



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANA STEPHANI SILVA DE LIMA

**ESTRATÉGIA DE SENSORIAMENTO DE ÍONS PERMANGANATO A PARTIR
DE UM NANOCOMPÓSITO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO**

FORTALEZA

2026

ANA STEPHANI SILVA DE LIMA

ESTRATÉGIA DE SENSORIAMENTO DE ÍONS PERMANGANATO A PARTIR DE
UM NANOCOMPÓSITO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine.

Coorientador: Prof. Dr. Samuel Veloso Carneiro.

FORTALEZA

2026

ANA STEPHANI SILVA DE LIMA

ESTRATÉGIA DE SENSORIAMENTO DE ÍONS PERMANGANATO A PARTIR DE
UM NANOCOMPÓSITO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química.

Aprovada em: 23/04/2026.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Samuel Veloso Carneiro (Coorientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof^a. Dra. Vitoria Hagemann Cauduro
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Rafael Melo Freire
Universidade Central do Chile (UCEN)

A Deus, que guia todos os meus passos,
me mostrando sempre o caminho que
devo seguir. E à minha mãe, que me
motiva a continuar todos os dias.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Agradeço à instituição pelo incentivo financeiro por meio da bolsa de auxílio.

A Deus, por ter me dado a oportunidade de avançar mais uma etapa rumo ao meu crescimento profissional e para a realização dos meus sonhos, por me abençoar e me iluminar todos os dias me mostrando sempre que existe um porquê.

À minha família, por sempre torcerem por mim e me apoiarem, sendo fundamentais para as minhas conquistas. Em especial, à minha mãe, Ana Cláudia, por sempre estar do meu lado, me motivando a continuar lutando pelos meus sonhos, mesmo nos dias difíceis. Obrigada por ser a minha maior inspiração.

Ao meu melhor amigo e companheiro de vida, João Paulo, que desde 2019, quando iniciei a minha trajetória, me apoia em todas as minhas decisões, sempre me motivando e me ajudando. Obrigada por me mostrar que sempre existe um caminho quando tudo dá errado, e por me ajudar a me tornar a química e pesquisadora que estou me tornando. Agradeço por realizar este trabalho junto comigo.

Aos amigos que fiz no GQMat, principalmente, a Joice e ao Carlos, obrigada por terem tornado os meus dias de trabalho mais leves, vocês foram essenciais neste processo e sou grata por tê-los conhecido. E a todos os meus outros colegas de trabalho, que contribuíram para o progresso da minha pesquisa de diversas formas.

À Elayne, aluna de iniciação científica, obrigada por ter me ensinado tanto, por ter sido fundamental para a construção do meu trabalho, obrigada pelas conversas e risadas que tornaram leves os dias cansativos que tivemos. Você é brilhante e tem um futuro promissor.

Aos meus orientadores e professores, Pierre e Samuel, por terem me recebido em seu grupo de pesquisa e por terem me dado a oportunidade de conhecer o mundo dos nanomateriais. Obrigada pelas orientações e ensinamentos, com vocês pude crescer como estudante e profissional.

À Universidade Federal do Ceará, por ser a minha segunda casa, a qual tenho orgulho de fazer parte e espero poder continuar por mais e mais anos habitando nesta instituição incrível.

“Ninguém ia me entregar o meu futuro de mão beijada, alcançar o meu sonho dependia de mim, segurá-lo com força e torná-lo realidade.” (Viva – A vida é uma festa)

RESUMO

O permanganato de potássio (KMnO_4) é um composto químico muito utilizado em atividades de piscicultura e aquicultura devido ao seu potencial antibactericida. Por não apresentar regulamentações específicas seu uso indiscriminado pode ocasionar efeitos nocivos para as espécies presentes. O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma plataforma de sensoriamento baseada em Pontos Quânticos de Carbono, para o monitoramento e detecção do íon permanganato em matrizes aquáticas voltadas às atividades de piscicultura. Para a síntese dessas nanopartículas, utilizou-se o método solvotérmico, com ácido cítrico e etilenodiamina como precursores e etanol como solvente. Além disso, os PQC's também foram caracterizados por técnicas espectroscópicas e estruturais para a identificação dos grupos funcionais presentes em sua superfície, e microscópicas, na qual identificou-se tamanhos de 1,5 nm. Os PQC's apresentaram rendimento quântico de 19,3% e bandas de absorção em 240 e 350 nm, além disso, o comportamento de emissão máxima de fluorescência em 450 nm, mostrou-se independente dos diferentes comprimentos de onda de excitação. Posteriormente, realizaram-se estudos das condições experimentais como o efeito da concentração, pH e interferentes com o objetivo de aprimorar e estabelecer os parâmetros ideais para o sensoriamento. Curvas de calibração com MnO_4^- permitiram a determinação dos Limites de Detecção (LOD) e Quantificação (LOQ) para o sensor, os quais foram $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $3,05 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Ademais, ensaios com uma amostra real proveniente de um reservatório hídrico localizado na cidade de General Sampaio, no Ceará, foram realizados com adições de padrão de KMnO_4 , obtendo resultados de recuperação dentro da faixa de erro 95 – 105%. Por fim, um suporte polimérico para o sensor foi elaborado à base de PQC's e álcool polivinílico e testes de monitoramento do íon MnO_4^- mostraram-se eficientes com base nos efeitos de supressão de fluorescência, indicando a viabilidade de utilização do sensor em campo em matrizes aquáticas como criadouros de tilápia e outras espécies de peixes.

Palavras-chave: Nanopartículas; piscicultura; fluorescência; filme polimérico.

ABSTRACT

Potassium permanganate (KMnO_4) is a chemical compound widely used in fish farming and aquaculture activities due to its antibacterial potential. Because it lacks specific regulations, its indiscriminate use can cause harmful effects on the present species. The objective of this study was to develop a sensing platform based on Carbon Quantum Dots for the monitoring and detection of permanganate ions in aquatic matrices aimed at fish farming activities. For the synthesis of these nanoparticles, the solvothermal method was used, with citric acid and ethylenediamine as precursors and ethanol as solvent. Furthermore, the CQDs were also characterized by spectroscopic and structural techniques to identify the functional groups present on their surface, and by microscopic techniques, in which sizes of 1.5 nm were identified. The CQDs exhibited a quantum yield of 19.3% and absorption bands at 240 and 350 nm, moreover, the maximum fluorescence emission behavior at 450 nm was shown to be independent of different excitation wavelengths. Subsequently, experimental condition studies, such as the effect of concentration, pH, and interferents, were carried out to improve and establish the optimal parameters for sensing. Calibration curves with MnO_4^- allowed the determination of the Limit of Detection (LOD) and Limit of Quantification (LOQ) for the sensor, which were 1.0 mg L^{-1} and 3.05 mg L^{-1} , respectively. In addition, assays with a real sample from a water reservoir located in the city of General Sampaio, Ceará, were performed with additions of KMnO_4 standard, obtaining recovery results within the 95–105% error range. Finally, a polymeric support for the sensor was prepared based on CQDs and polyvinyl alcohol, and monitoring tests for the MnO_4^- ion proved efficient based on fluorescence quenching effects, indicating the feasibility of using the sensor in the field in aquatic matrices such as tilapia and other fish species breeding ponds.

Keywords: Nanoparticles; fish farming; fluorescence; polymeric film.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação da estrutura de um Ponto Quântico de Carbono	18
Figura 2 –	Esquemática da síntese dos Pontos Quânticos de Carbono	27
Figura 3 –	Procedimento de padronização do KMnO_4	32
Figura 4 –	Espectros de XPS dos PQC's sintetizados e suas deconvoluções: (a) Varredura; (b) Espectros de alta resolução de C1s; (c) O1s e (d) N1s	36
Figura 5 –	Espectro vibracional de FTIR dos PQC's sintetizados	38
Figura 6 –	Caracterização morfológica dos PQC's sintetizados. Imagens de (a) Altura; (b) Fase e (c) Alturas topográficas	39
Figura 7 –	Espectros de UV-Vis, Emissão e Excitação dos PQC's	40
Figura 8 –	(a) Espectro de intensidade de emissão de fluorescência em 450 nm dos PQC's com relação à diferentes excitações e (b) Espectro normalizado	40
Figura 9 –	Gráfico do tempo de vida de fluorescência dos PQC's	41
Figura 10 –	(a) Espectro de emissão de fluorescência dos PQC's em diferentes concentrações; (b) Gráfico da emissão de fluorescência em função da concentração em 450 nm. Todos os testes foram realizados em um experimento com três replicatas	43
Figura 11 –	Gráfico da emissão de fluorescência dos PQC's em função de altas concentrações em 450 nm	44
Figura 12 –	Efeito de diferentes pH na intensidade de emissão de fluorescência dos PQC's em 450 nm. Todos os testes foram realizados em um experimento com três replicatas	45
Figura 13 –	Efeitos dos interferentes na intensidade de fluorescência dos PQC's na presença e na ausência do íon MnO_4^- . Todos os testes foram realizados em um experimento com seis replicatas	46

Figura 14 –	Efeito da temperatura na intensidade de fluorescência dos PQC's, baseando-se na equação de Stern-Volmer. Todos os testes foram realizados em um experimento com seis replicatas	48
Figura 15 –	Espectro de absorbância do KMnO ₄ ; espectro de excitação em 350 nm e espectro de emissão em 450 nm dos PQC's	50
Figura 16 –	Supressão de fluorescência dos PQC's na presença do íon MnO ₄ ⁻ ...	51
Figura 17 –	Curva de calibração com o íon MnO ₄ ⁻ . Todos os testes foram realizados em um experimento com seis replicatas	52
Figura 18 –	Espectro de emissão de fluorescência do nanocompósito PVA/PQC's; (b) Gráfico linearizado da emissão de fluorescência com relação ao aumento da concentração de MnO ₄ ⁻ . Todos os testes foram realizados em um experimento com seis replicatas	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de Força Atômica
COGERH	Companhia de Gestão de Recursos Hídricos
FRET	Transferência de Energia de Ressonância de Fluorescência
FTIR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IFE	Efeito de Filtro Interno
IVA	Inventário Ambiental
LOD	Limite de Detecção
LOQ	Limite de Quantificação
MWCO	Peso Molecular de Corte
PET	Transferência de Elétrons Fotoinduzida
PQCs	Pontos Quânticos de Carbono
PVA	Álcool Polivinílico
RQ	Rendimento Quântico
RSD	Desvio Padrão Relativo
UV-Vis	Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1	Nanomateriais	16
2.2	Pontos Quânticos de Carbono	16
2.3	Métodos de síntese dos PQC's	18
2.4	Rendimento Quântico dos PQC's	20
2.5	Aplicações dos PQC's em sensoriamento químico	21
2.6	Permanganato de potássio (KMnO ₄)	22
2.7	Aplicações de nanocompósitos em sensores ópticos	23
3	OBJETIVOS	25
3.1	Objetivo Geral	25
3.2	Objetivos Específicos	25
4	METODOLOGIA	26
4.1	Materiais	26
4.2	Síntese dos Pontos Quânticos de Carbono (PQC's).....	26
4.3	Técnicas de caracterização	28
4.3.1	<i>Caracterizações ópticas</i>	28
4.3.2	<i>Caracterizações estruturais e microscópicas</i>	28
4.4	Determinação das condições experimentais para a aprimoração da estratégia de sensoriamento	29
4.4.1	<i>Liofilização dos PQC's e determinação da concentração ideal</i>	29
4.4.2	<i>Efeito do pH</i>	30
4.4.3	<i>Padronização do permanganato de potássio (KMnO₄)</i>	31
4.4.4	<i>Ensaio de sensibilidade com íons interferentes</i>	32
4.4.5	<i>Identificação dos mecanismos de supressão de fluorescência dos PQC's</i>	33
4.5	Análises de fluorescência dos PQC's com o íon MnO ₄ ⁻	33
4.6	Ensaio com a amostra real	33
4.6.1	<i>Procedimento de coleta e tratamento da amostra real</i>	33
4.6.2	<i>Análises de fluorescência com a amostra real</i>	34
4.7	Desenvolvimento de um nanocompósito como matriz de suporte para o sensor de PQC's	34

4.7.1	<i>Preparação do nanocompósito</i>	34
4.7.2	<i>Análises de fluorescência do nanocompósito PVA/PQCs a partir do mecanismo turn-off</i>	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1	Caracterizações estruturais e microscópicas dos PQCs	36
5.2	Caracterizações ópticas dos PQCs	39
5.3	Determinação das condições experimentais para a aprimoração da estratégia de sensoriamento	42
5.4	Efeito do pH	44
5.5	Ensaio de sensibilidade com íons interferentes	45
5.6	Mecanismos de supressão de fluorescência dos PQCs e análise termodinâmica	47
5.7	Análises de fluorescência dos PQCs com o íon MnO_4^-	51
5.8	Ensaio com a amostra real	53
5.9	Análises de fluorescência do nanocompósito PVA/PQCs a partir do mecanismo <i>turn-off</i>	54
6	CONCLUSÃO	56
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
	APÊNDICE A – ESPECTROS DE FTIR DOS PRECURSORES: ÁCIDO CÍTRICO E ETILENODIAMINA E DOS PQCS OBTIDOS	64

1 INTRODUÇÃO

No presente estudo, buscou-se desenvolver uma proposta de sensoriamento químico utilizando nanomateriais como os Pontos Quânticos de Carbono (PQCs) com o objetivo de monitoramento do íon permanganato (MnO_4^-) em matrizes aquáticas. O permanganato de potássio (KMnO_4) é uma espécie química muito utilizada em atividades de aquicultura e piscicultura para fins de tratamento de água e desinfecção de tanques, devido ao seu potencial oxidante. Porém seu uso indiscriminado, pode causar efeitos nocivos nos seres vivos presentes no ecossistema aquático, sendo necessário que haja um controle do uso desse composto de forma adequada (FRANÇA, J. G. *et al.*, 2011).

Atualmente, a comunidade científica vem cada vez mais buscando alternativas capazes de remediar os efeitos nocivos provocados pelas atividades antrópicas, sendo a poluição ambiental um dos principais problemas a ser enfrentado, pois a presença de contaminantes como microplásticos e metais potencialmente tóxicos, por exemplo, podem ocasionar alterações nos ecossistemas e prejudicar a cadeia trófica (LI, X. *et al.*, 2024). A partir disto, o uso de estruturas como os nanomateriais vem sendo de grande utilidade para o monitoramento e detecção desses contaminantes.

Estruturas como os nanomateriais têm ocupado espaço em diversos processos voltados à sustentabilidade devido à algumas de suas propriedades como as relações superfície-volume, condutividade elétrica e propriedades ópticas ajustáveis que possibilitam a identificação e o monitoramento de parâmetros ambientais como a qualidade do ar e da água (AFTBA, S. *et al.*, 2025). Nessa perspectiva, os nanomateriais são estruturas que apresentam pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica (1-100 nm), podendo ser classificados também em 0D, 1D, 2D e 3D, as quais referem-se à quantas de suas dimensões externas encontram-se fora desta nanoescala. Uma das principais fontes para obter tais nanoestruturas encontram-se a partir de materiais à base de carbono, como por exemplo, os nanofios, nanotubos e nanofolhas como o grafeno, além de nanobastões, nanoplacas e nanocompósitos (KUMAR, H. *et al.*, 2024).

Dependendo da composição do nanomaterial, este pode ser utilizado em diferentes tipos de aplicações. Por exemplo, nanopartículas contendo metais nobres como ouro ou prata são bastante utilizadas em diagnósticos e em tratamentos antimicrobianos, nanomateriais à base de lipídios destacam-se no encapsulamento de fármacos, enquanto as nanopartículas magnéticas são aplicadas em imagem e terapia. As nanoestruturas à

base de carbono, como nanotubos, podem apresentar alta resistência e biocompatibilidade (KAMARAJ, I. *et al.*, 2025). A partir disso, essas nanoestruturas encontram-se em diversas áreas de aplicação como na saúde, eletrônica, energia e monitoramento ambiental (AFTBA, S. *et al.*, 2025).

Neste trabalho, utilizou-se nanopartículas chamadas de Pontos Quânticos de Carbono, nanomateriais classificados como 0D. Tais materiais são facilmente disponíveis, podendo ser obtidos por meio de sínteses rápidas e simples, além de serem econômicos, apresentam boa biocompatibilidade, solubilidade favorável em água e facilidade de se realizar ajustes em suas propriedades ópticas (SALVI, A. *et al.*, 2024). Com relação às suas propriedades ópticas, os PQC's destacam-se também em sua capacidade de emissão de fluorescência (GAO, Y. *et al.*, 2025), por apresentarem esta propriedade fotoluminescente, essas nanoestruturas podem ser aplicadas em diversas áreas como a bioimagem, fotocatalise, filmes fluorescentes, células solares, terapia fototérmica etc.

A partir de suas propriedades ópticas e elétricas, os PQC's podem ser utilizados na fabricação de sensores fluorimétricos e eletroquímicos. A partir da natureza e da síntese dessas nanopartículas, estas podem apresentar sensibilidade e seletividade a diferentes espécies de contaminantes, como íons metálicos (RACHMINA, R. *et al.*, 2026), aditivos alimentares (CARNEIRO, S. V. *et al.*, 2021), poluentes orgânicos ambientais (SRINIVASULU, S. *et al.*, 2026) e biomoléculas (AHMAD, K.; OH, T. H., 2025), permitindo a detecção de tais analitos (MOHANDOSS, S. *et al.*, 2025).

Portanto, um sensor fluorescente à base de PQC's, incorporados em uma matriz polimérica, foi proposto com base no fenômeno de supressão de fluorescência das nanopartículas, o qual ocorre de maneira imediata quando são submetidas à presença do íon MnO_4^- , apresentando sensibilidade significativa mesmo que na presença de outras espécies interferentes, as quais podem estar presentes em amostras aquáticas reais. Com esse sensor, espera-se detectar e monitorar o contaminante mais rapidamente, com facilidade de manuseio e sem que haja a necessidade de treinamentos técnicos e análises complexas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Nanomateriais

Nanomateriais são estruturas que apresentam suas dimensões em escalas de 1 a 100 nm, os quais podem ser classificados em 0D, 1D, 2D e 3D. Nanoestruturas do tipo 0D apresentam todas as suas três dimensões externas confinadas à nanoescala, incluem-se nessa categoria os Pontos Quânticos (UPRETY, B.; ABRAHAMSE, H., 2022). Materiais 1D, são representados pelos nanotubos, nanofibras e apresentam apenas uma de dimensões fora da nanoescala, a partir disto, nanoestruturas 2D são caracterizadas por apresentarem duas dimensões fora da nanoescala, formando finas camadas ou folhas, como por exemplo as folhas de grafeno. Por fim, materiais 3D, apresentam suas três dimensões fora da nanoescala, podendo ser representados pelos nanocompósitos, materiais nanoporosos e redes de nanofios (DARWISH, M. A. *et al.*, 2024).

Os nanomateriais apresentam propriedades físicas, químicas e biológicas específicas dependendo da nanoescala que estejam classificados. Essas propriedades incluem características elétricas, magnéticas e ópticas (NAGIME, P. V.; CHANDAK, V. S., 2024). Dentre os inúmeros tipos de nanomateriais disponíveis, os alótropos de carbono se destacam por apresentarem características como a condutividade, área superficial, facilidade de funcionalização e dopagem, sendo considerados nanoestruturas com grande potencial no campo da nanotecnologia (CHOUDHARY, F. *et al.*, 2024). Tais nanopartículas têm apresentado grande interesse de aplicação em diversas áreas industriais como engenharia de alimentos, biomedicina, eletrônica, energia, transporte, agricultura, cosméticos, revestimentos e engenharia mecânica (FINDIK, F., 2021).

No presente trabalho, destacam-se os nanomateriais com dimensões 0D, os quais estão se tornando cada vez mais relevantes em diversas áreas de pesquisa. Devido à dimensionalidade, ao efeito de confinamento quântico, às propriedades físicas e químicas específicas e à boa biocompatibilidade, os nanomateriais 0D têm demonstrado grande potencial na detecção de íons, reconhecimento biomolecular, diagnóstico de doenças e detecção de patógenos. Incluem-se nesta categoria os pontos quânticos de grafeno, pontos quânticos inorgânicos, nanopartículas magnéticas, nanopartículas de metais nobres, pontos de polímeros e os PQCs (WANG Z. *et al.*, 2020).

2.2 Pontos Quânticos de Carbono

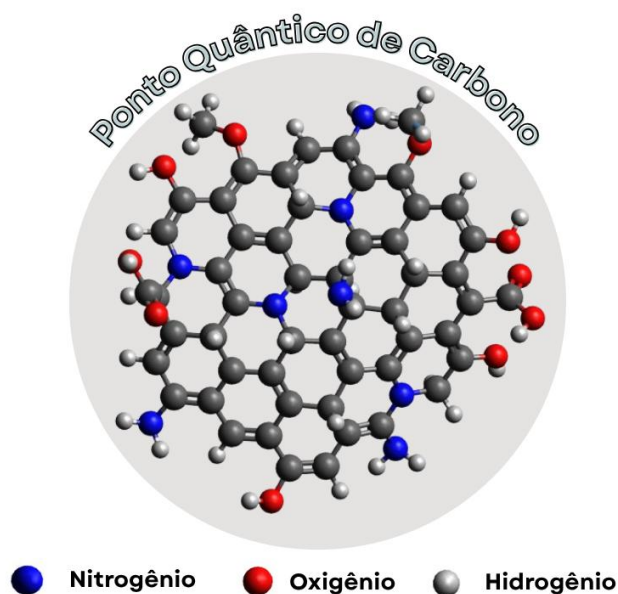
Os Pontos Quânticos de Carbono foram descobertos em 2004, por Xu e colaboradores durante um processo de separação e purificação de nanotubos de carbono de parede simples pela técnica de eletroforese (XU, X. *et al.*, 2004). Essas nanopartículas apresentam estrutura quase esférica e tamanhos que podem variar de 2 a 10 nm, sendo compostas de núcleos que exibem uma estrutura amorfa a nanocristalina, consistindo principalmente de carbono grafitico ou turboestrático (camadas gráficas dispostas de maneira desordenada) ou folhas de grafeno e óxido de grafeno (SALVI, A. *et al.*, 2024).

Compostos basicamente por átomos de carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O) e nitrogênio (N) (Figura 1) (de OLIVEIRA LIMA, L. C. *et al.*, 2023), essas nanopartículas apresentam inúmeras propriedades que estão cada vez mais despertando o interesse da comunidade científica, tais como a solubilidade em água, intensa emissão de fluorescência com altos rendimentos quânticos, sínteses rápidas e diretas, biocompatibilidade, baixa toxicidade, além da funcionalidade de superfície ajustável e segurança ambiental (TRAN, N.-A. *et al.*, 2023; SONU ASHRITHA, K. S., DSILVA WINFRED RUFUSS, D., 2025).

Mohandoss, S. *et al.*, 2025, define que a estrutura dos PQC's depende de alguns fatores, como os métodos de síntese, tipo de solvente utilizado, precursores escolhidos, pH de preparação e parâmetros ambientais. Além disso, o tamanho das nanopartículas é influenciado pelo método de síntese utilizado, e quaisquer alterações no processo de síntese podem levar a variações de tamanho, embora normalmente permaneçam na faixa nanométrica.

A possibilidade de funcionalização dos PQC's é uma importante característica dessas nanopartículas, as quais podem ser funcionalizadas com diversos grupos funcionais em sua superfície. Por exemplo, grupamentos contendo oxigênio como carboxila ($-\text{COOH}$) e hidroxila ($-\text{OH}$) além do grupo amino ($-\text{NH}_2$) podem resultar na capacidade de solubilidade em água (MOLAEI, M. J., 2019). Além disso, os PQC's exibem propriedades eletrônicas notáveis, funcionando como entidades doadoras ouceptoras de elétrons, dependendo de sua composição química (SALVI, A. *et al.*, 2024).

Figura 1 – Representação da estrutura de um Ponto Quântico de Carbono.



Fonte: Elaborado pela autora.

A partir dos métodos de síntese utilizados, os Pontos Quânticos de Carbono podem apresentar diferentes tamanhos, o que influencia também nos seus comprimentos de onda de absorção e emissão. As propriedades ópticas desses nanomateriais estão correlacionadas aos efeitos de confinamento quântico, que quantiza os níveis de energia entre as bandas de valência e de condução (MOHANDOSS, S. *et al.*, 2025). Além disso, nanopartículas menores geralmente apresentam emissão de fluorescência na região do azul, enquanto as emissões de fluorescência deslocadas para a região do vermelho são evidenciadas pela presença de nanopartículas maiores (DESMOND, L. J *et al.*, 2021).

Dentre as inúmeras características citadas previamente, tais nanoestruturas podem ser aplicadas em uma vasta gama de áreas, as quais são fotocatalise (LI, G. *et al.*, 2021), fabricação de diodos emissores de luz (LEDs) (ZHU, L. *et al.*, 2025), bioimagem (GONG, N. *et al.*, 2019), células solares (KIM, N. *et al.*, 2021), sensoriamento químico (GAN, Z. *et al.*, 2021), entre outras, apresentando grande relevância no contexto atual para a ciência e para os avanços na sociedade.

2.3 Métodos de síntese dos PQCs

Para a síntese dos PQC, existem algumas metodologias em que é possível obter tais nanopartículas, para as quais temos métodos via: *bottom up* (de baixo para cima) e *top down* (de cima para baixo). Nas metodologias do tipo *bottom up*, o nanomaterial é construído a partir de precursores moleculares que formarão pequenas estruturas como os

PQCs. Este método abrange: pirólise, hidrotérmico, sínteses assistidas por micro-ondas, entre outros. (CUI, L. *et al.*, 2021).

Para sínteses baseadas por meio do método *top down* o material de partida encontra-se em estado macroscópico, sendo decomposto em pequenos fragmentos, os quais originam as nanopartículas, tem-se como exemplo, a oxidação eletroquímica e ablação a laser. Algumas técnicas baseadas em *top down* consistem em processos mais simples, com altos desempenhos e não liberação de gases tóxicos, além da capacidade de produção em larga escala (YAO, B. *et al.*, 2019). Com base nestas definições, pode-se destacar algumas das vantagens das metodologias via *bottom up*, tais como a realização de sínteses em meio aquoso, obtenção de estruturas bem definidas e uniformes e resultados de rendimentos quânticos relativamente altos.

Para as metodologias *bottom-up* destacam-se as vias hidrotérmicas e solvotérmicas que são bastante utilizadas por serem escolhas simples e eficazes, nas quais as sínteses podem ser realizadas em ambientes fechados, com altas pressões e temperaturas, além de proporcionar um maior controle no tamanho das nanopartículas e em suas propriedades de superfície. As sínteses assistidas por micro-ondas são processos em que a energia fornecida por micro-ondas aquece as moléculas precursoras de forma rápida, em poucos minutos, promovendo a sua decomposição e carbonização, esse método apresenta alta eficiência e capacidade de produzir nanopartículas com tamanhos uniformes. Já a pirólise, ocorre por meio da decomposição térmica dos precursores em altas temperaturas, em atmosfera inerte (NISHA, Km *et al.*, 2024).

Para as metodologias *top-down*, tem-se como exemplo, a oxidação eletroquímica, a qual utiliza-se de uma célula eletrolítica, onde é possível controlar o potencial dos eletrodos e monitorar a corrente, permitindo que ocorra reações do tipo oxirredução, este método proporciona um controle no tamanho das nanopartículas, além de um alto rendimento de produção, porém, os tempos de reação ocorrem de forma mais longa. Por outro lado, tem-se a ablação a laser, na qual uma irradiação a laser intensa induz a quebra localizada do precursor de carbono em altas temperaturas e pressões (ROSALES, S. *et al.*, 2025). Este é um método simples que não necessita do uso de muitos solventes, porém sua principal desvantagem é a obtenção de nanopartículas com baixos valores de rendimentos quânticos (HABTAMU, F. E. *et al.*, 2024).

Pode-se inferir que existem diferentes métodos de síntese de Pontos Quânticos de Carbono, as quais apresentam vantagens e desvantagens, e sua escolha pode depender da disponibilidade dos materiais e equipamentos necessários em laboratórios. Além disso, é importante destacar que a utilização de diferentes métodos de síntese pode proporcionar nanopartículas com características distintas, fatores como o tempo, pressão, temperatura e mudanças nas concentrações dos precursores, podem ocasionar alterações nas propriedades de fotoluminescência, tamanho e rendimento quântico (CHAUHAN, P. *et al.*, 2020). Portanto, busca-se cada vez mais a utilização de métodos simples, que proporcionem a obtenção de nanoestruturas com suas devidas propriedades físico-químicas pré-definidas.

2.4 Rendimento Quântico dos PQC's

Para a obtenção do rendimento quântico (RQ) das nanopartículas, o qual é um parâmetro capaz de medir a capacidade de uma partícula de emitir energia eletromagnética absorvida na forma de fótons (PARYA S.; HEIDEN, P., 2022), utiliza-se a seguinte equação 1.

$$RQ = RQ_{ref} \left(\frac{I}{I_{ref}} \right) \left(\frac{A_{ref}}{A} \right) \left(\frac{n}{n_{ref}} \right)^2 \quad (1)$$

Em que I corresponde a área integrada do espectro de emissão, A é a absorvância no comprimento de onda de excitação e n é o índice de refração do solvente. Para o cálculo desta propriedade, utiliza-se como padrão de referência (*ref*) espécies que apresentam valores de RQ conhecidos como sulfato de quinina em meio ácido, fluoresceína ou rodamina B. A escolha do padrão de referência é feita a partir do tipo de fluoróforo sintetizado, sendo o sulfato de quinina o padrão mais utilizado para espécies que apresentam emissões de fluorescência na região de comprimento de onda de 440 a 570 nm do espectro visível.

O valor do rendimento quântico dos PQC's é um parâmetro que depende de fatores como a escolha dos precursores, o método de síntese escolhido dentre as técnicas (*bottom up* ou *top down*), a funcionalização e a dopagem que contribuem diretamente para as variações nos valores de rendimento quântico. Pontos Quânticos de Carbono sintetizados a partir de fontes naturais geralmente apresentam RQ mais baixo devido à sua composição complexa e dificuldade de purificação. Por outro lado, o uso de precursores químicos tais como ácido cítrico, ácido nítrico e fosfórico, além de espécies

contendo grupamentos amina, possibilitam a funcionalização da superfície das nanopartículas, podendo garantir uma melhor resposta para tal parâmetro fotoquímico (KARTHIGA, A. *et al.*, 2024).

2.5 Aplicações dos PQC's em sensoriamento químico

Devido à possibilidade de apresentarem propriedades ópticas e eletrônicas que podem ser ajustáveis, os PQC's tornam-se excelentes materiais a serem aplicados no sensoriamento químico. A funcionalização com diferentes grupos orgânicos ocasiona mudanças nos estados eletrônicos e de superfície das nanopartículas, criando sítios ativos que favorecem a interação seletiva com analitos específicos (SETHULEKSHMI, A.S., *et al.*, 2025).

A utilização dessas nanopartículas à base de carbono vem sendo aprimorada devido à necessidade de substituição dos métodos convencionais de monitoramento ambiental e como uma alternativa ao uso de Pontos Quânticos Inorgânicos contendo metais de transição, os quais apresentam altos custos de síntese e baixa biocompatibilidade. Portanto, os Pontos Quânticos de Carbono, ao apresentarem características como solubilidade em água, facilidade de síntese, sensibilidade e seletividade, vem ganhando destaque em áreas como o sensoriamento químico, na detecção de compostos potencialmente tóxicos, poluentes orgânicos e outros tipos de contaminantes. Outrossim, na maioria das vezes, tais compostos estão presentes em concentrações muito pequenas e na presença de outras espécies de interferentes dificultando assim o monitoramento (SINGH, P.; SINGH, L. K., 2025).

Logo, o sensoriamento químico com PQC's apresenta uma ampla gama de aplicações práticas, especialmente em áreas que demandam alta sensibilidade e seletividade na detecção de analitos, como: monitoramento ambiental, segurança alimentar, diagnósticos biomédicos, tecnologias farmacêuticas, dentre outras. Dessa forma, o uso dessas nanopartículas como sensores químicos são uma alternativa segura e de baixo custo operacional, por constituírem uma plataforma eficiente e de fácil utilização (MAGDY, G., *et al.*, 2023).

A partir disso, um composto químico que deve ser destacado na área do monitoramento ambiental é o permanganato de potássio (KMnO_4), o qual é muito utilizado em atividades de aquicultura e piscicultura. Devido ao seu potencial oxidante, o uso desta espécie concentra-se, principalmente, em matrizes aquáticas para o tratamento

da água, porém, é necessário que o mesmo ocorra de maneira controlada, a fim de evitar efeitos nocivos aos seres vivos presentes. Portanto, a utilização de sensores ópticos a partir de nanomateriais como os PQC's torna-se uma boa alternativa, sendo possível realizar uma detecção seletiva do íon MnO_4^- em diferentes sistemas aquícolas.

2.6 Permanganato de potássio (KMnO_4)

O permanganato de potássio é um composto químico muito utilizado como agente oxidante, apresentando propriedades antimicrobianas e antiparasitárias (MAHGOUB, H. A. *et al.*, 2020). Na aquicultura, pode ser aplicado para a melhoria da qualidade da água, desinfecção de tanques e controle de parasitas, pois apresenta potencial de oxidação de matéria orgânica e de compostos redutores como sulfeto de hidrogênio e ferro ferroso, além de aumentar o oxigênio dissolvido na água por reações de hidrólise (SALAENOI, J. *et al.*, 2024).

No Brasil, uma das principais atividades econômicas é a piscicultura, em 2024, a produção de peixes atingiu um valor de 968,7 toneladas, o que torna o país um dos principais produtores de pescados, especialmente no cultivo de tilápia (EQUIPE FEED&FOOD, 2025). A possibilidade de criação desta espécie existe nos mais diversos ecossistemas, tais como a bacia amazônica, o semiárido nordestino, e reservatórios de água potável, sendo que no Ceará, cerca de 14.513,54 kg foram produzidas no ano de 2024, segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2024).

Na água potável, a Portaria GM/MS nº 888 (BRASIL, 2021), define como o valor máximo permitido de manganês II $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, porém, para a espécie de permanganato de potássio não há regulamentações específicas. Apesar de apresentar grande relevância sanitária, o uso indiscriminado de permanganato de potássio em altas concentrações pode apresentar toxicidade em espécies como alevinos de tilápia (*Oreochromis niloticus*) com concentrações equivalentes a $1,81 \text{ mg L}^{-1}$. Além disso, níveis de KMnO_4 acima de $0,12 \text{ mg L}^{-1}$ podem ocasionar efeitos crônicos tóxicos em organismos não alvo, como por exemplo, o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia* e a microalga verde *Pseudokirchneriella subcapitata*, ameaçando o equilíbrio da cadeia alimentar aquática (SALAENOI, J. *et al.*, 2024).

Atualmente, existem algumas técnicas que podem ser empregadas para a detecção do íon MnO_4^- como a titulação por oxirredução, espectrofotometria e métodos de quimioluminescência. A titulação por oxirredução é considerada uma técnica simples,

porém apresenta desvantagens, como procedimentos mais longos. Para a espectrofotometria, a análise pode ser comprometida pela presença de outras espécies de interferentes na matriz ambiental, o que pode prejudicar a precisão dos resultados (XIE, W.-Q.; GONG, Y.-X., 2024). Além disso, para esta técnica necessita-se do uso de equipamentos caros como o espectrofotômetro e de profissionais especializados, logo, o desenvolvimento de metodologias de baixo custo, com detecções mais rápidas torna-se uma alternativa de grande interesse.

A partir de nanomateriais como os Pontos Quânticos de Carbono, pode-se realizar a detecção de analitos com base nas propriedades de emissão de fluorescência dessas nanopartículas, tornando possível a construção de sensores fluorimétricos. A partir disso, o uso dos PQC's proporciona uma excelente estratégia para o monitoramento do íon MnO_4^- , para o qual é necessário um uso de forma controlada, evitando assim que ocorram alterações na qualidade de vida e no desenvolvimento das espécies presentes nas matrizes aquáticas, garantindo, portanto, a manutenção e o equilíbrio do ecossistema.

2.7 Aplicações de nanocompósitos em sensores ópticos

Nanocompósitos poliméricos são compostos formados por nanomateriais e uma matriz polimérica podendo ser sintetizados de diversas maneiras, as quais abrangem: Técnica de Fundição em Solução, Método de Revestimento por Rotação, Prensagem a Quente, Método de Revestimento por Imersão, Técnica de Intercalação em Fusão e Técnica de Polimerização *in situ*. As matrizes poliméricas são compostas por polímeros, os quais são formados pela combinação de monômeros, apresentando propriedades de flexibilidade, leveza e baixo custo de produção (MUHAMMED SHAMEEM, M. *et al.*, 2021).

Atualmente, os nanocompósitos poliméricos estão sendo cada vez mais aplicados em áreas como na fabricação de sensores. A incorporação de nanomateriais para a produção de filmes finos, por exemplo, torna-se uma alternativa de bastante interesse, devido às propriedades ópticas e à biocompatibilidade desses materiais, tornando-os boas escolhas para a realização de processos que necessitem de maior sensibilidade e estabilidade. Os PQC's por apresentarem características fluorescentes podem ser incorporados à materiais poliméricos como o Álcool Polivinílico (PVA), podendo ser direcionados para aplicações como na detecção de analitos por meio dos efeitos de supressão de fluorescência destas nanopartículas, proporcionando a monitoração em

tempo real de metais potencialmente tóxicos e poluentes orgânicos (CHEN, W. *et al.*, 2025), e a estratégia de incorporação de PQC's em filmes finos é capaz de garantir uma melhor estabilidade nas propriedades ópticas desses nanomateriais. Para a produção desses nanocompósitos, um dos polímeros que pode ser utilizado é o álcool polivinílico devido à sua estabilidade química e solubilidade em água (SK, K. *et al.*, 2023).

Logo, no presente trabalho, buscou-se desenvolver uma matriz de suporte para incorporar o sensor de PQC's, à base de um nanocompósito feito a partir do PVA e das nanopartículas sintetizadas, para tornar possível aplicá-lo em campo para a detecção de íons MnO_4^- em matrizes aquáticas, principalmente em criadouros de tilápia, onde altas concentrações deste composto químico podem prejudicar a qualidade de vida das espécies presentes. O desenvolvimento deste nanocompósito foi proposto a fim propor um suporte para o sensor de PQC's, realizar a imobilização das nanopartículas, facilitar seu armazenamento e manuseio.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Desenvolver uma plataforma de sensoriamento baseada em nanopartículas fluorescentes chamadas Pontos Quânticos de Carbono, para o monitoramento e detecção do íon permanganato em matrizes aquáticas voltadas às atividades de piscicultura.

3.2 Objetivos Específicos

- Realizar caracterizações ópticas, estruturais e microscópicas das nanopartículas;
- Determinar os parâmetros experimentais ideais para a construção do sensor, tais como a concentração e o pH, além de realizar ensaios de sensibilidade com outros íons interferentes;
- Analisar a supressão da fluorescência das nanopartículas na presença do analito de interesse, em matrizes aquáticas reais e obter os valores de recuperação por meio de adição de padrão;
- Desenvolver uma matriz polimérica de suporte para a incorporação das nanopartículas, tendo em vista garantir a estabilidade, armazenamento e distribuição do sensor para aplicações em campo, em criadouros de tilápia e outras espécies de peixes.

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais

Para a síntese dos PQCs utilizou-se ácido cítrico ($C_6H_8O_7$ 99,5 %, Vetec), etilenodiamina ($C_2H_8N_2$, 98,0%, Vetec) e etanol P.A (CH_3CH_2OH , 99,8%, NEON). Para as análises de pH utilizou-se hidróxido de sódio (NaOH, 98,0%, Synth), ácido clorídrico (HCl, 36,5–38,0, Dinâmica) e água destilada (resistividade 333,3 Ω m a 22,1 °C). Para a padronização da amostra de permanganato de potássio ($KMnO_4$ P.A, 100,0%, Synth), foram utilizados oxalato de sódio ($Na_2C_2O_4$, 99,5%, Vetec) e ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 100%, Synth). Para o teste com interferentes os seguintes reagentes foram necessários: cloreto de sódio (NaCl, 99,0%, Merck), sulfato de cobre II ($CuSO_4$, 99%, Dinâmica), cloreto de cádmio monohidratado ($CdCl_2 \cdot H_2O$, 99%, Vetec), cloreto de níquel hexahidratado ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 99%, Dinâmica), nitrato de chumbo II ($Pb(NO_3)_2$, 99%, Vetec), cloreto de lítio (LiCl, 99,5%, Synth), cloreto de cobalto hexahidratado ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$, 98,0%, Dinâmica), nitrato de sódio ($NaNO_3$, 99%, Dinâmica), sulfato de sódio (Na_2SO_4 , 99%, Synth), cloreto de manganês II tetra hidratado ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$, 99%, Synth). Para os ensaios de recuperação, a amostra de água foi coletada do reservatório hídrico da cidade de General Sampaio, no Ceará, e a água ultrapura foi obtida pelo sistema Milli-Q (resistividade 1250 Ω m a 22,0 °C). Para a purificação dos PQCs realizou-se uma diálise com membrana Spectra/Por[®]6 com peso molecular de corte (MWCO) de 1 kDa. Os experimentos com os íons interferentes e as análises com a amostra real mencionados previamente foram realizados em solução tampão fosfato a partir de fosfato de sódio monobásico (NaH_2PO_4 , 99,0%, Vetec) e fosfato de sódio dibásico ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, 99,0%, Vetec).

4.2 Síntese dos Pontos Quânticos de Carbono

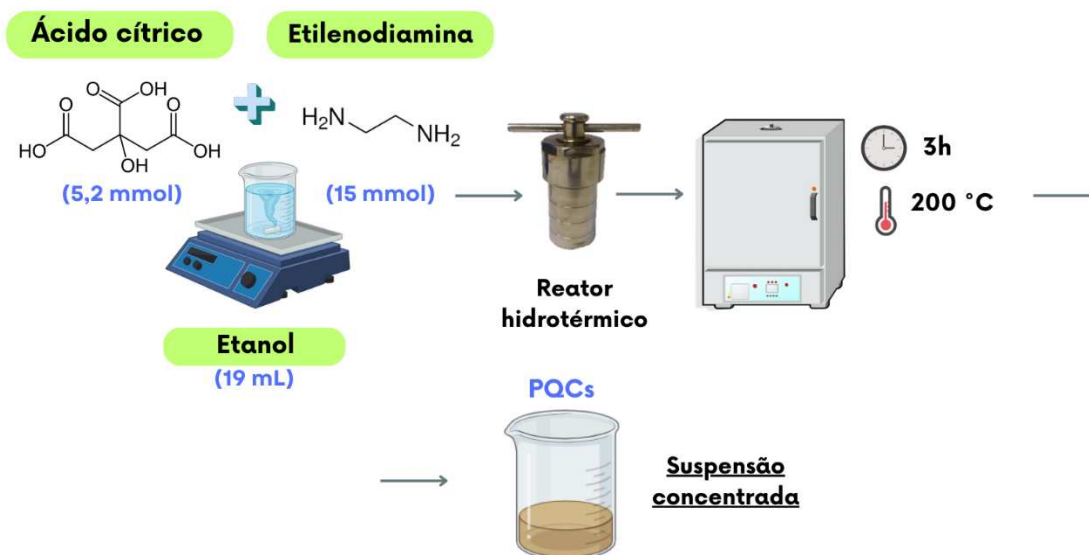
Para a síntese dos PQC, optou-se por um método solvotérmico, utilizando ácido cítrico e etilenodiamina como precursores. A escolha dos seguintes precursores deu-se a partir de alguns fatores: o ácido cítrico por ser uma excelente fonte de carbono contendo grupos carboxílicos, e a etilenodiamina por apresentar grupamento contendo nitrogênio, atuando como um bom agente funcionalizante. A presença da etilenodiamina possibilita um aumento significativo nas propriedades de fotoluminescência, e conseqüentemente no rendimento quântico de fluorescência das nanopartículas de carbono. Além disso, PQC obtidos a partir de tais precursores emitem fluorescência na

faixa de comprimento de onda de 450 – 495 nm do espectro visível e podem apresentar valores de rendimento quântico maiores que 90%, porém, tais resultados esperados podem variar, pois dependem das condições de síntese que são estabelecidas (VERVALD, A. M. *et al.*, 2025).

A partir disto, para a obtenção dos PQC's, o procedimento adotado foi semelhante ao de (EE, Hsin *et al.*, 2021). Logo, pesou-se 1,0 g de ácido cítrico (5,2 mmol) e dissolveu-se em 9 mL de etanol. A solução foi solubilizada por 5 min sob agitação magnética à temperatura ambiente de 25 °C. Posteriormente, adicionou-se à solução anterior 1 mL de etilenodiamina (15 mmol), obtendo uma aparência turva instantaneamente, após esse procedimento foram adicionados mais 10 mL de etanol. A solução ficou sob agitação por mais 30 min à temperatura ambiente sendo colocada em um reator hidrotérmico do tipo Teflon em uma estufa à 200 °C durante 3 h.

Após a síntese, obteve-se uma suspensão coloidal com cor marrom escuro (Figura 2), a qual foi resfriada à temperatura ambiente e mantida sob refrigeração. Os PQC's obtidos apresentaram coloração azul quando excitados à luz ultravioleta (UV), e por fim, foram purificados por meio de uma diálise, que ocorreu durante dois ciclos de 12 h.

Figura 2 – Esquematização da síntese dos Pontos Quânticos de Carbono.



Fonte: Elaborado pela autora.

A escolha do solvente também é um passo importante para a síntese dos PQC's, pois este pode desempenhar um papel significativo nas características das nanopartículas, como o tamanho, estados de superfície, além de atuar como fonte de

carbono, nitrogênio e oxigênio. É importante ressaltar que a polaridade e hidrofobicidade do solvente podem ser capazes de afetar a desidratação e carbonatação das fontes de carbono, bem como alterar o ponto de ebulição. Portanto, solventes como água, etanol, acetona, são comumente utilizados na síntese dos PQC's, além de serem escolhas de baixo custo e de fácil manuseio (HE, Z. *et al.*, 2023).

4.3 Técnicas de caracterização

4.3.1 Caracterizações ópticas

Para as técnicas de caracterizações ópticas dos PQC's, utilizou-se a espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) com o equipamento Shimadzu modelo UV-2600, no comprimento de onda de varredura de 200 a 700 nm. Para a espectroscopia de fluorescência utilizou-se o equipamento espectrofluorímetro Shimadzu modelo RF-6000, com leitura de 370 a 600 nm, ambas as caracterizações foram realizadas em uma cubeta de quartzo com 1 cm de percurso óptico. As leituras foram realizadas em um comprimento de onda de excitação de 350 nm. As análises do comportamento de emissão de fluorescência com relação a diferentes comprimentos de onda de excitação também foram realizadas no mesmo equipamento espectrofluorímetro mencionado anteriormente e a leitura foi efetuada em uma varredura de 300 – 400 nm.

Para a medida do tempo de vida de fluorescência, as análises foram realizadas em meio aquoso, utilizando um sistema Horiba PPD-900 acoplado a um detector FiPho e a um laser de excitação DeltaDiode, com comprimento de onda de 405 nm (DD-405L). Através da técnica da espectroscopia de fluorescência foi possível monitorar o comportamento de emissão das nanopartículas, ao longo do tempo, de acordo com a excitação submetida, possibilitando obter o perfil de decaimento exponencial e determinar o tempo de vida médio de fluorescência. Além disso, por meio deste procedimento, foi possível aprofundar o entendimento das propriedades fotofísicas dos PQC's.

4.3.2 Caracterizações estruturais e microscópicas

Para elucidar os grupamentos funcionais possíveis presentes nas nanopartículas de carbono, realizou-se caracterizações estruturais como a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e a espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Para a obtenção dos espectros de

XPS, utilizou-se um equipamento espectrômetro fotoeletrônico de raios X da marca ThermoFisher Scientific, empregando uma excitação monocromática de Al K α utilizando um tamanho de ponto de 10 mm com uma energia de passagem de 46,95 eV. Para a caracterização de FTIR, utilizou-se um equipamento espectrômetro vibracional na região do infravermelho Shimadzu modelo IRTracer-100 com faixa de medição de 4000 a 400 cm⁻¹, e a amostra foi analisada em pastilha de KBr.

Além disso, os precursores utilizados para a síntese dos PQC's, ácido cítrico e etilenodiamina, também foram caracterizados por FTIR (APÊNDICE A), partindo do mesmo procedimento utilizado para a caracterização das nanopartículas mencionado previamente. Para a análise microscópica, utilizou-se o equipamento de AFM Asphat Research, modelo MFP-3D, na qual foi possível obter a morfologia das nanopartículas e inferir suas dimensões.

4.4 Determinação das condições experimentais para a aprimoração da estratégia de sensoriamento

4.4.1 Liofilização dos PQC's e determinação da concentração ideal

Para a determinação dos parâmetros ideais para a aprimoração do sensor, foram realizados experimentos que consistiram em: determinação da concentração ideal, efeitos do pH e ensaios de sensibilidade com íons interferentes. Primeiramente, foi necessário determinar a concentração ideal de PQC's a ser utilizada, para isso as nanopartículas passaram por um processo de liofilização, em que 1 mL da suspensão foram distribuídas em um tubo *Eppendorf*®, nesse procedimento, a água presente na suspensão das nanopartículas é removida, sendo possível quantificar os PQC's por um cálculo de concentração (Equação 2).

$$\text{Concentração} = \frac{\text{Massa final} - \text{Massa Eppendorf}^{\circledR} \text{ vazio}}{\text{Volume (mL) da suspensão}} \quad (2)$$

Neste procedimento, a suspensão de PQC's foi submetida a um congelamento em nitrogênio líquido, após completa solidificação, a amostra foi levada para um equipamento liofilizador Liobras modelo L101, a qual permaneceu por um período de 24 h, sob pressão de 100 μ mHg e a uma temperatura de -50 °C. Após o processo de sublimação da água presente na amostra, obteve-se as nanopartículas em seu estado sólido e sua massa pôde ser calculada, obtendo-se um valor de 0,5 mg. A liofilização dos PQC's também foi importante para realizar as caracterizações de espectroscopia de fotoelétrons

excitados por raios X (XPS) e espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Após esse procedimento, as nanopartículas foram novamente suspensas em 2 mL de água destilada, obtendo-se sua concentração inicial em $0,25 \text{ mg mL}^{-1}$, posteriormente, uma curva de calibração foi realizada no UV-Vis em um comprimento de onda de varredura de 200 – 700 nm. A solução inicial de nanopartículas foi utilizada como padrão para a obtenção da curva de calibração, a qual foi realizada com uma faixa de concentrações de $0,2125 - 0,0801 \text{ mg mL}^{-1}$.

A partir da curva de calibração obtida por regressão linear, determinou-se a concentração da amostra de PQC's dialisada em $0,4840 \text{ mg mL}^{-1}$. Em seguida, as nanopartículas foram levadas ao espectrofluorímetro e procedimento realizado foi semelhante ao da curva de calibração obtida pelo UV-Vis, porém em um comprimento de onda de excitação de 350 nm, com varredura de emissão na faixa de 370 a 600 nm, A partir da amostra inicial dialisada de PQC's, diluições com um fator de (500 μL de PQC's – 1500 μL de água) foram adotadas. Logo, foi possível obter o comportamento de emissão de fluorescência em diferentes faixas de concentrações, as quais foram $0,3630 - 0,0272 \text{ mg mL}^{-1}$. A partir deste estudo foi possível determinar a faixa linear de intensidade de emissão máxima de fluorescência das nanopartículas e por meio disto, obter a concentração ideal a ser utilizada nos seguintes experimentos.

4.4.2 Efeito do pH

Para determinar a influência do pH na intensidade de fluorescência dos PQC's, preparou-se uma suspensão inicial de 100 mL das nanopartículas em sua concentração de $0,09 \text{ mg mL}^{-1}$, e a partir deste volume, retirou-se 70 mL que foram distribuídas em sete tubos Falcon de 10 mL cada. Para a preparação de diferentes pH, utilizou-se soluções aquosas de HCl e NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$), as quais foram gotejadas para realizar pequenos ajustes no pH do meio, obtendo-se suspensões de PQC's com pH de 3,18; 4,0; 5,06; 6,20; 8,14; 10,06 e 10,90. Tais suspensões foram preparadas com auxílio de um pHmetro de bancada modelo PHB-550 da marca Incoterm, calibrado previamente.

Além disso, avaliou-se separadamente o pH de uma amostra dialisada de PQC's, para a qual obteve-se o valor de 7,52. Os efeitos na intensidade de fluorescência das nanoestruturas foram analisados por meio da espectroscopia de fluorescência, e para realizar a análise, adicionou-se 2 mL de cada suspensão, preparadas anteriormente, na

cubeta do espectrofluorímetro, e o experimento foi realizado em três replicatas, mantendo o comprimento de onda de excitação em 350 nm, em uma faixa de varredura de 370 – 600 nm, sendo possível, observar os efeitos causados no comportamento de emissão máxima de fluorescência das nanopartículas em 450 nm, em diferentes pH.

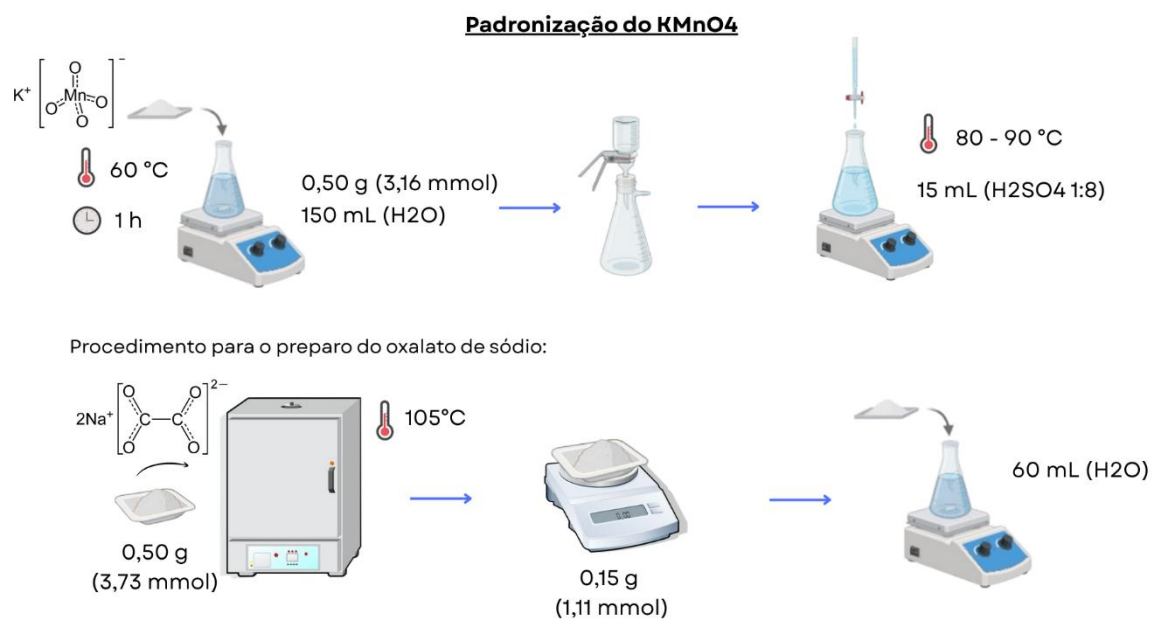
4.4.3 Padronização do permanganato de potássio ($KMnO_4$)

Para realizar o teste de sensibilidade com o íon MnO_4^- , primeiro foi necessário padronizar uma solução de permanganato de potássio realizando uma titulação por oxirredução com oxalato de sódio ($Na_2C_2O_4$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4). Para este procedimento, inicialmente, pesou-se 0,50 g (3,16 mmol) de $KMnO_4$ 20 mmol L^{-1} e dissolveu-se em 150 mL de água destilada, a solução ficou sob agitação a uma temperatura de 60 °C, durante 1 h. Após a completa dissolução, a solução foi armazenada em um frasco escuro, para ser protegida de vapores redutores e da ação da luz, durante três dias, em temperatura ambiente. Este passo foi necessário para que ocorresse a precipitação do dióxido de manganês (MnO_2), para que em seguida, fosse realizada a filtração da solução, com o auxílio de um funil de vidro sinterizado, removendo todo o MnO_2 do meio.

Posteriormente, pesou-se 0,50 g (3,73 mmol) de oxalato de sódio (previamente dessecado em estufa regulada a 105 °C), em seguida, retirou-se 0,15 g (1,11 mmol) deste composto e dissolveu-se em 60 mL de água destilada. A solução ficou sob agitação à temperatura ambiente até completa dissolução. Por fim, adicionou-se 15 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) com proporção de 1:8 à solução contendo oxalato de sódio e a padronização foi realizada sob aquecimento de 80 – 90 °C (Figura 3).

A padronização do $KMnO_4$ ocorre devido à presença do meio ácido, no qual o íon oxalato ($C_2O_4^{2-}$) é oxidado pelo íon MnO_4^- a dióxido de carbono e água, de acordo com a seguinte equação 3.



Figura 3 – Procedimento de padronização do KMnO_4 .

Fonte: Elaborado pela autora.

4.4.4 Ensaio de sensibilidade com íons interferentes

Para avaliar a sensibilidade das nanopartículas ao íon MnO_4^- foi necessário submetê-las à presença de diferentes espécies de íons interferentes tais como Na^+ , Li^+ , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-} , os quais possivelmente poderiam estar presentes na matriz real analisada. A escolha destas espécies foi realizada tomando como base o Inventário Ambiental (IVA) do Açude de General Sampaio, elaborado em 2011, pela Companhia de Gestão de Recursos Hídricos (COGERH). A partir disto, analisou-se os principais compostos presentes nesta matriz aquática, os quais provêm de diversas atividades como pecuária, agricultura e pescaria de subsistência, atividades domésticas, piscicultura e aquicultura.

Este estudo foi realizado por espectroscopia de fluorescência em uma faixa de comprimento de onda de 370 – 600 nm. As nanopartículas em sua concentração de $0,09 \text{ mg mL}^{-1}$ e a volume fixo de $500 \mu\text{L}$ foram submetidas à presença de tais interferentes em meio tamponado com pH de 7,4, buscou-se utilizar uma solução tampão fosfato a fim de garantir a estabilidade do pH do meio durante as análises de fluorescência. Tais estudos foram avaliados por meio da razão (I_0/I) em que I_0 corresponde à intensidade máxima de emissão dos PQC's na ausência do analito, e I representa a intensidade emissão de fluorescência após a adição das espécies interferentes. Dessa forma, foi possível analisar se ocorria ou não a supressão da intensidade de fluorescência dos PQC's na presença de

outros íons, tendo em vista viabilizar a proposta de sensoriamento e confirmar a sensibilidade ao íon MnO_4^- .

4.4.5 Identificação dos mecanismos de supressão de fluorescência dos PQC

Para avaliar o efeito da intensidade de fluorescência dos PQC em diferentes temperaturas e identificar o mecanismo de supressão existente, curvas de calibração foram realizadas em 298,15 K, 300,15 K e 303,15 K. Nesse procedimento, utilizou-se a espectroscopia de fluorescência, mantendo o volume dos PQC em 500 μL , em sua concentração de 0,09 mg mL^{-1} . Aliquotas de 100 μL a 1000 μL de KMnO_4 com concentração inicial de 2,53 mmol L^{-1} foram adicionadas em solução tampão fosfato, de forma a completar o volume de 2 mL na cubeta do espectrofluorímetro. A partir deste experimento, foi possível identificar o mecanismo de supressão predominante ocasionado pelo supressor sob as nanopartículas, por meio de análises da razão (I_0/I) pela concentração do analito em três diferentes temperaturas, além disso, também foi possível realizar um estudo termodinâmico da interação entre os PQC e o MnO_4^- .

4.5 Análises de fluorescência dos PQC com o íon MnO_4^-

Após realizar a padronização da solução de KMnO_4 iniciou-se os testes para avaliar a proposta de sensoriamento do íon MnO_4^- . Para isso, realizou-se uma curva de calibração à temperatura ambiente de 25 °C, por espectroscopia de fluorescência, com concentrações de 0,00506 mmol L^{-1} – 0,126 mmol L^{-1} de MnO_4^- . O experimento foi realizado como o objetivo de avaliar a sensibilidade e linearidade da intensidade de emissão de fluorescência das nanopartículas em relação à diferentes concentrações de analito a partir da razão (I_0/I). Com isso, preparou-se uma nova solução de KMnO_4 com concentração equivalente a 0,6326 mmol L^{-1} , a partir da solução mãe padronizada previamente e o experimento foi realizado com seis replicatas, mantendo-se o volume utilizado de PQC constante em 500 μL , em sua concentração de 0,09 mg mL^{-1} e solução tampão fosfato, para ajustar o volume final em 2 mL em todos os ensaios na cubeta do espectrofluorímetro. Ademais, os ensaios foram realizados mantendo o comprimento de onda de excitação em 350 nm, em uma faixa de varredura de emissão de 370 – 600 nm.

4.6 Ensaio com a amostra real

4.6.1 Procedimento de coleta e tratamento da amostra real

A amostra real utilizada para análise foi coletada de um reservatório hídrico, localizado na cidade de General Sampaio, no Ceará, o qual apresenta capacidade de armazenamento de água de 322.220.000 m³. A coleta foi realizada no dia 25 de janeiro de 2025 às 16:20 h, a uma distância de 20 m da margem e a uma temperatura de 28,2°C, com coordenadas geográficas de 4°4'50.88'S, 39°27'27.65'W, para a qual coletou-se um volume de 100 mL em recipientes de tubos Falcon. Uma das principais atividades realizadas nesta região é a piscicultura, na qual utiliza-se pastilhas de KMnO₄ com 3 g cada para realizar a desinfecção de tanques de peixes. O procedimento de adição destas pastilhas ocorre da seguinte forma: 40 – 50 pastilhas são dissolvidas em 2 L de água em um recipiente, esta solução é adicionada em dez “gaiolas” com dimensões de 5 m² destinadas apenas a criação de tilápia, esta adição é feita semanalmente, sendo repetida por dois dias.

Para o tratamento da amostra real coletada, realizou-se uma diluição de 1 mL para 500 mL com água ultrapura, tendo em vista minimizar o efeito de possíveis interferentes presentes. Além disso, o pH da amostra também foi medido antes e após a diluição, obtendo valores de 6,14 e 5,61, respectivamente.

4.6.2 Análises de fluorescência com a amostra real

Para o experimento de análise de fluorescência com a amostra real, foram realizadas curvas de calibração com adições de padrão de MnO₄⁻ com concentrações de 0,00674 mmol L⁻¹; 0,0253 mmol L⁻¹ e 0,126 mmol L⁻¹. O procedimento ocorreu de formar similar aos anteriores, no qual a resposta de sensoriamento foi analisada por meio da supressão de fluorescência a partir de respostas obtidas pela razão (I₀/I). Para o cálculo da recuperação percentual, utilizou-se a seguinte equação 4.

$$\text{Recuperação} = \frac{\text{Concentração experimental}}{\text{Concentração teórica}} \times 100 \quad (4)$$

Em que a concentração experimental é calculada através do estudo realizado com a amostra real e obtida por meio da equação linear da curva de calibração anterior ao experimento.

4.7 Desenvolvimento de um nanocompósito como matriz de suporte para o sensor de PQC

4.7.1 Preparação do nanocompósito

Para o desenvolvimento de uma matriz de suporte para o sensor à base de PQCs, um filme polimérico foi elaborado a partir do álcool polivinílico (PVA), o qual é um polímero sintético e solúvel em água. Para isso, pesou-se aproximadamente 0,5 g de PVA em um béquer de 50 mL, posteriormente, solubilizou-se o PVA em 10 mL de uma solução de PQC. O procedimento ocorreu durante um período de 3 h, sob agitação e a uma temperatura de 30 °C. Por fim, a solução PVA/PQC foi disposta em uma placa de Petri de vidro e colocada à temperatura ambiente por um período de 48 h para que ocorresse a secagem.

4.7.2 Análises de fluorescência do nanocompósito PVA/PQC a partir do mecanismo turn-off

Após o desenvolvimento de uma matriz de suporte para o sensor de PQC, no qual as nanopartículas foram incorporadas a um filme polimérico feito a partir do álcool polivinílico, o procedimento de análise de fluorescência foi realizado de forma semelhante aos experimentos mencionados previamente. A elaboração do nanocompósito tem como objetivo proporcionar a imobilização dos PQC, atuando como uma matriz sólida de suporte, além de garantir a estabilidade das propriedades ópticas das nanopartículas a longo prazo e facilitar o seu armazenamento e transporte para futuras aplicações em campo.

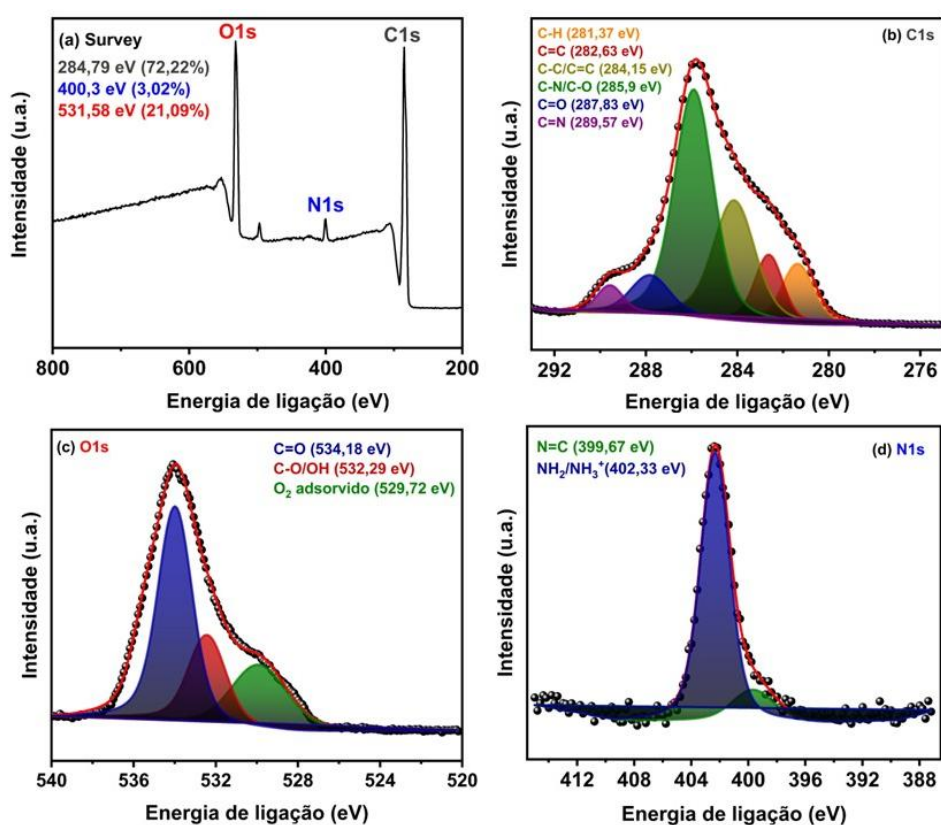
Para realizar os estudos dos efeitos de supressão de fluorescência do nanocompósito PVA/PQC ao íon MnO_4^- , o procedimento de análise foi semelhante ao da curva de calibração descrita na seção 4.5. Para isso, o filme foi solubilizado em 20 mL de uma solução tampão fosfato com pH 7,4 a fim de garantir uma melhor homogeneidade óptica, e a amostra foi levada ao espectrofluorímetro em um comprimento de onda de excitação de 350 nm e com varredura de 370 a 600 nm. As análises foram realizadas com seis replicatas, utilizando um volume fixo de 500 μL do filme, concentrações de 0,158 mmol L^{-1} ; 0,316 mmol L^{-1} , 0,474 mmol L^{-1} , 0,632 mmol L^{-1} de uma solução de KMnO_4 com concentração inicial de 0,6326 mmol L^{-1} e tampão fosfato como diluente, a fim de manter o volume fixo de 2 mL na cubeta do espectrofluorímetro.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterizações estruturais e microscópicas dos PQC's

Para as caracterizações estruturais dos PQC's, realizou-se a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e a espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A técnica de XPS é muito utilizada para identificar os elementos presentes na superfície dos materiais, determinando seus estados químicos. Esta técnica baseia-se no efeito fotoelétrico, no qual uma amostra é irradiada com raios X, provocando a emissão de elétrons de suas camadas mais internas, logo, o XPS é capaz de medir a energia cinética desses elétrons e calcular também a energia de ligação (NASCIMENTO-DIAS, B. L.; ANJOS, V. DE C., 2021). A Figura 4 mostra os resultados de espectros de XPS obtidos para os PQC's.

Figura 4 – Espectros de XPS dos PQC's sintetizados e suas deconvoluções: (a) Varredura; (b) Espectros de alta resolução de C1s; (c) O1s e (d) N1s.



Fonte: Elaborado pela autora.

Neste trabalho, os resultados dos espectros de XPS apresentados na Figura 4a, mostraram a presença de átomos de Carbono (72,22%), Oxigênio (21,09%) e Nitrogênio (3,02%). A partir da deconvolução do espectro de alta resolução C1s (Figura

4b), observa-se a presença de seis tipos ligações de carbono, as quais foram atribuídas da seguinte forma de acordo com (CHEN, X.; CHEN, J., 2022) C–H (9,64%), C=C (9,62%), C–C/C=C (25,24%), C–N/C–O (44,49%), C=O (7,46%) e C=N (3,55%), apresentando energias de ligação em 281,37; 282,63; 284,15; 285,9; 287,83; 289,57 eV, respectivamente.

A partir da deconvolução do espectro de alta resolução O1s (Figura 4c), identificou-se grupamentos do tipo C=O (63,47%) e C–O/OH (19,77%) com energias de ligação em 534,18 e 532,29 eV, respectivamente, além de uma energia de ligação em 529,72 eV, correspondente a O₂ adsorvido (16,76%) (DAGER, A. *et al.*, 2019). Por fim, a partir do espectro de alta resolução N1s (Figura 4d), ligações do tipo N=C (14,55%) e NH₂/NH₃⁺ (85,45%) foram atribuídas as respectivas energias de ligação em 399,67 e 402,33 eV.

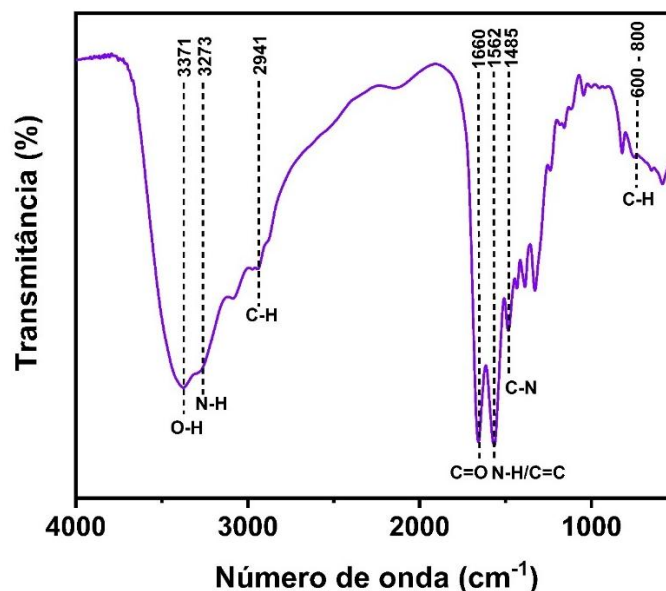
Através da caracterização de XPS é possível inferir a existência de possíveis ambientes químicos na estrutura dos PQC's, por meio dos respectivos espectros de deconvolução de carbono, oxigênio e nitrogênio. A escolha dos precursores, como o ácido cítrico, também foi um fator importante para a composição das nanopartículas, visto que, foi possível obter uma alta porcentagem referente aos átomos de carbono e oxigênio presentes na estrutura (Figura 4a). Além disso, através dos espectros de deconvolução do carbono e oxigênio (Figura 4b e 4c), pode-se inferir a possível presença de grupos funcionais como carbonilas de cetonas, ácidos carboxílicos ou ésteres, além de grupos hidroxila.

Além disso, a utilização da etilenodiamina como agente de funcionalização também apresentou grande relevância para a composição dos PQC's, pois através do espectro de deconvolução do nitrogênio (Figura 4d), foi possível observar a presença de bandas de ligação referentes a grupos amino, os quais são capazes de interagir significativamente com o íon MnO₄⁻, ocasionando o processo de extinção de fluorescência das nanopartículas. Ademais, a presença de tais grupos funcionais está diretamente relacionada às propriedades ópticas dos PQC's, pois podem atuar como centros emissivos e favorecer a interação com outros analitos.

A caracterização por FTIR (Figura 5), também foi utilizada para a identificação dos grupos funcionais existentes na estrutura dos PQC's, a qual apresentou

a existência de bandas em 3371 e 3273 cm^{-1} correspondentes às ligações de O–H e N–H, respectivamente, de acordo com a literatura (SONG, J. *et al.*, 2019).

Figura 5 – Espectro vibracional de FTIR dos PQC's sintetizados.



Fonte: Elaborado pela autora.

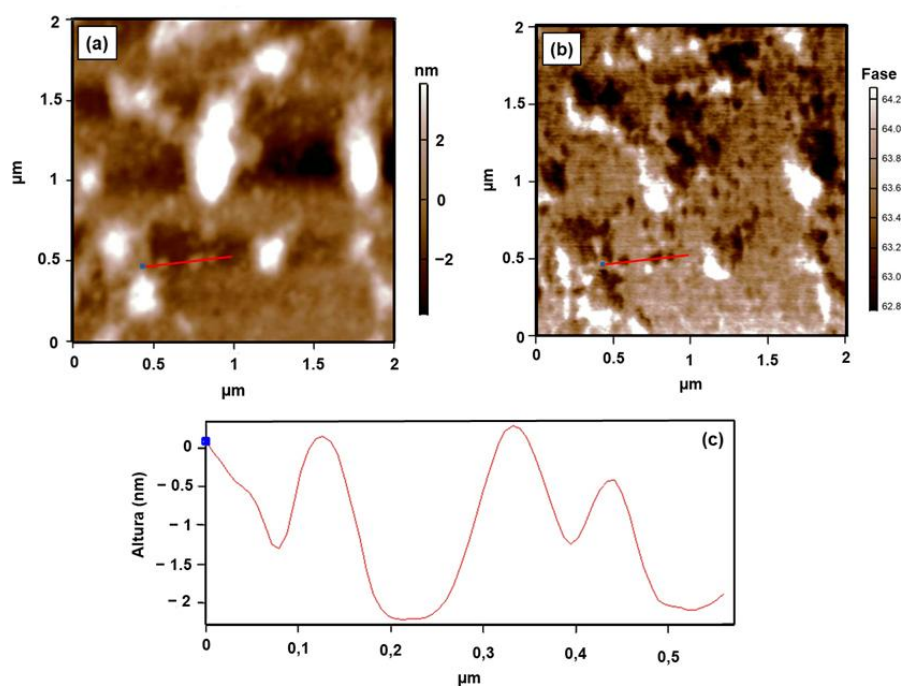
Tal resultado pode ser constatado pelos valores correspondentes de energia de ligação em $532,29$ eV e $402,33$ eV obtidos nos espectros de XPS (Figura 4). Além disso, bandas em 1660 e 1562 cm^{-1} foram designadas às ligações C=O e N–H (GUO, Y. *et al.*, 2017), o que pode ser verificado nos espectros de XPS do oxigênio e nitrogênio, os quais apresentaram energias de ligação de $534,18$ eV e $402,33$ eV. Ademais, uma banda em 1485 cm^{-1} referente às ligações do tipo C–N também pôde ser identificada (LIU, J. *et al.*, 2017), a qual pode ser correlacionada à energia de ligação em $285,9$ eV.

Com relação às caracterizações estruturais de XPS e FTIR mencionadas previamente, foi possível inferir a composição das nanopartículas sintetizadas. Além disso, os resultados obtidos apresentaram devida coerência, indicando que a escolha dos precursores é um fator importante para a obtenção de nanoestruturas com propriedades ópticas específicas, as quais pode apresentar diferentes centros emissivos, favorecendo interações com diversos analitos e ocasionando os efeitos de extinção de fluorescência.

Para realizar a caracterização microscópica dos PQC's fez-se uso da Microscopia de Força Atômica (AFM), na qual é possível obter informações acerca da morfologia e tamanho das nanopartículas sintetizadas. O AFM é um equipamento que apresenta uma sonda, na qual está presente uma ponta extremamente fina, sendo capaz de

realizar uma varredura sob a superfície da amostra, operando a partir das forças intermoleculares existentes (atração e repulsão) entre a ponta do equipamento e a amostra de análise (KOSAREVA, Ekaterina K., *et al.*, 2022). Com base nesta análise, foi possível observar nanopartículas com morfologias quase esféricas apresentadas pela imagem de fase (Figura 6b) e diâmetros de aproximadamente 1,5 nm observados a partir do perfil de altura topográfica (Figura 6c).

Figura 6 – Caracterização morfológica dos PQC's sintetizados. Imagens de (a) Altura; (b) Fase e (c) Alturas topográficas.

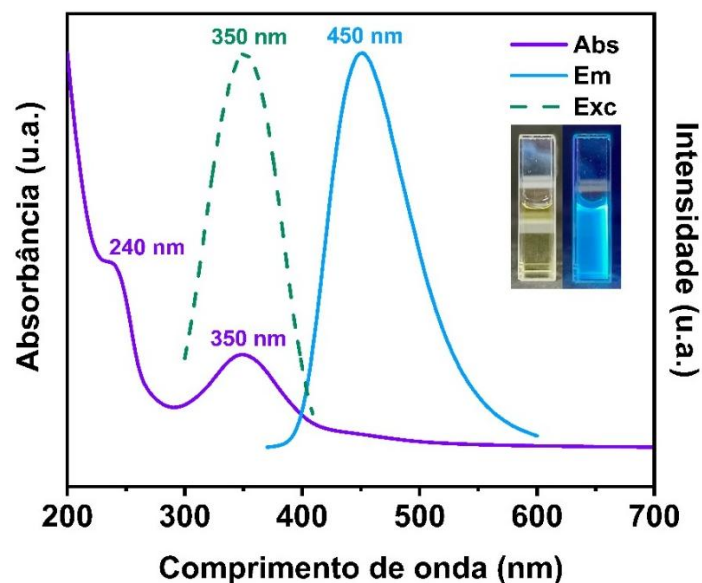


Fonte: Elaborado pela autora.

5.2 Caracterizações ópticas dos PQC's

Para as caracterizações ópticas dos Pontos Quânticos de Carbono, realizou-se a espectroscopia de absorção molecular no ultravioleta-visível (UV-Vis), na qual, identificou-se duas bandas de absorção, uma localizada na região de 240 nm, a qual corresponde às transições $\pi-\pi^*$ das ligações $-C=C$ e 350 nm indicando transições do tipo $n-\pi^*$ das ligações $-C=O$, $-C-N$ e $C-OH$ (LONG, X.; WU, S., 2024). Além disso, os PQC's também foram caracterizados por espectroscopia de fluorescência, obtendo um comportamento de emissão máxima em 450 nm e apresentando fluorescência na região de azul do espectro visível (Figura 7).

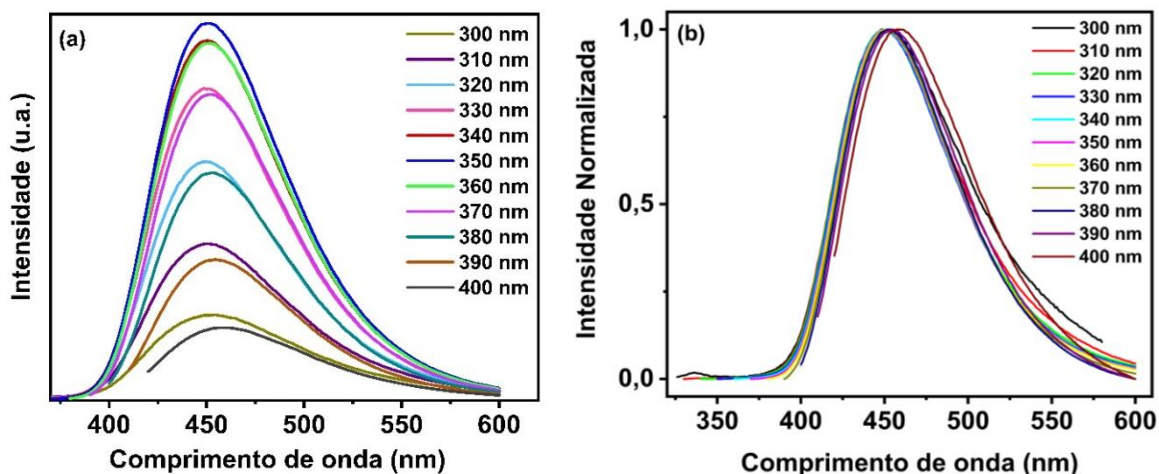
Figura 7 – Espectros de UV-Vis, Emissão e Excitação dos PQC.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os PQC's quando submetidos a excitação em diferentes comprimentos de onda (300 – 400 nm) (Figura 8) demonstraram um comportamento de emissão independente do comprimento de onda de excitação na região de 450 nm, indicando possivelmente uma nanopartícula com uma estrutura gráfica ordenada e homogênea (YADAV, P. K. *et al.*, 2023). Estas características dependem dos ajustes realizados nas condições de síntese como a temperatura e pressão, os quais podem ocasionar alterações na estrutura das nanopartículas, tamanho e na composição de sua superfície, como também em suas propriedades físicas e químicas (YANG, H. *et al.*, 2023).

Figura 8 – (a) Espectro de intensidade de emissão de fluorescência em 450 nm dos PQC's com relação à diferentes excitações e (b) Espectro normalizado.

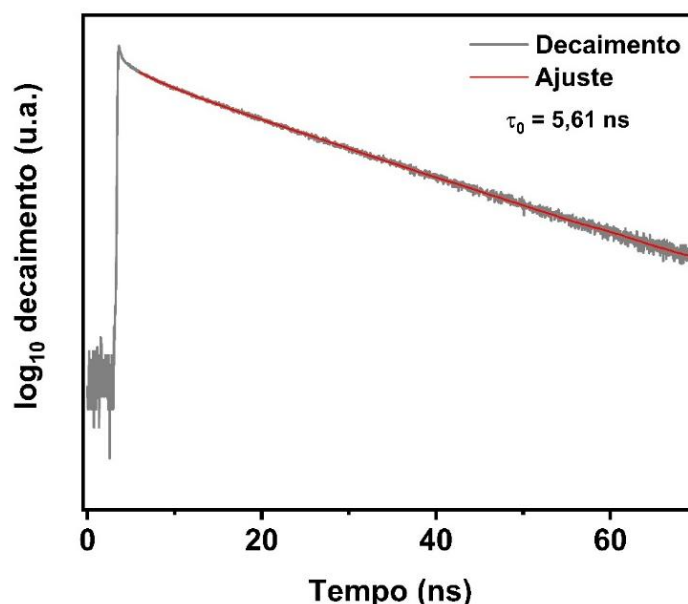


Fonte: Elaborado pela autora.

O rendimento quântico é um parâmetro que está diretamente relacionado à presença de heteroátomos nas superfícies dos PQC's. Elementos como o nitrogênio e o fósforo, por exemplo, podem se ligar às superfícies facilmente, melhorando o valor de RQ e diminuindo a agregação entre as nanopartículas (LI, N. *et al.*, 2021). Neste trabalho, obteve-se RQ de 19,3%, utilizando uma solução de sulfato de quinina em ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹ como referência (RQ = 54%), indicando um valor considerável. Tal fato pode ser justificado devido à presença da etilenodiamina como precursora durante a síntese dos PQC's, sugerindo que a funcionalização com heteroátomos, como o nitrogênio, são capazes de apresentar potencial de alterar os estados de superfície das nanoestruturas, melhorando assim os seus rendimentos quânticos (TAN, A.; YANG, G.; WAN, X., 2021).

Além das caracterizações ópticas obtidas previamente, também se realizou a medida de tempo de vida médio de fluorescência das nanopartículas (Figura 9). A partir da análise do tempo de vida de um fluoróforo é possível determinar o tempo necessário em que os elétrons se mantêm no seu estado excitado para que assim, posteriormente, retornem ao seu estado fundamental, emitindo energia na forma de fótons. Logo, com esta medida foi possível estimar o de tempo de vida médio para os PQC's, para os quais obteve-se o valor de 5,61 ns.

Figura 9 – Gráfico do tempo de vida de fluorescência dos PQC's.



Fonte: Elaborado pela autora.

A análise do tempo de vida médio dos PQC's foi realizada a partir do decaimento radiativo utilizando uma função biexponencial. Este resultado corrobora com

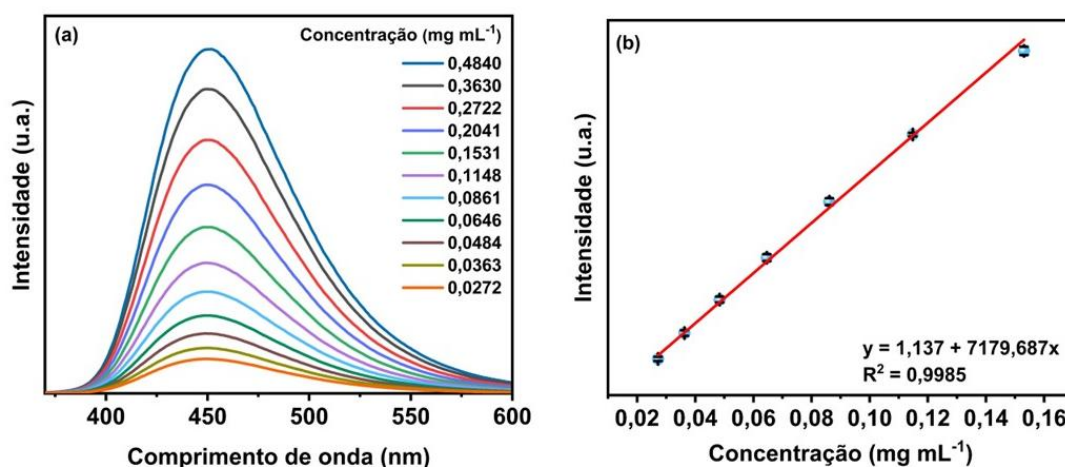
alguns resultados já obtidos pela literatura, nos quais, fluoróforos com tempos de vida considerados longos (4 – 5 ns) podem ser associados com os defeitos de superfície presentes nos PQC's sintetizados (HU, X.-H.; AN, X., 2024).

Ademais, o tempo de vida médio das nanopartículas de carbono pode ser modificado a partir das condições de síntese utilizadas, como a concentração dos precursores, temperatura, pH e o solvente escolhido. Além disso, o perfil de decaimento linear, de acordo com a literatura, nos informa que a emissão de fluorescência provém apenas das nanopartículas, sendo possível associar esse fenômeno às transições que ocorrem entre os orbitais HOMO E LUMO (LIU, J. *et al.*, 2023).

5.3 Determinação das condições experimentais para a aprimoração da estratégia de sensoriamento

Um dos primeiros estudos para aprimorar e definir as condições experimentais para o sensoriamento com os PQC's foi a determinação da concentração ideal a ser utilizada nos seguintes experimentos. Para isso, realizou-se uma curva de calibração no UV-Vis, com a qual foi possível obter uma equação linearizada a partir dos valores de absorvância obtidos e desta equação, foi possível determinar a concentração das amostras de PQC's purificadas após a síntese. Em seguida, no espectrofluorímetro, a amostra dos PQC's foi submetida a leituras com diferentes concentrações mantendo um comprimento de onda de excitação em 350 nm com uma varredura de 370 a 600 nm (Figura 10a). Este estudo foi realizado a partir da concentração obtida da amostra de PQC's purificada por meio de diálise, para a qual obteve-se o valor de $0,4840 \text{ mg mL}^{-1}$, logo, a partir disto, para avaliar o efeito de diferentes concentrações na intensidade de emissão de fluorescência, as análises posteriores foram realizadas a partir de diluições, mantendo um fator de diluição de 500 μL de PQC's para 1500 μL de água destilada.

Figura 10 – (a) Espectro de emissão de fluorescência dos PQC's em diferentes concentrações; (b) Gráfico da emissão de fluorescência em função da concentração em 450 nm. Todos os testes foram realizados em um experimento com três replicatas.

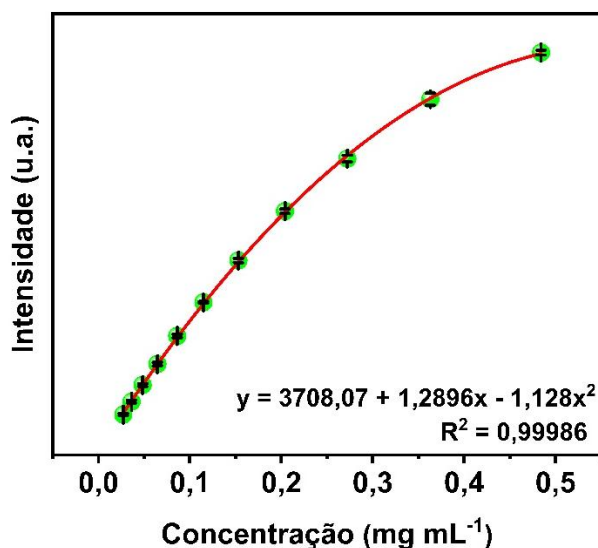


Fonte: Elaborado pela autora.

Logo, observou-se que a intensidade de fluorescência das nanopartículas diminuía à medida que sua concentração era reduzida (proporcionalmente) mantendo sua emissão máxima em 450 nm. Em concentrações acima de 0,1531 mg mL⁻¹, obteve-se um gráfico com comportamento de tendência não linear (Figura 11). Este comportamento não linear pode indicar que em concentrações mais altas as nanopartículas podem apresentar o fenômeno de auto supressão de fluorescência, o que pode ocorrer devido à agregação entre as partículas, gerando estruturas maiores e diminuindo assim os efeitos quânticos e sua intensidade de fluorescência (WANG, Z. W. *et al.*, 2023).

Portanto, estabeleceu-se como concentração ideal 0,09 mg mL⁻¹, a qual corresponde ao ponto médio localizado na reta do gráfico linearizado (Figura 10b). A partir deste estudo foi possível estabelecer a faixa de concentrações em que as nanopartículas apresentaram linearidade com relação à intensidade emissão de fluorescência. Logo, o valor de concentração ideal definido foi determinado com o objetivo de utilizar poucas quantidades de material e manter uma alta intensidade de emissão de fluorescência.

Figura 11 – Gráfico da emissão de fluorescência dos PQC's em função de altas concentrações em 450 nm.



Fonte: Elaborado pela autora.

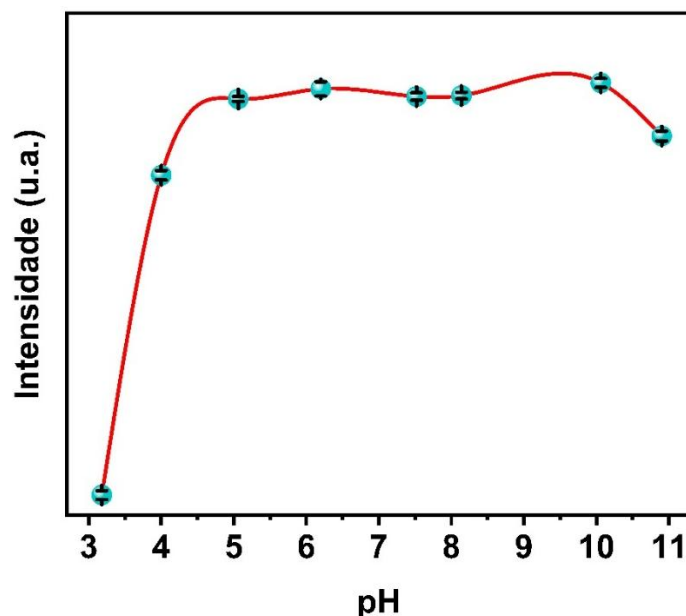
5.4 Efeito do pH

A presença de grupamentos funcionais como ácidos carboxílicos, hidroxilas, aminas, entre outros, podem ocasionar variações na intensidade de emissão de fluorescência dos PQC's quando submetidos a diferentes pH. Em ambientes muito ácidos, as nanopartículas podem se agregar provocando uma auto supressão em sua fluorescência (OLIVEIRA, J. J. P. *et al.*, 2024). Logo, submeteu-se os PQC's a pH de 3 – 11 (Figura 12), constatando que em meios muito ácidos ocorre uma diminuição na intensidade de fluorescência, indicando possível agregação entre as nanopartículas. O contrário pode ser observado em ambientes mais alcalinos, onde há a ocorrência da desprotonação dos grupos funcionais nas superfícies dos PQC's, como por exemplo, grupos carboxilatos. No presente trabalho, observou-se que na faixa de pH de 6 – 8, as nanopartículas apresentaram melhor estabilidade de emissão de fluorescência, o contrário pode ser observado em pH 3, no qual a emissão de fluorescência é reduzida e o mesmo ocorre em pH 11, tais comportamentos podem ser constatados a partir da presença dos efeitos de protonação e desprotonação citados anteriormente.

O comportamento de emissão de fluorescência em 450 nm foi observado a partir das respostas de emissão obtidas pelo espectrofluorímetro, no qual, submeteu-se as suspensões preparadas anteriormente com as nanopartículas em diferentes pH a um

comprimento de onda de excitação de 350 nm, realizando leituras na faixa de 370 – 600 nm.

Figura 12 – Efeito de diferentes pH na intensidade de emissão de fluorescência dos PQC's em 450 nm. Todos os testes foram realizados em um experimento com três replicatas.



Fonte: Elaborado pela autora.

5.5 Ensaio de sensibilidade com íons interferentes

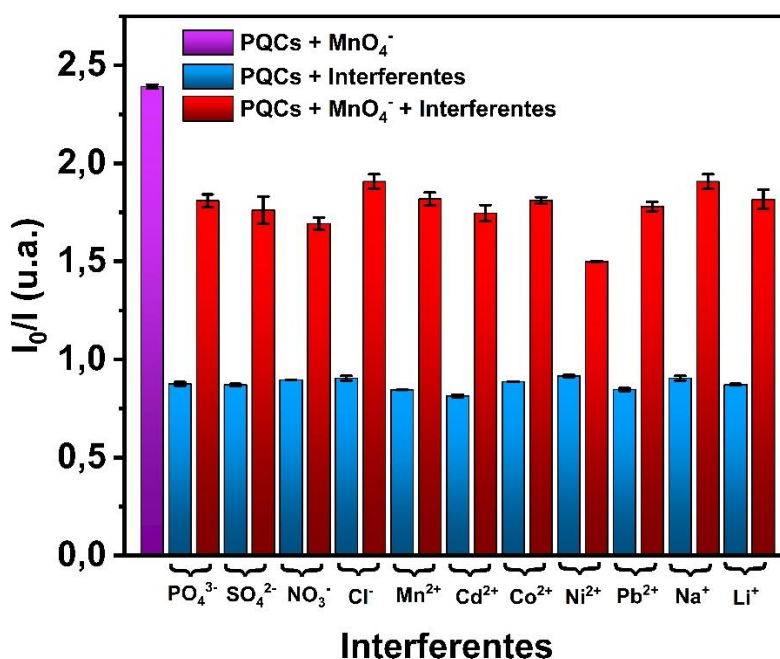
A sensibilidade dos PQC's ao íon MnO_4^- foi avaliada utilizando uma solução de KMnO_4 padronizada com concentração de $78,9 \text{ mmol L}^{-1}$ e a partir desta, realizou-se os experimentos posteriores. Para confirmar esta sensibilidade ao íon MnO_4^- , o comportamento de emissão de fluorescência foi avaliado, primeiramente, apenas na presença da espécie Mn^{2+} , a qual não apresentou resultados de interferência e sensibilidade significativos pelos PQC's. Analisou-se também as mudanças na intensidade de fluorescência dos PQC's na presença de espécies como Na^+ , Li^+ , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , as quais possivelmente estão presentes na matriz aquática de análise.

Além disso, também se realizou um estudo para avaliar a supressão de fluorescência das nanopartículas com íon MnO_4^- , porém, na presença das mesmas espécies interferentes, tendo como objetivo avaliar a sensibilidade deste íon e comprovar seu comportamento de supressão. Para isso, manteve-se a concentração de $0,09 \text{ mg mL}^{-1}$ de PQC's, adicionou-se concentrações conhecidas das soluções de analitos utilizados, a

qual manteve-se fixa em $0,2 \text{ mg mL}^{-1}$. Ressalta-se que nesta concentração houve a maior supressão de fluorescência observada pelo íon MnO_4^- , tornando-se referência para a escolha da concentração fixa utilizada para os íons interferentes. Além disso, as análises dos efeitos de supressão de fluorescência dos PQC's foram realizadas na presença de cada íon interferentes de forma individual.

Na Figura 13, observa-se que os interferentes utilizados não foram capazes de alterar de forma significativa a intensidade de fluorescência das nanopartículas, reforçando a sensibilidade dos PQC's apenas ao íon MnO_4^- . Esta sensibilidade pode ser explicada pela presença dos grupos funcionais presentes na superfície dessas nanoestruturas, os quais possivelmente interagem de forma majoritária com o MnO_4^- .

Figura 13 – Efeitos dos interferentes na intensidade de fluorescência dos PQC's na presença e na ausência do íon MnO_4^- . Todos os testes foram realizados em um experimento com seis replicatas.



Fonte: Elaborado pela autora.

Grupos funcionais como $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ e $-\text{NH}_2$ podem atuar como sítios ativos de interação com os analitos, o que pode influenciar nos mecanismos de supressão de fluorescência. A presença e a quantidade desses grupamentos são determinadas a partir dos precursores utilizados e condições de síntese, as quais podem afetar a sensibilidade e as propriedades ópticas dos PQC's, logo, a funcionalização é um importante fator para o

desempenho dessas nanopartículas na sua atuação em sensoriamento químico (SHABBIR, H. *et al.*, 2023).

5.6 Mecanismos de supressão de fluorescência dos POCs e análise termodinâmica

Para investigar o mecanismo de supressão de fluorescência dos POCs analisou-se, primeiramente, o efeito da temperatura. Foram realizadas curvas de calibrações com o íon MnO_4^- em três diferentes temperaturas: 298,15 K, 300,15 K e 303,15 K, para as quais os valores dos parâmetros obtidos a partir da equação de Stern-Volmer constam na Tabela 1. Iniciou-se este experimento com volumes de KMnO_4 de 100 – 1000 μL , e partindo-se de uma solução inicial com concentração de 0,0253 mmol L^{-1} de KMnO_4 .

Tabela 1 – Parâmetros obtidos a partir da equação de Stern-Volmer para três diferentes temperaturas. O experimento foi realizado com seis replicatas para cada temperatura.

Temperatura (K)	Constante de Stern-Volmer (Ksv)	<i>n</i>	R ²
298,15	48,2 ± 0,51	1,81 ± 0,04	0,99765
300,15	30,2 ± 0,87	1,37 ± 0,10	0,97798
303,15	23,7 ± 0,80	1,27 ± 0,12	0,96893

Fonte: Elaborado pela autora.

Para analisar esses efeitos de supressão com relação à temperatura e definir a presença dos mecanismos estático e/ou dinâmico faz-se uso da equação de Stern-Volmer modificada apresentada na Equação 5 (WANG, J. *et al.*, 2024).

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_Q \tau_0 [Q]^n \quad (5)$$

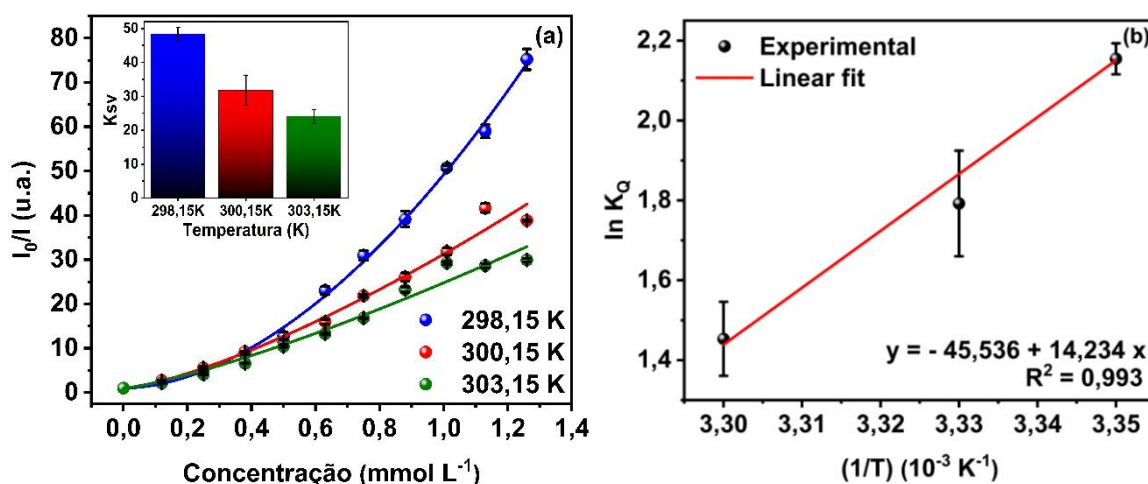
Onde, I_0 = Intensidade de fluorescência na ausência do supressor (Q); I = Intensidade de fluorescência na presença do supressor (Q); K_Q = Constante de supressão bimolecular; τ_0 = Tempo de vida médio da fluorescência na ausência do supressor; $[Q]$ = Concentração do supressor e n = corresponde ao número de sítios de interação ou número de moléculas existentes entre o supressor e o fluoróforo.

Na equação de Stern-Volmer modificada destaca-se a presença do parâmetro n , o qual corresponde ao número de moléculas ou sítios ligados entre o fluoróforo e o

supressor. Ao se obter valores de n iguais ou próximos a 1, pode-se concluir que as interações entre o fluoróforo e supressor ocorrem em apenas um sítio de interação (METI, M. D. *et al.*, 2015). Logo, a partir dos resultados obtidos para os valores de n , no presente experimento, os quais foram $1,81 \pm 0,04$; $1,37 \pm 0,10$ e $1,27 \pm 0,12$, em diferentes temperaturas, é possível observar que n é maior que 1, indicando a ocorrência de ambos os mecanismos de supressão estático e dinâmico e sugerindo a presença de múltiplos sítios de interações entre as nanopartículas e o íon MnO_4^- .

A Figura 14 mostra o resultado obtido, no qual o comportamento de supressão apresentou-se do tipo estático e dinâmico, ocasionando uma combinação de ambos os mecanismos. Além disso, a presença do mecanismo estático pode ser justificada a partir do comportamento decrescente da constante de Stern-Volmer (K_{SV}), indicando a presença da formação de um complexo do tipo não fluorescente entre as nanopartículas e o supressor (ZHAO, Z. *et al.*, 2021).

Figura 14 – Efeito da temperatura na intensidade de fluorescência dos PQC's, baseando-se na equação de Stern-Volmer. Todos os testes foram realizados em um experimento com seis replicatas.



Fonte: Elaborado pela autora.

Com o aumento da concentração de MnO_4^- , observa-se um comportamento do tipo não linear para a temperatura de 298,15 K, constatando uma exponencial crescente, o que caracteriza a presença da supressão estática (DAS, R.; RAJENDER, G.; GIRI, P. K., 2018). Além disso, nas temperaturas de 300,15 e 303,15 K, observa-se também retas com coeficiente angular positivo, indicando a existência dos dois

mecanismos (estático + dinâmico), sugerindo que também existe a supressão de fluorescência por ocorrência de colisões entre as nanopartículas e o supressor.

A presença do mecanismo de supressão do tipo estático pode ser comprovada observando o gráfico da Figura 14b, em que se utiliza a equação de van't Hoff (Equação 6), a qual é aplicada para analisar a relação entre a constante de equilíbrio (K_Q) e a temperatura, permitindo identificar o tipo de interação existente, como também obter os valores das propriedades termodinâmicas do sistema como entalpia (ΔH°), entropia (ΔS°) e energia de Gibbs (ΔG°) (Equação 7), os quais estão apresentados na Tabela 2.

$$\ln K_Q = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (6)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_Q \quad (7)$$

Tabela 2 – Parâmetros termodinâmicos obtidos através da equação de van't Hoff.

Parâmetros	Temperatura (K)		
	298,15	300,15	303,15
ΔH° (J mol ⁻¹)		- 378,58	
ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)		118,34	
ΔG° (J mol ⁻¹)	- 5340,58 ± 1,08	- 4472,63 ± 0,01	- 3663,07 ± 1,1
K_Q	8,62 ± 0,33	6,03 ± 0,80	4,29 ± 0,40
n	1,81 ± 0,04	1,37 ± 0,10	1,27 ± 0,12

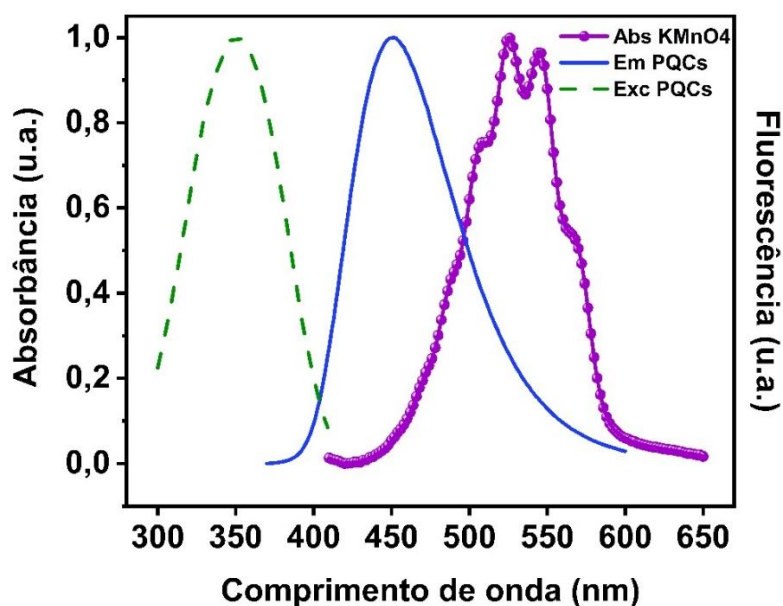
Fonte: Elaborado pela autora.

Portanto, é possível observar a diminuição dos valores de K_Q de acordo com o aumento da temperatura (HE, L.; DU, H., 2023), além disso, a tendência linear positiva de $\ln K_Q$ com $1/T$ indica a formação de um complexo não fluorescente estável. Contudo, o mecanismo pode ser alterado se houver a submissão do complexo à altas temperaturas, o que o tornará menos estável (ZU, F. *et al.*, 2017).

Além da presença dos mecanismos estático e dinâmico, a intensificação ou extinção de fluorescência dos PQC's também pode ser relacionada à presença de um ou mais mecanismos de supressão, como o efeito de filtro interno (IFE), transferência de energia de ressonância de fluorescência (FRET), transferência de elétrons fotoinduzida (PET), entre outros. O IFE ocorre quando os espectros de absorção do supressor se sobrepõem precisamente aos espectros de excitação ou emissão de materiais fluoróforos (LI, P.; LI, S. F. Y., 2020).

No presente estudo, obteve-se o espectro de absorção do KMnO_4 utilizando o equipamento de UV-Vis. A partir disto, observou-se três bandas de absorção localizadas em 310, 525 e 545 nm. Logo, é possível observar a sobreposição espectral da banda de absorção em 310 nm do supressor (KMnO_4) sob a banda de excitação do fluoróforo (PQCs), caracterizando o mecanismo de extinção de fluorescência como IFE (Figura 15).

Figura 15 – Espectro de absorbância do KMnO_4 ; espectro de excitação em 350 nm e espectro de emissão em 450 nm dos PQCs.

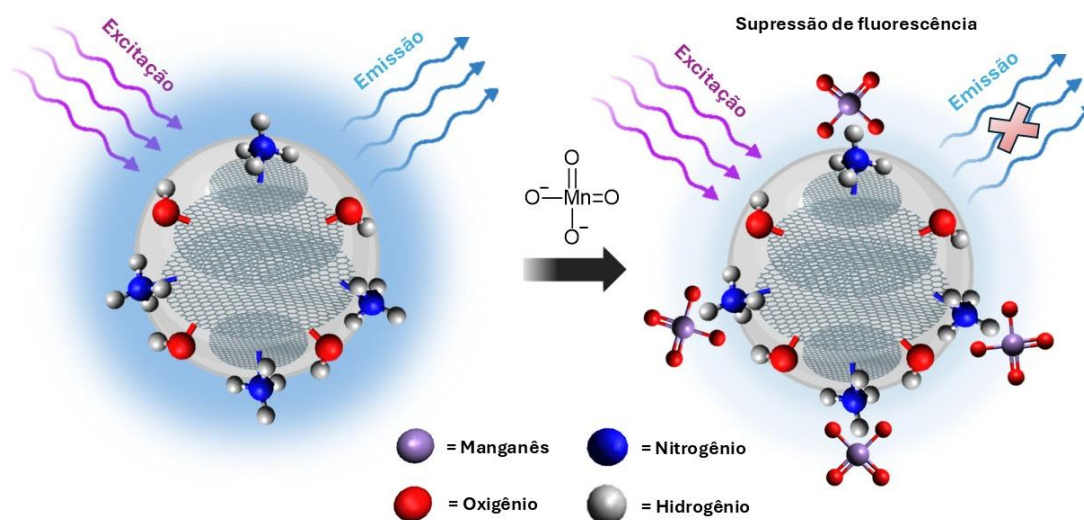


Fonte: Elaborado pela autora.

A partir dos grupos funcionais identificados por meio das caracterizações estruturais e da identificação da predominância dos mecanismos de supressão estático e dinâmico, além da presença do IFE, buscou-se propor uma hipótese para o mecanismo de supressão de fluorescência dos PQCs na presença do íon MnO_4^- (Figura 16).

Por meio dos espectros de XPS e de FTIR, constatou-se a presença de grupamentos do tipo amino, o que de tal modo, era esperado devido à funcionalização com a etilenodiamina durante a síntese das nanopartículas. Além disso, a sensibilidade dos PQCs às mudanças de pH demonstra que podem existir em sua composição espécies protonadas ou desprotonadas, logo, supõe-se que os grupos $-\text{NH}_3$, podem estar protonados no meio devido à sua alta basicidade.

Figura 16 – Supressão de fluorescência dos PQC's na presença do íon MnO_4^- .



Fonte: Elaborado pela autora.

Portanto, é possível propor a hipótese de que ocorre uma atração eletrostática dos grupos amino ao entrarem em contato com o íon MnO_4^- , formando um complexo do tipo não fluorescente, entre as nanopartículas e o supressor (ZHI, S. *et.al.*, 2022). A formação deste complexo também pode ser evidenciada a partir dos resultados obtidos pelos ensaios de temperatura, tendo como base a equação de Stern-Volmer, nos quais foi possível observar a presença de um mecanismo de supressão do tipo estático. Além disso, devido ao potencial oxidante do íon MnO_4^- , este pode interagir com outros grupos funcionais, como hidroxilas, ocasionando a supressão de fluorescência.

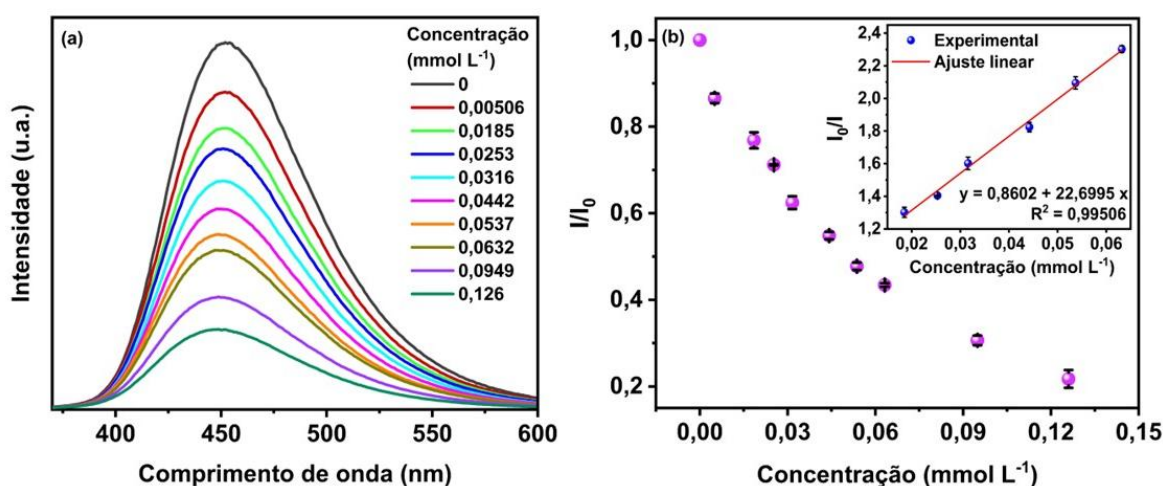
5.7 Análises de fluorescência dos PQC's com o íon MnO_4^-

Para avaliar os efeitos de intensidade de emissão de fluorescência dos PQC's em relação à diferentes concentrações do íon MnO_4^- , realizou-se uma curva de calibração, utilizando os PQC's com concentração de $0,09 \text{ mg mL}^{-1}$, uma solução inicial de KMnO_4 com concentração de $0,6326 \text{ mmol L}^{-1}$, em solução tampão fosfato com pH igual a 7,4, a fim de evitar alterações no meio de análise. Este experimento foi necessário para avaliar as variações ocasionadas na intensidade de fluorescência dos PQC's à medida em que se varia a concentração do supressor.

A Figura 17a mostra o comportamento da fluorescência dos PQC's a partir de adições de concentrações de MnO_4^- iniciando com $0,00506 \text{ mmol L}^{-1}$ até $0,126 \text{ mmol L}^{-1}$, dessa forma, pode-se inferir que as nanopartículas sintetizadas apresentaram sensibilidade ao íon MnO_4^- e a supressão de fluorescência em relação a faixa de concentração de analito escolhida apresentou um comportamento próximo ao linear,

destacando-se a supressão de fluorescência em baixas concentrações como 0,126 mmol L⁻¹. A partir da presença dos efeitos de extinção de fluorescência existentes no processo, tais como a combinação dos mecanismos estático e dinâmico e do efeito de filtro interno é possível observar a sensibilidade das nanopartículas ao íon MnO₄⁻ viabilizando a proposta de sensoriamento (DONG, X. *et al.*, 2024).

Figura 17 – Curva de calibração com o íon MnO₄⁻. Todos os testes foram realizados em um experimento com seis replicatas.



Fonte: Elaborado pela autora.

Com este estudo foi possível avaliar a linearidade do método empregado, para o qual as nanopartículas demonstraram um perfil linear de supressão de fluorescência em uma faixa de concentração de 0,0185 – 0,0632 mmol L⁻¹. A partir deste experimento também foi possível determinar os limites de detecção (LOD) que corresponde a menor concentração detectável e quantificação (LOQ) referente a menor concentração quantificável do analito (RINA, R.; BAILE, M.; JAIN, A., 2021), os quais podem ser obtidos por meio das seguintes Equações 8 e 9, respectivamente.

$$LOD = 3,3 \frac{\sigma}{S} \quad (8)$$

$$LOQ = 10 \frac{\sigma}{S} \quad (9)$$

Onde, σ corresponde ao desvio padrão da resposta e S à inclinação da curva analítica obtida no experimento. Para a determinação dos resultados de LOD e LOQ, estabeleceu-se uma relação linear (I_0/I) a partir da faixa de concentrações de MnO₄⁻, as quais detectou-se o menor desvio de linearidade (Figura 17b inset). Assim, obteve-se 1,0

mg L⁻¹ para o limite de detecção e 3,05 mg L⁻¹ para o limite de quantificação do analito de análise.

A partir dos valores obtidos para o LOD e o LOQ, pode-se inferir que a estratégia de sensoriamento proposta, com o uso de nanopartículas como os PQC's, pode ser uma boa alternativa para detectar concentrações de MnO₄⁻ em matrizes aquáticas voltadas à criação da espécie *Oreochromis niloticus*, visto que, o resultado do LOD em 1,0 mg L⁻¹ encontra-se abaixo do valor citado anteriormente por estudos encontrados na literatura, nos quais, concentrações acima de 1,81 mg L⁻¹ são capazes de ocasionar efeitos nocivos para a espécie de alevinos de tilápia.

5.8 Ensaio com a amostra real

Para os ensaios de recuperação, coletou-se uma amostra de água proveniente de um reservatório hídrico destinado à criação de espécies de peixes como a tilápia, localizado na cidade de General Sampaio, no Ceará. Para este experimento, adotou-se três concentrações distintas de MnO₄⁻ presentes na curva de calibração realizada anteriormente: 0,00674 mmol L⁻¹; 0,0253 mmol L⁻¹ e 0,126 mmol L⁻¹.

As análises foram feitas com base nas respostas de fotoluminescência das nanopartículas, as quais foram utilizadas em sua concentração ideal de 0,09 mg mL⁻¹. Ademais, também se realizou uma diluição de 1:500 da amostra real com água ultrapura, a fim de minimizar efeitos de possíveis interferentes presentes no meio. Os resultados de recuperação foram obtidos utilizando o espectrofluorímetro como instrumento de análise e constam na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados de recuperação (%) obtidos a partir de três concentrações de MnO₄⁻ escolhidas através da curva de calibração. O experimento foi realizado com seis replicatas para cada concentração de analito escolhida.

Amostra (MnO₄⁻)	Adicionado (mmol L⁻¹)	Encontrado (mmol L⁻¹)	Recuperação (%)
Reservatório hídrico	0,00674	0,00709 ± 3,82E ⁻⁵	105,28 ± 0,567
da cidade de	0,0253	0,0242 ± 0,0001	95,72 ± 0,446
General Sampaio	0,126	0,122 ± 0,0009	97,13 ± 0,766

Fonte: Elaborado pela autora.

Com isso, é possível concluir que os resultados de recuperação obtidos: 105,28; 95,72 e 97,13% indicam uma boa confiabilidade do método analítico empregado para o sensoriamento de MnO_4^- na matriz aquática de análise e em outras matrizes semelhantes, pois encontram-se na faixa de 95 – 105 %, o que pela literatura é considerado um resultado aceitável, sugerindo uma boa exatidão (KUMAR, R. *et al.*, 2021).

Além disso, busca-se obter uma recuperação próxima a 100%, pois assim é possível comprovar que o método analítico utilizado é adequado e capaz de detectar a presença do analito em questão. Ademais, os desvios obtidos foram considerados baixos e aceitáveis, o que reforça a confiabilidade e reprodutibilidade dos dados, estas variações podem ser atribuídas devido à presença de interferentes, mesmo após ter sido realizada uma alta diluição da amostra real de análise, como também às variações instrumentais ocorridas durante a realização do procedimento.

5.9 Análises de fluorescência do nanocompósito PVA/PQCs a partir do mecanismo *turn-off*

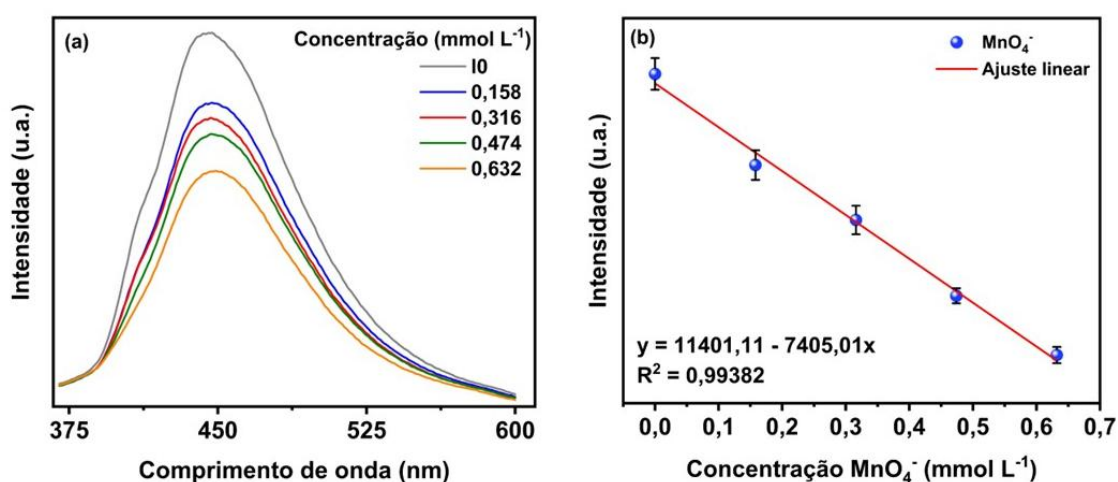
Através do desenvolvimento de um nanocompósito a partir de PVA e PQCs, buscou-se avaliar os efeitos de fotoluminescência na presença do íon MnO_4^- . A incorporação das nanopartículas ao polímero foi proposta com o objetivo de garantir a sua estabilidade no estado sólido vítreo do que em solução, proporcionando um melhor armazenamento e distribuição (HARPAZ, D. *et al.*, 2019). A abordagem proposta contorna o principal desafio de muitos sensores de campo como a instabilidade de reagentes líquidos ou a complexidade de sensores de imersão.

Para a elaboração da matriz de suporte, utilizou-se o PVA, o qual atua como um agente de estabilização para os PQCs e a partir de suas características de solubilidade, torna-se uma excelente alternativa para o armazenamento das nanopartículas a longo prazo. Para obter a análise de supressão de fluorescência a partir do método de sensoriamento *turn-off* fez-se uso do espectrofluorímetro para as realizar leituras, as quais ocorreram em uma faixa de comprimento de onda de 360 – 700 nm.

Ao levar a amostra para o espectrofluorímetro, realizou-se um procedimento semelhante ao da análise de fluorescência apenas com íon MnO_4^- , no qual os valores de concentração foram escolhidos a partir da curva de calibração. Logo, fez-se uma leitura apenas com a solução de PVA/PQCs para verificar a fluorescência e em seguida,

adicionou-se as concentrações conhecidas de uma solução de KMnO_4 previamente padronizada e com concentração de $0,633 \text{ mmol L}^{-1}$. A partir dos resultados obtidos (Figura 18), foi possível constatar a viabilidade de utilização da plataforma de sensoriamento, pois à medida que as concentrações de analito foram adicionadas a fluorescência das nanopartículas era reduzida, caracterizando o sensoriamento do tipo *turn-off*.

Figura 18 – Espectro de emissão de fluorescência do nanocompósito PVA/PQCs; (b) Gráfico linearizado da emissão de fluorescência com relação ao aumento da concentração de MnO_4^- . Todos os testes foram realizados em um experimento com seis replicatas.



Fonte: Elaborado pela autora.

Nas atividades de piscicultura, a plataforma de sensoriamento desenvolvida pode ser utilizada para realizar análises com amostras de água provenientes dos criadouros de tilápia, reforçando a proposta do procedimento realizado anteriormente, o qual mostrou-se eficiente e sua reprodutibilidade pode ser realizada com o uso de fluorômetros portáteis, os quais são dispositivos que podem ser utilizados em campo, realizando leituras rápidas e sendo dispositivos de fácil manuseio, dispensando a necessidade de análise iniciais em laboratório com o uso de equipamentos caros como o espectrofluorímetro e de profissionais treinados. Logo, é possível realizar o monitoramento da espécie de MnO_4^- de forma mais fácil e prática, garantindo a qualidade de vida das espécies cultivadas e a preservação do ecossistema aquático.

6 CONCLUSÃO

Conclui-se que, foi possível desenvolver uma estratégia de sensoriamento simples e rápida para o íon MnO_4^- , através da elaboração de um sensor à base de PQC's e PVA, o qual foi proposto a fim de garantir uma maior estabilidade das propriedades ópticas das nanopartículas e atuar como matriz de suporte, para fins de aplicação em matrizes aquáticas voltadas às atividades de piscicultura.

A partir das caracterizações estruturais de FTIR e XPS, foi possível inferir a composição da estrutura das nanopartículas e elucidar os grupos funcionais presentes em sua superfície capazes de interagir com o analito MnO_4^- . Além disso, os PQC's também foram submetidos à caracterização microscópica com o AFM, no qual identificou-se uma morfologia do tipo quase esférica e tamanhos de 1,5 nm. Além disso, as caracterizações ópticas contribuíram para o estudo do comportamento de emissão de fluorescência dos PQC's.

Ademais, determinou-se as condições experimentais ideais para a elaboração do sensor de PQC's. Para o experimento com diferentes espécies de íons interferentes, as nanopartículas mostraram-se sensíveis majoritariamente ao íon MnO_4^- , favorecendo a proposta de sensoriamento. Além disso, realizou-se estudos para avaliar a interação entre os PQC's e o analito, inferindo a presença de ambos os mecanismos de supressão estático e dinâmico obtido pela equação de Stern-Volmer. Outrossim, a proposta de sensoriamento foi comprovada a partir da realização de uma curva de calibração com o íon MnO_4^- , e a partir disso, foi possível obter os limites de detecção e quantificação, os quais foram $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $3,05 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

Posteriormente, ensaios com uma amostra real foram realizados para três diferentes concentrações de MnO_4^- , obtendo uma recuperação dentro da faixa esperada de 95 – 105%, garantindo a confiabilidade do método analito empregado. Por fim, um nanocompósito à base de PVA e PQC's foi desenvolvido e análises de supressão de fluorescência na presença do analito foram realizadas, indicando um sensoriamento do tipo *turn-off*. Logo, os resultados obtidos mostraram-se promissores para a construção de sensores ópticos voltados para detecção de íons oxidantes como o MnO_4^- , contribuindo para os avanços no monitoramento ambiental destas espécies de forma rápida e fácil.

REFERÊNCIAS

AFTAB, S. *et al.* Advances in Wearable Nanomaterial-Based Sensors for Environmental and Health Monitoring: A Comprehensive Review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 115788–115788, 1 fev. 2025.

AHMAD, K.; OH, T. H. Progress in carbon dots and its composites for the detection of biomolecules and toxic substances. **Microchemical Journal**, v. 215, p. 114434, ago. 2025.

BHAGIRATH MAHTO *et al.* A review of coal-based carbon and graphene quantum dots: synthesis, properties, and applications. **Materials Science and Engineering B**, v. 304, p. 117386–117386, 23 abr. 2024.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5/GM/MS, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. *Diário Oficial da União: seção 1*, Brasília, DF, 7 maio 2021. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2021/prt0888_24_05_2021_rep.html. Acesso em: 28 maio 2025.

CARNEIRO, S. V. *et al.* Highly sensitive sensing of food additives based on fluorescent carbon quantum dots. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 411, p. 113198, abr. 2021.

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.

CHEN, W. *et al.* Integration of carbon quantum dots with thermoplastic polyurethane for flexible and human-comfortable composite membrane. **Diamond and Related Materials**, v. 154, p. 112245, abr. 2025.

CHEN, Xiumei; CHE, Jinxin. Nitrogen and sulfur co-doped carbon dots derived from granatums and ammonium persulfate to detect tetracyclines in milk. [s. l.], v. 1, n. Ju-ly, 2022. D. Chen; W. Wu; Y. Yuan; Y. Zhou; Z. Wan; P. Huang. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, p. 9027–9035, 2016.

CHOUDHARY, Furqan *et al.* Uma revisão sobre a síntese, propriedades e aplicações potenciais de nanomateriais de carbono. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 38, p. 101186, 2024.

CUI, L.; REN, X.; SUN, M.; LIU, H.; XIA, L. Carbon dots: Synthesis, properties and applications. **Nanomaterials**, v. 11, p. 3419, 2021.

DAGER, A. *et al.* Synthesis and characterization of mono-disperse carbon quantum dots from fennel seeds: photoluminescence analysis using machine learning. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, 30 set. 2019.

- DAS, R.; RAJENDER, G.; GIRI, P. K. Anomalous fluorescence enhancement and fluorescence quenching of graphene quantum dots by single walled carbon nanotubes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 6, p. 4527–4537, 2018.
- DA SILVA MOTA, F. de A. *et al.* Produção de pescados e o potencial da produção de tilápia no Brasil e no mundo: uma revisão sistemática de sua utilização como energia e alimento. **Lumen et Virtus**, v. 15, n. 41, p. 5943-5962, 2024.
- DONG, X. *et al.* Probing the fluorescence quenching mechanism of N-doped carbon quantum dots by inorganic ions. **Microchemical Journal**, v. 197, p. 109854, fev. 2024.
- DARWISH, M. A. *et al.* Advancements in nanomaterials for nanosensors: a comprehensive review. **Nanoscale Advances**, v. 6, n. 16, p. 4015–4046, 1 jan. 2024.
- DESMOND, Liam Joseph; PHAN, Anh N.; GENTILE, Piergiorgio. Visão geral crítica sobre a síntese verde de pontos quânticos de carbono e sua aplicação na terapia do câncer. **Environmental Science: Nano**, v. 8, n. 4, p. 848-862, 2021.
- EE, Hsin *et al.* One-pot hydrothermal synthesis of carbon dots as fluorescent probes for the determination of mercuric and hypochlorite ions. **Nanomaterials**, v. 11, n. 7, p. 1831, 2021.
- EQUIPE FEED & FOOD. Piscicultura brasileira alcança crescimento histórico em 2024. Disponível em: https://feedfood.com.br/piscicultura-brasileira-alcanca-crescimento-historico-em-2024/?utm_source=chatgpt.com. Acesso em: 11 jun. 2025.
- FINDIK, Fehim. Nanomaterials and their applications. **Period. Eng. Nat. Sci.**, v. 9, n. 3, p. 62–75, 2021.
- FRANÇA, J. G. *et al.* Toxicity of the therapeutic potassium permanganate to tilapia *Oreochromis niloticus* and to non-target organisms *Ceriodaphnia dubia* (microcrustacean cladocera) and *Pseudokirchneriella subcapitata* (green microalgae). **Aquaculture**, v. 322-323, p. 249–254, dez. 2011.
- GAN, Z. *et al.* A dual-emission fluorescence sensor for ultrasensitive sensing mercury in milk based on carbon quantum dots modified with europium (III) complexes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 328, p. 128997, 2021.
- GAO, Yunfei *et al.* Carbon Quantum Dots in Spectrofluorimetric Analysis: A Comprehensive Review of Synthesis, Mechanisms and Multifunctional Applications. **Talanta**, p. 128066, 2025.
- GONG, Ningqiang *et al.* Ouro disperso atômico suportado por pontos de carbono como amplificador do estresse oxidativo mitocondrial para o tratamento do câncer. **Nature Nanotechnology**, v. 14, n. 4, p. 379–387, 2019.
- GUO, Y. *et al.* Hydrothermal synthesis of nitrogen and boron doped carbon quantum dots with yellow-green emission for sensing Cr(VI), anti-counterfeiting and cell imaging. **RSC Advances**, v. 7, n. 76, p. 48386–48393, 1 jan. 2017.

HABTAMU FEKADU ETEFA; TESSEMA, A. A.; DEJENE, F. B. Carbon Dots for Future Prospects: Synthesis, Characterizations and Recent Applications: A Review (2019–2023). 3 abr. 2024.

HARPAZ, D. *et al.* Dissolvable Polyvinyl-Alcohol Film, a Time-Barrier to Modulate Sample Flow in a 3D-Printed Holder for Capillary Flow Paper Diagnostics. **Materials**, v. 12, n. 3, 22 jan. 2019.

HE, L.; DU, H. Detection of tartrazine with fluorescence sensor from crayfish shell carbon quantum dots. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 118, p. 105200, maio 2023.

HE, Z. *et al.* Recent advances of solvent-engineered carbon dots: A review. **Carbon**, v. 204, p. 76–93, fev. 2023.

HU, X.-H.; AN, X. Green synthesis of fluorescent carbon dots from ascorbic acid and their application in sensing and biological imaging. **Next Materials**, v. 4, p. 100226, 8 maio. 2024.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Cidades e Estados: Ceará. *IBGE Cidades*, [s.d.]. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/ce/pesquisa/18/16459?tipo=grafico&indicador=16512>. Acesso em: 2 maio 2026.

KAMARAJ, I.; KAMARAJ, S.; SHANMUGAM, G. Emerging strategies and multifunctional applications of nanomaterials in modern nanomedicine. **Medicine in Novel Technology and Devices**, v. 28, p. 100400, dez. 2025.

KARTHIGA ANPALAGAN *et al.* Quantum Yield Enhancement of Carbon Quantum Dots Using Chemical-Free Precursors for Sensing Cr (VI) Ions. **Inorganics**, v. 12, n. 4, p. 96–96, 28 mar. 2024.

KIM, N.; LEE, J.; GU, M.; KIM, B. S. Modulating charge carriers in carbon dots toward efficient solar-to-energy conversion. **Carbon Energy**, v. 3, p. 590, 2021.

KOSAREVA, Ekaterina K.; PIVKINA, Alla N.; MURAVYEV, Nikita V. Atomic force microscopy in energetic materials research: a review. **Energetic Materials Frontiers**, v. 3, n. 4, p. 290–302, 2022.

KUMAR, Harish *et al.* Avanços em sensores eletroquímicos baseados em nanomateriais para detecção rápida de aditivos alimentares: uma revisão abrangente. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, p. 118011, 2024.

KUMAR, R. *et al.* Development and validation of RP-HPLC method for estimation of fisetin in rat plasma. **South African Journal of Botany**, v. 140, p. 284–289, 2021. DOI: 10.1016/j.sajb.2020.05.010.

LI, G.; HUANG, J.; WANG, N.; HUANG, J.; ZHENG, Y.; ZHAN, G.; LI, Q. Carbon Quantum Dots Functionalized G-C₃N₄ Nanosheets as Enhanced Visible-Light

Photocatalysts for Water Splitting. **Diamond & Related Materials**, v. 116, p. 108242, 2021.

LI, N. *et al.* One-step synthesis of N, P co-doped orange carbon quantum dots with novel optical properties for bio-imaging. **Optical Materials**, v. 111, p. 110618, jan. 2021.

LI, P.; LI, S. F. Y. Recent advances in fluorescence probes based on carbon dots for sensing and speciation of heavy metals. **Nanophotonics**, v. 10, n. 2, p. 877–908, 5 nov. 2020.

LIMA DE OLIVEIRA, L. C.; MACHADO, W. S.; SCHIAVON, M. A. Carbon Dots: Chemical Synthesis, Properties and Applications – a review. **Revista Virtual de Química**, v. 15, n. 6, p. 1163–1178, 2023.

LIU, J. *et al.* Photophysical properties of nitrogen-doped carbon quantum dots synthesized by graphite. **Journal of Materiomics**, v. 10, n. 4, p. 828–836, 29 out. 2023.

LIU, Jianhua *et al.* Facile synthesis of N, B-doped carbon dots and their application for multisensor and cellular imaging. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 14, p. 3905–3912, 2017.

LI, X. *et al.* Comprehensive review of emerging contaminants: Detection technologies, environmental impact, and management strategies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 278, p. 116420–116420, 2 maio 2024.

LONG, X.; WU, S. Exploring the next super fluorescent carbon Dots: Hydrothermal synthesis of Dual-Function ultra-bright blue fluorescent carbon dots with a quantum yield of 75.4%. **Microchemical Journal**, v. 207, p. 112035, dez. 2024.

MAGDY, G.; ELMANSI, H.; BELAL, F.; EL-DEEN, A. K. Doped carbon dots as promising fluorescent nanosensors: synthesis, characterization, and recent applications. **Current Pharmaceutical Design**, v. 29, n. 6, p. 415–444, 2023.

MAHGOUB, H. A. *et al.* The effect of fucoidan or potassium permanganate on growth performance, intestinal pathology, and antioxidant status in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*). **Fish Physiology and Biochemistry**, v. 46, n. 6, p. 2109–2131, 22 ago. 2020.

METI, M. D. *et al.* Multi-spectroscopic investigation of the binding interaction of fosfomicin with bovine serum albumin. **Journal of Pharmaceutical Analysis**, v. 5, n. 4, p. 249–255, ago. 2015.

MOHANDOSS, S. *et al.* Uma revisão abrangente de pontos quânticos de carbono multifuncionais (CQDs): dopagem com heteroátomos, metais e lantanídeos para aplicações avançadas de sensoriamento. **Inorganic Chemistry Communications**, p. 115698, 2025.

MUHAMMED SHAMEEM, M. *et al.* A brief review on polymer nanocomposites and its applications. **Materials Today: Proceedings**, jan. 2021.

- MOLAEI, M. J. Carbon quantum dots and their biomedical and therapeutic applications: a review. **RSC Advances**, v. 9, n. 12, p. 6460–6481, 2019.
- NAGIME, P. V.; CHANDAK, V. S. A comprehensive review of nanomaterials synthesis: Physical, chemical, and biological approaches and emerging challenges. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 62, p. 103458, dez. 2024.
- NASCIMENTO-DIAS, B. L. do; ANJOS, V. de C. dos. Espectroscopia de fotoelétrons por raios X: conceitos físicos e os processos experimentais. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 43, 2021.
- NISHA, Km *et al.* Synthesis of Carbon Quantum Dots for Excellent Energy Density in Supercapacitors: A Comprehensive Review. 2024.
- OLIVEIRA, J. J. P. *et al.* Carbon quantum dots with ultra-high quantum yield for versatile turn-on sensor of gluten and cyanide ions. **Dyes and Pigments**, v. 229, p. 112312–112312, 28 jun. 2024.
- PARYA SIAHCHESHM; HEIDEN, P. High quantum yield carbon quantum dots as selective fluorescent turn-off probes for dual detection of Fe²⁺/Fe³⁺ ions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry**, v. 435, p. 114284–114284, 21 set. 2022.
- RACHMINA, R. *et al.* Enhanced fluorescence and heavy metal ion sensing using nitrogen-doped carbon quantum dots synthesized from banana peel waste. **Results in Engineering**, v. 29, p. 109321, mar. 2026.
- RINA, Ramole; BAILE, Mohini; JAIN, Ashish. A review: Development and validation of analytical methods. **Systematic Reviews in Pharmacy**, v. 12, n. 8, p. 450–454, 2021.
- ROSALES, S. *et al.* Systematic review of carbon quantum dots (CQD): Definition, synthesis, applications and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 219, p. 115854–115854, 20 maio 2025.
- SALVI, A. *et al.* Biomedical application of carbon quantum dots: a review. **Carbon Trends**, p. 100407–100407, 1 out. 2024.
- SALAENOI, J. *et al.* Characteristics of coconut husk cellulose and its effectiveness as a potassium permanganate absorbent for fishery applications. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 10, p. 100975, 9 out. 2024.
- SETHULEKSHMI, A. S. *et al.* Advances in doped carbon quantum dots: synthesis, mechanisms, and applications in sensing technologies. **Chemical Engineering Journal**, p. 163262–163262, 1 maio 2025.
- SHABBIR, H.; EDIT CSAPÓ; WOJNICKI, M. Carbon Quantum Dots: The Role of Surface Functional Groups and Proposed Mechanisms for Metal Ion Sensing. v. 11, n. 6, p. 262–262, 20 jun. 2023.

SINGH, P.; SINGH, L. K. Carbon quantum dots as a promising tool for heavy metal sensing and removal in wastewater. **Desalination and Water Treatment**, v. 324, p. 101435, 8 set. 2025.

SK, K. *et al.* Structural and optical properties of polyvinyl alcohol/copper oxide (PVA/CuO) nanocomposites. **Solid State Communications**, v. 370, p. 115221, set. 2023.

SONG, J. *et al.* Fluorescent boron and nitrogen co-doped carbon dots with high quantum yield for the detection of nimesulide and fluorescence staining. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 216, p. 296–302, 19 mar. 2019.

SONU ASHRITHA, K. S.; DSILVA WINFRED RUFUSS, D. Carbon quantum dots for sustainable water treatment: a critical review on synthesis, properties, challenges and applications in forward osmosis desalination technologies. **Chemical Engineering Journal**, v. 514, p. 163059, jun. 2025.

SRINIVASULU, S.; GOVINDAN, N.; RAJASEKHARAN INDRA, M. Quantum deep learning assisted carbon quantum dot sensors for classification of emerging organic pollutants in air quality monitoring. **Microchemical Journal**, v. 221, p. 116703, fev. 2026.

TAN, A.; YANG, G.; WAN, X. Ultra-high quantum yield nitrogen-doped carbon quantum dots and their versatile application in fluorescence sensing, bioimaging and anti-counterfeiting. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 253, p. 119583, maio 2021.

TRAN, N.-A. *et al.* Carbon dots in environmental treatment and protection applications. **Desalination**, v. 548, p. 116285, fev. 2023.

UPRETY, B.; ABRAHAMSE, H. Semiconductor quantum dots for photodynamic therapy: Recent advances. **Frontiers in Chemistry**, v. 10, 11 ago. 2022.

VERVALD, A. M. *et al.* Toward carbon dots from citric acid and ethylenediamine, part 1: Structure, optical properties, main luminophore at different stages of synthesis. **Carbon Trends**, v. 19, p. 100452, 5 jan. 2025.

WANG, J. *et al.* A dual-emitting fluoroprobe fabricated by aloe leaf-based N-doped carbon quantum dots and copper nanoclusters for nitenpyram detection in waters by virtue of inner filter effect and static quenching principles. **Analytica Chimica Acta**, v. 1289, p. 342182–342182, 3 jan. 2024.

WANG, Z.; HU, T.; LIANG, R.; WEI, M. Application of zero-dimensional nanomaterials in biosensing. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, p. 320, 2020.

WANG, Z. W. *et al.* Fluorescent quantum dots and its composites for highly sensitive detection of heavy metal ions and pesticide residues: a review. **Chemosensors**, v. 11, n. 7, p. 405–405, 19 jul. 2023.

XIE, W.-Q.; GONG, Y.-X. Measurement of permanganate index in environmental water via indirect phase-conversion strategy. **Journal of Chromatography A**, v. 1728, p. 464987, 10 maio 2024.

XU, X. *et al.* Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 12736, 2004.

YADAV, P. K. *et al.* Carbon Quantum Dots: Synthesis, Structure, Properties, and Catalytic Applications for Organic Synthesis. **Catalysts**, v. 13, n. 2, p. 422, 16 fev. 2023.

YANG, H. *et al.* Carbon quantum dots: preparation, optical properties, and biomedical applications. v. 18, p. 100376–100376, 1 jun. 2023.

YAO, B.; HUANG, H.; LIU, Y.; KANG, Z. Carbon dots: A small conundrum. **Trends in Cognitive Sciences**, v. 1, p. 235, 2019.

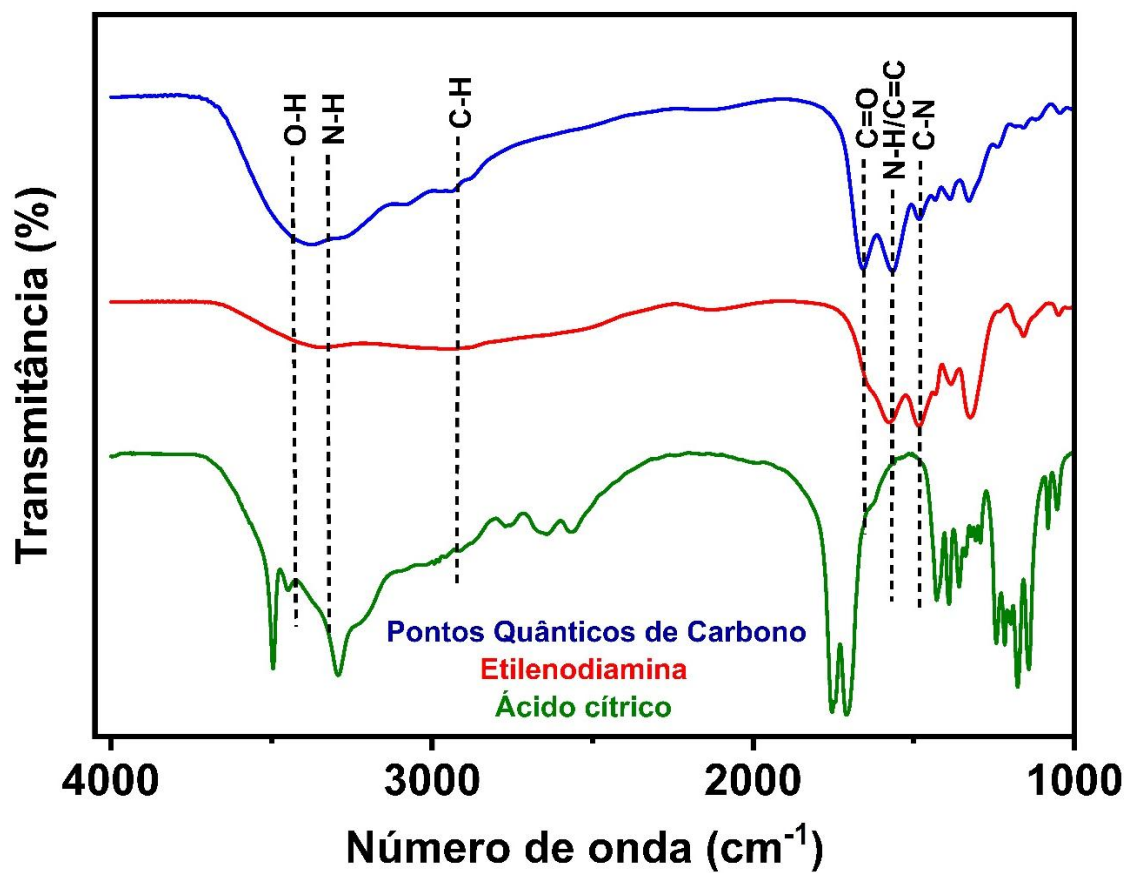
ZHAO, Z. *et al.* Fluorescence quenching mechanism of 9-hydroxyphenal-1-one carbon quantum dots by Cu²⁺ ions: an experimental and computational investigation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 408, p. 113103, mar. 2021.

ZHI, S.; YANG, X.; YAO, C. Nitrogen doped carbon dots for sensitive detection of permanganate and hydrazine by a fluorescence off-on strategy. **Green Analytical Chemistry**, v. 3, p. 100022, dez. 2022.

ZHU, L. *et al.* Highly efficient fabrication of lemon peel-derived carbon quantum dots for multicolor light-emitting diodes. **Green Chemistry**, 2025.

ZU, Fanlin *et al.* A extinção da fluorescência de pontos de carbono: uma revisão sobre mecanismos e aplicações. **Microchimica Acta**, v. 184, p. 1899–1914, 2017.

APÊNDICE A – ESPECTROS DE FTIR DOS PRECURSORES: ÁCIDO
CÍTRICO E ETILENODIAMINA E DOS PQCS OBTIDOS.



Fonte: Elaborado pela autora.