Fonte: Autoria própria, 2023

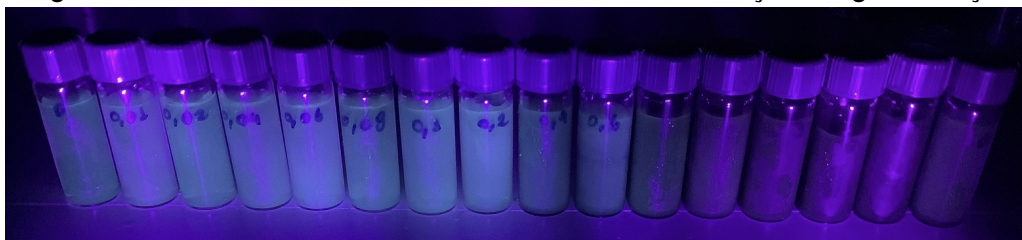
Pela análise da Figura 2, definiu que a melhor excitação seria em 380 nm, devido à intensidade de fluorescência dos CDs, por isso foi descartada a excitação com os outros comprimentos de

onda. De acordo com os dois gráficos da Figura 1, a saturação da solução é mais pronunciada para concentrações acima 4,5 % de CDs em água, e com base nesse resultado, a concentração de 4,0 % de CDs na solução foi escolhida para a operação do sensor de Ag^+ .

DETECÇÃO DOS ÍONS Ag^+

A atenuação da fluorescência dos CDs resultante da interação com íons Ag^+ foi utilizada como princípio de funcionamento do sensor desenvolvido. Foi observada a mudança na absorção ótica e fluorescência das soluções preparadas com CDs e Ag^+ diluídas em água, como descrito na seção Materiais e Métodos. A Figura 3 mostra o conjunto de amostras de calibração sob iluminação ultravioleta.

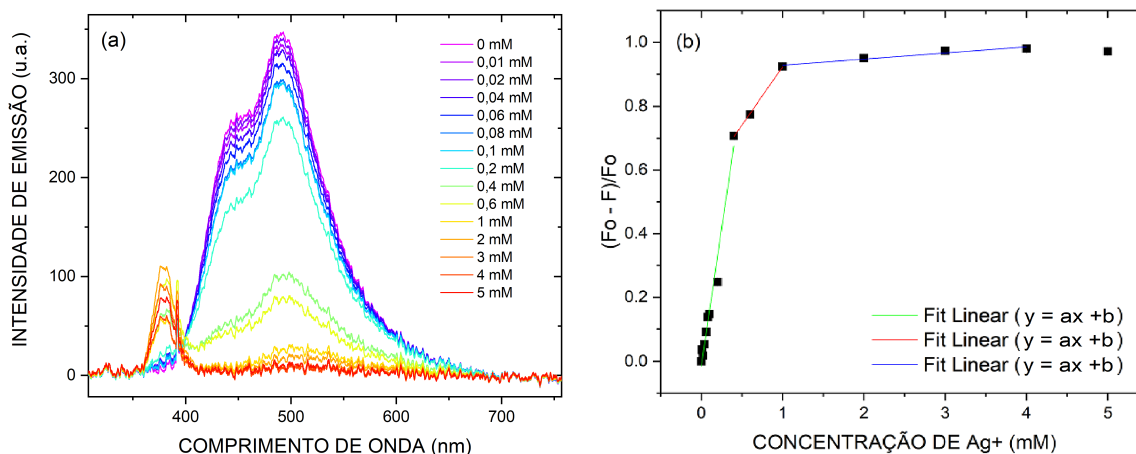
Figura 3 – Fluorescência dos CDs com o aumento da concentração de Ag^+ na solução



Fonte: Autoria própria, 2023

Para análise espectroscópica, 1 mL de cada solução foi excitada com luz de comprimento de onda 380 nm, pois a melhor intensidade da fluorescência dos CDs foi nesse espectro, conforme já mencionado. As respectivas bandas de emissão são mostradas na Figura 4 (a). Percebe-se a diminuição da fluorescência com o aumento de Ag^+ nas soluções, chegando ao ponto de saturação. O comportamento de atenuação da fluorescência pode ser analisado com a função $(F_0 - F)/F_0$, onde F_0 é a intensidade máxima da fluorescência dos CDs puros e F é a intensidade da fluorescência do CDs com Ag^+ (Figura 4, b).

Figura 4 – Fluorescência (a) x curvas de calibração (b) para detecção de Ag^+



Fonte: Autoria própria, 2023



Para detecção de Ag^+ foram feitas três curvas de calibração, cada uma em uma região de concentração diferente, de forma que cada uma possui característica linear, sendo para o ajuste linear verde $a = 1,727 \pm 0,097 \text{ mM}^{-1}$ e $b = -0,016 \pm 0,018$, vermelho $a = 0,36 \pm 0,01 \text{ mM}^{-1}$ e $b = 0,559 \pm 0,007$ e azul $a = 0,019 \pm 0,003 \text{ mM}^{-1}$ e $b = 0,909 \pm 0,009$. A primeira compreende a região entre 0 mM e 0,4 mM de Ag^+ , a segunda, de 0,4 mM a 1 mM e a terceira, para concentrações maiores, acima de 1 mM, notando-se que após 4 mM o sistema de sensoriamento entra em saturação. Com isso, compreendesse que a resolução do sensor é de 0,006 mM, ou seja 0,65 ppm.

Conclui-se que foi possível a identificação de íons de prata utilizando CDs por um método acessível e rápido, observando mudanças nas propriedades de absorção e emissão de luz dos coloides. A resolução do sensor (0,65 ppm de Ag^+) pode ser tomada como um indicativo de seu limite de detecção, o que corresponde a uma concentração altamente tóxica de prata em água para seres humanos. De fato, este valor ainda é muito superior à concentração máxima de prata permitida em água potável (0,05 ppm), razão pela qual está prevista a continuidade do trabalho para o aprimoramento da resolução do sensor.

Agradecimentos

A CNPq, a Fundação Araucária e a Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Conflito de interesse

Declaro não estar submetido a qualquer tipo de conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

- JIN, Jian-Cheng et al. A novel method for the detection of silver ions with carbon dots: Excellent selectivity, fast response, low detection limit and good applicability. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 267, p. 627–635, ago. 2018. DOI: [10.1016/j.snb.2018.04.036](https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.04.036).
- KAILASA, Suresh Kumar; HUSSAIN, Chaudhery Mustansar. **Carbon Dots in Analytical Chemistry: Detection and Imaging**. 1. ed. [S.l.]: Elsevier, 2022. ISBN 0323983502,9780323983501.
- KASPRZYK, Wiktor et al. Luminescence phenomena of carbon dots derived from citric acid and urea – molecular insight. **Nanoscale**, v. 10, jun. 2018. DOI: [10.1039/C8NR03602K](https://doi.org/10.1039/C8NR03602K).
- LI, Junjian et al. Nitrogen-doped carbon dots as a fluorescent probe for the highly sensitive detection of Ag^+ and cell imaging. **Wiley Analytical Science**, v. 33, p. 243–248, out. 2017. DOI: [10.1002/bio.3407](https://doi.org/10.1002/bio.3407).
- MIAO, Xiang et al. Synthesis of Carbon Dots with Multiple Color Emission by Controlled Graphitization and Surface Functionalization. **Advanced Materials**, v. 30, nov. 2017. DOI: [10.1002/adma.201704740](https://doi.org/10.1002/adma.201704740).



SEI-SICITE
2023

XIII Seminário de Extensão e Inovação XXVIII Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica da UTFPR

Ciência e Tecnologia na era da Inteligência Artificial: Desdobramentos no Ensino Pesquisa e Extensão
20 a 23 de novembro de 2023 - *Campus Ponta Grossa, PR*



QI, Haiyan et al. Novel N-doped carbon dots derived from citric acid and urea: fluorescent sensing for determination of metronidazole and cytotoxicity studies. **RSC Advances**, v. 13, p. 2663–2671, jan. 2023. DOI: [10.1039/D2RA07150A](https://doi.org/10.1039/D2RA07150A).