



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**SAMUEL VELOSO CARNEIRO**

**PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO E NANOPARTÍCULAS DE PRATA:  
NANOMATERIAIS COM POTENCIAL APLICAÇÃO PARA O SENSORIAMENTO  
DE PESTICIDAS**

**FORTALEZA**

**2019**

SAMUEL VELOSO CARNEIRO

PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO E NANOPARTÍCULAS DE PRATA:  
NANOMATERIAIS COM POTENCIAL APLICAÇÃO PARA O SENSORIAMENTO DE  
PESTICIDAS

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: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine.

Coorientador: Prof. Dr. Rafael Melo Freire.

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- C29p Carneiro, Samuel Veloso.  
Pontos Quânticos de Carbono e Nanopartículas de Prata : nanomateriais com potencial aplicação para o sensoramento de pesticidas / Samuel Veloso Carneiro. – 2019.  
98 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2019.  
Orientação: Prof. Dr. Pierre Basilio Almeida Fechine.  
Coorientação: Prof. Dr. Rafael Melo Freire.
1. Pontos Quânticos de Carbono. 2. Fluorescência. 3. Sensoriamento Químico. 4. Nanopartículas de Prata. 5. Pesticidas. I. Título.

CDD 540

---

SAMUEL VELOSO CARNEIRO

PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO E NANOPARTÍCULAS DE PRATA:  
NANOMATERIAIS COM POTENCIAL APLICAÇÃO PARA O SENSORIAMENTO DE  
PESTICIDAS

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: Físico-Química.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr<sup>a</sup>. Luciana Magalhães Rebêlo Alencar  
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

Eu dedico esse trabalho à minha mãe, Idalina de Andrade Veloso, e a todos os meus professores que contribuíram para o profissional que me tornei hoje.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por todas as bênçãos que tem me concedido;

Aos meus pais, Idalina de Andrade Veloso e Francisco Zaneval Rodrigues Carneiro, por tudo que me concederam em toda minha vida. Agradeço especialmente à minha mãe, por me acompanhar, incentivar e apoiar em toda minha jornada escolar e acadêmica;

Ao Professor Pierre Basílio Almeida Fechine, pela paciência, orientação e conselhos ao longo de todo o mestrado. Desde quando fiz a disciplina de Fundamentos de Físico-Química, sempre o tive como referência, porque tive certeza de sua grandeza como profissional e como ser humano; agradeço a Deus pela oportunidade de tê-lo como meu orientador;

Ao meu amigo e co-orientador Rafael Melo Freire, por todas as horas de conversas e de apoio a fim de me mostrar os melhores caminhos para eu conduzir meu trabalho;

Ao Grupo de Química de Materiais Avançados (GQMat), que tornou possível o desenvolvimento e realização dos experimentos. Agradeço a todos os integrantes do grupo, meus amigos que me ajudaram em todos os momentos, e especialmente à Lillian Fechine, por todo o acompanhamento do meu projeto, por todas as conversas e dicas, que contribuíram fortemente para o aprimoramento desse trabalho. Também não poderia deixar de mencionar os amigos que compartilharam suas experiências e contribuíram para minha formação: Alvernes, Anderson, Natália, Tiago, Elayne e Eduardo;

Aos alunos de iniciação científica que me auxiliaram a longo do mestrado. Gostaria de agradecer especialmente ao Victor Hugo e ao Osmar Júnior, por terem me acompanhado em todos os momentos, principalmente os mais corridos. Sem vocês eu não teria conseguido todos os resultados que obtive e em tão pouco tempo. Agradeço também aos meus amigos e alunos de iniciação científica do curso de Engenharia de Alimentos, Marcos Huann e Nathaly de Paula por terem aceitado trabalhar comigo nesse período;

Aos meus amigos Joelson e David pela amizade, lealdade e por compartilhar todos os momentos alegres e os difíceis, fazendo esses serem menos angustiantes. Agradeço também aos meus amigos Anderson e Ribamar, que completaram a turma de Físico-Química Avançada em 2018.1. Foram muitos os momentos em que nós cinco ficamos estudando, deduzindo equações, treinando para concursos... Juntos evoluímos na disciplina e adquirimos conhecimentos que serão nossos para toda a vida;

Ao professor e amigo Rafael Audino Zambelli, por todas as parcerias e por sempre manter o laboratório de cereais da engenharia de alimentos de portas abertas;

Aos meus amigos dos cursos de Química (bacharelado) e (licenciatura), que contribuíram para minha formação profissional;

Aos Professores Ronaldo Ferreira do Nascimento, Gisele Simone Lopes e Pedro de Lima Neto, que compuseram a banca do meu Exame Geral de Conhecimento, por todas as sugestões que tornaram esse trabalho cada vez melhor;

Aos Professores Selma Mazzeto, Claudenilson Clemente, Marcos Carlos de Mattos, Paulo Naftali Casciano, Adonay Rodrigues Loiola e Gisele Simone Lopes, por todo o aprendizado que tive nas disciplinas ao longo do mestrado;

Ao Professor Francisco Belmino Romero, por me acompanhar desde a graduação, pelos conselhos e pelo grande aprendizado tanto em Físico-Química como também na vida acadêmica;

Ao Departamento de Química Analítica e Físico-Química por ter sido minha segunda casa, desde a graduação;

Ao Programa de Pós-Graduação em Química e à Universidade Federal do Ceará por toda a infraestrutura disponibilizada para o desenvolvimento do trabalho;

A todos que contribuíram direta e indiretamente para a realização dos meus experimentos.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001.

## RESUMO

Estratégias de sensoriamento químico estão sendo desenvolvidas como uma possível alternativa para detectar pesticidas em amostras de alimentos, de forma simples e de baixo custo. Dentre os nanomateriais empregados, os Pontos Quânticos de Carbono (PQCs) constituem uma ótima opção para a construção de um sensor, cujo mecanismo de sensoriamento se baseia na transferência de energia ressonante de Förster (FRET). Assim, nanopartículas de prata (AgNPs) podem ser utilizadas na supressão de luminescência dos PQCs, o que as tornam excelentes coadjuvantes na identificação dos analitos. Portanto, o objetivo desse trabalho é propor uma estratégia de sensoriamento utilizando PQCs e AgNPs, a fim de identificar pesticidas de diferentes classes químicas, por meio de métodos quimiométricos. Os PQCs foram sintetizados pelo método solvotérmico e as AgNPs obtidas foram estabilizadas com poliacrilato de sódio (PAA) e polietilenoimina (BPEI). As amostras foram caracterizadas por espectrofotometria UV-Vis, espectroscopia de fluorescência, TEM, FTIR, espectroscopia Raman e XPS. As amostras selecionadas para o sensoriamento apresentaram bandas de emissão próximas a 420 nm, região da banda de absorção das AgNPs. As amostras Ag@PAA e a Ag@BPEI apresentaram tamanhos de partícula de  $2,24 \pm 0,49$  nm e de  $17,95 \pm 12,59$  nm, respectivamente. Após a otimização das condições experimentais e através de análise discriminante, os pesticidas propanil, paration, dimetoato, clorpirifos e pirimicarbe foram identificados com um nível de confiança de 95%. Posteriormente, o poder de discriminação da estratégia foi avaliado para três desses pesticidas, utilizando-se amostras de arroz, cenoura, laranja e pimentão. Avaliou-se, em seguida, a discriminação dos pesticidas utilizando-se concentrações mais baixas dos analitos, aplicando-se os métodos de Análise Linear Discriminante (LDA) e Análise de Componentes Principais (PCA). Com isso, foi possível verificar a sensibilidade da estratégia de sensoriamento até uma concentração de 0,025 ppm de pesticida. Portanto, foi possível desenvolver uma estratégia de sensoriamento baseada em PQCs para a identificação de pesticidas em alimentos.

**Palavras-chave:** Pontos Quânticos de Carbono. Fluorescência. Sensoriamento Químico. Nanopartículas de Prata. Pesticidas.



## ABSTRACT

Chemical sensing strategies are being developed as a possible alternative to detect pesticides in food samples, in a simple way and low cost. Among the nanomaterials used, the carbon quantum dots (PQCs) are a great option for the construction of a sensor, whose sensing mechanism is based on the Förster Resonance Energy Transfer (FRET). Then, silver nanoparticles (AgNPs) can be used in the quenching of luminescence of the PQCs, which make them excellent coadjuvants in the identification of the analytes. Therefore, the objective of this work is to propose a strategy of sensing using PQCs and AgNPs, in order to identify pesticides of different chemical classes, by means of chemometrics methods. The PQCs were synthesized by the solvothermal method and the AgNPs obtained were stabilized with sodium polyacrylate (PAA) and polyethyleneimine (BPEI). The samples were characterized by UV-Vis spectrophotometry, fluorescence spectroscopy, TEM, FTIR, Raman spectroscopy and XPS. The samples selected for the sensing showed emission bands close to 420 nm, the region of the AgNPs absorption band. Ag@PAA and Ag@BPEI samples had particle sizes of  $2.24 \pm 0.49$  nm and  $17.95 \pm 12.59$  nm, respectively. After optimization of the experimental conditions and through discriminant analysis, the pesticides propanyl, parathion, dimethoate, chlorpyrifos and pyrimicarb were identified with a confidence level of 95%. Subsequently, the power of discrimination of the strategy was evaluated for three of these pesticides, using samples of rice, carrot, orange and pepper. The discriminating of pesticides was then evaluated using lower concentrations of analytes by applying the Linear Discriminant Analysis (LDA) and Principal Component Analysis (PCA) methods. With this, it was possible to verify the sensitivity of the sensing strategy up to a concentration of 0.025 ppm of pesticide. Therefore, it was possible to develop a PQC-based sensing strategy for the identification of pesticides in food.

**Keywords:** Carbon Quantum Dots. Fluorescence. Chemical Sensing. Silver Nanoparticles. Pesticides.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Diferentes escalas de materiais inorgânicos e biológicos.....	14
Figura 2	– Levantamento sobre a produção científica relacionada a trabalhos contendo POCs, realizado em 18 de junho de 2019.....	17
Figura 3	– Abordagens bottom up e top down para a síntese de POCs.....	20
Figura 4	– Fórmula estrutural da riboflavina.....	21
Figura 5	– Polímeros que podem ser utilizados como agentes estabilizantes durante a síntese de AgNPs: (a) PAA; (b) BPEI.....	24
Figura 6	– Formação da banda plasmônica em AgNPs.....	25
Figura 7	– Fluxograma representativo da classificação geral dos pesticidas, incluído os que foram utilizados nesse trabalho.....	28
Figura 8	– Ilustração esquemática da síntese e funcionalização das AgNPs.....	36
Figura 9	– Representação esquemática do teste de identificação dos pesticidas utilizado nesse trabalho.....	38
Figura 10	– Espectros UV-Vis dos POCs sintetizados de acordo com o planejamento experimental: (a) amostras sintetizadas em água; (b) amostras sintetizadas em etanol.....	40
Figura 11	– Espectros de fluorescência dos POCs sintetizados de acordo com o planejamento experimental: (a) amostras sintetizadas em água; (b) amostras sintetizadas em etanol.....	42
Figura 12	– Espectros de FTIR das amostras de POCs obtidas de acordo com o planejamento experimental: (a) amostras sintetizadas em água; (b) amostras sintetizadas em etanol	45
Figura 13	– Espectro UV-Vis das AgNPs sintetizadas: (a) Ag@PAA; (b) Ag@BPEI.....	46
Figura 14	– Imagens de TEM das amostras de AgNPs (a esquerda) juntamente aos respectivos histogramas de frequência do tamanho das partículas (a direita). As contagens foram realizadas a partir de nanopartículas selecionadas randomicamente: (a) Ag@PAA; (b) Ag@BPEI.....	47

Figura 15 – FTIR das amostras de Ag@BPEI, BPEI, Ag@PAA, PAA.....	48
Figura 16 – Espectro de XPS para a amostra Ag@PAA, com as respectivas deconvoluções: (a) varredura; (b) Ag3d; (c) C1s; (d) O1s.....	49
Figura 17 – Espectro de XPS para a amostra Ag@BPEI, com as respectivas deconvoluções: (a) varredura; (b) Ag3d; (c) C1s; (d) N1s.....	50
Figura 18 – Curvas de TGA e DTG para os nanocompósitos de prata: (a) Ag@PAA; (b) Ag@BPEI.....	51
Figura 19 – Espectros de fluorescência das amostras: (a) CD6; (b) CD8.....	53
Figura 20 – (a) Imagem de TEM da amostra CD6; (b) distribuição de tamanho da amostra CD6.....	54
Figura 21 – Espectros Raman das amostras (a) CD6; (b) CD8.....	55
Figura 22 – Espectros de XPS da amostra CD6 com as respectivas deconvoluções: (a) varredura; (b) C1s; (c) O1s; e (d) N1s.....	56
Figura 23 – Espectros de XPS da amostra CD8 com as respectivas deconvoluções: (a) varredura; (b) C1s; (c) O1s; e (d) N1s.....	57
Figura 24 – Estrutura química esperada para os PQCs.....	58
Figura 25 – Efeito da concentração dos PQC's na intensidade de fluorescência: (a) espectros das diferentes concentrações de CD6; (b) linearização da intensidade de fluorescência em função da concentração de CD6; (c) espectros da amostra CD8; (d) linearização para a amostra CD8.....	59
Figura 26 – Avaliação da intensidade de fluorescência das amostras em concentrações mais altas: (a) espectros da amostra CD6; (b) intensidade de fluorescência em função da concentração da amostra CD6; (c) espectros da amostra CD8; (d) intensidade de fluorescência em função da concentração da amostra CD8.....	61
Figura 27 – Ensaio de titulação das amostras de PQC's: (a) CD6 + Ag@PAA; (b) CD6 + Ag@BPEI; (c) CD8 + Ag@PAA; (d) CD8 + Ag@BPEI.....	62
Figura 28 – Detecção dos pesticidas em PBS (pH= 7,4): (a) padrões de resposta de fluorescência dos pesticidas avaliados para a amostra CD6; (b) plotagem	69

dos fatores canônicos obtidos do processo de agrupamento da LDA para CD6; (c) padrões de resposta de fluorescência dos pesticidas avaliados para a amostra CD8; (d) plotagem dos fatores canônicos obtidos do processo de agrupamento da LDA para CD8. Cada valor de média assim como desvio padrão foi calculado utilizando 6 replicatas.....

- Figura 29 – Detecção dos pesticidas em amostras reais. (a); (c); (e); (g): padrões de resposta de fluorescência dos pesticidas avaliados para o extrato de arroz, cenoura, laranja e pimentão, respectivamente; (b); (d); (f); (h): plotagem dos fatores canônicos obtidos do processo de agrupamento da LDA para amostras de arroz, cenoura, laranja e pimentão, respectivamente. Cada valor de média assim como desvio padrão foi calculado utilizando 6 replicatas..... 71
- Figura 30 – Plotagem dos fatores canônicos obtidos do processo de agrupamento da LDA para as amostras reais: (a) arroz fortificado com 0,25 ppm de pesticida; (b) arroz fortificado com 0,025 ppm de pesticida; (c) pimentão fortificado com 0,25 ppm de pesticida; (d) pimentão fortificado com 0,025 ppm de pesticida..... 72
- Figura 31 – Plotagem dos fatores canônicos obtidos do processo de agrupamento da LDA para as amostras reais, a partir das 23 componentes geradas pela PCA dos espectros completos: (a) arroz fortificado com 2,5 ppm de pesticida; (b) arroz fortificado com 0,25 ppm de pesticida; (c) arroz fortificado com 0,025 ppm de pesticida; (d) pimentão fortificado com 2,5 ppm de pesticida; (e) pimentão fortificado com 0,25 ppm de pesticida; (f) pimentão fortificado com 0,025 ppm de pesticida..... 74
- Figura 32 – Plotagem dos fatores canônicos obtidos do processo de agrupamento da LDA considerando-se diferentes concentrações dos pesticidas, analisados separadamente: (a) arroz fortificado com paration; (b) arroz fortificado com pirimicarbe; (c) arroz fortificado com propanil; (d) pimentão fortificado com paration; (e) pimentão fortificado com pirimicarbe; (f) pimentão fortificado com propanil..... 75

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Rendimento Quântico das amostras de PQC's sintetizadas de acordo com o planejamento experimental.....	43
Tabela 2 – Resultados do teste de efeito da concentração para as amostras de PQC's selecionadas para o desenvolvimento do sensor químico.....	60
Tabela 3 – Concentrações das AgNPs utilizadas nos testes de sensoriamento.....	63
Tabela 4 – Parâmetros obtidos a partir da linearização da Equação de Stern-Volmer para os diferentes sistemas de sensoriamento utilizados nesse trabalho.....	65
Tabela 5 – Valores de $K_{SV}$ , $K_Q$ , $n$ , $\Delta G$ , $\Delta H$ e $\Delta S$ obtidos a partir da interação dos PQC's com as amostras Ag@PAA e Ag@BPEI a 303,15 e 313,15 K.....	66

## SUMÁRIO

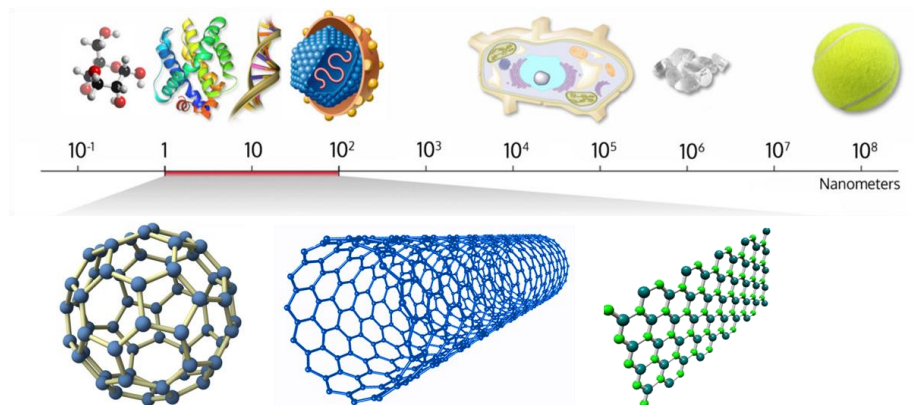
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	15
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	15
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	15
<b>3</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	16
<b>3.1</b>	<b>Pontos quânticos de Carbono</b> .....	16
<b>3.1.1</b>	<i>Fluorescência dos PQCs</i> .....	17
<b>3.1.2</b>	<i>Preparação de PQCs</i> .....	19
<b>3.1.3</b>	<i>Precursores dos PQCs</i> .....	20
<b>3.2</b>	<b>Nanopartículas de prata</b> .....	22
<b>3.2.1</b>	<i>Métodos de síntese de AgNPs</i> .....	22
<b>3.2.2</b>	<i>Agentes estabilizantes</i> .....	23
<b>3.2.3</b>	<i>Superfície plasmônica de ressonância</i> .....	24
<b>3.3</b>	<b>Transferência de energia ressonante de Förster (FRET)</b> .....	25
<b>3.4</b>	<b>Pesticidas</b> .....	25
<b>3.4.1</b>	<i>Classificação dos pesticidas</i> .....	26
<b>3.5</b>	<b>Métodos analíticos para identificar pesticidas</b> .....	28
<b>3.6</b>	<b>Métodos quimiométricos na análise de pesticidas</b> .....	29
<b>3.6.1</b>	<i>Métodos não supervisionados de reconhecimento de padrões</i> .....	30
<b>3.6.2</b>	<i>Métodos supervisionados de reconhecimento de padrões</i> .....	31
<b>3.6.3</b>	<i>Métodos de calibração multivariada</i> .....	32
<b>3.7</b>	<b>Motivação para o desenvolvimento da pesquisa</b> .....	32
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	34
<b>4.1</b>	<b>Material</b> .....	34
<b>4.2</b>	<b>Síntese dos PQCs</b> .....	34
<b>4.3</b>	<b>Testes preliminares dos PQCs obtidos por meio do planejamento experimental</b> .....	35
<b>4.4</b>	<b>Síntese das AgNPs</b> .....	35
<b>4.5</b>	<b>Caracterizações estruturais das AgNPs e dos PQCs</b> .....	36
<b>4.6</b>	<b>Testes de sensoriamento de pesticidas</b> .....	37
<b>4.7</b>	<b>Testes com amostras reais</b> .....	39

<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>40</b>
<b>5.1</b>	<b>Planejamento experimental</b> .....	<b>40</b>
<b>5.2</b>	<b>Caracterizações estruturais das AgNPs</b> .....	<b>45</b>
<b>5.3</b>	<b>Caracterizações estruturais dos PQCs</b> .....	<b>52</b>
<b>5.4</b>	<b>Desenvolvimento do sensor químico</b> .....	<b>58</b>
<b>5.5</b>	<b>Testes de detecção de pesticidas</b> .....	<b>68</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>76</b>
<b>7</b>	<b>PERSPECTIVAS</b> .....	<b>77</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>78</b>
	<b>APÊNDICE A - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL ELABORADO PARA A SÍNTESE DOS PQCs</b> .....	<b>93</b>
	<b>APÊNDICE B - ESPECTROS DE EXCITAÇÃO DOS PCQS SINTETIZADOS DE ACORDO COM O PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL: (A) AMOSTRAS SINTETIZADAS EM ÁGUA; (B) AMOSTRAS SINTETIZADAS EM ETANOL</b> .....	<b>94</b>
	<b>APÊNDICE C - CURVAS DE SUPERFÍCIE OBTIDAS A PARTIR DOS RESULTADOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL: (A) AMOSTRAS SINTETIZADAS EM ÁGUA; (B) AMOSTRAS SINTETIZADAS EM ETANOL</b> .....	<b>95</b>
	<b>APÊNDICE D - COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE EMISSÃO DOS PQC'S (CD6, CD8 e CD9) COM OS ESPECTROS DE ABSORÇÃO DAS AMOSTRAS: (A) Ag@PAA; (B) Ag@BPEI</b> .....	<b>96</b>
	<b>APÊNDICE E - ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA EM DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA DE EXCITAÇÃO DA AMOSTRA DE RIBOFLAVINA</b> .....	<b>97</b>
	<b>APÊNDICE F - CURVAS DE TITULAÇÃO LINEARIZADAS DOS PQC'S COM AS AgNPs A TEMPERATURA AMBIENTE</b> .....	<b>98</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia estuda a manipulação de átomos e moléculas para fabricar materiais, nos quais pelo menos uma de suas dimensões está na faixa de nanômetros (1 – 100 nm) (KHATRI; TYAGI; RAWTANI, 2017; THARMAVARAM; RAWTANI; PANDEY, 2017). Assim, os materiais avançados, que se encontram nessa faixa, são denominados de nanomateriais e compreendem nanotubos, nanofolhas, além de uma grande variedade de nanopartículas. De acordo com a Figura 1, é possível observar a dimensão nanométrica ( $10^{-9}$  m), comparada com a de outros materiais, dentre os quais se destacam materiais biológicos.

Figura 1 – Diferentes escalas de materiais inorgânicos e biológicos.



Adaptado de <http://www.wichlab.com/nanometer-scale-comparison-nanoparticle-size-comparison-nanotechnology-chart-ruler-2/> Acesso: 20/12/2018 às 19:01 h.

Dentre os nanomateriais, uma classe que vem ganhando destaque nos últimos anos são os materiais a base de carbono. Esse elemento é um dos mais abundantes do universo, existindo em diversas formas alotrópicas na natureza e como componente majoritário dos organismos vivos. Em escala nanométrica, observa-se que os materiais que contêm carbono podem existir na forma de nanofibras, nanotubos, grafenos, fulerenos e pontos quânticos (JALEEL; PRAMOD, 2018). Vale salientar que os pontos quânticos de carbono (PQC) têm ganhado destaque nas últimas décadas devido à sua elevada aplicabilidade, especialmente no campo dos sensores. Nesse tipo de sensor, muito utilizado na análise de contaminantes, é possível explorar o seu mecanismo de fluorescência, a fim de detectar e quantificar o analito (LI *et al.*, 2018). Portanto, o presente trabalho busca desenvolver uma nova estratégia de sensoriamento químico, com potencial para ser aplicado na análise de pesticidas em amostras de alimentos.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Desenvolver uma estratégia de sensoriamento baseada no mecanismo de fluorescência dos PQC's associado a nanopartículas de prata (AgNPs), para identificação de pesticidas em extratos de alimentos.

### 2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar PQC's pelo método solvotermal, a partir de um planejamento experimental, estudando as variáveis de síntese: tempo, temperatura e solvente;
- Obter os espectros de absorção e emissão das amostras obtidas, assim como os respectivos rendimentos quânticos e os espectros vibracionais na região do infravermelho (FTIR);
- Sintetizar AgNPs, utilizando polímeros como agentes estabilizantes;
- Caracterizar as AgNPs por espectrofotometria UV-Vis, microscopia eletrônica de transmissão (TEM), FTIR, espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e análise termogravimétrica (TGA);
- Caracterizar as amostras selecionadas de PQC's por TEM, espectroscopia Raman e XPS.
- Avaliar o efeito da concentração na intensidade de fluorescência dos PQC's e determinar a melhor concentração de AgNPs para o sensoriamento;
- Desenvolver uma estratégia de sensoriamento químico para identificar os pesticidas propanil, paration, dimetoato, clorpirifos e pirimicarbe, através de métodos quimiométricos.

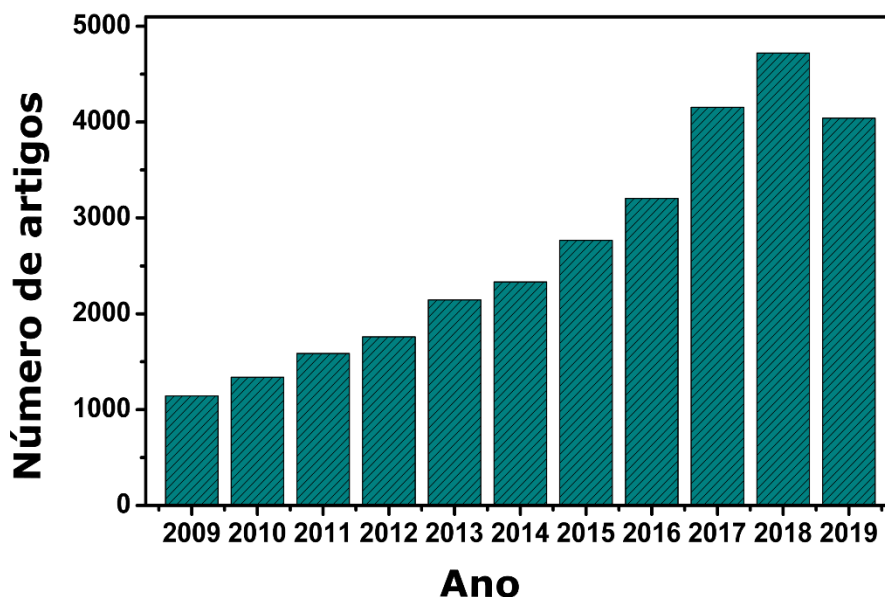
### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 Pontos quânticos de Carbono

Os PQC's constituem uma nova classe de materiais de carbono fluorescentes apresentando diâmetro inferior a 10 nm (TUERHONG; XU; YIN, 2017). Trata-se de nanopartículas, descobertas acidentalmente em 2004, durante o processo de purificação dos nanotubos de carbono (XIAOYOU XU *et al.*, 2004). Sua estrutura pode ser amorfa ou nanocristalina com núcleos de carbono  $sp^2$ , embora alguns estudos recentes mostrem a existência de estruturas semelhantes a do diamante, constituída por carbonos  $sp^3$  (ZHENG *et al.*, 2015). Nos últimos anos, os PQC's têm sido bastante estudados devido às suas excelentes propriedades: biocompatibilidade (LIAO; CHENG; ZHOU, 2016), fácil síntese e funcionalização (HU *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2018) e estabilidade fotoluminescente (HUANG *et al.*, 2014b). Associando essas propriedades, os PQC's podem ser aplicados em diversas áreas, como fotocatalise (LI *et al.*, 2010), nanomedicina (PENG *et al.*, 2017), educação (CRUZ *et al.*, 2017) e como sensores de pesticidas (LIN *et al.*, 2018).

Para verificar o estado da arte, uma pesquisa na base de dados científica *ScienceDirect* (<http://www.sciencedirect.com>) revelou um aumento gradativo das pesquisas envolvendo o termo “Carbon Quantum Dots”, em um projeção realizada entre os anos de 2009 e 2019, conforme apresentado na Figura 2. A partir dos dados apresentados, é possível entender a relevância da pesquisa acerca dos PQC's. Ao longo de dez anos, a quantidade de artigos científicos publicados sobre esses nanomateriais praticamente quadruplicou. Pode-se perceber, desse modo, que vários grupos de pesquisa estudam novas rotas sintéticas e novos precursores para obter PQC's que possam ser aplicados nas diversas áreas mencionadas. Vale salientar que as propriedades ópticas dos PQC's podem ser moduladas em função desses fatores. Nesse sentido, nanopartículas com diferentes estruturas são obtidas, de forma que é essencial caracterizá-las estruturalmente, além de investigar possíveis aplicações, tais como no sensoriamento químico. Assim, a proposta desse trabalho é explorar o potencial dos PQC's como sensores químicos de pesticidas.

Figura 2 – Levantamento sobre a produção científica relacionada a trabalhos contendo PQC's, realizado em 18 de junho de 2019.



Fonte: próprio autor

### 3.1.1 Fluorescência dos PQC's

Os PQC's apresentam como propriedade principal uma intensa fotoluminescência dependendo do comprimento de onda de excitação. Esse processo de emissão de luz pode ser classificado em fluorescência e fosforescência. Em ambos os processos a forma de excitação dos elétrons na molécula se dá pela absorção de fótons. A diferença marcante entre os processos é indicada pelo número quântico de spin: na fluorescência, ocorre a emissão de um fóton durante uma transição entre estados com mesmo número quântico de spin, enquanto na fosforescência, a transição ocorre entre estados com números quânticos de spin diferentes. Como consequência, o processo de fluorescência possui um tempo de vida curto (entre  $10^{-8}$  e  $10^{-4}$  s), enquanto a fosforescência apresenta um tempo de vida mais longo ( $10^{-4}$  a  $10^2$  s), após a excitação (HARRIS, 2017). Assim, os PQC's possuem um processo de emissão por fluorescência, uma vez que sua intensa luminescência é visualizada apenas enquanto as partículas estão sendo excitadas.

O mecanismo de fluorescência característico dessas nanopartículas pode ser utilizado em aplicações analíticas (TUERHONG; XU; YIN, 2017). Vale destacar que a intensa fluorescência dos PQC's está diretamente relacionada ao seu rendimento quântico. Para calcular esse parâmetro, diferentes concentrações da amostra são preparadas em solução

aquosa e os espectros de fluorescência são registrados. Então, a intensidade de fluorescência integrada obtida para a amostra em função da absorvância é comparada com um padrão (geralmente sulfato de quinina, rodamina B ou fluoresceína), utilizando a Equação (1) (ZHU *et al.*, 2014):

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

onde  $\Phi$  é o rendimento quântico,  $I$  é 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. O subscrito *ref* refere-se aos valores obtidos para o padrão, o qual apresenta rendimento quântico conhecido.

Há três teorias que buscam explicar a luminescência dos PQC: efeito de confinamento quântico (transições *band-gap*), efeito de armadilhas de superfície, e o estado da molécula (ZHU *et al.*, 2015). A primeira teoria foi estudada por Li *et al.* (LI *et al.*, 2010), através da preparação de PQC por métodos eletroquímicos. Esses autores obtiveram PQC na faixa de 1,2 a 3,8 nm e observaram que as propriedades de fotoluminescência variaram sensivelmente de acordo com o tamanho de partícula; para comprovar que a variação da energia era proveniente do núcleo grafítico, os mesmos autores fizeram cálculos teóricos e mostraram que à medida que o tamanho do núcleo aumentava, havia uma diminuição no *gap* de energia. Assim, deduziu-se que a forte emissão de luz dos PQC era proveniente da estrutura do grafeno presente no núcleo dos PQC.

Estudos recentes apontam uma dependência entre o comprimento de onda de excitação com o comprimento de onda de emissão nos PQC (WANG *et al.*, 2013); nesses trabalhos, essa característica está relacionada a defeitos existentes na superfície das nanopartículas, ocasionados por grupos funcionais presentes. Tais grupos possuem vários níveis de energia, o que resulta em uma série de armadilhas emissivas. Nessa perspectiva, a funcionalização das nanopartículas tem um relevante papel na estabilidade da sua superfície, envolvendo sítios de armadilhas de energia, responsáveis pela emissão de luz (DONG *et al.*, 2013a). Considerando isso, normalmente realiza-se a funcionalização dos PQC, o que reflete em um aumento no seu rendimento quântico. Li e colaboradores modificaram a superfície dos PQC com moléculas orgânicas contendo nitrogênio e observaram que a funcionalização da superfície das nanopartículas resultou no aumento na intensidade de sua fluorescência (LI *et al.*, 2014).

É importante ressaltar que, mesmo sem a adição de agentes funcionalizantes, aqueles precursores que possuem em sua estrutura grupos funcionais com átomos de nitrogênio e enxofre, por exemplo, são capazes de produzir PQC's com excepcionais propriedades ópticas. Como exemplo, reporta-se na literatura PQC's altamente fluorescentes, sintetizados a partir de L-cisteína e glutatona; nesse caso, ambos os precursores apresentam grupos funcionais tiol, carboxila e amina (ODRIOZOLA *et al.*, 2007).

A terceira teoria, denominada de estado da molécula, relaciona a fluorescência dos PQC's à presença de grupos cromóforos na superfície ou no interior da nanopartícula. De acordo com essa hipótese, pequenas moléculas de fluoróforos são formadas em baixas temperaturas de reação. Com o aumento da temperatura, o processo de carbonização prossegue, e o núcleo carbônico é formado; simultaneamente ocorrem reações de desidratação e de consumo dos fluoróforos iniciais (KRYSMANN *et al.*, 2012). Diante do exposto, nesse trabalho a segunda teoria consegue explicar melhor a fluorescência dos PQC's sintetizados, pois espera-se que estes possuam diferentes grupos funcionais em sua superfície.

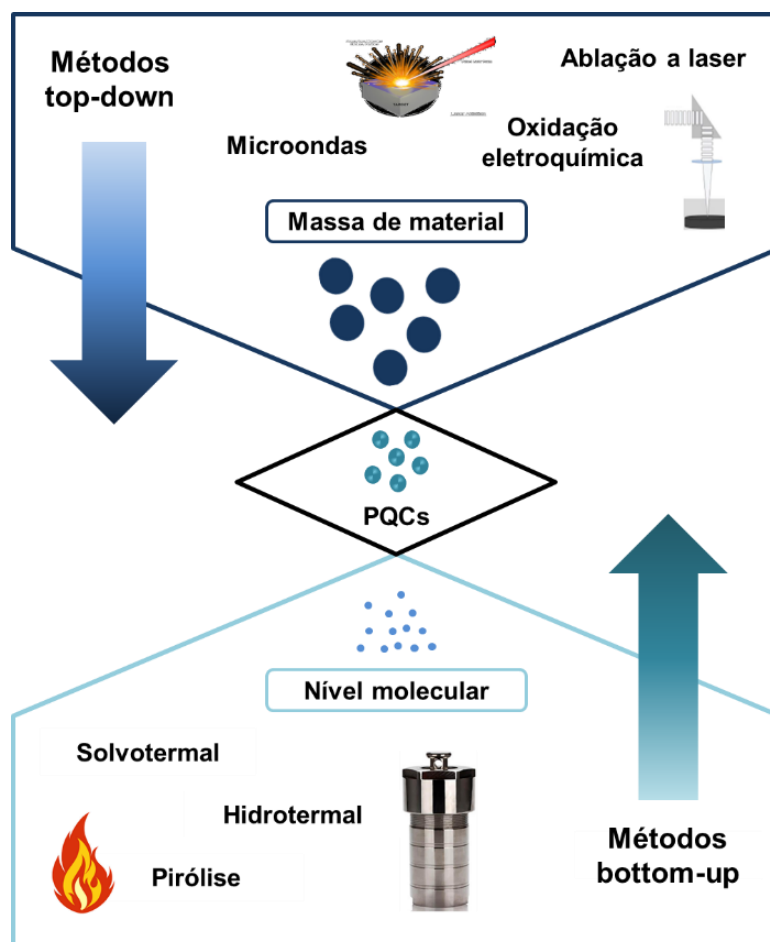
### 3.1.2 Preparação de PQC's

Os métodos de síntese dos PQC's incluem as vias *top down* e *bottom up*, conforme é possível observar na Figura 3. No primeiro caso, parte-se de materiais com estruturas de carbono maiores, como carvão ativado (DONG *et al.*, 2010) ou grafite (YA-PING SUN *et al.*, 2006), utilizando diferentes metodologias, que incluem ablação a laser, radiação de micro-ondas e oxidação eletroquímica.

Por outro lado, nas abordagens *bottom up*, os PQC's podem ser sintetizados a partir de precursores moleculares, como por exemplo, ácido cítrico (CAI *et al.*, 2015), histidina (HUANG *et al.*, 2014a), carboidratos (TANG *et al.*, 2017) e quitosana (CHOWDHURY; GOGOI; MAJUMDAR, 2012). Esses precursores podem ser submetidos à pirólise assistida por micro-ondas (ZHAI *et al.*, 2012), métodos solvotérmicos (WU *et al.*, 2012) e hidrotérmicos (DE YRO *et al.*, 2019). Durante o tratamento hidrotérmico, ocorrem reações de desidratação, polimerização e nucleação, conforme observado por Yang *et al.* (2011). Esses autores promoveram o tratamento hidrotérmico de glucosamina a 140° C em autoclave, no qual foram obtidas nanopartículas de carbono, com fluorescência em 510 nm (YANG; LI; WANG, 2011). Vale ressaltar que através dessa abordagem controla-se mais

facilmente o tamanho das nanopartículas sintetizadas, e conseqüentemente, a fluorescência dos PQC's, observando-se também uma melhor estabilidade coloidal do material em água.

Figura 3 – Abordagens *bottom up* e *top down* para a síntese de PQC's.



Fonte: Próprio autor.

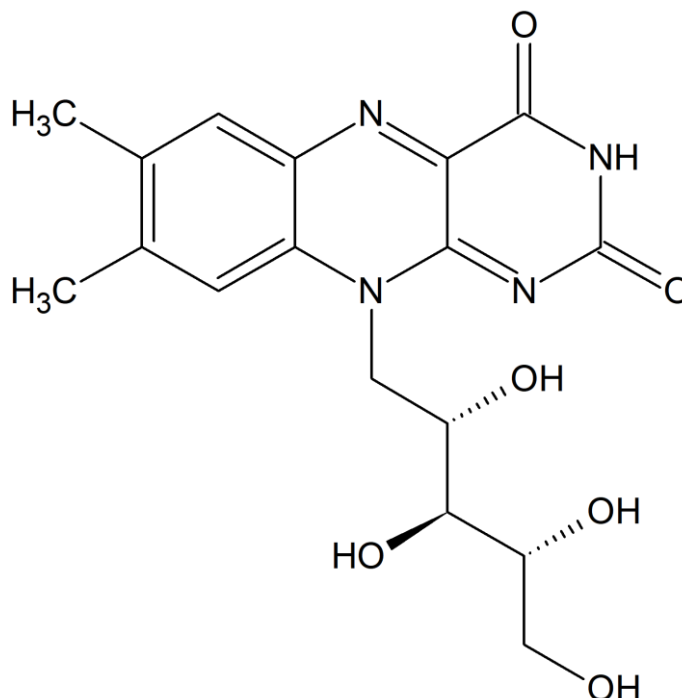
### 3.1.3 Precursores dos PQC's

Para a obtenção dos PQC's, inúmeras fontes de carbono, além daquelas mencionadas na seção 3.1.2, podem ser utilizadas como precursores sintéticos. Pode-se partir de materiais como fio de cabelo (LIU *et al.*, 2014a), grama (LIU *et al.*, 2012); alimentos, como suco de laranja (SAHU *et al.*, 2012), chá (KONWAR *et al.*, 2017), leite (WANG *et al.*, 2016a), ou precursores moleculares, como ácido cítrico (ZHOU *et al.*, 2015a), glicose (ZHANG *et al.*, 2014) e ácido fólico (CAMPOS *et al.*, 2016a). Além desses, um precursor molecular inédito na literatura é a riboflavina.

Também conhecida como vitamina B2, a riboflavina é uma das vitaminas hidrossolúveis mais importantes envolvidas em muitas reações de óxido-redução em processos bioquímicos, sendo uma substância de baixa toxicidade (ASTANOV *et al.*, 2014; VOICESCU *et al.*, 2019). Essa molécula é composta por uma unidade de isoaloxazina e uma unidade do álcool ribose, conforme apresentado na Figura 4, e possui uma fluorescência característica com comprimento de onda máximo de emissão entre 520 e 530 nm, relacionado à forte emissão da coloração verde, quando presente em solução aquosa (LEWANDOWSKI *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2017).

Contudo, a riboflavina é muito sensível à luz, sendo facilmente degradada, tanto na região do ultravioleta, como do visível, o que limita a sua utilização como sensor químico (EWING, 1972) Além disso, quando a riboflavina é reduzida, há extinção da sua fluorescência. A fim de contornar esse problema, utilizando-se métodos hidrotermais, é possível promover reações de condensação de moléculas de riboflavina, resultando na formação de PQC's, de modo semelhante ao que CAMPOS *et al.* (2016a) realizaram, quando submeteram o ácido fólico ao tratamento hidrotermal.

Figura 4 – Fórmula estrutural da riboflavina.



Fonte: próprio autor

## 3.2 Nanopartículas de prata

Outra classe de nanomateriais, a qual pode ser uma poderosa ferramenta na construção de sensores químicos, são as nanopartículas metálicas. Nos últimos anos, é crescente o número de publicações relacionando nanopartículas de ouro (AuNPs) e nanopartículas de prata (AgNPs) como sensores para a determinação de pesticidas (DAR; WALIA; ACHARYA, 2016; SHRIVAS *et al.*, 2016). Comparada com as AuNPs, as AgNPs apresentam um custo mais baixo. Além disso, a prata reduzida na forma de nanopartícula adquire propriedades ópticas peculiares, tais como a absorção de luz característica na região visível, o que a torna uma boa opção para desenvolver um sensor químico (ARVIZO *et al.*, 2012).

A prata é um metal de transição externa, de número atômico 47 e peso molecular de  $107,86 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , encontrado em muitos minerais, como a argentita ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), cloreto de prata ( $\text{AgCl}$ ) ou prata metálica ( $\text{Ag}^0$ ) (LEE, 1999). Ela possui propriedades únicas, como boas condutividades elétrica e térmica, atividade antibacteriana, sendo muito explorada em áreas, como biomedicina (BURDUŞEL *et al.*, 2018), catálise (ALSHAMMARI; KALEVARU; MARTIN, 2016) e sensores (SILVA-DE HOYOS *et al.*, 2017).

Sabe-se que as propriedades químicas e físicas, assim como tamanho e morfologia das AgNP são fortemente influenciadas pelas condições experimentais: tempo e temperatura de síntese, cinética de interação dos íons metálicos com os agentes redutores e adsorção do agente estabilizante nas nanopartículas (YUGOSLAV COMMITTEE FOR CHEMICAL ENGINEERING. *et al.*, 2011). Nesse sentido, é extremamente relevante entender as possíveis rotas sintéticas, para aplicar aquelas mais adequadas para o desenvolvimento da estratégia de sensoriamento.

### 3.2.1 Métodos de síntese de AgNPs

Para sintetizar AgNP, pode-se utilizar dois métodos: físicos e químicos. A diminuição das chances de contaminação do solvente nos filmes finos e a homogeneidade na distribuição das nanopartículas são algumas vantagens dos métodos físicos (BEYENE *et al.*, 2017). Os métodos físicos incluem especialmente a evaporação/condensação (WILEY *et al.*, 2006) e a ablação a laser (IRAVANI *et al.*, [s.d.]). Esse último é bastante empregado e os



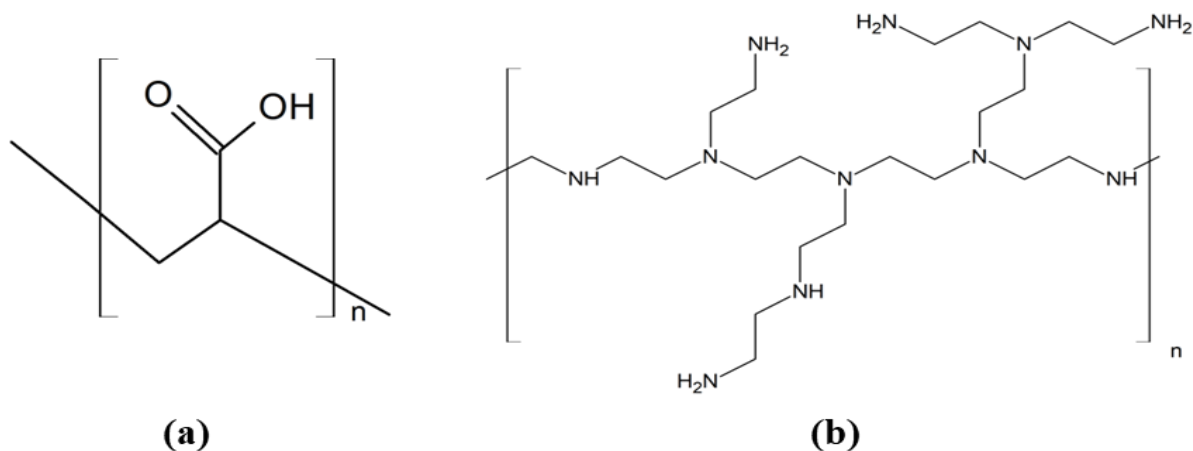
principais fatores que influenciam nesse processo são: o comprimento de onda do laser que atinge o alvo metálico; o período dos pulsos de laser; a extensão do tempo de ablação; o meio líquido eficiente, com ou sem a existência de surfactantes; e a potência do laser.

Dentre os métodos químicos, os mais comuns são a redução na presença de compostos inorgânicos ou orgânicos. Nesses processos, são obtidas soluções de prata coloridas, devido à presença do metal, em cuja superfície há elétrons livres na banda de condução e núcleos carregados positivamente. Ocorre então a aglomeração dos oligômeros à medida que os íons metálicos se reduzem, que resultam na formação das AgNPs (GETAHUN MERGA *et al.*, 2007). Os principais agentes redutores utilizados são: borohidreto de sódio (PRABHU; POULOSE, 2012), ascorbato de sódio (FIRDHOUSE; LALITHA, 2015) e N, N-dimetilformamida (DMF) (IRAVANI *et al.*, [s.d.]). É importante ressaltar que dentre os métodos químicos, há a possibilidade de se utilizar os princípios da química verde, utilizando açúcares redutores na obtenção das AgNPs. Nesse caso, há a possibilidade de se utilizar diversos monossacarídeos, os quais possuem o grupamento carbonila livre para reduzir os íons  $\text{Ag}^+$ ; dentre eles, destaca-se: ribose, glicose, frutose, galactose e xilose (PETTEGREW *et al.*, 2014).

### 3.2.2 Agentes estabilizantes

A estabilização das nanopartículas pode ocorrer de duas formas gerais: estabilização eletrostática ou estérica. A primeira é obtida pela coordenação de espécies aniônicas, tais como halogenetos, carboxilatos e poliânions, o que resultará na formação de uma dupla camada elétrica, também conhecida como multicamada difusa, e por consequência, as nanopartículas irão se repelir por forças de Coulomb. A estabilização estérica, por sua vez, é obtida pela adição de agentes volumosos, geralmente orgânicos, que devido ao seu grande volume, impedem que as partículas se agreguem no processo de difusão (ABOU EL-NOUR *et al.*, 2010). Polímeros como ácido poliacrílico (PAA) e polietilenoimina ramificada (BPEI), cujas fórmulas estruturais estão presentes na Figura 5, são alguns exemplos que podem ser utilizados. Vale salientar que a escolha do estabilizante permitirá um ajuste da solubilidade das nanopartículas, característica relevante quando elas estiverem atuando no sensoriamento dos pesticidas.

Figura 5 – Polímeros que podem ser utilizados como agentes estabilizantes durante a síntese de AgNPs: (a) PAA; (b) BPEI.

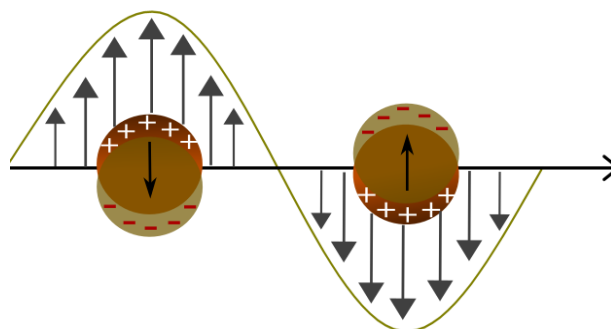


Fonte: próprio autor.

### 3.2.3 Superfície plasmônica de ressonância

As nanopartículas metálicas apresentam diferentes cores, variando do azul ao vermelho para as AgNPs, dependendo da sua forma e do seu tamanho. Esse fenômeno é oriundo da ressonância plasmônica de superfície (“surface plasmon resonance”, SPR), o qual pode ser explicado pela oscilação coletiva de elétrons na superfície do material, que interage com a luz incidida sobre ele. Essa oscilação faz com que os elétrons se concentrem em determinado local do material por um curto período de tempo. O fenômeno é termodinamicamente instável, uma vez que reduz a entropia do sistema, o qual tende a restaurar a situação inicial. Essa tendência de restauração aumenta a frequência de oscilação dos elétrons na partícula, o que é evidenciado pela formação da banda plasmônica no espectro de absorbância das nanopartículas (BARNES; DEREUX; EBBESEN, 2003). A Figura 6 ilustra de forma esquemática o fenômeno SPR.

Figura 6 – Formação da banda plasmônica em AgNPs.



Fonte: próprio autor

### 3.3 Transferência de energia ressonante de Förster (FRET)

Um fenômeno de fluorescência observado em sensores é a transferência de energia ressonante de Förster (“Förster Resonant Energy Transfer”, FRET). (GANIGA; CYRIAC, 2016; LINHART; KELEHER, 2018). Nesse fenômeno, uma molécula inicialmente excitada (doadora) retorna ao seu estado fundamental, enquanto simultaneamente transfere energia para um aceptor de elétrons no estado excitado. Isso ocorre devido às interações dipolares através do doador excitado e o aceptor. De acordo com a teoria FRET, a taxa de transferência de energia depende dos seguintes fatores (WANG *et al.*, 2015): orientação relativa entre os dipolos doador e aceptor; extensão da sobreposição do espectro de emissão de fluorescência do doador (fluoróforo) com o espectro de absorção do aceptor (o analito); por fim, a distância entre o aceptor e o doador deve ocorrer na escala nanométrica. Um sensor baseado na plataforma FRET normalmente possui um fluoróforo e um nanoextintor, constituindo um par FRET doador-aceptor. Desse modo, os PQC's podem atuar como fluoróforos, enquanto nanopartículas metálicas como as AgNPs podem ser aplicadas como eficientes aceptores, devido ao seu coeficiente de extinção molar e pela sua definida banda de absorção (banda plasmônica) (CHEN *et al.*, 2013).

### 3.4 Pesticidas

Pesticidas são substâncias químicas utilizadas para prevenir, controlar ou eliminar pragas em culturas agrícolas, a fim de aumentar a produtividade (SONGA; OKONKWO, 2016). Nas últimas décadas, tais compostos têm sido aplicados em larga escala, estando presentes em cerca de um terço da produção agrícola mundial. O uso extensivo de pesticidas

causa sérios impactos na vida humana e animal, uma vez que os grupos populacionais dos ecossistemas afetados entram em contato direta e indiretamente com essas substâncias, acumuladas na água potável e em alimentos (CARTER; BLIZARD, 2016). Quando esses alimentos são consumidos, os resíduos são acumulados nos tecidos dos organismos, causando prejuízos à saúde. Por exemplo, sabe-se que a exposição de pesticidas pode causar defeitos congênitos, infertilidade e desordens endócrinas e respiratórias em seres humanos (MOSTAFALOU; ABDOLLAHI, 2013). Além disso, quantidades traço desses compostos residuais podem inativar irreversivelmente enzimas-chave no sistema nervoso central (ALEJO-GONZÁLEZ; HANSON-VIANA; VAZQUEZ-DUHALT, 2018).

### ***3.4.1 Classificação dos pesticidas***

Considerando a toxicidade relativamente baixa, assim como a menor persistência no ambiente e a alta eficácia contra insetos, roedores e pragas, carbamatos, piretroides são as classes de pesticidas mais popularmente utilizadas (ARAGAY; PINO; MERKOÇI, 2012). Os pesticidas podem ser classificados em relação à sua finalidade, quanto à sua origem e com base na sua estrutura química. No primeiro caso, segundo uma classificação proposta por Vargas-Bernal *et al* (2012), os pesticidas podem ser classificados em:

- Herbicidas: pesticidas utilizados para matar plantas indesejáveis ou para minimizar o crescimento de ervas daninhas; deixa efeitos secundários não perceptíveis. É comumente aplicado para a limpeza de resíduos, locais industriais e aterros ferroviários;
- Fungicida: usado para matar ou inibir fungos e esporos de fungos, os quais prejudicam a quantidade, a qualidade e o lucro da produção;
- Inseticida: classe de pesticidas que combate insetos em diferentes estágios de crescimento: ovo, larva e inseto. Quase todos os inseticidas modificam o ecossistema onde são aplicados;
- Bactericidas: são pesticidas utilizados para eliminar bactérias; podem ser classificados em desinfetantes, em antissépticos e em antibióticos.

No que tange à sua origem os pesticidas podem ser divididos em naturais e em sintéticos. O primeiro grupo inclui os pesticidas extraídos de vegetais e aqueles obtidos a partir de óleos minerais; o segundo pode ser subdividido em pesticidas inorgânicos e orgânicos (YADAV; DEVI, 2017). Os pesticidas inorgânicos geralmente são organometálicos

e contêm algum metal de transição em sua composição. Os pesticidas orgânicos, por sua vez, podem ser classificados em:

- Organoclorados: primeiro grupo de pesticidas sintetizado em laboratório e utilizados na agricultura e na saúde pública. É utilizado contra uma ampla gama de espécies de insetos e tem efeito residual a longo prazo. Os exemplos mais comuns incluem diclorodifeniltricloroetano (DDT), lindano, endosulfan, propanil (YADAV; DEVI, 2017).

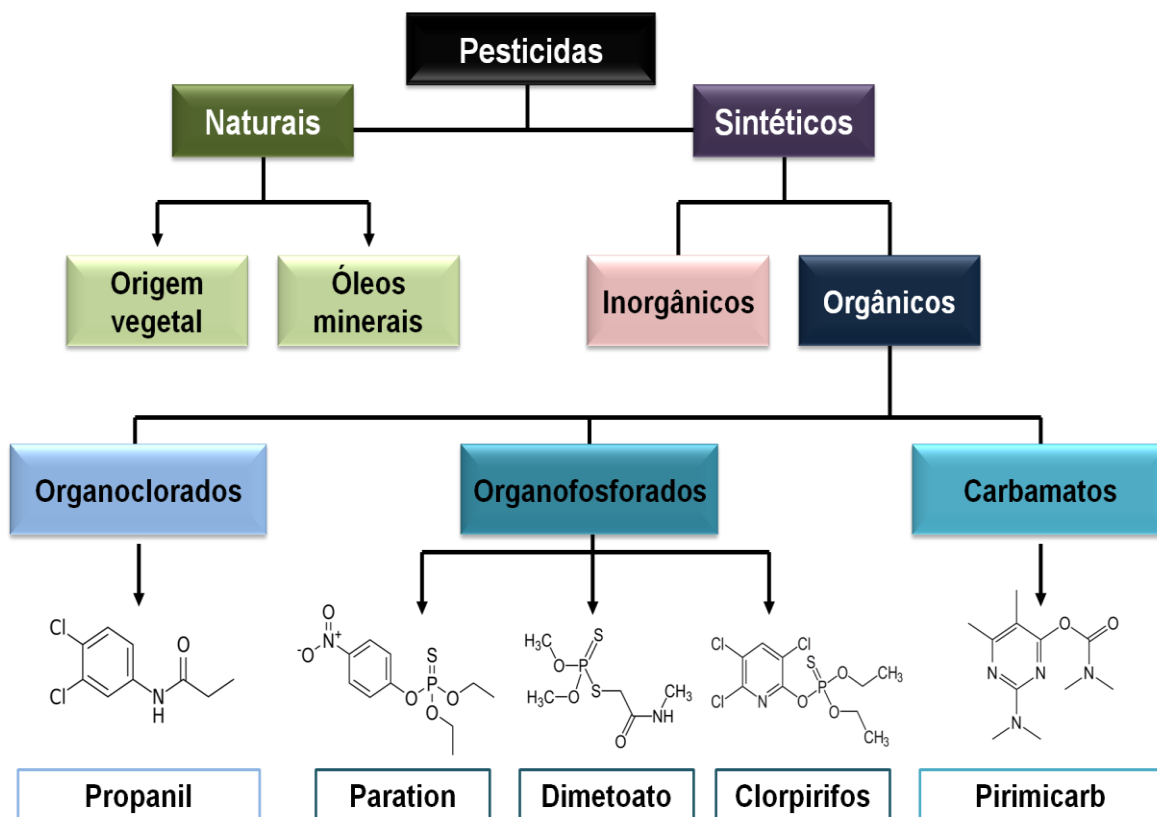
- Organofosforados: controlam a ampla variedade de pragas devido às suas múltiplas funções; geralmente são biodegradáveis e levam a uma relativa menor contaminação ambiental. Todavia, esses compostos são altamente tóxicos, uma vez que podem inibir de modo irreversível a enzima acetilcolinesterase, responsável pela neurotransmissão de impulsos nervosos, representando um grave risco à saúde humana, mesmo em pequenas quantidades (YAN *et al.*, 2017). Como exemplos, tem-se paration, malation, diaznon e glifosato.

- Carbamatos: são estruturalmente semelhantes aos organofosforados; a diferença está na origem: enquanto os organofosforados são originados do ácido fosfórico, os carbamatos são derivados do ácido carbâmico. Esse grupo inclui o carbaril, carbofurano, propoxur, aminocarb e pirimicarbe (YADAV; DEVI, 2017).

- Piretroides: são reconhecidos por seu efeito rápido contra uma grande variedade de insetos. São sintetizados pela modificação química das piretrinas (pesticidas naturais), introduzindo uma porção bifenoxi e substituindo alguns hidrogênios por halogênios a fim de garantir uma maior estabilidade ao ambiente e simultaneamente assegurar as propriedades das piretrinas. Alguns exemplos de piretroides são a permetrina, a cipermetrina e a deltametrina (ZACHARIA; TANO, 2011).

A Figura 7 apresenta um resumo da classificação dos pesticidas, além da estrutura química dos pesticidas organoclorados, organofosforados, carbamatos, os quais foram utilizados nesse trabalho.

Figura 7 – Fluxograma representativo da classificação geral dos pesticidas, incluído os que foram utilizados nesse trabalho.



Fonte: próprio autor.

É importante ressaltar que os pesticidas são compostos que apresentam uma toxicidade elevada à saúde humana, especialmente devido ao consumo rotineiro dos mesmos produtos agropecuários. É importante ressaltar que esses agrotóxicos são lipofílicos, ficando retidos nos tecidos adiposos dos organismos. Esta é a principal causa da magnificação biológica, na qual são perceptíveis altas concentrações de pesticidas em organismos dos níveis tróficos mais elevados da cadeia alimentar, patamar ocupado geralmente pelos seres humanos (RAWTANI *et al.*, 2018). Nessa perspectiva, a análise de resíduos de pesticidas é uma demanda urgente para garantir a qualidade e segurança dos alimentos, protegendo-se assim a saúde dos consumidores.

### 3.5 Métodos analíticos para identificar pesticidas

Nos últimos anos, muitas técnicas analíticas têm sido desenvolvidas para detectar pesticidas em alimentos e em água, dentre as quais se destaca a cromatografia líquida de alta

eficiência (CLAE) (WATANABE; BABA, 2015), eletroforese (BOL'SHAKOVA; AMELIN, 2016), ensaios imunoenzimáticos (ELISA) (YAN *et al.*, 2014a) e técnicas eletroquímicas (XU *et al.*, 2017). Contudo, essas técnicas exigem equipamentos com detectores caros, preparo de amostras e procedimentos complexos, além de analistas treinados (KIM; KIM; PARK, 2015). Uma possível alternativa ao uso desses métodos é o desenvolvimento de sensores químicos, os quais oferecem muitas vantagens, especialmente por se basear em metodologias rápidas, simples, com baixo custo de operação e alta sensibilidade e seletividade (SONGA; OKONKWO, 2016). Dentre os sensores químicos, destacam-se os sensores ópticos, cujas matrizes permitem a identificação fácil e eficiente de diversos analitos, como os pesticidas (FAN; DING, 2018; YAN; LI; SU, 2018). Nessa perspectiva, o mecanismo de fluorescência característico dos PQC's pode ser utilizado em aplicações analíticas (TUERHONG; XU; YIN, 2017).

### **3.6 Métodos quimiométricos na análise de pesticidas**

O elevado número de amostras somados à grande quantidade de parâmetros a serem analisados tem atraído a busca por ferramentas de estatística multivariada a fim de gerar modelos matemáticos, predizendo a origem dessas amostras com um número reduzido de análises (SOUZA *et al.*, 2015). Com essa premissa, a quimiometria é extremamente difundida atualmente, sendo bastante útil na extração de informações dos mais diversos sistemas químicos. A Sociedade Internacional de Quimiometria ("International Chemometrics Society", ICS) propõe a seguinte definição para essa área da química: "Quimiometria é a ciência relacionada a medidas realizadas em um sistema ou processo químico, obtendo informações sobre o estado do sistema através da aplicação de métodos matemáticos ou estatísticos." (FERREIRA *et al.*, 1999).

Para a análise de dados oriundos de espectros de fluorescência, os métodos multivariados são mais adequados, porque permitem um estudo com várias espécies presentes ao mesmo tempo, não importando a existência ou ausência de diferenças em espectros, por exemplo, ou uma alta correlação entre os dados. A quimiometria pode ser subdividida em diversas áreas, dentre as quais destaca-se o planejamento de experimentos, a calibração multivariada e os métodos de reconhecimento de padrões (análise exploratória de dados). A análise exploratória é empregada para agrupar os dados que são similares entre si,

organizando-os de forma a obter o efeito de cada variável e suas interações sobre o conjunto de dados. (NASCIMENTO *et al.*, 2010; SOUZA; POPPI, 2012).

Os métodos de reconhecimento de padrões são classificados em métodos não-supervisionados e métodos supervisionados. No primeiro caso, não existe supervisão, já que não se conhece inicialmente a que classes pertencem os objetos (ou pelo menos essa informação não é usada na construção do modelo). Como exemplos, tem-se os métodos de análise de componentes principais (PCA) e análise de componentes hierárquicos (HCA). Por sua vez, nos métodos supervisionados, as classes químicas são previamente conhecidas e essa informação é considerada durante a análise dos dados. Exemplos desses métodos são a análise linear discriminante (LDA) e o método dos k-ésimos vizinhos mais próximos (KNN).

### ***3.6.1 Métodos não supervisionados de reconhecimento de padrões***

A PCA é uma ferramenta quimiométrica a qual, a partir de um determinado conjunto de dados, é capaz de condensar as informações mais relevantes em um número reduzido de novas variáveis, ou seja, ela é aplicada para reduzir a dimensão dos dados originais (WOLD; ESBENSEN; GELADI, 1987). Esse método está baseado transformação das variáveis originais de uma matriz dados, onde as linhas representam as amostras e as colunas as variáveis, em novas variáveis não correlacionadas, chamadas componentes principais (PC, do inglês “Principal Components”), que são combinações lineares das variáveis originais. Quando o número de PCs é significativamente menor que o número de variáveis inicial obtém-se uma redução substancial de informação, proporcionando uma melhor visualização do conjunto de dados através das PCs. Sendo assim este método pode ser utilizado na redução de informações, para reconhecimento de padrões, na seleção de amostras, na construção de modelos para calibração multivariada, entre diversas outras aplicações (WOLD; ESBENSEN; GELADI, 1987).

A Análise Hierárquica por Agrupamentos (HCA) é utilizada para dividir um conjunto maior de observações ou amostras em pequenos grupos, cujas características sejam similares, evidenciando não somente as semelhanças, mas também as diferenças entre as amostras ou observações. Para a formação desses grupos, cada amostra é inicialmente considerada como um grupo e as distâncias (comumente a Euclidiana) entre todos os grupos são calculadas (MELQUIADES *et al.*, 2014). A HCA é baseada no princípio de que amostras



que são espacialmente mais próximas são similares e, portanto, podem ser consideradas pertencentes à mesma classe ou grupo. Desse modo, as amostras que possuem a menor distância entre si são consideradas um novo grupo e o procedimento se repete até que se obtenha apenas um agrupamento com todas as amostras (MARCELO; POZEBON; FERRÃO, 2015)

### ***3.6.2 Métodos supervisionados de reconhecimento de padrões***

Quando se deseja apenas a redução efetiva ou mesmo a representação mais econômica dos dados que têm alta dimensionalidade, a PCA mostra-se adequada. Baseado no mesmo princípio de se trabalhar com as projeções das amostras em uma base n-dimensional e determinar uma base vetorial que melhor discriminasse as amostras, foi proposto por Ronald A. Fisher um critério de maximização da separação entre duas ou mais classes de amostras que ficou conhecido como “Linear Discriminant Analysis” (LDA) (BELHUMEUR; HESPANHA; KRIEGMAN, 1997). Nesse método qualitativo, atribui-se o valor +1 à variável dependente das amostras da classe A do conjunto de treinamento, enquanto o valor -1 é atribuído às amostras da classe B. Aplicando um método de regressão linear múltipla, obtém-se uma expressão para cada classe, dada pela combinação linear das variáveis originais que representa um hiperplano no espaço. O método de LDA, apesar de ser muito empregado e historicamente o primeiro a ser utilizado na química, apresenta algumas desvantagens quando aplicado ao tratamento de dados instrumentais, quando o número de variáveis é elevado (FERREIRA, 2015). Assim, é possível combinar esse método com outros, como a PCA, ou a outros métodos de regressão (regressão pelos mínimos quadrados parciais, PLS-DA), quando o número de variáveis é muito mais elevado do que o número de amostras.

O método dos k-ésimos vizinhos mais próximos consiste no cálculo da distância entre uma amostra desconhecida e todas as amostras do conjunto de treinamento. A atribuição a uma classe é feita por votos usando a classe de amostras mais próximas como critério. Calcula-se a distância entre todas as amostras do conjunto de treinamento no espaço J-Dimensional. Pode-se usar a distância Euclidiana ou a distância de Mahalanobis, por exemplo. Os K vizinhos mais próximos de cada amostra são escolhidos para votar. Cada um deles dá um voto para sua classe. A classe que recebe mais votos ganha a amostra. Em caso de empate, a classe com a menor distância acumulada fica com a amostra. O processo é

repetido para diferentes valores de K. O número de vizinhos selecionado no modelo final é escolhido com base no número de erros de classificação (FERREIRA, 2015).

### **3.6.3 Métodos de calibração multivariada**

Existem ainda os métodos de calibração multivariada, também conhecidos como modelos de regressão. Os principais são a regressão por componentes principais (PCR) e a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). Os dados originais são projetados em um subespaço de dimensão menor, no qual somente as informações relevantes são mantidas. A diferença entre os dois métodos está na forma como os fatores são calculados: no PCR, o subespaço é gerado pelas componentes principais, que explicam a variância na matriz X; no PLS, o subespaço é gerado pelas variáveis latentes, que contêm informações tanto da matriz de dados quanto da propriedade de interesse (FERREIRA, 2015). Todas as variáveis relevantes são incluídas nos modelos via PCR ou PLS, o que implica que a calibração pode ser realizada eficientemente mesmo na presença de interferentes, não havendo necessidade do conhecimento do número e natureza dos mesmos. Os métodos PCR e PLS são robustos, isto é, seus parâmetros praticamente não se alteram com a inclusão de novas amostras no conjunto de calibração (FERREIRA *et al.*, 1999).

## **3.7 Motivação para o desenvolvimento da pesquisa**

O uso intensivo de pesticidas em culturas de alimentos é uma prática que se torna cada vez mais comum na eliminação de pragas e o Brasil é apontado como um dos países que mais utilizam esse tipo de insumo (MEIRA, 2015). Diante desse cenário, é extremamente relevante conhecer os limites máximos permitidos para o uso de tais substâncias, além de desenvolver novas formas de sensoriamento.

Conforme definição, o nível de resíduos de um pesticida no alimento não deve ultrapassar o Limite Máximo de Resíduo (LMR) na medida em que o produtor segue todas as indicações contidas no rótulo dos produtos e as Boas Práticas Agrícolas (BPA) e, ao menos em princípio, o consumo de alimentos contendo resíduos de pesticidas até o LMR não deve

significar um risco para a saúde humana, porém não deve ser considerado como uma forma de proteção à saúde humana (FAO, 2003).

De acordo com o regulamento técnico (RT) da Anvisa, LMR é definido como quantidade máxima de resíduo de agrotóxico ou afim oficialmente aceita no alimento, em decorrência da aplicação adequada numa fase específica, desde sua produção até o consumo, expressa em partes (em peso) do agrotóxico, afim ou seus resíduos por milhão de partes de alimento (em peso) (ppm ou  $\text{mg.kg}^{-1}$ ) (BRASIL, 2002). Nesse mesmo RT são definidos os limites recomendados para o uso de alguns pesticidas em determinadas culturas. Por exemplo, para as culturas de arroz, pode-se aplicar em situação de pós-emergência das plantas infestantes um valor máximo de  $2,0 \text{ mg.kg}^{-1}$  do pesticida propanil, enquanto para o pesticida paration esse valor é de  $0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$  (BRASIL, 2002).

Adicionalmente, deve-se ponderar que foram detectados resíduos de agrotóxicos em concentrações muito baixas, que, à luz do conhecimento atual, podem não acarretar risco à saúde. Alguns países da União Europeia, por exemplo, têm adotado um valor de  $0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$  para o LMR de pesticidas não autorizados ou proibidos (QUEIROZ; FERRACINI; ROSA, 2012). Diante disso, o desenvolvimento de novas metodologias de sensoriamento e que sejam cada vez mais sensíveis à detecção de concentrações tão baixas é extremamente relevante.

Por meio deste trabalho, propõe-se uma nova estratégia de sensoriamento, utilizando nanomateriais. Os PQC's são excelentes candidatos, devido às suas excelentes propriedades ópticas, conciliando um baixo custo de síntese à simples identificação dos analitos. Para a obtenção desses nanomateriais, é necessário basicamente uma fonte de carbono e um aquecimento sob condições controladas. Os PQC's são altamente fluorescentes e esse sinal de fluorescência pode ser facilmente extinguido na presença de agentes supressores. Assim, outra classe de nanopartículas pode auxiliar no sensoriamento de pesticidas. Sabe-se que AgNPs suprimem a fluorescência dos PQC's (AMJADI; ABOLGHASEMI-FAKHRI; HALLAJ, 2015a) e são facilmente obtidas seguindo-se os princípios da Química Verde, através da redução de uma solução que contenha íons  $\text{Ag}^+$ , na presença de agentes estabilizantes. A partir da mistura das suspensões coloidais dos dois nanomateriais na presença dos pesticidas, diferentes sinais de fluorescência são registrados. Com isso, ferramentas quimiométricas, tais como PCA e LDA podem ser bastante úteis na análise qualitativa dos analitos conduzindo à identificação dos pesticidas em extratos de alimentos.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Materiais

Os reagentes utilizados nesse estudo foram riboflavina ( $C_{17}H_{20}N_4O_6$ , 98,0%, Sigma-Aldrich), nitrato de prata ( $AgNO_3$ , 99,8%, Dinâmica), xilose anidra ( $C_5H_{10}O_5$ , 99,0%, Dinâmica), poliacrilato de sódio (PAA) ( $(C_3H_3NaO_2)_n$ , 5100  $g \cdot mol^{-1}$ , Aldrich) polietilenoimina (BPEI) ( $H(NHCH_2CH_2)_nNH_2$ , 25000  $g \cdot mol^{-1}$ , Aldrich), fosfato de sódio monobásico ( $NaH_2PO_4$ , 99,0%, Vetec), fosfato de sódio dibásico ( $Na_2HPO_4$ , 99,0%, Vetec), sulfato de magnésio ( $MgSO_4$ , 98,0%, Vetec), cloreto de sódio ( $NaCl$ , 99,0%, Dinâmica), etilenodiamina ( $C_2H_8N_2$ , 98,0%, Vetec) etanol (99,8%) e acetonitrila (99,5%, Vetec). Utilizou-se como padrões analíticos os pesticidas propanil, paration, dimetoato, clorpirifos e pirimicarbe. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e utilizados sem nenhum tratamento prévio.

### 4.2 Síntese dos PQCs

Os PQCs foram sintetizados através do método solvotérmico, utilizando-se riboflavina (vitamina B2) como precursor sintético. Adicionou-se 8,75 mL do solvente de interesse a 250 mg de riboflavina até completa solubilização. A solução foi transferida para um reator de teflon de 50 mL (ou seja, ocupou-se um volume de 17,5% do reator) o qual foi colocado em uma autoclave de bancada. Esta foi levada a um forno mufla a uma dada temperatura, por um determinado tempo. Para analisar as condições que poderiam favorecer a síntese dos PQCs (solvente, temperatura e tempo), foi proposto um planejamento experimental utilizando-se dois solventes (água e etanol), três temperaturas (160, 180 e 200°C) e três períodos de tempo (1, 3 e 5 h), obtendo-se um total de 18 amostras, as quais foram devidamente rotuladas, conforme apresentado no Apêndice A. Após cada período de tempo, o reator foi retirado do forno, arrefecido a temperatura ambiente e seu conteúdo transferido para um frasco limpo, seco e codificado, o qual foi protegido da luz e do calor. Separou-se 2 mL de cada uma das suspensões coloidais, as quais foram liofilizadas a fim de obter o pó para futuras caracterizações estruturais.

### 4.3 Testes preliminares dos PQCs: planejamento experimental

De acordo com o planejamento experimental proposto, foram obtidos os espectros de absorção dos PQCs. Utilizou-se o espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu modelo UV-2600. As medidas foram realizadas em uma cubeta de quartzo e a faixa analisada foi de 220 a 540 nm. A partir dessa informação, foram registrados os espectros de fluorescência dos PQCs. Para isso, utilizou-se o espectrofluorímetro Shimadzu modelo RF-6000. As medidas foram realizadas em uma cubeta de quartzo e os espectros foram registrados entre 400 e 700 nm. Nesses mesmos equipamentos foram realizados os testes para a determinação do rendimento quântico dos PQCs, de acordo com a equação (1), apresentada na seção 3.1.1. Os experimentos foram realizados em triplicata. A fim de determinar os grupos funcionais existentes na superfície dos PQCs, realizou-se as medidas de FTIR. Utilizou-se o espectrômetro vibracional na região do infravermelho Shimadzu modelo IRTracer-100 e a faixa de medição foi de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

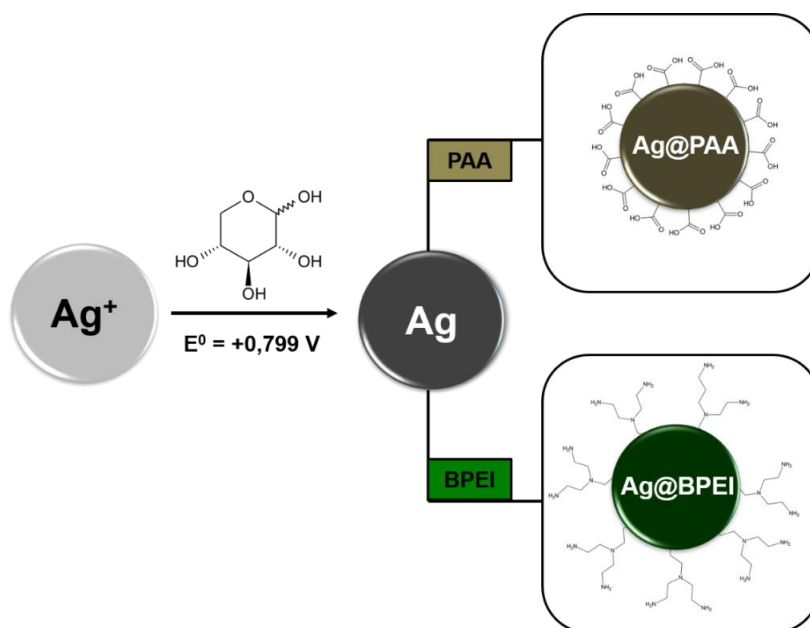
Após os testes preliminares, selecionou-se as amostras de PQCs que posteriormente foram utilizadas nos testes de sensoriamento. Essas amostras foram submetidas a dois ciclos de diálise (12 h/ciclo), em uma membrana de diálise Spectra/Por®6 Dialysis Membrane de massa molar de corte de 1 kDa. Durante o processo de purificação, foi utilizada água Milli-Q (resistividade de 18,2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ).

### 4.4 Síntese das AgNPs

500 mL de uma solução estoque de  $\text{AgNO}_3$  5 mM foi preparada utilizando água Milli-Q para solubilizar o sal. Nesse trabalho, utilizou-se o açúcar xilose, como agente redutor dos íons prata. Nesse sentido, transferiu-se 50 mL desta solução para dois béqueres contendo 0,4 g do açúcar redutor (xilose), em cada um deles, a temperatura ambiente. Retirou-se mais 150 mL da solução estoque de  $\text{AgNO}_3$  e solubilizou-se o agente funcionalizante: para as nanopartículas sintetizadas com PAA (Ag@PAA) utilizou-se 0,2 g desse funcionalizante; para as nanopartículas estabilizadas com BPEI (Ag@BPEI), utilizou-se 1,0 g do polímero. Em ambas as sínteses, os respectivos sistemas contendo as soluções dos agentes estabilizantes foram aquecidos em uma chapa aquecedora da temperatura ambiente até 70°C. Após essa temperatura ser atingida, adicionou-se a solução de xilose por gotejamento e em seguida os

sistemas permaneceram sob agitação magnética durante 20 minutos. Decorrido esse tempo, verificou-se uma coloração amarelada característica da formação das AgNPs. Ambas as amostras foram levadas a um espectrofotômetro UV-Vis e mediu-se os espectros de absorção, constatando-se a presença da banda plasmônica característica das nanopartículas metálicas. A síntese das AgNPs está esquematizada na Figura 8. Para a posterior purificação, a Ag@PAA foi dialisada de forma similar aos PQC's, em 4 ciclos (12h/ciclo) em uma membrana de 14 kDa de massa molar de corte, da marca Sigma-Aldrich. Contudo, a Ag@BPEI foi centrifugada (ultracentrífuga de eppendorfs da marca Centrifuge modelo 5418 R) a 13000 rpm em 3 ciclos (30min/ciclo). Utilizou-se água Milli-Q (resistividade igual a 18,2 MΩ.cm) em todos os procedimentos de purificação. Em seguida uma alíquota de 1 mL de cada uma das amostras foi liofilizada para a determinação da concentração de AgNPs (em  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) nas suspensões.

Figura 8 – Ilustração esquemática da síntese e funcionalização das AgNPs.



Fonte: próprio autor.

#### 4.5 Caracterizações estruturais das AgNPs e dos PQC's

As AgNPs foram caracterizadas por TEM, a fim de estudar a morfologia das nanopartículas. A suspensão de AgNPs foi gotejada em uma grade de cobre de malha 300, a qual foi seca à temperatura ambiente. As imagens foram então obtidas em um microscópio eletrônico HITACHI HT7700 TEM, operando a uma voltagem de aceleração de 120kV. A determinação da distribuição de tamanho foi realizada com o auxílio do software ImageJ,

contando-se 100 partículas para a amostra Ag@PAA e 60 partículas para a amostra Ag@BPEI. A fim de confirmar a funcionalização das AgNPs, verificou-se através de FTIR a presença dos grupos funcionais existentes na superfície das AgNPs; utilizou-se o mesmo espectrômetro em que foram realizadas as medidas das amostras dos PQC's. Realizou-se ainda medidas de XPS, a fim de confirmar os resultados obtidos por FTIR. Utilizou-se um espectrômetro fotoeletrônico de raios X da marca ThermoFisher Scientific. Os espectros de XPS foram obtidos utilizando uma excitação monocromática de Al K $\alpha$  utilizando um tamanho de ponto de 10 mm com uma energia de passagem de 46,95 eV. Por fim, foram realizadas as medidas de TGA e DTG (termogravimetria derivativa), com o objetivo para avaliar a estabilidade térmica dos nanocompósitos sintetizados. Os ensaios foram executados elevando-se a temperatura da amostra de 25°C até 900°C sob fluxo de nitrogênio em um analisador termogravimétrico V20 Q50, sob atmosfera de N<sub>2</sub>.

Após sintetizados, os PQC's foram caracterizados por TEM (de modo semelhante ao procedimento realizado para as AgNPs) para observar a morfologia e a distribuição de tamanho das nanopartículas. A curva de distribuição de tamanho também foi obtida a partir do software ImageJ, contando-se uma população de 100 partículas. Para confirmar as ligações químicas presentes nos PQC's, foram obtidos os espectros na região do infravermelho e Raman. Para o FTIR, utilizou-se o mesmo equipamento em que foram medidos os espectros das AgNPs e uma faixa de varredura de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. Os espectros Raman, por sua vez, foram obtidos em um espectrômetro Raman Horiba modelo LabRAM HR. A excitação espectral foi realizada em um laser utilizando a linha de 785 nm, com filtros ajustáveis com potências efetivas de 10,7 e 151  $\mu$ W com 10 acumulações de 50 s. Os espectros de XPS confirmaram os resultados de FTIR e Raman; utilizou-se um espectrômetro fotoeletrônico de raios X da marca ThermoFisher Scientific. Os espectros de XPS foram registrados utilizando-se o mesmo equipamento e as mesmas condições que as amostras de AgNPs.

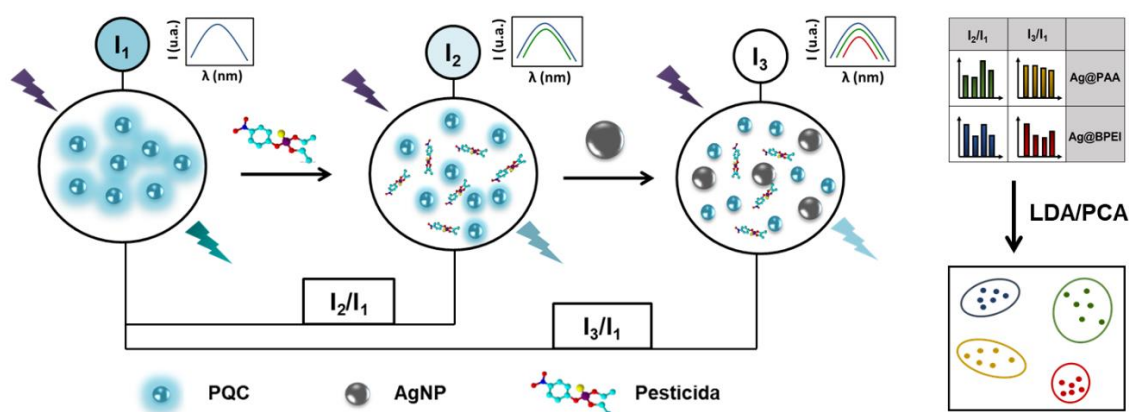
#### **4.6 Testes de sensoriamento de pesticidas**

Uma estratégia de sensoriamento químico de pesticidas foi desenvolvida a partir das amostras de PQC's selecionadas juntamente às AgNPs sintetizadas. Inicialmente, determinou-se as melhores condições para o sistema proposto. Assim, avaliou-se a melhor concentração de PQC's a partir das intensidades máximas de fluorescência e a melhor

concentração de AgNPs a partir de curvas de titulação. As titulações dos PQC's com as AgNPs foram conduzidas de modo a maximizar os efeitos do fenômeno FRET. Assim, foram adicionadas alíquotas da suspensão de AgNPs a 2 mL da solução de PQC's. As adições foram feitas de 10 em 10  $\mu\text{L}$  até um volume de 100  $\mu\text{L}$  de AgNP nos respectivos sistemas e os ensaios foram conduzidos a 25°C. Posteriormente, foram realizados os ensaios termodinâmicos, seguindo-se o mesmo procedimento anterior, todavia em duas diferentes temperaturas: 30 e 40°C. Com esses resultados, seguiu-se os ensaios de sensoriamento.

Os testes de detecção foram realizados, utilizando-se uma alíquota de 2 mL da solução de cada um dos PQC's selecionados, seguindo-se da adição de 10  $\mu\text{L}$  de uma solução de concentração igual a 1000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  do pesticida em acetonitrila, de modo que a concentração final do pesticida fosse de 5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Por fim, adicionou-se um volume da suspensão de AgNPs correspondente à concentração determinada a partir da curva de titulação dos PQC's com as AgNPs. Esse procedimento foi realizado a 25°C.

Figura 9 – Representação esquemática do teste de identificação dos pesticidas utilizado nesse trabalho.



Fonte: próprio autor.

Nessa perspectiva, foi possível observar três sinais, conforme esquematizado na Figura 9. O primeiro sinal ( $I_1$ ) está relacionado à intensidade de fluorescência somente das amostras de PQC's; o sinal  $I_2$  é obtido quando se adiciona o pesticida ao meio contendo apenas PQC's, enquanto o sinal  $I_3$  é verificado quando se adiciona as AgNPs ao meio contendo os PQC's e os pesticidas. A relação entre esses sinais é obtida pelas razões  $I_3/I_1$  e  $I_2/I_1$ . Esses sinais foram obtidos considerando-se todo o espectro de fluorescência mensurado. A faixa medida foi de 380 a 600 nm e esses comprimentos de onda foram utilizados como variáveis. Para o teste com os padrões analíticos, utilizou-se apenas o método de análise discriminante



clássica, com um nível de confiança de 95%. Foram realizadas 6 replicatas para cada pesticida. Os dados foram processados no software SYSTAT versão 13.

#### 4.7 Testes com amostras reais

Após os testes com os padrões analíticos, prosseguiu-se à identificação de três pesticidas em amostras de arroz, cenoura, laranja e pimentão. Utilizou-se arroz parboilizado da marca COPA REI® (Ceará); as amostras de cenoura, laranja e pimentão foram distribuídas pela CEASA (Ceará) e compradas em supermercado local.

Para os testes, obteve-se os extratos dos respectivos alimentos, a partir do método de *QuEChERS* (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe*) adaptado. Essa metodologia foi proposta por Anastasiades *et al* (2003) e é empregada na análise de agrotóxicos em alimentos de origem vegetal (ANASTASSIADES; MAŠTOVSKÁ; LEHOTAY, 2003). De acordo com o método original, inicialmente 10 g de amostra de alimento são extraídos com 10 mL de acetonitrila, agitando-se o sistema durante 1 minuto. Em seguida, adiciona-se à mistura 4 g de MgSO<sub>4</sub> e 1 g de NaCl. Na próxima etapa, retira-se 1 mL de extrato e adiciona-se 150 mg de MgSO<sub>4</sub> e 25 mg de sorvente. Essa etapa é denominada de *clean up* e os principais sorventes utilizados são amina primária e secundária (*Primary and Secondary Amine – PSA*), propiletlenodiamina, carbono grafinitizado e octadecilsiloxano (OSHITA; SALES; JARDIM, 2012). Nesse trabalho, utilizou-se como alternativa a etilenodiamina, pois ela é bidentada, assim como a PSA, conduzindo a um efeito quelante similar ao desse sorvente. Nesse sentido, adicionou-se 28 µL de etilenodiamina, considerando a sua densidade e a massa de sorvente que é utilizada no método original. Em seguida, foi realizada uma centrifugação a 3000 rpm durante 10 minutos e o sobrenadante foi separado e armazenado sob refrigeração para as análises.

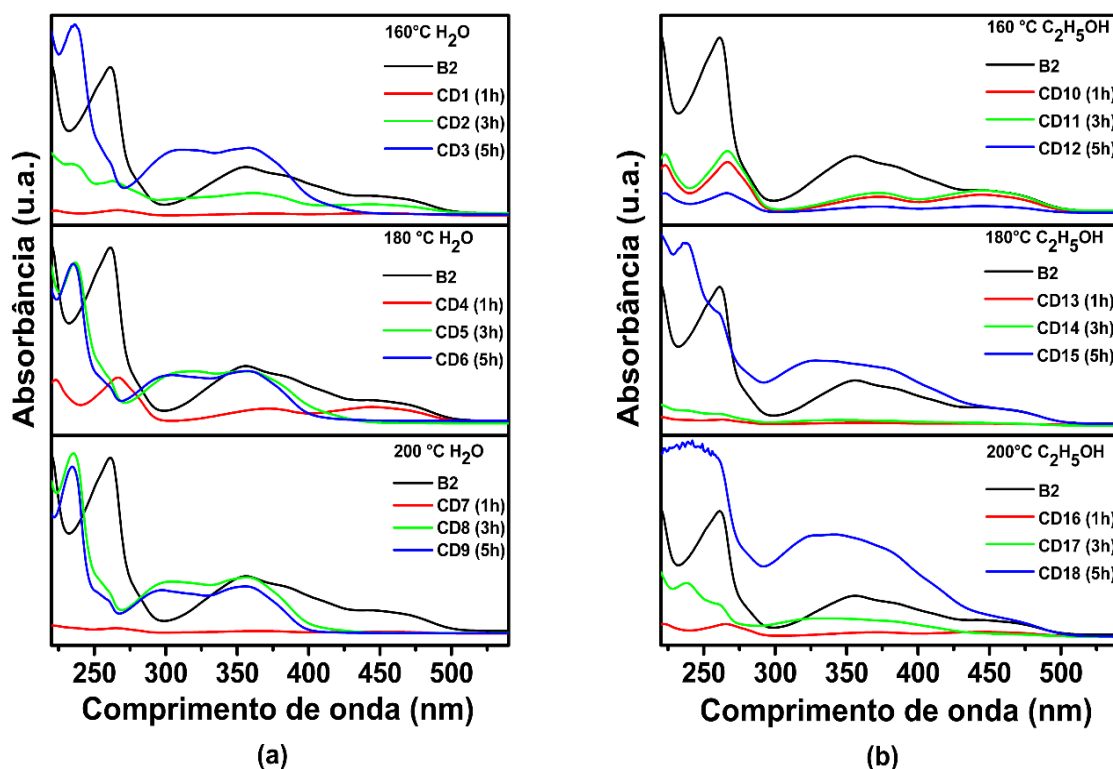
Para os testes de sensoriamento, foram realizadas medidas apenas do extrato (branco) e dos extratos com os padrões analíticos adicionados intencionalmente na proporção 1:1, de modo que a concentração final dos pesticidas fosse de 2,5 ppm. Todos os espectros foram registrados de forma semelhante ao procedimento realizado com apenas os padrões analíticos (Seção 4.6). Logo após, foram realizados os testes nas concentrações de 0,25 e 0,025 ppm de pesticida. Os dados foram analisados utilizando-se os métodos de PCA e de LDA. O processamento foi efetuado de modo semelhante ao descrito para os padrões analíticos no software SYSTAT versão 13, considerando 6 replicatas.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Planejamento experimental

A Figura 10 apresenta os resultados de espectroscopia na região UV-Vis para as amostras sintetizadas, utilizando-se água e etanol como solventes. De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que em todas as condições experimentais surgiram bandas de absorção em comprimentos de onda diferentes daquelas que aparecem no espectro da riboflavina (261 e 356 nm, principalmente), o que sugere a formação de um material diferente do precursor utilizado na síntese.

Figura 10 – Espectros UV-Vis dos PCQs sintetizados de acordo com o planejamento experimental: (a) amostras sintetizadas em água; (b) amostras sintetizadas em etanol.



Fonte: próprio autor

No que tange às amostras sintetizadas utilizando água como solvente, houve um nítido deslocamento da banda de 261 nm para aproximadamente 235 nm, além do surgimento de duas bandas de absorção na região entre 275 e 375 nm. De acordo com a literatura (LIU; LIU; ZHANG, 2012), a banda em torno de 234 nm dos PQCs pode ser atribuída às transições

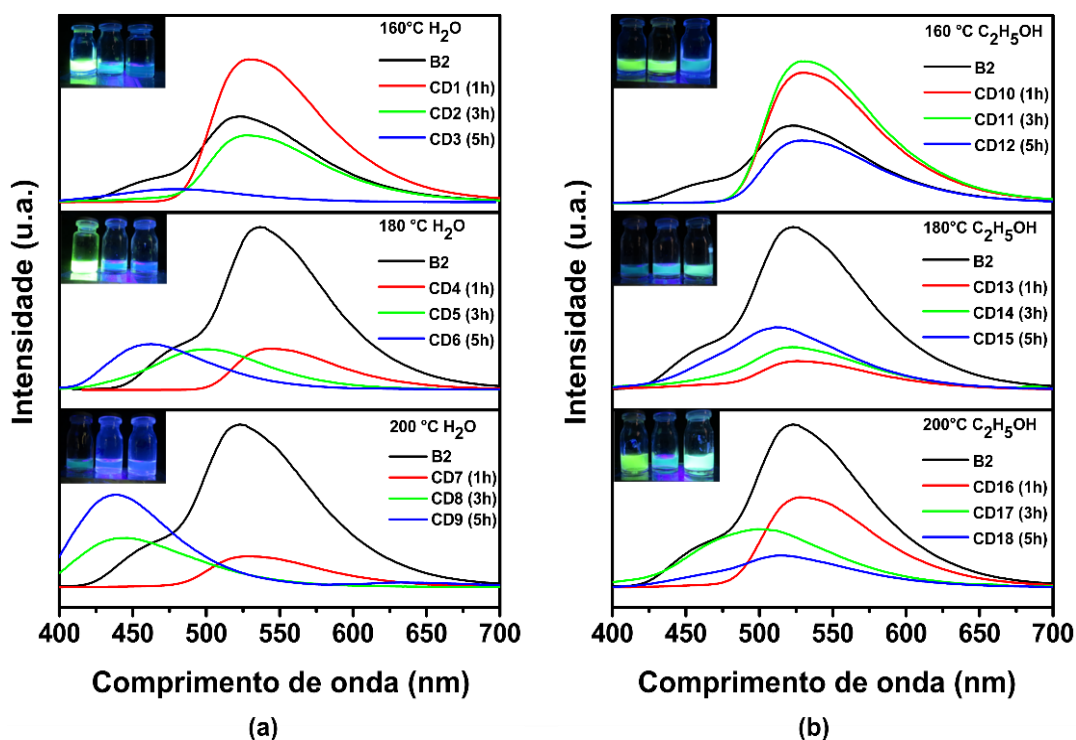
$\pi$ - $\pi^*$  das ligações  $\text{--C=C}$ , enquanto bandas próximas a 279 nm estão relacionadas às transições  $n$ - $\pi^*$  de ligações  $\text{--C=O}$  (WU *et al.*, 2016). Além disso, conforme apresentado na Figura 10, observa-se que para as amostras CD3, CD5, CD6, CD8 e CD9 há evidências de uma forte absorção na região entre 350 e 360 nm, a qual pode ser atribuída às transições  $\pi$ - $\pi^*$  de domínios  $\text{sp}^2$  aromáticos (ANANTHANARAYANAN *et al.*, 2014). Vale destacar que tais domínios são característicos dos PQC's, e eles são esperados para essas amostras, uma vez que foram submetidas a um tratamento térmico mais intenso, devido aos maiores tempos e temperaturas nos quais o precursor permaneceu no reator solvotermal. Para as amostras CD2, CD4, CD10 e CD11 também são observadas bandas pouco intensas em comprimentos de onda acima de 400 nm. Na literatura, reporta-se que tais bandas podem ser atribuídas a transições  $n$ - $\pi^*$  de ligações contendo heteroátomos, especialmente nitrogênio e oxigênio (WU *et al.*, 2018).

A Figura 11 apresenta os resultados de espectroscopia de fluorescência para amostras sintetizadas, utilizando-se água e etanol como solventes. As amostras foram excitadas nos respectivos comprimentos de onda de absorção, observados nos espectros da Figura 10. Foram então selecionados os comprimentos de onda das bandas na região do UV mais próxima do início da região da luz visível (400 nm). Os espectros de excitação de cada uma dessas amostras são apresentados no Apêndice B.

A riboflavina é uma molécula fluorescente e possui uma banda de emissão em torno de 525 nm. Através da Figura 11, observa-se que não houve deslocamento da banda de emissão para nenhuma amostra que foi tratada termicamente por 1 h. Esse resultado corrobora com a visualização da coloração verde dessas amostras quando submetidas a uma lâmpada ultravioleta. Contudo, para as amostras sintetizadas a 180°C durante 3 e 5 h, observa-se um deslocamento da banda de emissão em direção à região do espectro eletromagnético correspondente à coloração azul ( $\lambda$  entre 440 e 480 nm). Resultados similares foram obtidos por Wu *et al* (2018) quando sintetizaram PQC's utilizando-se vitamina B1 como precursor. Esses autores constataram um máximo de emissão em 422 nm, quando utilizaram um comprimento de onda de excitação de 370 nm (WU *et al.*, 2018). Vale destacar que esse deslocamento é menos acentuado para as amostras sintetizadas utilizando-se etanol como solvente. Isso pode ser justificado pela polaridade do solvente, que influencia na nucleação das nanopartículas. Geralmente, solventes mais polares como a água tendem a resultar em partículas menores. Por exemplo, Yin *et al* (2015) observaram que a síntese de nanopartículas de ZnO em água resultava em nanopartículas de diâmetro menor (YIN *et al.*, 2015). Além disso, a água possui um menor peso molecular e um ponto de ebulição mais elevado, o que

reduz a probabilidade de haver impedimento estérico durante o mecanismo reacional, conduzindo à formação de nanopartículas menores e com uma maior distribuição de tamanho (FENG *et al.*, 2019). Sabe-se que a fluorescência está relacionada ao tamanho das partículas; portanto, os diferentes solventes influenciam indiretamente na fluorescência dos PQC's.

Figura 11 – Espectros de fluorescência dos PQC's sintetizados de acordo com o planejamento experimental: (a) amostras sintetizadas em água; (b) amostras sintetizadas em etanol.



Fonte: próprio autor

A partir dos resultados obtidos medindo-se os espectros de emissão em diferentes comprimentos de onda de excitação, estudou-se as melhores condições experimentais, avaliando-se o solvente, tempo e temperatura de síntese, conciliando esses dados com o comprimento de excitação máximo. Assim, obteve-se as curvas de superfície observadas no Apêndice C. Esse resultado correlaciona as condições experimentais com os dados obtidos por espectroscopia de fluorescência, observando-se uma maior variação no comprimento de onda de excitação dos PQC's sintetizados em água. Isso significa que para tais amostras, é possível utilizar uma maior faixa de comprimentos de onda de excitação, obtendo-se intensidades máximas de fluorescência. Além disso, nesse ensaio foi estudado o efeito do comprimento de onda de excitação nas diferentes amostras obtidas de acordo com o planejamento experimental. Verificou-se que à medida que se aumentava a temperatura e o

tempo de síntese, diminui-se o comprimento de onda de excitação máximo, o que indica que as amostras estavam tendendo a emitir em comprimentos de onda próximos ao azul, confirmando que sua estrutura química é diferente da riboflavina, pois esta possui comprimento de onda de excitação máximo relacionado à emissão de coloração verde.

Os resultados de rendimento quântico das amostras estão organizados na Tabela 1. Observa-se que há uma tendência de diminuição do valor do rendimento quântico com o tratamento térmico solvotermal. Isso está de acordo com o esperado pelo fato de os PQCs serem nanopartículas que possuem um baixo valor de rendimento quântico, quando comparado aos pontos quânticos inorgânicos e a outras moléculas altamente fluorescentes, tais como a própria riboflavina (19,11%).

Tabela 1 – Rendimento Quântico das amostras de PQCs sintetizadas de acordo com o planejamento experimental.

<b>Amostra</b>	<b>Rendimento quântico médio (%)</b>	<b>Amostra</b>	<b>Rendimento quântico médio (%)</b>
<b>CD1</b>	16,88 ± 0,72	<b>CD10</b>	6,01 ± 1,81
<b>CD2</b>	10,39 ± 0,30	<b>CD11</b>	13,97 ± 0,73
<b>CD3</b>	1,59 ± 0,09	<b>CD12</b>	14,26 ± 0,45
<b>CD4</b>	16,30 ± 0,66	<b>CD13</b>	10,63 ± 0,42
<b>CD5</b>	1,84 ± 0,11	<b>CD14</b>	5,45 ± 0,12
<b>CD6</b>	2,37 ± 0,34	<b>CD15</b>	4,37 ± 1,58
<b>CD7</b>	5,86 ± 0,43	<b>CD16</b>	14,05 ± 0,68
<b>CD8</b>	3,09 ± 0,10	<b>CD17</b>	6,21 ± 0,33
<b>CD9</b>	3,82 ± 1,09	<b>CD18</b>	5,01 ± 0,21

Fonte: próprio autor.

Além disso, pode-se associar os maiores valores de rendimento quântico observados nas amostras sintetizadas a 160 °C ao excesso de riboflavina existente nas amostras, porque nessa etapa não foram utilizadas amostras dialisadas. Contudo, apesar do elevado rendimento quântico, tais amostras seriam inadequadas à proposta apresentada nesse trabalho, pois os espectros de emissão não possuem bandas que se aproximam da banda plasmônica do supressor (AgNPs). Desse modo, optou-se por não utilizar essas amostras para a aplicação proposta nesse trabalho.

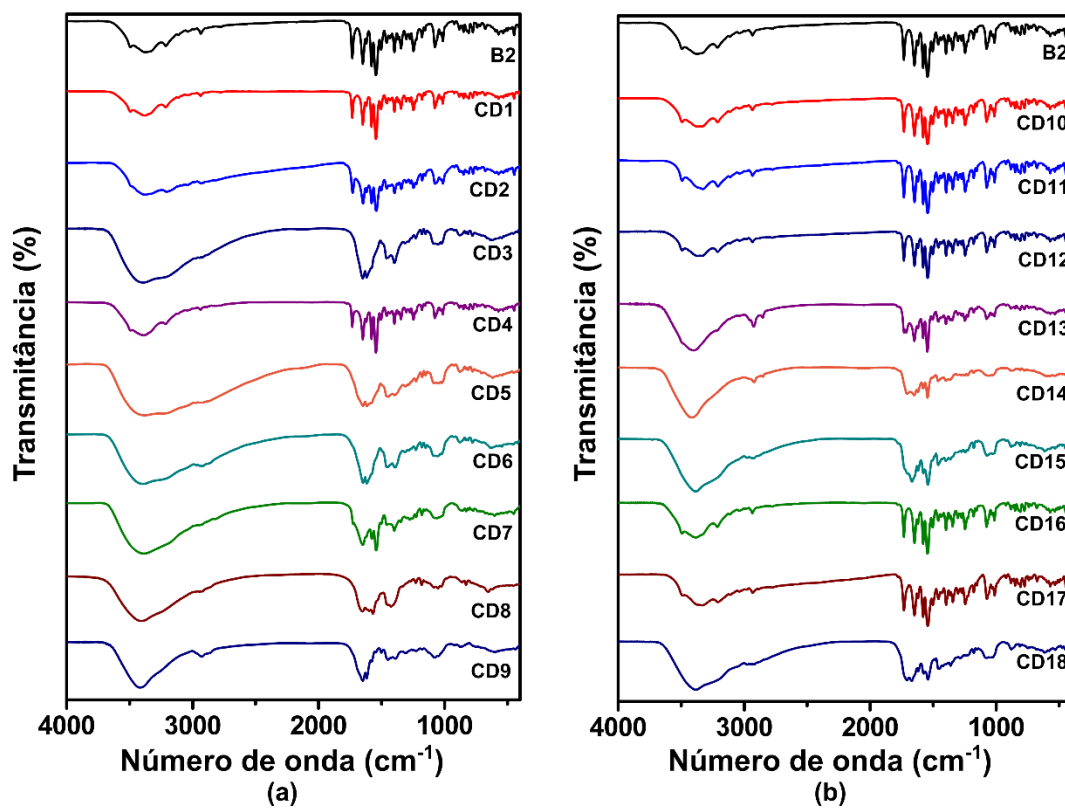
A fim de investigar as estruturas químicas das amostras sintetizadas, foram realizadas as medidas de FTIR. Por meio dessa técnica, foi possível determinar as principais ligações químicas presentes nos PQC's, além de investigar possíveis alterações em relação à estrutura química da riboflavina. A Figura 12 apresenta os resultados de FTIR das dezoito amostras sintetizadas. Percebe-se que algumas amostras apresentam um perfil de espectro com grupos funcionais na superfície muito similares. Os espectros visualmente mais semelhantes foram organizados em grupos de amostras: CD3, CD5, CD6, CD8, CD9 (grupo 1), CD10, CD11 e CD12 (grupo 2), CD14, CD15 e CD18 (grupo 3), e CD16 e CD17 (grupo 4)

Observa-se que tanto na amostra de riboflavina como em todas as do PQC's, há uma intensa banda em aproximadamente  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Essa banda se torna mais bem definida nas amostras que sofreram um maior tratamento térmico (grupos 1 e 3) e está relacionada ao estiramento da ligação (O-H) presentes em ácidos carboxílicos existentes na superfície das nanopartículas (KURDEKAR *et al.*, 2016; MA *et al.*, 2019).

Em  $1647\text{ cm}^{-1}$  constata-se uma banda de forte intensidade que pode estar relacionada à presença da ligação (C=O) dos grupamentos amida (PAVIA, 2010). No espectro da riboflavina e das amostras que sofreram um tratamento térmico mais brando, essa região é composta por três bandas muito próximas de baixa intensidade, porém nos grupos 1 e 3, surge uma banda mais definida nessa região. Nessa perspectiva, pode ser inferido que esse grupo funcional se torna mais exposto quando as amostras desses grupos são sintetizadas. Para esses mesmos grupos, duas bandas de baixa intensidade na faixa de  $1380$  a  $1460\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao dobramento da ligação (CH<sub>2</sub>).

Em todas as amostras há uma banda de média intensidade em aproximadamente  $1040\text{ cm}^{-1}$ . Essa banda está relacionada ao estiramento da ligação (C-O) existente em álcoois primários (KHAN *et al.*, 2019). Comparando as amostras sintetizadas em água com aquelas sintetizadas em etanol, observa-se que de uma forma geral os espectros das amostras que sofreram tratamento hidrotermal tendem a ser mais diferenciados do espectro da riboflavina, corroborando com a comparação que foi feita em relação aos espectros de fluorescência e que está relacionada à natureza do solvente utilizado nas respectivas sínteses. Desse modo, obteve-se PQC's com uma nanoestrutura mais uniforme e bem definida nas amostras sintetizadas em água.

Figura 12 – Espectros de FTIR das amostras de PQC's obtidas de acordo com o planejamento experimental: (a) amostras sintetizadas em água; (b) amostras sintetizadas em etanol.



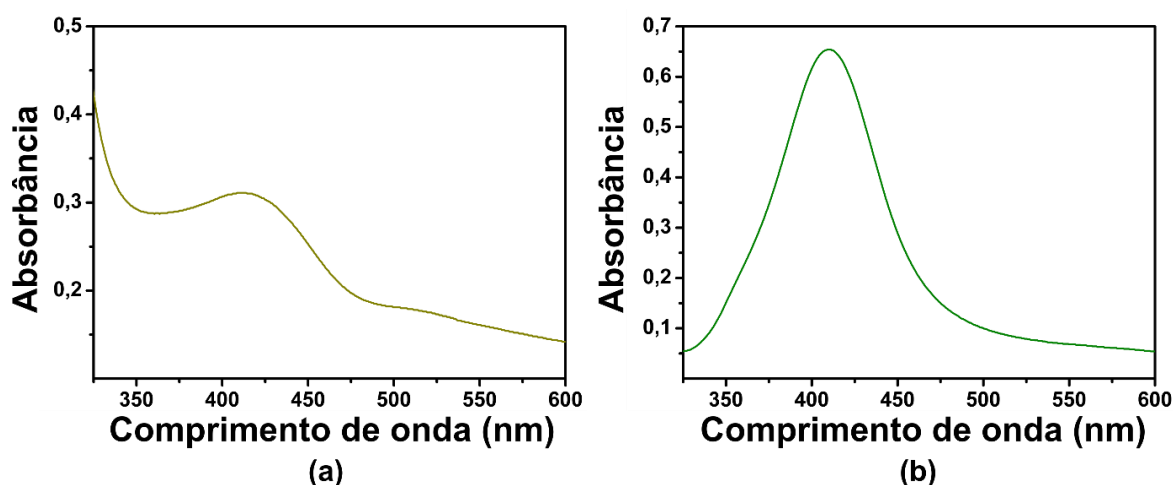
Fonte: próprio autor.

## 5.2 Caracterizações estruturais das AgNPs

Após a síntese e purificação, as AgNPs foram caracterizadas espectroscópica e estruturalmente. A Figura 13 apresenta os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível do espectro eletromagnético. Observa-se que as amostras Ag@PAA de Ag@BPEI apresentaram bandas de absorção máximas em 410 e 411 nm, respectivamente. Esse resultado é próximo ao obtido por Wang e colaboradores (2016) para as Ag@PAA, no qual a banda de absorção máxima encontrava-se em torno de 400 nm (WANG *et al.*, 2016b) e foi igual ao obtido por Liu *et al* (2014) quando sintetizou AgNP funcionalizadas com BPEI (LIU *et al.*, 2014b). Nessa perspectiva, existe a presença de uma banda de absorção relacionada ao fenômeno de SPR, confirmando a síntese das AgNPs. A partir dos espectros de absorção, foi possível determinar a concentração das AgNPs, utilizando-se a Lei de Lambert-Beer. Nesse caso, utilizou-se o valor de  $\epsilon = 1,85 \cdot 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , em um percurso óptico de 1 cm, conforme apresentado na literatura (VAN LIEROP *et al.*, 2012). Assim, obteve-se suspensões

coloidais de concentrações iguais a  $1,16 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$  e de  $1,72 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$  para a Ag@PAA e Ag@BPEI, respectivamente. Após a secagem das amostras por liofilização, determinou-se a concentração massa/massa. Os valores obtidos foram de  $1,18 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $9,55 \text{ mg.g}^{-1}$  para as amostras Ag@PAA e Ag@BPEI, respectivamente. A determinação da concentração dessas suspensões será relevante nos ensaios de titulação com os PQCs que, por sua vez, definirão as condições ótimas para os testes de detecção dos pesticidas

Figura 13 – Espectro UV-Vis das AgNPs sintetizadas: (a) Ag@PAA; (b) Ag@BPEI.

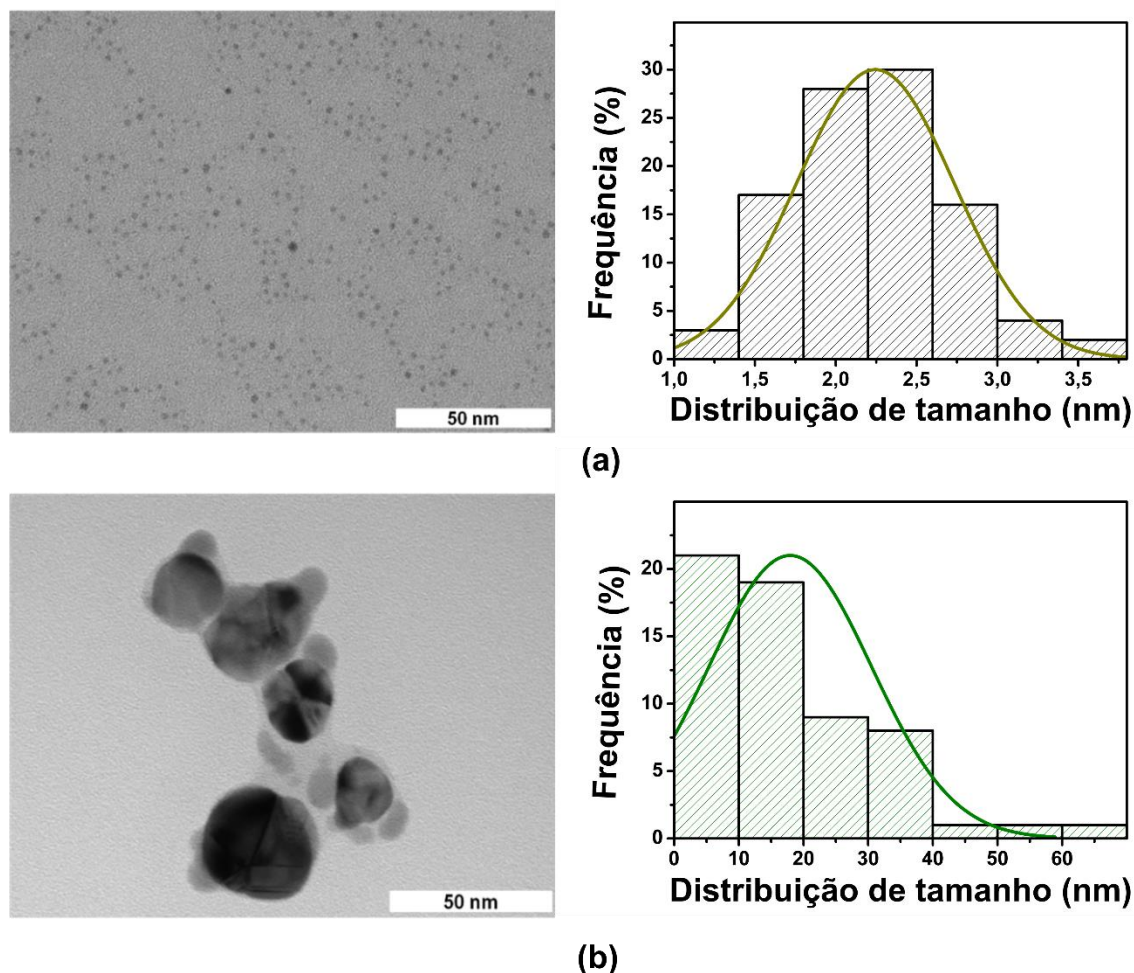


Fonte: próprio autor.

A Figura 14 apresenta os resultados de TEM das nanopartículas sintetizadas e a distribuição de tamanho observada. Observa-se que as amostras de Ag@PAA e Ag@BPEI são semelhantes quanto à morfologia, apresentando uma forma praticamente esférica. Contudo, as dimensões são bem diferentes: a Ag@PAA possui um tamanho médio de partícula cerca de quatro vezes inferior ao da Ag@BPEI. Em relação a morfologia, o resultado confirma o que foi observado nos espectros de absorção UV-Vis. Vale lembrar que conforme apresentado anteriormente, ambas as nanopartículas possuem banda plasmônica em torno de 410 nm. De acordo com a literatura, quando esse fenômeno ocorre em uma faixa entre 410 e 450 nm, evidencia-se a existência de nanopartículas esféricas (ZAHEER; RAFIUDDIN, 2012). Além disso, de acordo com a teoria de Mie, a presença de única banda plasmônica indica que os nanocompósitos de prata tendem a não formar agregados (LIU *et al.*, 2014b). Conforme é possível observar na Figura 14, tanto a Ag@PAA como a Ag@BPEI apresentam-se dispersas; entretanto, esta tende a se aglomerar, o que pode ser explicado pelo maior tamanho de partícula e pelo agente funcionalizante (BPEI), o qual favorece a coalescência das nanopartículas devido às ligações de hidrogênio.



Figura 14 – Imagens de TEM das amostras de AgNPs (a esquerda) juntamente aos respectivos histogramas de frequência do tamanho das partículas (a direita). As contagens foram realizadas a partir de nanopartículas selecionadas aleatoriamente: (a) Ag@PAA; (b) Ag@BPEI.

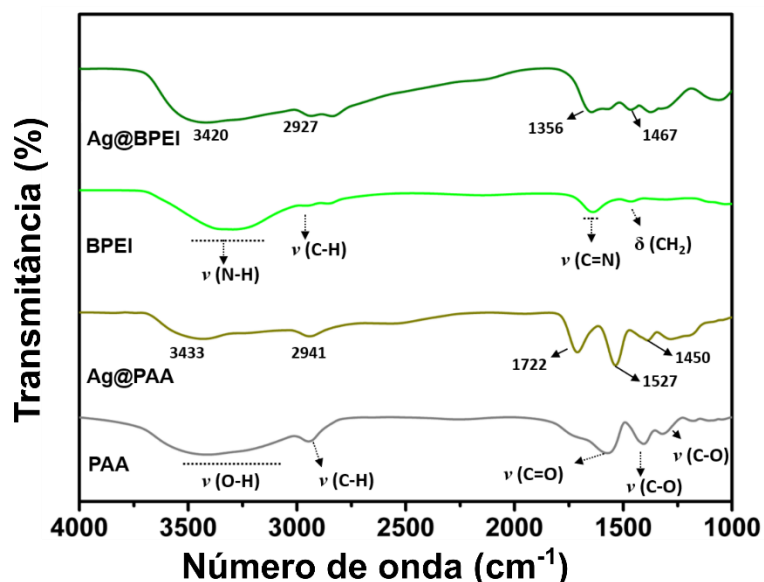


Fonte: próprio autor.

No que tange ao tamanho dos nanocompósitos, a Ag@PAA e a Ag@BPEI apresentaram tamanhos médios de  $2,24 \pm 0,49$  nm e de  $17,95 \pm 12,59$  nm, respectivamente. Evidencia-se, desse modo, que a escolha do agente funcionalizante influencia no tamanho de partícula. A BPEI é um polímero mais altamente ramificado do que o PAA, e além disso há muitos átomos de nitrogênio, os quais favorecem a existência de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares durante a síntese das nanopartículas. Desse modo, espera-se que as AgNPs sintetizadas com esse polímero possuam uma dimensão maior do que aquelas estabilizadas por PAA, além de um maior estado de agregação, conforme observa-se na distribuição de tamanho da Figura 14(b). Vale salientar que reporta-se na literatura, AgNPs sintetizadas com tamanhos variados, dependendo do agente funcionalizante (AYMONIER *et al.*, 2002; YAN *et al.*, 2014b).

A Figura 15 apresenta o resultado de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) obtido para as AgNPs funcionalizadas, assim como o dos polímeros utilizados nos respectivos compósitos. As medidas de FTIR auxiliaram a identificar a presença de grupos funcionais, confirmando a funcionalização da superfície das AgNPs. Percebe-se que a amostra de Ag@BPEI possui uma larga banda na região de 3100 e 3500  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento da ligação N-H presentes nos grupos amina primária da BPEI. Bandas em números de onda iguais a 2927 e 1635  $\text{cm}^{-1}$  surgem devido ao estiramento das ligações (C-H) e (C=N) dos grupamentos iminas, respectivamente. Observa-se também uma estreita banda em aproximadamente 1467  $\text{cm}^{-1}$  relacionada ao dobramento da ligação ( $\text{CH}_2$ ). Para a amostra de Ag@PAA verifica-se claramente uma banda próxima à região de 3430  $\text{cm}^{-1}$ , devido ao estiramento da ligação (O-H) presentes nos grupos ( $\text{COOH}$ ). Há uma banda pouco intensa em 2941  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação (C-H) e uma banda de intensidade média em 1722  $\text{cm}^{-1}$  devido ao estiramento da ligação (C=O) dos ácidos carboxílicos. Ressaltam-se também as bandas existentes em 1527 e em 1450  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico da ligação (C-O), respectivamente.

Figura 15 – FTIR das amostras de Ag@BPEI, BPEI, Ag@PAA, PAA.

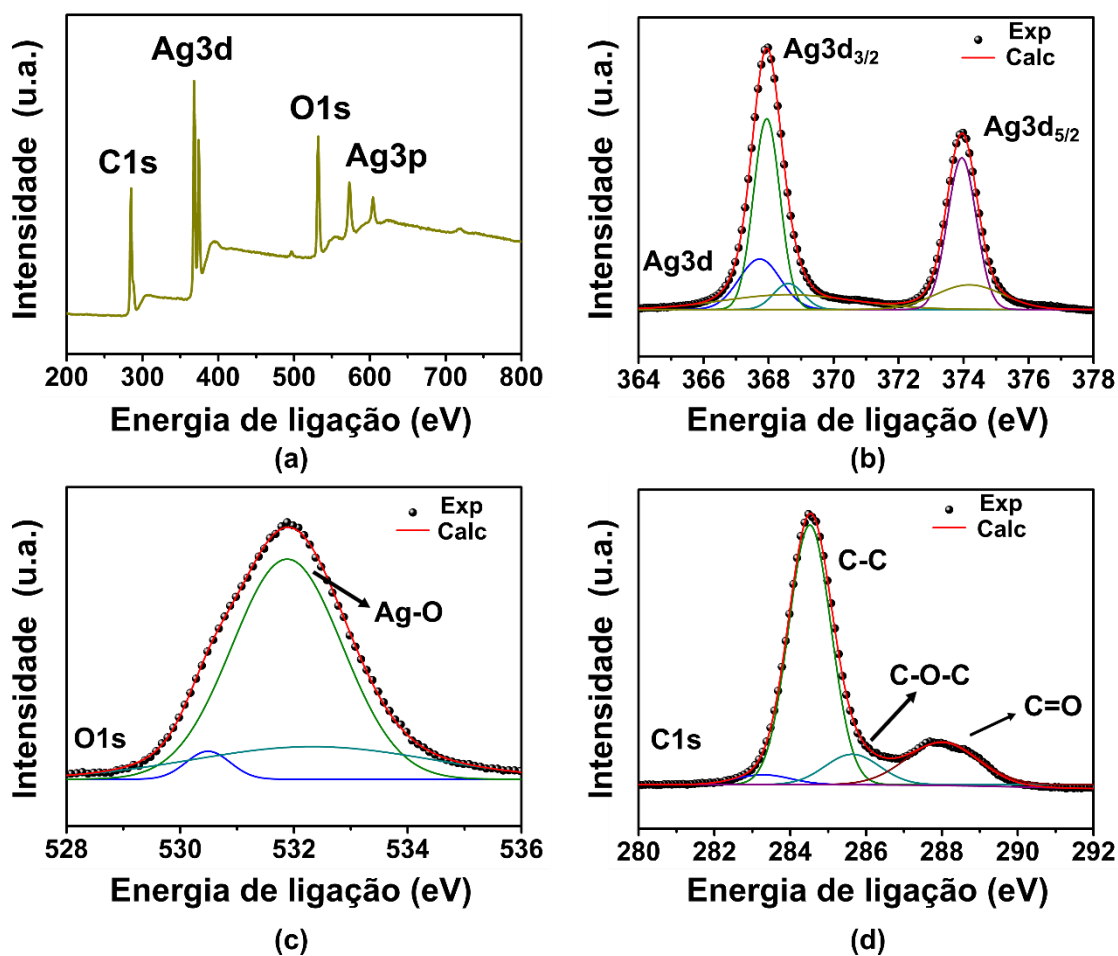


Fonte: próprio autor.

A Figura 16, apresenta o resultado de XPS das amostras da amostra Ag@PAA. Na Figura 16(a) observa-se que há duas bandas intensas e muito próximas em 367,95 e 373,98 eV; de acordo com a literatura (GURUNATHAN *et al.*, 2014), as bandas de energia de

ligação das espécies Ag ( $3d_{3/2}$ ) e Ag ( $3d_{5/2}$ ) são encontradas nessa região do espectro. Destaca-se, além disso, que há bandas em 285 e 532 eV, atribuídas à presença dos elementos C e O, respectivamente, os constituintes majoritários do agente funcionalizante (PAA), confirmando a funcionalização das nanopartículas.

Figura 16 – Espectro de XPS para a amostra Ag@PAA, com as respectivas deconvoluções: (a) varredura; (b) Ag3d; (c) C1s; (d) O1s.

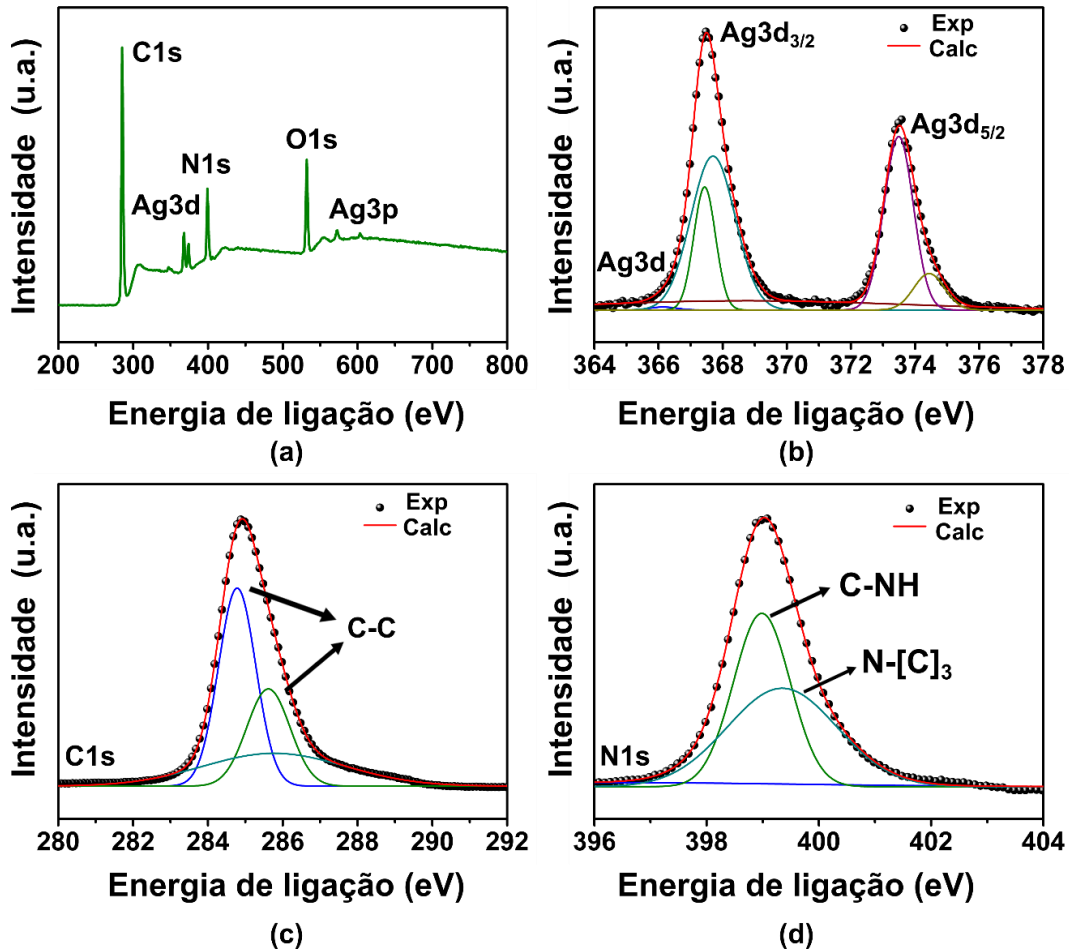


Fonte: próprio autor.

A fim de elucidar quais ligações químicas estão presentes nos nanocompósitos, foram feitas as deconvoluções espectrais, obtendo-se bandas, cujas energias de ligação são quantificadas e identificadas. Nessa perspectiva, verificou-se a partir do espectro C1s que há bandas em 284,53 e 287,98 eV, que são atribuídas às ligações (C-C) e (C=O), respectivamente (LI *et al.*, 2015). De acordo com o espectro O1s, há apenas uma banda bem definida em 531,87 eV, a qual indica a formação da ligação (Ag-O) no nanocompósito (AGNIHOTRI *et al.*, 2015). Desse modo, os resultados obtidos pela deconvolução dos

espectros confirmam que as bandas apresentadas no espectro de varredura surgem a partir da funcionalização das AgNPs funcionalizadas com PAA, constituindo um nanocompósito.

Figura 17 – Espectro de XPS para a amostra Ag@BPEI, com as respectivas deconvoluções: (a) varredura; (b) Ag3d; (c) C1s; (d) N1s.



Fonte: próprio autor.

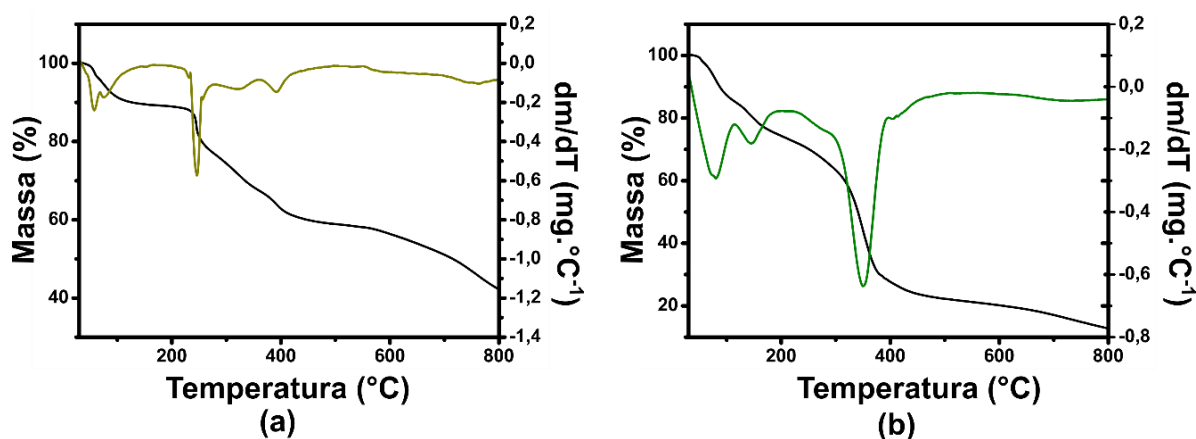
Na Figura 17, é apresentado o XPS das amostras da amostra Ag@BPEI. De modo semelhante ao que foi apresentado anteriormente, na Figura 17(a) observa-se as duas bandas intensas compreendidas entre 350 e 400 eV associadas às energias de ligação das espécies Ag ( $3d_{3/2}$ ) e Ag ( $3d_{5/2}$ ). Bandas em aproximadamente 285 e em 399 eV são apresentadas devido à presença dos elementos C e N, respectivamente, decorrentes da presença de BPEI no nanocompósito. Nessa perspectiva, realizou-se a deconvolução do espectro C1s e obteve-se bandas em 286,08 e 286,6 eV, atribuídas às ligações (C-C) (LI *et al.*, 2015). Por sua vez, a partir da deconvolução do espectro N1s, observou-se uma banda intensa em 399,08 eV e outra menos intensa em 400,4 eV, relacionadas às ligações dos grupo gráfico N (C-NH) e pirrólico

N (N-[C]<sub>3</sub>), respectivamente (JIANG *et al.*, 2016). Confirma-se, desse modo, que houve a funcionalização das nanopartículas.

O XPS é uma poderosa ferramenta, a qual permite inclusive determinar a composição química das amostras analisadas. Nessa perspectiva, a amostra Ag@PAA apresentou 8,70% de Ag, 66,52% de C e 24,77% de O; a amostra Ag@BPEI, por sua vez, é composta por 1,03% de Ag, 75,68% de C, 11,07% de O e 12,22% de N. Observa-se que ambas as amostras apresentam elevado conteúdo de carbono, decorrente da eficiente funcionalização das nanopartículas. A Ag@PAA possui um maior teor de prata, tendo em vista a proporção de agente funcionalizante utilizada na síntese, a qual foi maior do que a Ag@BPEI. Nota-se que esta amostra, além de possuir uma menor quantidade de prata, possui também um expressivo percentual de oxigênio, bem próximo ao valor percentual do nitrogênio, devido à possível oxidação da prata ou à presença de impurezas.

Uma outra caracterização estrutural realizada foi a análise termogravimétrica, a fim de avaliar a estabilidade térmica dos nanocompósitos obtidos e estimar a quantidade de prata presente nas amostras. Na Figura 18, é apresentado o resultado da análise de TGA e DTG das AgNPs sintetizadas.

Figura 18 – Curvas de TGA e DTG para os nanocompósitos de prata: (a) Ag@PAA; (b) Ag@BPEI.



Fonte: próprio autor.

O termograma obtido para a amostra Ag@PAA apresentou três eventos térmicos. O primeiro evento térmico ocorre na faixa de 50 a 92°C e está relacionado à perda de água adsorvida na amostra. O segundo evento térmico é evidenciado pela taxa máxima na curva de DTG e ocorre em 245 °C. O terceiro evento térmico, de menor magnitude, ocorre em 392°C; tanto o segundo quanto o terceiro evento estão associados à degradação do polímero (PAA),

(MCNEILL; SADEGHI, 1990). A quantidade de prata metálica que não foi degradada pode ser então estimada após toda a degradação do polímero a 800 °C; assim, o valor obtido foi de 42,12%. O termograma obtido para a amostra Ag@BPEI também se revelou com três eventos térmicos. O primeiro evento ocorreu em aproximadamente 78°C, e de modo semelhante ao que ocorreu com a Ag@PAA, está relacionado à desidratação das moléculas de água fracamente ligada ao nanocompósito. O segundo evento ocorreu em 144° C e o terceiro evento, de maior intensidade, em 352°C. O segundo e o terceiro eventos podem ser atribuídos à degradação da estrutura mais externa da BPEI e à degradação da cadeia principal do polímero (ZHANG *et al.*, 2018). O percentual mássico obtido ao final do processo foi de 12,74%.

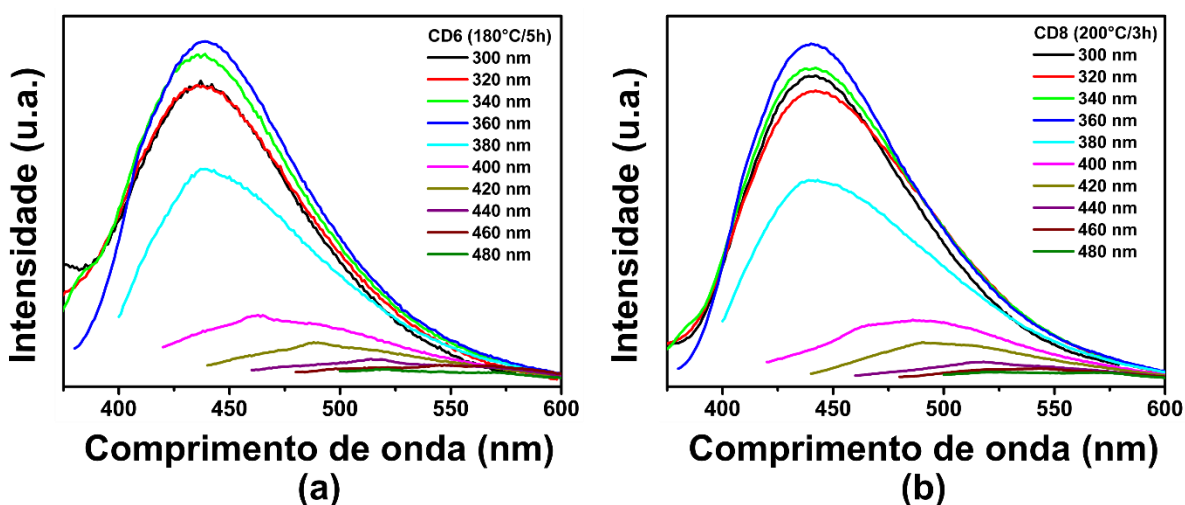
### 5.3 Caracterizações estruturais dos PQC's

O planejamento experimental foi realizado com o objetivo de controlar a emissão dos PQC's e selecionar nanopartículas com bandas de emissão próximas à banda de absorção das AgNPs, a fim de maximizar a eficácia do fenômeno FRET. A partir dessa coleção de amostras, selecionou-se duas que fossem mais adequadas para utilizar na estratégia de sensoriamento químico. Posteriormente, serão criados padrões, os quais permitirão desenvolver uma impressão digital a ser utilizada como referência na identificação dos pesticidas, através dos testes de sensoriamento. Comparando os espectros de UV-Vis das AgNPs com os espectros de fluorescência dos PQC's (Apêndice D), pode-se notar que os PQC's rotulados como CD6 e CD8 possuem valores de banda de emissão próximos aos valores das AgNPs. Na literatura, reporta-se trabalhos em que esses sensores são desenvolvidos e observa-se que a supressão da fluorescência é efetiva quando evidencia-se a sobreposição espectral, isto é, quando uma determinada região do espectro de absorção do supressor (AgNPs) se sobrepõe ao espectro de emissão do fluoróforo (PQC's) (AMJADI; ABOLGHASEMI-FAKHRI; HALLAJ, 2015b; LIU *et al.*, 2018). Por exemplo, Wu *et al* (2017), desenvolveram uma plataforma de sensoriamento do pesticida paraoxon considerando as interações eletrostáticas entre AuNPs carregadas negativamente e os PQC's, positivamente (WU *et al.*, 2017).

A Figura 19 apresenta os espectros de emissão de fluorescência em diferentes comprimentos de onda de excitação das amostras CD6 e CD8; os espectros de emissão da

riboflavina constam no Apêndice E. Pode-se observar claramente que há diferenças entre os espectros de emissão do precursor e dos materiais obtidos. É importante ressaltar que para ambas as amostras sintetizadas, o comprimento de onda de excitação máximo coincidiu com a banda de absorção em torno de 360 nm. Isso confirma que a excitação é governada pelo sistema  $\pi$  de elétrons conjugados dos PQC's (QU *et al.*, 2012).

Figura 19 – Espectros de fluorescência das amostras: (a) CD6; (b) CD8.



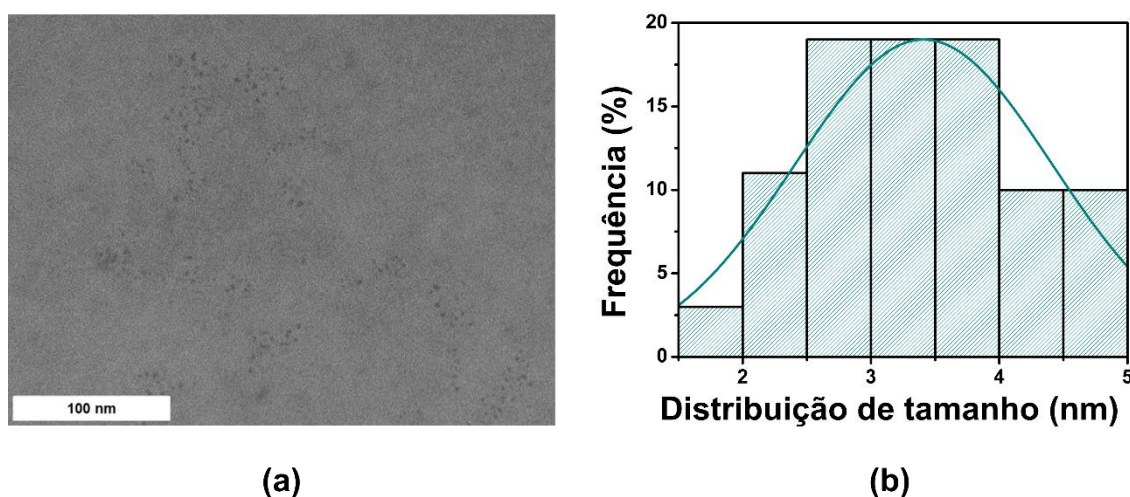
Fonte: próprio autor

Observa-se também que até um comprimento de onda de 380 nm, há uma independência do comprimento de onda de excitação. Apenas em excitações maiores ou iguais a 400 nm nota-se a dependência do comprimento de onda de emissão com a excitação, além de intensidades muito mais baixas de emissão de fluorescência. Desse modo, pode-se considerar que os PQC's sintetizados têm comportamento independente do comprimento de onda de excitação. Na literatura, reporta-se que a dependência do comportamento fotoluminescente com o comprimento de onda de excitação é um reflexo da existência de partículas de diferentes tamanhos em uma amostra, assim como da distribuição dos diferentes estados de superfície (DONG *et al.*, 2013b). Nessa perspectiva, o comportamento observado sugere que a fluorescência dos PQC's é governada mais pelos estados de superfície uniformes existentes nas nanopartículas do que pela morfologia e tamanho das mesmas.

A imagem de TEM da amostra CD6 está apresentada na Figura 20. De acordo com a Figura 20(a), observa-se que os PQC's possuem morfologia quase esférica, com partículas bem dispersas. Segundo o histograma de frequência e a curva normal apresentada na Figura 20 (b), a amostra CD6 possui uma faixa de tamanho com intervalo entre 1,09 e 6,03

nm, com um diâmetro médio de 3,47 nm. Resultados similares foram obtidos por WU *et al.* (2018). Nesse trabalho, os autores sintetizaram PQC's a partir de cloreto de tiamina (vitamina B1) e obtiveram PQC's com tamanho médio de 3,2 nm. Em outro trabalho, MENG *et al.* (2018) utilizaram ácido fólico (vitamina B9) como precursor na síntese dos PQC's para dopar AuNPs e obtiveram nanopartículas com tamanho médio de 4,01 nm. Assim, pode-se inferir que os PQC's deste trabalho possuem dimensão que está em concordância com outros trabalhos da literatura, os quais utilizaram precursores sintéticos com estrutura química semelhante à da riboflavina.

Figura 20 – (a) Imagem de TEM da amostra CD6; (b) distribuição de tamanho da amostra CD6.



Fonte: próprio autor

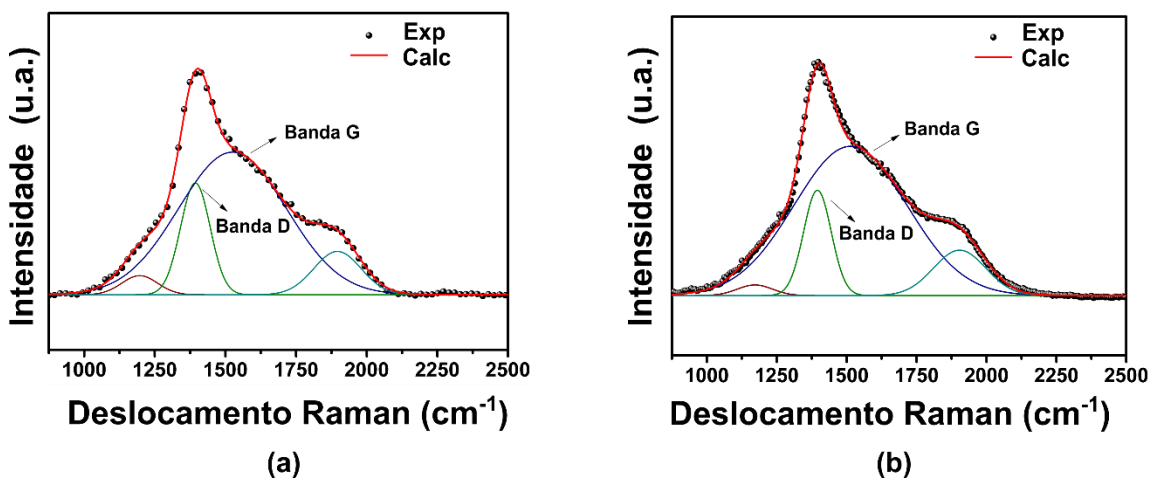
Seguiu-se às demais caracterizações estruturais das nanopartículas. Na Figura 21 são apresentados os espectros Raman das amostras CD6 e CD8. Pela espectroscopia Raman, observou-se bandas características dos PQC's quando foram feitas as deconvoluções dos respectivos espectros. As bandas em torno de  $1370\text{ cm}^{-1}$  e  $1580\text{ cm}^{-1}$  são denominadas de banda D e banda G e são atribuídas aos domínios  $sp^3$  e  $sp^2$ , respectivamente. Para a amostra CD6, essas bandas localizam-se em  $1392$  e  $1525\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Para a amostra CD8, essas bandas localizam-se em  $1395$  e  $1515\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. A presença das duas bandas sugere a existência de duas espécies de carbono na estrutura dos PQC's: a banda D sugere que nos planos terminais do núcleo grafênico há a vibração de átomos de carbono com hibridização  $sp^3$ , enquanto a banda G indica que no núcleo há a presença de domínios aromáticos, decorrentes da presença de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ , o que está de



acordo com outros trabalhos reportados na literatura (JIN *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2013a).

É importante ressaltar que uma relevante informação pode ser obtida a partir das razões entre a intensidade das bandas D e G e é conhecida como razão  $I_D/I_G$ . Para a amostra CD6 essa razão teve um valor igual a 0,78, enquanto para a amostra CD8, obteve-se um valor 0,70. Isso mostra que há um predomínio de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ , característico da estrutura grafênica dos PQC's. Além disso, um valor menor que a unidade revela que os domínios grafênicos perfeitos predominam em relação aos defeitos (KUBESA *et al.*, 2014). Comparativamente, Kuo e colaboradores sintetizaram pontos quânticos de grafeno, e obtiveram um valor de  $I_D/I_G$  igual a 0,82 (KUO *et al.*, 2016).

Figura 21 – Espectros Raman das amostras (a) CD6; (b) CD8.

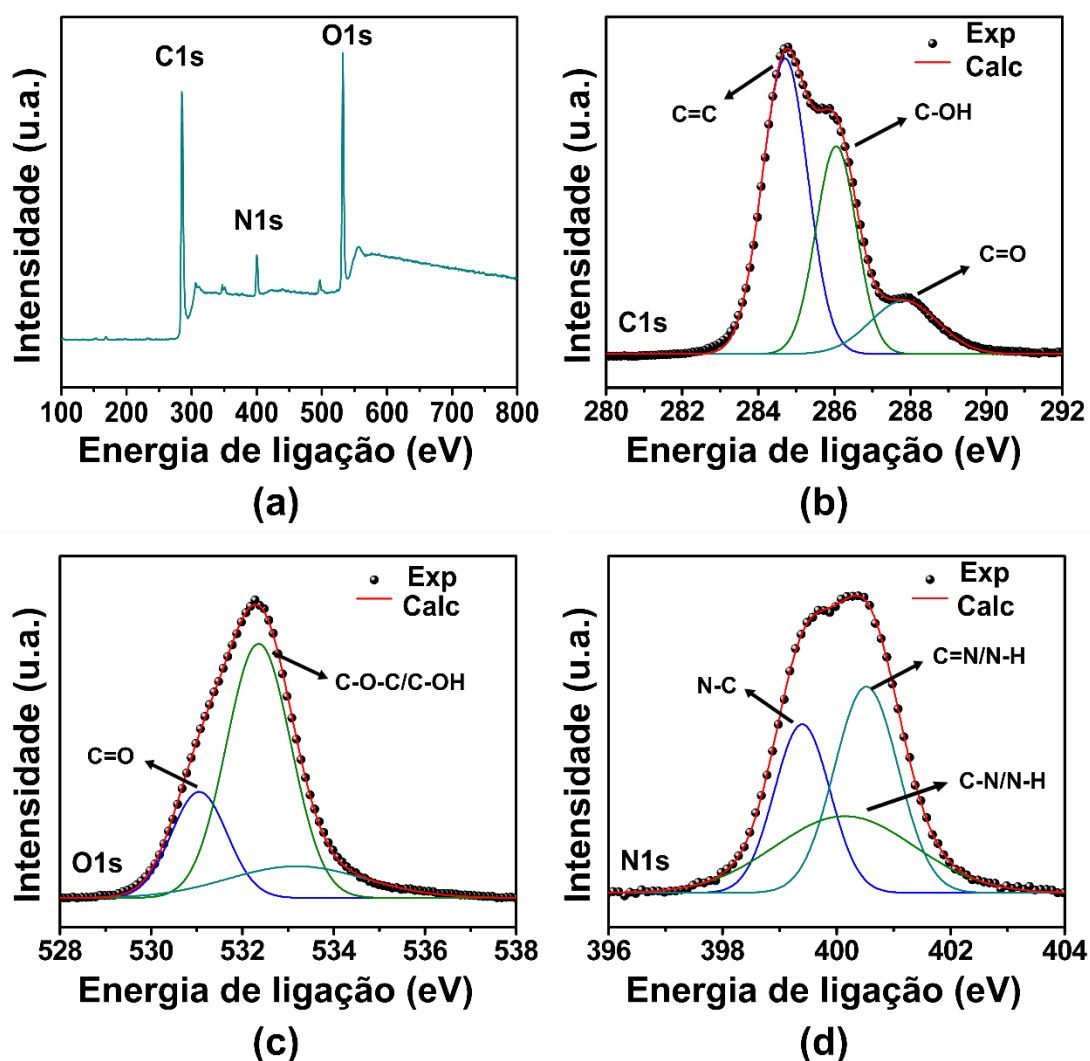


Fonte: próprio autor

A Figura 22 apresenta os espectros de XPS da amostra CD6. Através do espectro completo apresentado na Figura 22(a), observa-se que os três sinais de maiores intensidades ocorrem em 284,8, 400,3 e 532,3 eV e correspondem aos elementos C, N e O, respectivamente. Realizou-se uma minuciosa análise de cada um dos espectros com o intuito de investigar as ligações químicas em que estão envolvidas cada uma dessas espécies. De acordo com a deconvolução do espectro C1s apresentado na Figura 22(b), observou-se a existência de três bandas em 284,6, 286,1 e em 287,9 eV, as quais podem ser associadas à ligações C=C, C-OH e C=O, respectivamente (ZHAO *et al.*, 2018). Observando o espectro O1s, que consta na Figura 22(c), é fácil constatar duas bandas bem definidas em 531,0 e 532,3 eV, relacionados às ligações C=O e C-O-C/C-OH, respectivamente (DENG *et al.*, 2013). Por

sua vez, para o espectro de N1s presente na Figura 22(d), observam-se bandas em 399,3, 400,2 e 400,5 eV, que surgem devido à presença de ligações N-C, C=N/-NH e C-N/N-H, respectivamente (GONG *et al.*, 2015; ZHOU *et al.*, 2015b). Os espectros de XPS e de FTIR estão em concordância. Ainda por XPS, foi possível determinar a composição química (em percentual de átomos) das amostras. Nessa perspectiva, a amostra CD6 apresentou 69,94% de C, 23,87% de O e 6,19% de N.

Figura 22 – Espectros de XPS da amostra CD6 com as respectivas deconvoluções: (a) varredura; (b) C1s; (c) O1s; e (d) N1s.

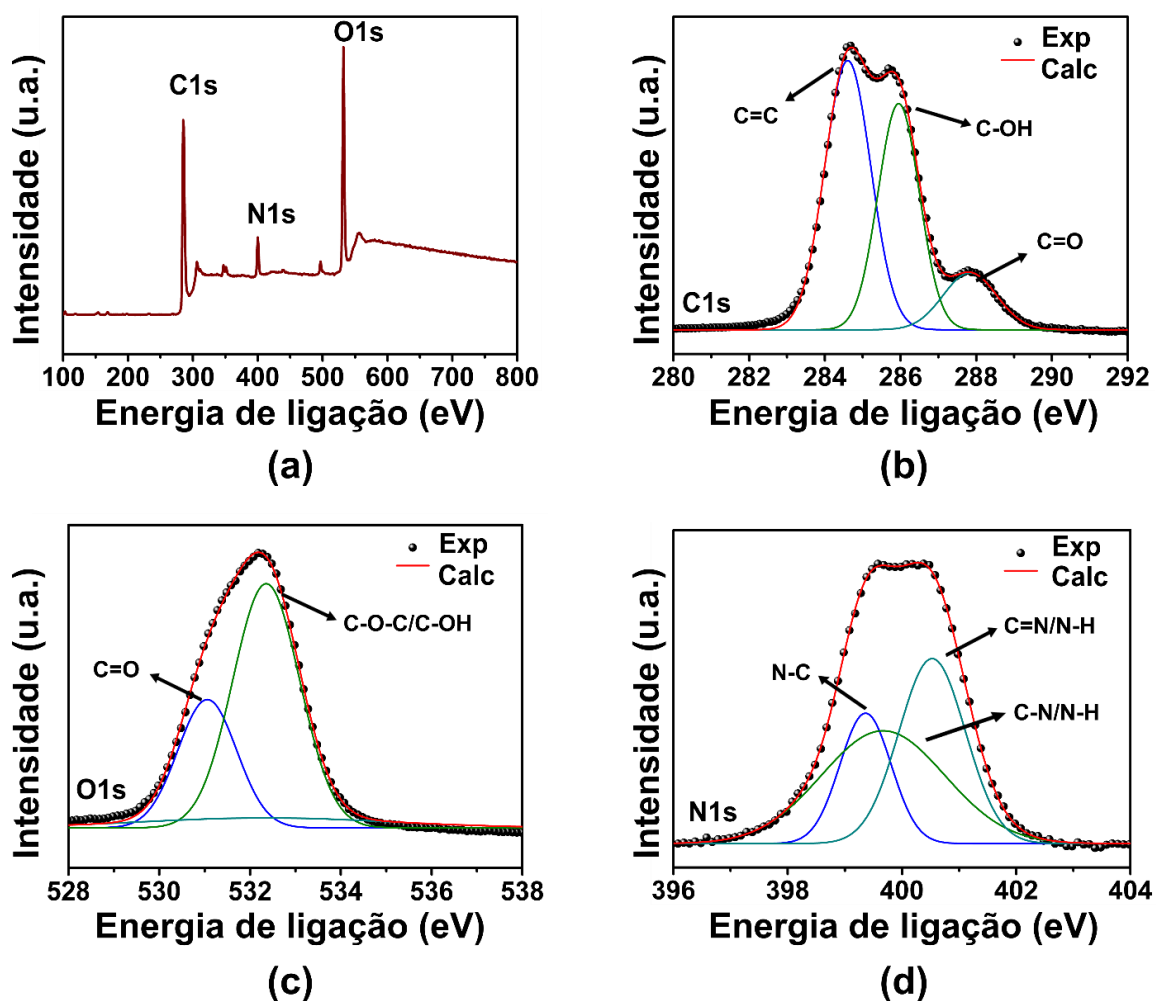


Fonte: próprio autor.

A Figura 23 apresenta os espectros de XPS da amostra CD8. Através do espectro completo apresentado na Figura 23(a), observa-se que os três sinais de maiores intensidades ocorrem em 284,7, 399,9 e 532,3 eV e correspondem aos elementos C, N e O,

respectivamente. Esses valores são muito próximos aos encontrados para a amostra CD6. Através da deconvolução do espectro C1s apresentado na Figura 23(b), observou-se a existência das mesmas três bandas existentes na amostra CD6: 284,5, 285,9 e em 287,9 eV, as quais podem ser associadas à ligações C=C, C-OH e C=O, respectivamente (ZHAO *et al.*, 2018). Conforme observado no espectro O1s, que consta na Figura 23(c), é fácil constatar duas bandas bem definidas em 531,0 e 532,4 eV, relacionados às ligações C=O e C-O-C/C-OH, respectivamente (DENG *et al.*, 2013). Destaca-se que as diferenças mais nítidas ocorrem na deconvolução do espectro de N1s presente na Figura 23(d); nesse caso, verificam-se bandas em 399,4, 399,8 e 400,6 eV, que surgem devido à presença de ligações N-C, C=N/NH e C-N/N-H, respectivamente, também observadas na amostra CD6. Os espectros de XPS da amostra CD8 também está em concordância com o FTIR dessa amostra.

Figura 23 – Espectros de XPS da amostra CD8 com as respectivas deconvoluções: (a) varredura; (b) C1s; (c) O1s; e (d) N1s.

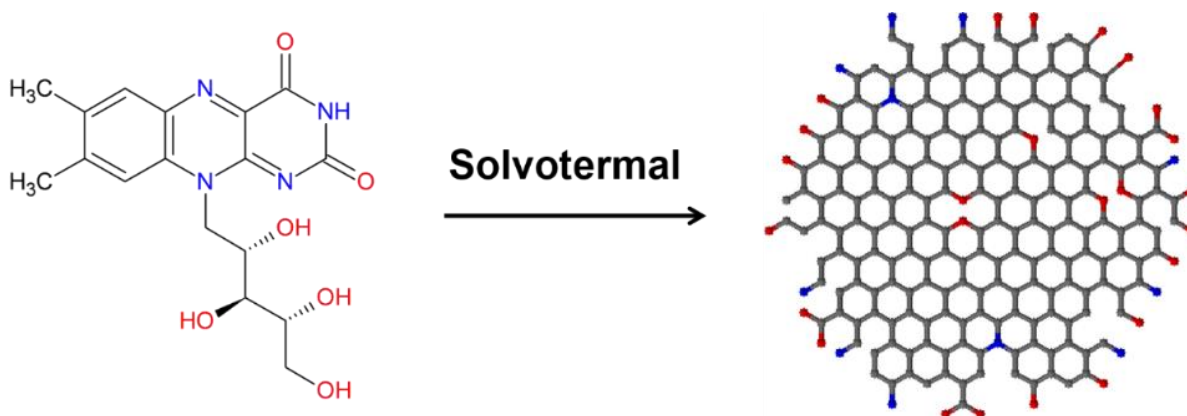


Fonte: próprio autor.

Ainda por XPS, foi possível determinar a composição química (em percentual de átomos) das amostras. Nessa perspectiva, a amostra CD6 apresentou 69,94% de C, 23,87% de O e 6,19% de N, enquanto a amostra CD8 apresentou 63,71% de C, 30,41% de O e 5,88% de N. Conforme esperado, observou-se uma maior proporção de átomos de carbono em ambas as amostras, tendo em vista, que o mesmo precursor (riboflavina) foi utilizado em todas as sínteses. Vale salientar também que a variação nas proporções se deve aos diferentes tratamentos térmico aos quais o precursor foi submetido na rota hidrotermal, uma vez que quanto maior o tempo de síntese, maior a probabilidade de que efetivamente ocorra a reação da riboflavina com o solvente, que no caso foi a água. Assim, como reações de hidrólise e desidratação ocorrem durante a síntese, é de se esperar variações na proporção entre os elementos. Nesse sentido, constata-se a presença das mesmas ligações químicas em ambas as amostras, conforme apresentado nas deconvoluções dos espectros, alterando-se apenas as suas respectivas proporções, tendo em vista a extensão da reação em cada tratamento térmico.

Diante das caracterizações estruturais apresentadas, foi possível desenvolver uma proposta para a estrutura química dos PQC's. A Figura 24 ilustra a formação do núcleo grafênico dos PQC's, assim como os grupos funcionais esperados na superfície, com base nas informações de FTIR, espectroscopia Raman e XPS.

Figura 24 – Estrutura química esperada para os PQC's.



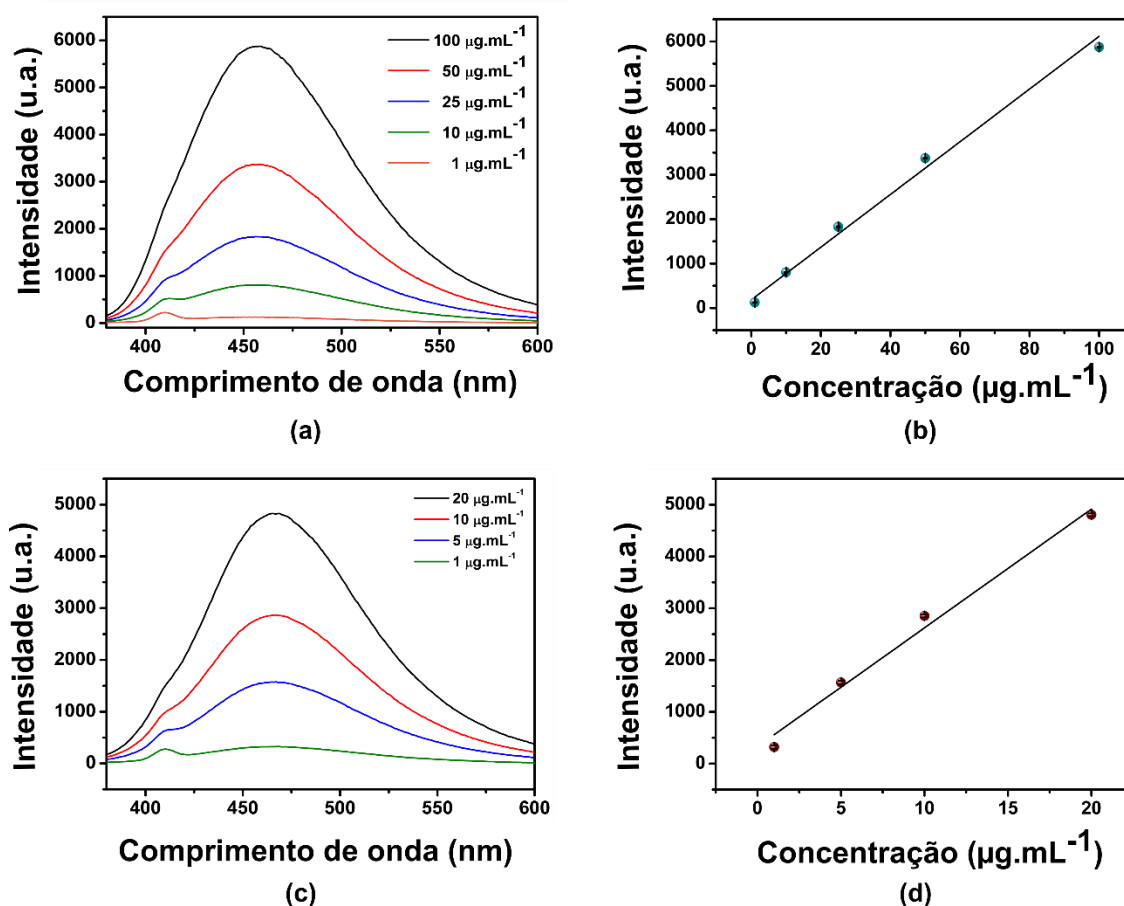
Fonte: próprio autor.

#### 5.4 Desenvolvimento da estratégia de sensoriamento químico

O primeiro teste realizado foi a determinação da melhor concentração de PQC's para ser empregada no sensor químico. Os resultados estão apresentados na Figura 25.

Observa-se que a intensidade de fluorescência é diretamente proporcional à concentração dos PQC's, conforme esperado. Para obter esses espectros, selecionou-se o comprimento de onda de emissão máximo de cada uma das amostras e verificou-se a intensidade máxima de emissão. Com isso, foi possível plotar os gráficos de intensidade de fluorescência em função da concentração dos PQC's, observando-se, assim, que todas as amostras apresentaram um comportamento linear até uma concentração de  $100 \mu\text{g.mL}^{-1}$  para amostra CD6 e até uma concentração de  $20 \mu\text{g.mL}^{-1}$  para amostra CD8. A Tabela 2 apresenta um resumo dos dados obtidos nesse ensaio e também o valor de concentração que foi selecionado para os ensaios de titulação e para os testes de sensoriamento.

Figura 25 – Efeito da concentração dos PQC's na intensidade de fluorescência: (a) espectros das diferentes concentrações de CD6; (b) linearização da intensidade de fluorescência em função da concentração de CD6; (c) espectros da amostra CD8; (d) linearização para a amostra CD8.



Fonte: próprio autor.

Tabela 2 – Resultados do teste de efeito da concentração para as amostras de PQCs selecionadas para o desenvolvimento do sensor químico.

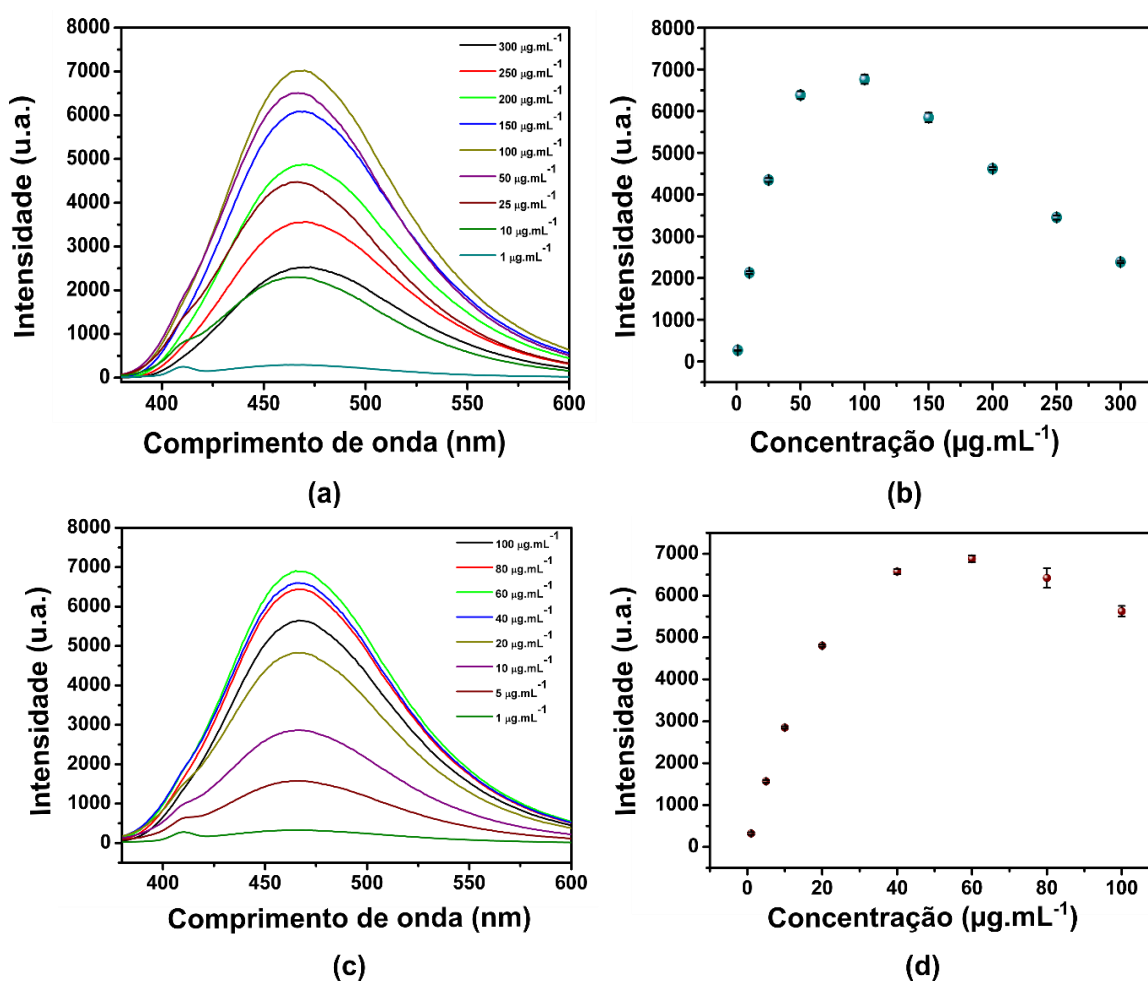
<b>Amostra</b>	$\lambda_{excitação}$ <b>máximo</b> (nm)	$\lambda_{emissão}$ <b>máximo</b> (nm)	<b>Intensidade de fluorescência máxima média</b>	<b>Coefficiente de determinação, <math>R^2</math></b>	<b>Concentração selecionada</b> ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ )
<b>CD6</b>	360	458	$5876 \pm 13,53$	0,9908	100
<b>CD8</b>	360	470	$3743 \pm 79,96$	0,9890	10

Fonte: próprio autor.

É importante ressaltar que nitidamente há uma tendência de desvio da linearidade quando se plota a intensidade fluorescência em função da concentração dos PQC's. É de se esperar que esse fenômeno ocorra quando se estuda espectroscopia de fluorescência devido a um fenômeno denominado de auto supressão (“self quenching”), ou seja uma redução da diminuição da intensidade de fluorescência com o aumento da concentração da amostra (EWING, 1972). Em virtude disso, verificou-se a intensidade de fluorescência da amostra CD6 em concentrações mais elevadas do que  $100 \mu\text{g.mL}^{-1}$ , conforme apresentado na Figura 26. A auto supressão pode ser explicada pelo estado de agregação das nanopartículas: com o aumento da concentração, há uma tendência de agregação dos PQC's, havendo uma redução da área superficial e, por consequência, haverá menos grupos funcionais na superfície das nanopartículas. Como a fluorescência dos PQC's está diretamente relacionada à presença de tais defeitos de superfície, é de se esperar que haja uma diminuição da intensidade de fluorescência com o aumento do estado de agregação das partículas quando suspensão coloidal (CHEN *et al.*, 2016).

Nessa perspectiva, selecionou-se as concentrações de 100 e  $10 \mu\text{g.mL}^{-1}$ , para as amostras CD6 e CD8, respectivamente. Considerando-se o baixo rendimento quântico dos CQD e o fenômeno de auto supressão, optou-se por utilizar as concentrações mais elevadas possíveis dentro da faixa de linearidade observada. Para a amostra CD6, observa-se a partir da Figura 26 que em concentrações acima de  $100 \mu\text{g.mL}^{-1}$  ocorre o desvio negativo da linearidade. Para a amostra CD8 o mesmo desvio é observado a partir da concentração de  $60 \mu\text{g.mL}^{-1}$ . Contudo, observando-se a Figura 25(d) e a Tabela 2, é fácil perceber que considerando a concentração de  $20 \mu\text{g.mL}^{-1}$  e que o coeficiente de determinação tem um valor ligeiramente abaixo de 0,99; pode-se depreender, desse modo que nesse valor de concentração tem início a perda de linearidade. Diante disso, optou-se por utilizar a concentração de  $10 \mu\text{g.mL}^{-1}$  para a amostra CD8 nos testes de sensoriamento.

Figura 26 – Avaliação da intensidade de fluorescência das amostras em concentrações mais altas: (a) espectros da amostra CD6; (b) intensidade de fluorescência em função da concentração da amostra CD6; (c) espectros da amostra CD8; (d) intensidade de fluorescência em função da concentração da amostra CD8.



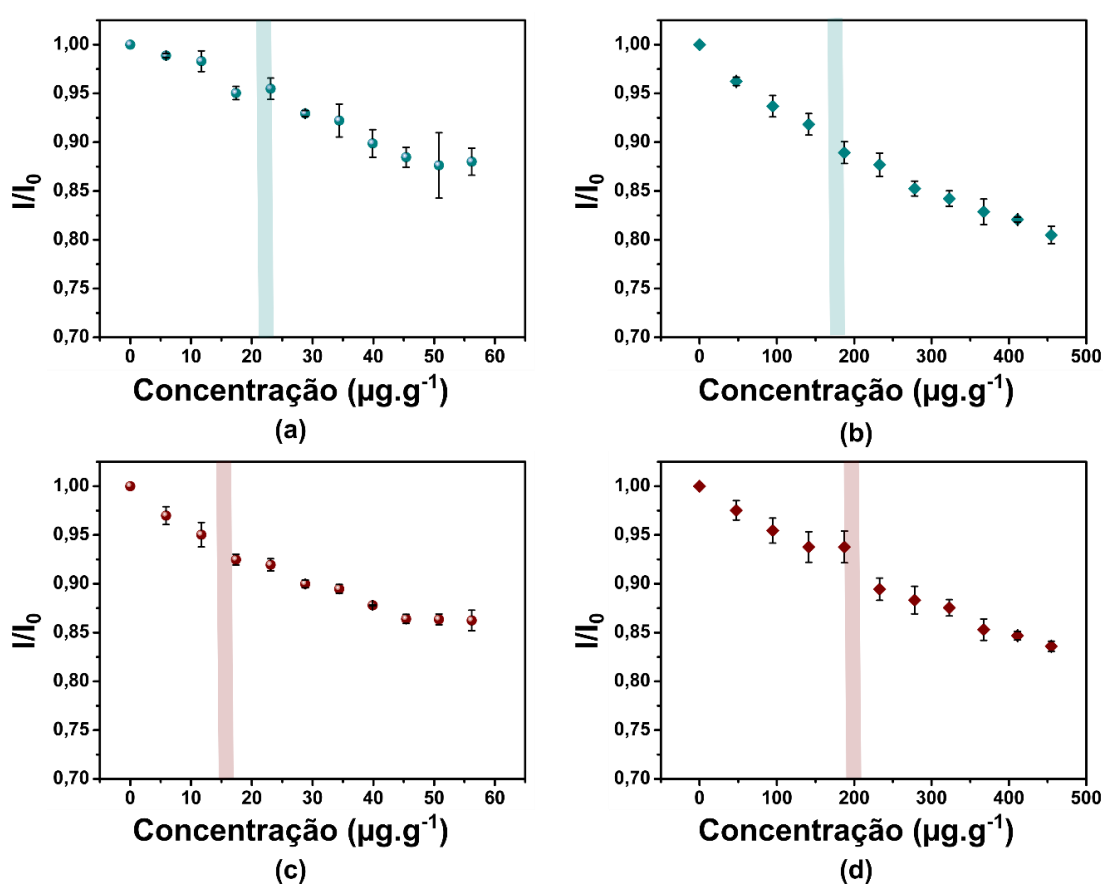
Fonte: próprio autor.

Após a seleção da melhor concentração, como descrita no parágrafo anterior, realizou-se os testes de titulação, nos quais foram adicionados volumes de AgNPs (Figura 27) ao sistema contendo PQCs e avaliou-se a variação da intensidade normalizada de fluorescência. Assim, atribuiu-se  $I_0$  ao sinal obtido somente com o respectivo PQC e  $I$  ao sinal obtido após a adição das AgNPs aos PQC, sendo os resultados expressos pela razão  $I/I_0$  em função da concentração de AgNPs, conforme é apresentado na Figura 27. Esse teste foi fundamental na escolha da melhor concentração de AgNP a ser utilizada nos testes de sensoriamento dos pesticidas.

Conforme é possível observar na Figura 27, o aumento da concentração de AgNPs em relação a uma concentração constante de PQC resulta na diminuição da intensidade relativa de fluorescência. Isso pode ser explicado pelo mecanismo FRET, por meio do qual os

elétrons da espécie doadora (PQC) são inicialmente excitados para um estado de mais alta energia e esta é transferida para o acceptor (AgNP) via acoplamento dipolo-dipolo, ocorrendo uma supressão da fluorescência do sistema (ALDEEK; JI; MATTOUSSI, 2013). Comportamento similar foi observado por ZHANG *et al.* (2013b), no qual foi observada uma supressão de luminescência dos PQC's por íons  $Fe^{3+}$ . Assim, pode-se depreender que a supressão de luminescência é atribuída à transferência de energia não radioativa do PQC no estado excitado para um dos orbitais d da espécie metálica.

Figura 27 – Ensaio de titulação das amostras de PQC's: (a) CD6 + Ag@PAA; (b) CD6 + Ag@BPEI; (c) CD8 + Ag@PAA; (d) CD8 + Ag@BPEI.



Fonte: próprio autor

Vale mencionar que a supressão com Ag@PAA foi mais efetiva, uma vez que utilizando-se concentrações mais baixas do acceptor, determinou-se a supressão máxima de luminescência, evidenciada pelo patamar das curvas apresentadas nas Figuras 27(a) e 27(c). Provavelmente, isso pode ser explicado pelo tamanho e morfologia dessas nanopartículas, o qual é muito próximo à dimensão dos PQC's. Quando o mesmo teste foi realizado com Ag@BPEI, não foi possível identificar o equilíbrio da interação entre os PQC e as AgNP, não



sendo constatado graficamente a saturação do sistema. Vale enfatizar que essas nanopartículas têm um tamanho médio cerca de três vezes maior do que o dos PQCs, o que pode ter dificultado a interação a fim de que o equilíbrio fosse atingido.

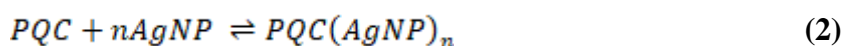
Ainda a partir dos gráficos obtidos na Figura 27, determinou-se as concentrações de AgNPs a serem utilizadas nos testes de sensoriamento dos pesticidas. Nessa perspectiva, observam-se faixas nos gráficos da Figura 27, as quais indicam uma região na metade da curva de titulação. Esse foi o critério adotado para determinar as concentrações de AgNPs a serem utilizadas no sensoriamento. Os valores dessas concentrações estão organizados na Tabela 3, a qual também apresenta os valores de concentrações molares das AgNPs relacionadas à metade da curva de titulação. Esses valores foram calculados considerando-se a concentração molar das suspensões dos nanocompósitos, conforme apresentado na seção 5.2 e serão relevantes para os posteriores estudos termodinâmicos.

Tabela 3 – Concentrações das AgNPs utilizadas nos testes de sensoriamento.

<b>Sistema de sensoriamento</b>	<b>Concentração de AgNP (<math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>Concentração de AgNP (<math>\text{pmol}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>
CD6 + Ag@PAA	23,5	0,228
CD6 + Ag@BPEI	166,4	3,030
CD8 + Ag@PAA	15,9	0,144
CD8 + Ag@ BPEI	194,1	3,877

Fonte: próprio autor.

Para compreender e elucidar qual mecanismo melhor define a interação entre o doador e o aceptor, é fundamental estudar os parâmetros físico-químicos envolvidos na interação entre os PQCs e as AgNPs. Considerando que houve uma supressão da luminescência no sistema, tais interações podem ser simbolizadas pela equação química (2):



Onde  $PQC(AgNP)_n$  representa as espécies envolvidas na interação não covalente e  $n$  o número de AgNPs que efetivamente interagem. Nessa perspectiva, é possível aplicar a lei de ação das massas, considerando-se as concentrações molares das espécies envolvidas no equilíbrio, obtendo-se a equação (3):

$$K_{SV} = \frac{[PQC(AgNP)_n]}{[PQC].[AgNP]^n} \quad (3)$$

Onde  $K_{SV}$  é definida como constante de supressão de fluorescência. Considerando o balanço de massa total, tem-se que:

$$[PQC] = [PQC]_0 - [PQC(AgNP)_n] \quad (4)$$

Substituindo a equação (4) na equação (3), obtém-se:

$$K_{SV} = \frac{[PQC(AgNP)_n]}{([PQC]_0 - [PQC(AgNP)_n]).[AgNP]^n} \quad (5)$$

Reorganizando:

$$K_{SV} = \frac{1}{[AgNP]^n} \frac{[PQC(AgNP)_n]}{[PQC]_n} - 1 \quad (6)$$

Os termos  $[PQC-(AgNP)_n]$  e  $[PQC]_0$  referem-se à  $I$  e  $I_0$ , respectivamente. Assim, a Equação (6) pode ser reescrita como:

$$K_{SV} = \frac{1}{[AgNP]^n} \frac{I}{I_n} - 1 \quad (7)$$

Explicitando-se o termo  $(I/I_0)$  como variável dependente:

$$\frac{I}{I_n} = 1 + K_{SV} \cdot [AgNP]^n \quad (8)$$

A equação (8) relaciona a intensidade relativa de fluorescência com a concentração molar de AgNPs e pode ser entendida como uma adaptação da Equação de Stern-Volmer (LAKOWICS, 2006). Linearizando a equação (8), obtém-se:

$$\log\left(\frac{I_0 - I}{I_n}\right) = \log K_{SV} + n \cdot \log[AgNP] \quad (9)$$

De acordo com a Equação (9), quando se aplica a linearização da equação modificada de Stern-Volmer, o número de sítios de ligações  $n$  é numericamente igual ao coeficiente angular da reta. Os parâmetros  $K_{SV}$  e  $n$  foram obtidos por meio da linearização das curvas obtidas na Figura 27 (Apêndice F) e estão organizados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros obtidos a partir da linearização da Equação de Stern-Volmer para os diferentes sistemas de sensoriamento utilizados nesse trabalho.

Sistema de sensoriamento	$K_{SV}$	$n$	$R^2$
CD6 + Ag@PAA	0,2737	1,1427	0,9615
CD6 + Ag@BPEI	0,0420	0,7350	0,9959
CD8 + Ag@PAA	0,2268	0,6899	0,9861
CD8 + Ag@ BPEI	0,0273	0,8549	0,9787

Fonte: próprio autor.

É importante ressaltar que os mecanismos de supressão podem ser classificados como estático ou dinâmico. A dependência com a temperatura, a viscosidade e o tempo de vida do fluóroforo são as principais características que distinguem os dois processos. No mecanismo estático, um complexo entre o fluoróforo e o supressor é formado no estado fundamental, enquanto no mecanismo dinâmico, a supressão ocorre a partir da colisão entre o supressor e fluóroforo, enquanto este é excitado a partir de seu estado fundamental (FRAJJI; HAYES; WERNER, 1992). Para elucidar o processo de supressão como estático ou dinâmico, foram realizados ensaios termodinâmicos. Vale mencionar que a determinação dos parâmetros termodinâmicos também auxilia a entender a interação dos PQC's com as AgNPs, a qual pode ocorrer via forças de Van der Waals, ligações dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio ou atração eletrostática (BARBERO *et al.*, 2009). Para estudar tais interações, calculou-se, além de  $K_{SV}$  e  $n$ , a constante de supressão ( $K_Q$ ), a variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), a variação de entalpia ( $\Delta H$ ) e a variação de entropia ( $\Delta S$ ) em duas diferentes temperaturas. Os ensaios foram conduzidos a 303,15 e a 313,15 K, utilizando-se a amostra CD6. Desse modo, primeiramente, calculou-se o valor de  $K_{SV}$  e de  $n$  a partir da linearização das curvas de titulação nas respectivas temperaturas. Em seguida, obteve-se o valor da constante  $K_Q$  a ser utilizada nos cálculos termodinâmicos. A relação entre  $K_{SV}$  e  $K_Q$  é dada pela equação:

$$K_{SV} = \tau_0 K_Q \quad (10)$$

Onde  $\tau_0$  é o tempo de vida do fluoróforo na presença do supressor, dado na literatura para os PQC's por um valor da ordem de 1 a 10 ns (REN *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2019). Para os cálculos realizados nesse trabalho, tomou-se como valor  $\tau_0 = 10$  ns (XU *et al.*, 2015). O cálculo de  $\Delta G$  pode ser então efetuado sob condições de equilíbrio, considerando-se a equação:

$$\Delta G = -RT \ln K_Q \quad (11)$$

$\Delta H$  foi calculado através da equação de Van't Hoff:

$$\ln \left( \frac{K_2}{K_1} \right) = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (12)$$

Enquanto o  $\Delta S$  foi calculado a partir da equação (13):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (13)$$

O valor adotado de  $R$  (constante universal dos gases ideais) foi de 8,314 J.mol.K<sup>-1</sup>.

Os resultados dos ensaios termodinâmicos estão organizados na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores de  $K_{SV}$ ,  $K_Q$ ,  $n$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$  obtidos a partir da interação dos PQC's com as amostras Ag@PAA e Ag@BPEI a 303,15 e 313,15 K.

T (K)	Ag@PAA		Ag@BPEI	
	303,15	313,15	303,15	313,15
$K_{SV}$	0,2440 ± 0,05	0,2082 ± 0,07	0,0393 ± 0,01	0,0330 ± 0,01
$K_Q$	2,44 x 10 <sup>7</sup>	2,08 x 10 <sup>7</sup>	3,93 x 10 <sup>6</sup>	3,30 x 10 <sup>6</sup>
$n$	0,62 ± 0,2	0,51 ± 0,3	0,58 ± 0,1	0,50 ± 0,1
$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-42,829 ± 0,576	-42,349 ± 1,004	-38,277 ± 0,281	-38,160 ± 0,151
$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-19,074 ± 7,8		-12,078 ± 5,9	
$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	76,278 ± 24,75	77,058 ± 23,35	110,571 ± 15,50	110,199 ± 16,02

Fonte: próprio autor.

Verifica-se que os valores de  $K_{SV}$  e  $K_Q$  diferem por uma ordem de grandeza, comparando-se os processos realizados com as amostras Ag@PAA e Ag@BPEI. Isso significa que o modo pelo qual as AgNPs interagem com CD6 é bem diferenciado. Essa observação está de acordo com o esperado, pois os polímeros que atuam como funcionalizantes são de natureza bem distinta: o PAA é um polímero linear e que possui cargas negativas na sua superfície, devidos aos grupamentos carboxilato, enquanto a BPEI é um polímero altamente ramificado e que possui cargas positivas, devido aos grupamentos amino. Em relação ao efeito da temperatura em  $K_{SV}$ , observa-se que o aumento da temperatura resultou na diminuição da constante de equilíbrio, o que caracteriza o processo de supressão como estático, ou seja há a formação de um complexo entre o fluoróforo e o supressor ainda no estado fundamental (VAN DE WEERT; STELLA, 2011).

No que tange ao parâmetro  $n$ , verifica-se que ele é dependente da temperatura e que apresentou valores distintos em cada um dos processos. Observa-se que em ambos os casos, o aumento da temperatura resulta na diminuição do coeficiente  $n$ . Por exemplo, para Ag@PAA, o valor de  $n$  diminui de 0,62 a 303,15 K para 0,51 a 313,15 K. Isso pode ser interpretado pela diminuição do número de sítios de interação entre os PQC's e as AgNPs, pois nesse caso, menos sítios de ligação nas AgNPs estão disponíveis para interagir com os PQC's. Além disso, ao se elevar a temperatura do sistema, aumenta-se o grau de agitação das nanopartículas, tornando mais intensas as colisões e diminuindo a probabilidade de ocorrer efetivamente uma interação fraca.

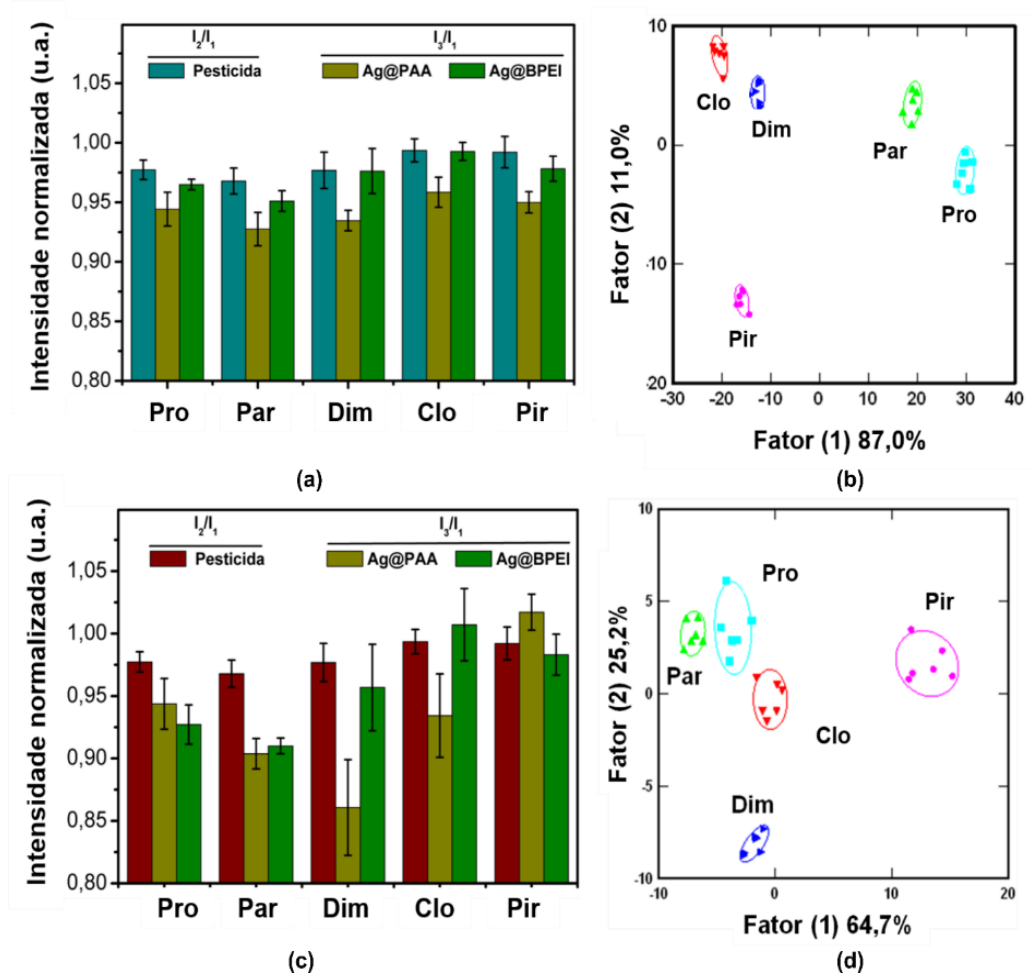
Conforme observa-se na Tabela 5, os valores de  $\Delta G$  para os processos são negativos, e ocorrem em uma faixa de -42,829 a -38,160 kJ.mol<sup>-1</sup>, indicando que todos os processos ocorrem espontaneamente. Além disso, como o aumento da temperatura resulta na diminuição da constante  $K_{SV}$ , os valores de  $\Delta H$  são negativos, caracterizando o processo como exotérmico, confirmando que o processo ocorre através do mecanismo estático. Outra constatação é a diferença de valores de  $\Delta S$  para os dois sistemas de AgNPs. Como a Ag@BPEI é um polímero muito mais ramificado do que a Ag@PAA, observa-se que a interação dessas nanopartículas com os PQC's ocasionam uma maior desordem do sistema, de acordo com o esperado. Comparativamente, quando Maruyama *et al* (1993) estudaram interações entre fármacos e proteínas, observaram que valores positivos de  $\Delta S$  estariam relacionados a interações hidrofóbicas ou forças de atração eletrostática (MARUYAMA *et al.*, 1993). Assim, pode-se supor que tais interações não covalentes são as que predominam quando se mistura as suspensões coloidais de PQC's e AgNPs.

## 5.5 Testes de detecção de pesticidas

Após a otimização das condições experimentais, inicialmente realizou-se os testes de detecção de amostras padrões de pesticidas, utilizando-se LDA como ferramenta para investigar se os sistemas seriam capazes de diferenciar os analitos. Os resultados desse teste para as amostras CD6 e CD8 encontram-se na Figura 28.

Avaliou-se então o efeito da adição de AgNPs na interação dos PQC's com os pesticidas, através da criação dos padrões observados através da razão  $I_3/I_1$ , considerando as relações normalizadas. Esses padrões foram construídos a partir do valor das respectivas razões obtidas no ponto máximo das bandas dos espectros de fluorescência. Para ambas as amostras de PQC's (CD6 e CD8), considerou-se as razões no comprimento de onda de 470 nm. Observa-se na Figura 28 (a) que foram considerados três sinais de fluorescência: o primeiro a partir da interação dos PQC's com os pesticidas (razão  $I_2/I_1$ ); o segundo, considerando a interação com a Ag@PAA, e o terceiro considerando a interação com Ag@BPEI. Verificou-se que quando se utiliza esses três sinais, considerando os espectros completos, consegue-se uma máxima diferenciação por LDA para os padrões analíticos. Assim, tem-se nas Figuras 28 (a) e (c) as impressões digitais referentes aos padrões de reconhecimento e nas Figuras 28 (b) e (d) os gráficos considerando os fatores canônicos obtidos por LDA. Para todos os casos, a separação dos agregados se baseia na distância padronizada de Mahalanobis: quanto maior a distância entre os agregados, maior é a probabilidade de uma identificação correta dos analitos investigados (LE *et al.*, 2017).

Figura 28 – Detecção dos pesticidas em PBS (pH= 7,4): (a) padrões de resposta de fluorescência dos pesticidas avaliados para a amostra CD6; (b) plotagem dos fatores canônicos obtidos do processo de agrupamento da LDA para CD6; (c) padrões de resposta de fluorescência dos pesticidas avaliados para a amostra CD8; (d) plotagem dos fatores canônicos obtidos do processo de agrupamento da LDA para CD8. Cada valor de média assim como desvio padrão foi calculado utilizando 6 replicatas.



Fonte: próprio autor.

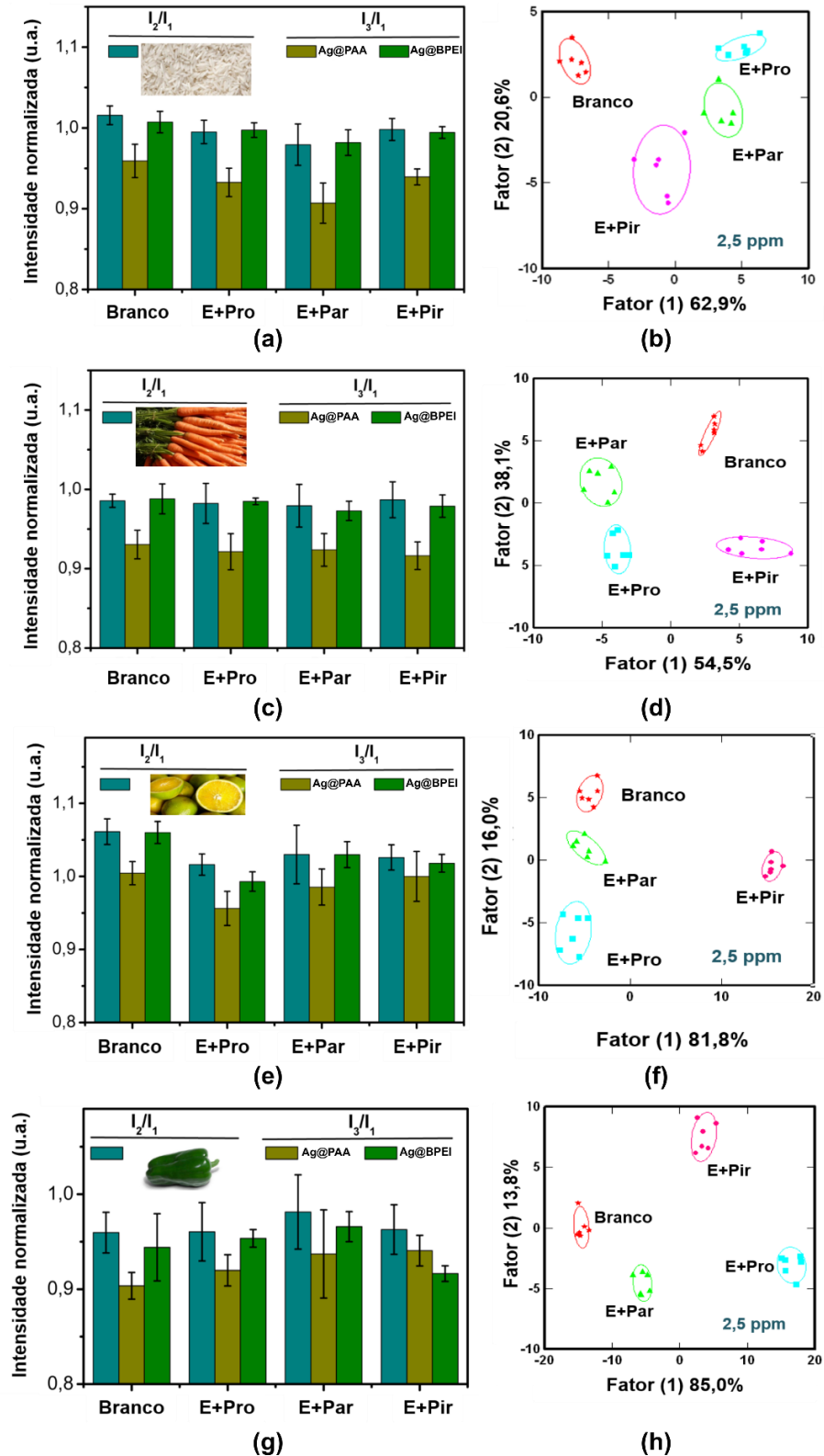
Constatam-se nos gráficos de barra apresentados à esquerda as impressões digitais obtidas pelo efeito da interação da prata e dos pesticidas em relação aos PQCs. Observa-se claramente que o sensor conseguiu identificar os diferentes analitos, pois os pontos agrupados para os respectivos pesticidas estão separados uns dos outros, considerando um nível de confiança de 95%. A partir dos dados obtidos pelo algoritmo de LDA, pode-se inferir que os dois fatores canônicos mais significativos conseguem justificar 98,0% da variância dos dados obtidos de acordo com a estratégia de identificação estabelecida para a amostra CD6. De modo semelhante, 89,9% da variância dos dados explicam a diferenciação evidenciada para a amostra CD8. Em ambos os casos esses valores foram obtidos pela análise completa dos dados (dois eventos de ligação  $\times$  cinco pesticidas  $\times$  6 replicatas). Vale salientar que a variância

não totalizar 100% significa que outros fatores canônicos conseguem justificar a variância dos dados. Entretanto, como os resultados são analisados através de um plano bidimensional, apenas os dois fatores mais significativos são apresentados.

Os resultados obtidos para os padrões são relevantes para organizar um banco de dados a ser utilizado após os testes com as amostras reais. Nesse trabalho, iniciou-se tais testes, procedendo-se com a adição dos pesticidas propanil, paration e pirimicarbe em extratos de arroz e de cenoura. Os pesticidas foram intencionalmente adicionados através de um procedimento analítico denominado de dopagem ou fortificação de amostras, considerando que estas não estão contaminadas previamente com os analitos. Optou-se por esses três pesticidas, pois representam compostos de diferentes classes químicas: organoclorado, organofosforado e carbamato. Os resultados estão apresentados na Figura 29. Observa-se que, considerando um nível de confiança de 95%, não há uma sobreposição dos agrupamentos; desse modo, pode-se depreender que o sensor conseguiu diferenciar os analitos entre si e entre uma amostra que não foi dopada com pesticida (branco). De acordo com os resultados obtidos, para a amostra de arroz, os dois fatores canônicos mais significativos justificam 83,5% da variância dos dados. Para as amostras de cenoura, laranja e pimentão esses valores são de 89,9%, 97,8% e 98,8%, respectivamente.



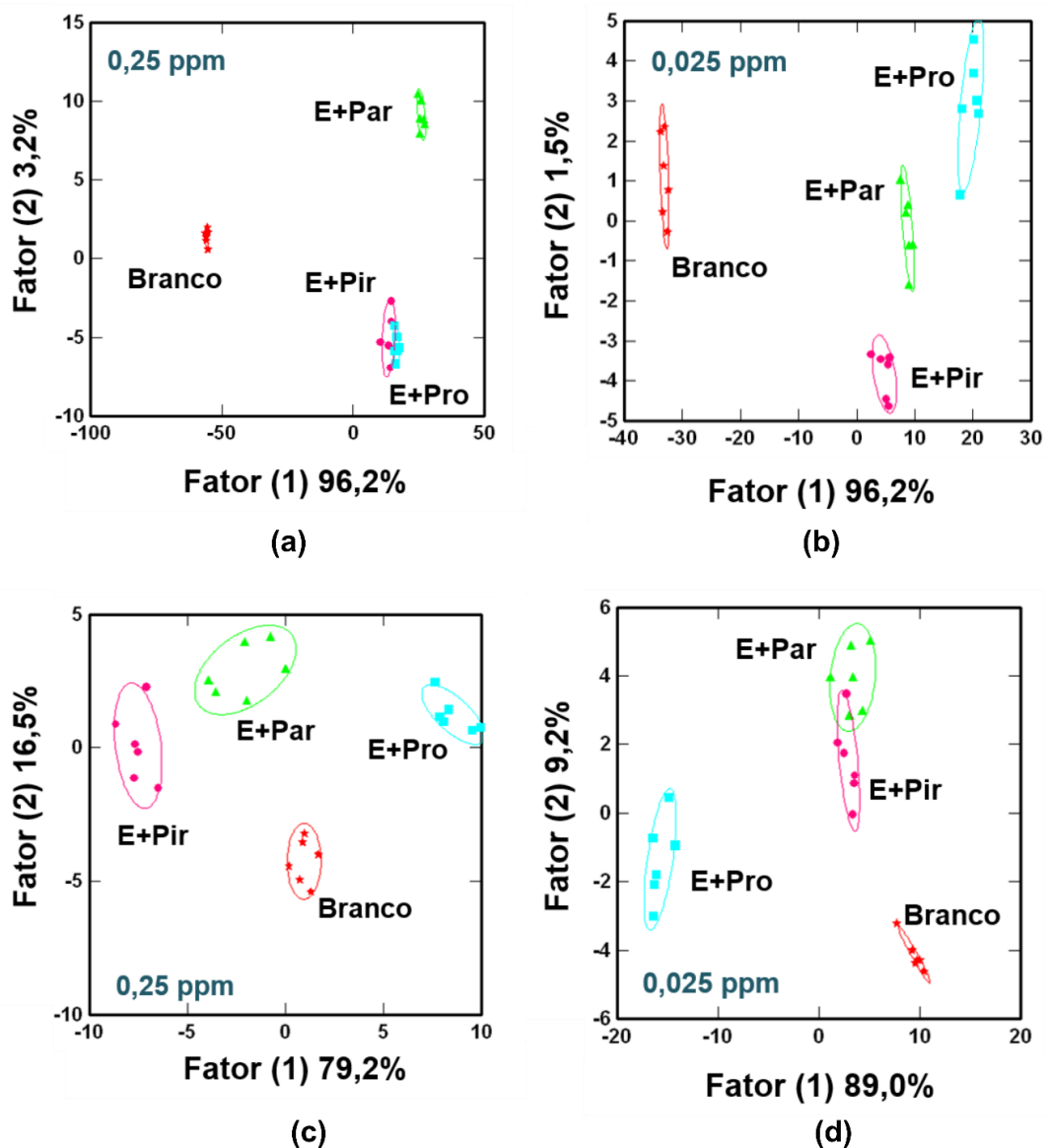
Figura 29 – Detecção dos pesticidas em amostras reais. (a); (c); (e); (g): padrões de resposta de fluorescência dos pesticidas avaliados para o extrato de arroz, cenoura, laranja e pimentão, respectivamente; (b); (d); (f); (h): plotagem dos fatores canônicos obtidos do processo de agrupamento da LDA para amostras de arroz, cenoura, laranja e pimentão, respectivamente. Cada valor de média assim como desvio padrão foi calculado utilizando 6 replicatas.



Fonte: próprio autor.

A seguir, utilizando-se a mesma ferramenta quimiométrica, foram realizados os testes utilizando os extratos de arroz e de pimentão em concentrações mais baixas. Optou-se por utilizar concentrações dez e cem vezes mais baixas do que a concentração de 2,5 ppm a fim de verificar a sensibilidade da estratégia de sensoriamento. Além disso, com essas concentrações, será possível alcançar valores próximos aos limites máximos de resíduos estipulados pelas legislações americana e europeia. Na Figura 30, são apresentados os resultados das análises para os extratos de arroz e de pimentão.

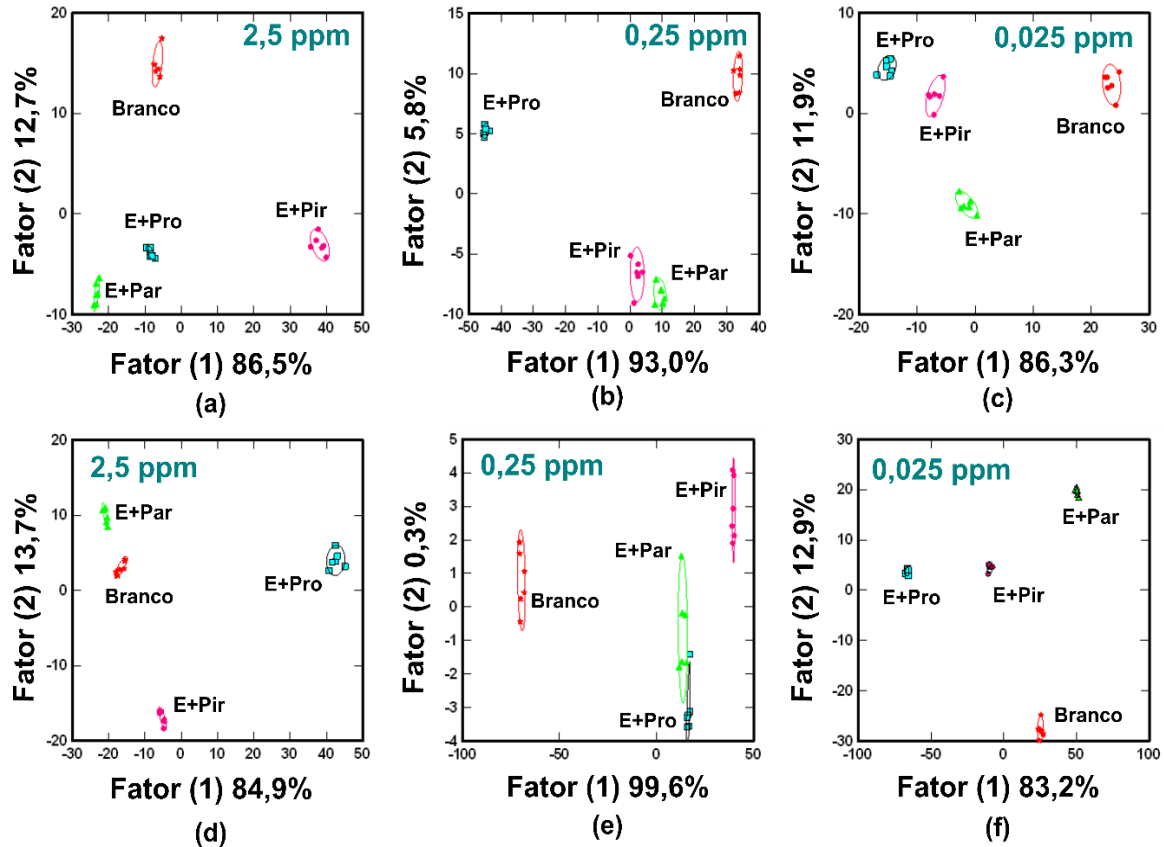
Figura 30 – Plotagem dos fatores canônicos obtidos do processo de agrupamento da LDA para as amostras reais: (a) arroz fortificado com 0,25 ppm de pesticida; (b) arroz fortificado com 0,025 ppm de pesticida; (c) pimentão fortificado com 0,25 ppm de pesticida; (d) pimentão fortificado com 0,025 ppm de pesticida.



Fonte: próprio autor.

Conforme é possível observar na Figura 30, para a amostra de extrato de arroz em uma concentração de 0,25 ppm, se for considerado apenas o fator canônico que explica 96,2% da variância dos dados, somente é possível diferenciar as amostras que estão contaminadas com pesticidas daquelas que não estão. Desse modo, não é possível distinguir quais pesticidas contaminam essa amostra apenas com o fator (1). Quando se considera o fator (1) juntamente ao fator (2), consegue-se obter uma diferenciação entre o extrato contaminado com paration, mas ainda há uma sobreposição das elipses referentes aos extratos contaminados com pirimicarbe e propanil, não sendo possível a diferenciação desses analitos. Quando se analisou uma concentração de 0,025 ppm de cada um dos pesticidas, não há nenhuma sobreposição de elipses, contudo observando-se o fator canônico (2), verifica-se facilmente que a distância entre as elipses indica que elas estão mais próximas, quando comparadas com a concentração de 0,25 ppm. Por sua vez, para o extrato de pimentão, o resultado foi um pouco mais satisfatório. Quando se utiliza uma concentração de 0,25 ppm, observa-se que os dois fatores canônicos juntos conseguem explicar 95,7% da variância dos dados e as elipses continuam bem distantes umas das outras, assim como na concentração mais elevada de 2,5 ppm. Todavia, quando se utiliza a concentração de 0,025 ppm, há uma sobreposição entre as elipses relacionadas aos pesticidas paration e pirimicarbe, não sendo possível distinguir os dois pesticidas pela estratégia proposta. Para contornar esse problema, a partir dos dados completos da varredura dos espectros de fluorescência, realizou-se uma análise discriminatória em duas etapas: primeiramente uma PCA, a qual forneceu 23 componentes principais e em seguida uma LDA considerando apenas essas 23 variáveis. Os resultados são apresentados na Figura 31.

Figura 31 – Plotagem dos fatores canônicos obtidos do processo de agrupamento da LDA para as amostras reais, a partir das 23 componentes geradas pela PCA dos espectros completos: (a) arroz fortificado com 2,5 ppm de pesticida; (b) arroz fortificado com 0,25 ppm de pesticida; (c) arroz fortificado com 0,025 ppm de pesticida; (d) pimentão fortificado com 2,5 ppm de pesticida; (e) pimentão fortificado com 0,25 ppm de pesticida; (f) pimentão fortificado com 0,025 ppm de pesticida.

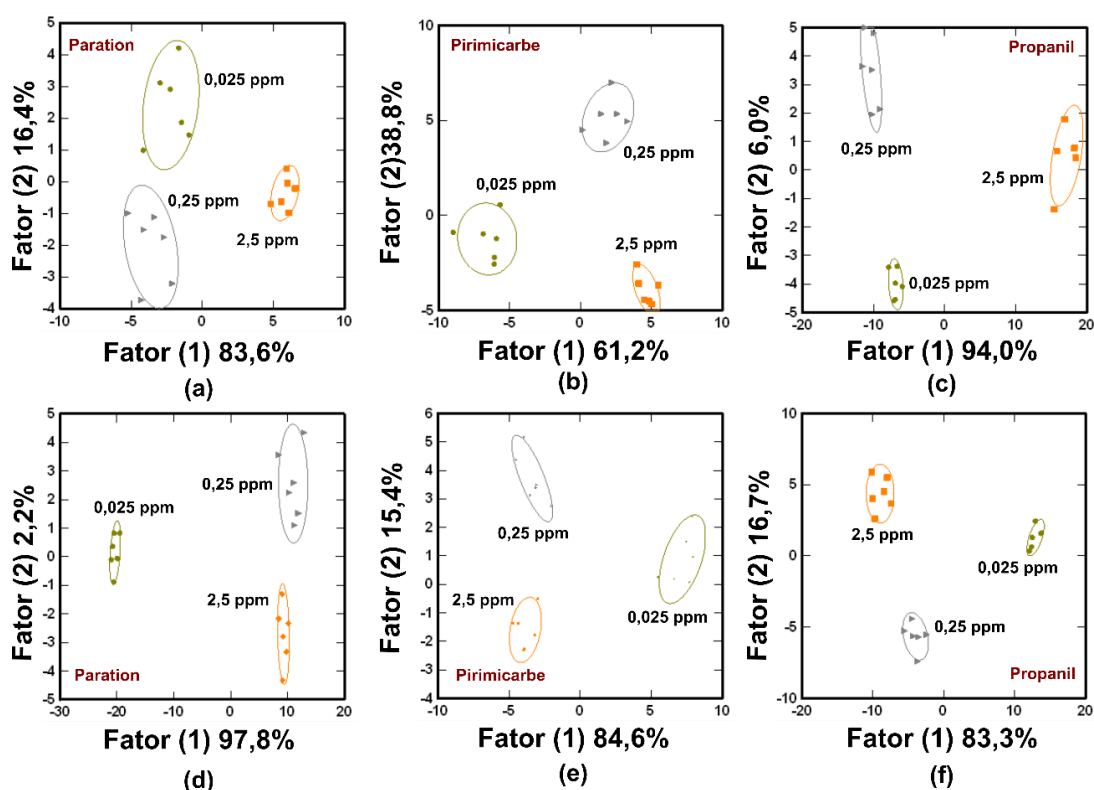


Fonte: próprio autor.

Observa-se que em cinco dos seis casos analisados, houve uma boa separação entre as elipses. Houve uma ligeira sobreposição apenas na concentração de pesticida de 0,25 ppm, quando os testes foram realizados com extrato de pimentão. Contudo, vale mencionar que para essa concentração, foi visto na Figura 30 que apenas a LDA conseguia discriminar os analitos. A PCA é uma técnica não-supervisionada de reconhecimento de padrões na qual os dados multivariados são projetados em um espaço de redução menor, reduzindo a dimensionalidade do conjunto de dados; por isso, muitas vezes, é considerado um método de compressão de dados. Esse procedimento facilita a análise discriminante através dos fatores canônicos, pois ao invés de serem analisadas mais de mil variáveis de uma única vez, apenas as componentes principais que descrevem esses dados são analisadas. Por esse motivo, observa-se uma melhor discriminação quando a PCA é utilizada de forma complementar ao método clássico de análise discriminante. Por fim, avaliou-se o processo de discriminação,

utilizando-se a concentração como fator de classificação. Nessa perspectiva, a Figura 32 apresenta a análise individual de cada pesticida em diferentes concentrações nos extratos de arroz e de pimentão.

Figura 32 – Plotagem dos fatores canônicos obtidos do processo de agrupamento da LDA considerando-se diferentes concentrações dos pesticidas, analisados separadamente: (a) arroz fortificado com paration; (b) arroz fortificado com pirimicarbe; (c) arroz fortificado com propanil; (d) pimentão fortificado com paration; (e) pimentão fortificado com pirimicarbe; (f) pimentão fortificado com propanil.



Fonte: próprio autor.

Analisando-se a Figura 32, observa-se facilmente que as concentrações dos pesticidas são diferenciadas, utilizando a estratégia proposta. Isso mostra o potencial do sistema desenvolvido a ser aplicado na quantificação dos analitos. Através desses resultados, pode-se observar que os dois fatores canônicos conseguem diferenciar 100% da variância dos dados, com 95% de confiança, em todos os casos. Desse modo, utilizando-se apenas a análise discriminante clássica, as concentrações dos pesticidas podem ser diferenciadas, quando se varia em dez vezes sua ordem de grandeza. Futuramente, além dos testes qualitativos, também seria interessante aplicar métodos de calibração multivariada (PLS-DA e SIMCA) a fim de construir um modelo de regressão para previsão da concentração dos pesticidas nas amostras de alimentos.

## 6 CONCLUSÃO

Diante do exposto, foi possível propor o desenvolvimento de um sensor químico para pesticidas de diferentes classes químicas, baseado no mecanismo de interação de PQC's com AgNPs. Pode-se inferir que a rota solvotermal é uma alternativa viável para sintetizar PQC's, utilizando riboflavina como precursor sintético, em dois diferentes solventes: água e etanol. Obteve-se dezoito amostras de PQC's, com distintos espectros de emissão de fluorescência e AgNPs funcionalizadas que apresentaram bandas de absorção próximas a 420 nm, a partir das quais foi possível selecionar as amostras com base no mecanismo FRET. A amostra Ag@PAA possuiu um tamanho de partícula médio inferior ao da Ag@BPEI e próximo ao da amostra CD6. Através de FTIR confirmou-se a funcionalização das AgNPs. Por meio da mesma técnica, de XPS e da espectroscopia Raman, foi possível inferir a estrutura química dos PQC's. Considerando as melhores condições experimentais (concentração de PQC's e de AgNPs), identificou-se os pesticidas propanil, paration, dimetoato, clorpirifos e pirimicarbe, utilizando-se os PQC's rotulados como CD6 e CD8, a partir dos padrões obtidos por LDA. Também obteve-se padrões de sensoriamento para amostras de extratos de arroz e de cenoura dopados com paration, propanil e pirimicarbe. A combinação da técnica de PCA com LDA também demonstrou ser uma poderosa ferramenta para discriminar os pesticidas analisados em concentrações próximas aos limites máximos recomendados nas legislações vigentes, de até 25 ppb para três dos cinco dos pesticidas analisados nesse trabalho.

## 7 PERSPECTIVAS

- Obter os espectros Raman das demais amostras de PQC's;
- Avaliar as propriedades coloidais dos nanocompósitos de prata por espalhamento dinâmico de luz (DLS) e potencial zeta;
- Obter as micrografias (TEM) da amostra CD8, assim como as imagens de microscopia de força atômica (AFM) das amostras CD6 e CD8;
- Realizar a validação interna do método de LDA em todas as concentrações analisadas;
- Desenvolver uma metodologia para quantificar os pesticidas analisados e validar o método por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC);
- Confeccionar um filme polimérico de carboximetilcelulose contendo o CD6 e aplicá-lo na identificação dos pesticidas.

## REFERÊNCIAS

- ABOU EL-NOUR, Kholoud M. M. et al. Synthesis and applications of silver nanoparticles. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 135–140, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535210000377>. Acesso em: 22 out. 2018.
- AGNIHOTRI, Shekhar et al. Arginine-assisted immobilization of silver nanoparticles on ZnO nanorods: an enhanced and reusable antibacterial substrate without human cell cytotoxicity. **Nanoscale**, [s. l.], v. 7, n. 16, p. 7415–7429, 2015. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4NR06913G>. Acesso em: 23 jun. 2019.
- ALDEEK, Fadi; JI, Xin; MATTOUSSI, Hedi. Quenching of Quantum Dot Emission by Fluorescent Gold Clusters: What It Does and Does Not Share with the Förster Formalism. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 117, n. 29, p. 15429–15437, 2013. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp404952x>. Acesso em: 21 nov. 2018.
- ALEJO-GONZÁLEZ, Karla; HANSON-VIANA, Erik; VAZQUEZ-DUHALT, Rafael. Enzymatic detoxification of organophosphorus pesticides and related toxicants. **Journal of Pesticide Science**, [s. l.], v. 43, n. 1, p. 1–9, 2018. Disponível em: [https://www.jstage.jst.go.jp/article/jpestics/43/1/43\\_D17-078/\\_article](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jpestics/43/1/43_D17-078/_article). Acesso em: 22 jul. 2019.
- ALSHAMMARI, Ahmad; KALEVARU, V. Narayana; MARTIN, Andreas. Metal Nanoparticles as Emerging Green Catalysts. In: **Green Nanotechnology - Overview and Further Prospects**. [s.l.] : InTech, 2016.
- AMJADI, Mohammad; ABOLGHASEMI-FAKHRI, Zahra; HALLAJ, Tooba. Carbon dots-silver nanoparticles fluorescence resonance energy transfer system as a novel turn-on fluorescent probe for selective determination of cysteine. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 309, p. 8–14, 2015. a. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603015001434>. Acesso em: 29 jan. 2019.
- AMJADI, Mohammad; ABOLGHASEMI-FAKHRI, Zahra; HALLAJ, Tooba. Carbon dots-silver nanoparticles fluorescence resonance energy transfer system as a novel turn-on fluorescent probe for selective determination of cysteine. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 309, p. 8–14, 2015. b. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603015001434>. Acesso em: 29 jan. 2019.
- ANANTHANARAYANAN, Arundithi et al. Facile Synthesis of Graphene Quantum Dots from 3D Graphene and their Application for Fe<sup>3+</sup> Sensing. **Advanced Functional Materials**, [s. l.], v. 24, n. 20, p. 3021–3026, 2014. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201303441>. Acesso em: 22 out. 2018.
- ANASTASSIADES, Michelangelo; MAŠTOVSKÁ, Kateřina; LEHOTAY, Steven J. Evaluation of analyte protectants to improve gas chromatographic analysis of pesticides. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1015, n. 1–2, p. 163–184, 2003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967303012081>. Acesso em: 27 jan. 2019.



ARAGAY, Gemma; PINO, Flavio; MERKOÇI, Arben. Nanomaterials for Sensing and Destroying Pesticides. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 112, n. 10, p. 5317–5338, 2012. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr300020c>. Acesso em: 21 abr. 2018.

ARVIZO, Rochelle R. et al. Intrinsic therapeutic applications of noble metal nanoparticles: past, present and future. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 41, n. 7, p. 2943, 2012. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22388295>. Acesso em: 14 out. 2018.

ASTANOV, Salikh et al. Spectroscopic study of photo and thermal destruction of riboflavin. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 1071, p. 133–138, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S002228601400444X>. Acesso em: 18 jun. 2019.

AYMONIER, Cyril et al. Hybrids of silver nanoparticles with amphiphilic hyperbranched macromolecules exhibiting antimicrobial properties. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 0, n. 24, p. 3018–3019, 2002. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b208575e>. Acesso em: 19 dez. 2018.

BARBERO, Nadia et al. A study of the interaction between fluorescein sodium salt and bovine serum albumin by steady-state fluorescence. **Dyes and Pigments**, [s. l.], v. 80, n. 3, p. 307–313, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0143720808001228>. Acesso em: 23 jun. 2019.

BARNES, William L.; DEREUX, Alain; EBBESEN, Thomas W. Surface plasmon subwavelength optics. **Nature**, [s. l.], v. 424, n. 6950, p. 824–830, 2003. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/nature01937>. Acesso em: 21 abr. 2018.

BELHUMEUR, P. N.; HESPANHA, J. P.; KRIEGMAN, D. J. Eigenfaces vs. Fisherfaces: recognition using class specific linear projection. **IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence**, [s. l.], v. 19, n. 7, p. 711–720, 1997. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/document/598228/>. Acesso em: 18 jun. 2019.

BEYENE, Hayelom Dargo et al. Synthesis paradigm and applications of silver nanoparticles (AgNPs), a review. **Sustainable Materials and Technologies**, [s. l.], v. 13, p. 18–23, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214993717300106>. Acesso em: 22 out. 2018.

BOL'SHAKOVA, D. S.; AMELIN, V. G. Determination of pesticides in environmental materials and food products by capillary electrophoresis. **Journal of Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 71, n. 10, p. 965–1013, 2016. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1134/S1061934816100026>. Acesso em: 14 out. 2018.

BRASIL. Decreto n 4.074, de 04 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei n 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 08 jan. 2002.

BURDUŞEL, Alexandra-Cristina et al. Biomedical Applications of Silver Nanoparticles: An Up-to-Date Overview. **Nanomaterials**, [s. l.], v. 8, n. 9, p. 681, 2018. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/30200373>. Acesso em: 22 jul. 2019.

CAI, Qi-Yong et al. A rapid fluorescence “switch-on” assay for glutathione detection by using carbon dots–MnO<sub>2</sub> nanocomposites. **Biosensors and Bioelectronics**, [s. l.], v. 72, p. 31–36, 2015. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25957074>. Acesso em: 21 abr. 2018.

CAMPOS, Bruno B. et al. Carbon dots on based folic acid coated with PAMAM dendrimer as platform for Pt(IV) detection. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 465, p. 165–173, 2016. a. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979715303696>. Acesso em: 14 out. 2018.

CAMPOS, Bruno B. et al. Carbon dots on based folic acid coated with PAMAM dendrimer as platform for Pt(IV) detection. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 465, p. 165–173, 2016. b. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979715303696>. Acesso em: 21 abr. 2018.

CARTER, C. J.; BLIZARD, R. A. Autism genes are selectively targeted by environmental pollutants including pesticides, heavy metals, bisphenol A, phthalates and many others in food, cosmetics or household products. **Neurochemistry International**, [s. l.], v. 101, p. 83–109, 2016. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27984170>. Acesso em: 21 abr. 2018.

CHEN, Gengwen et al. Fluorescent Nanosensors Based on Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET). **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 52, n. 33, p. 11228–11245, 2013. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie303485n>. Acesso em: 14 out. 2018.

CHEN, Yonghao et al. A Self-Quenching-Resistant Carbon-Dot Powder with Tunable Solid-State Fluorescence and Construction of Dual-Fluorescence Morphologies for White Light-Emission. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 28, n. 2, p. 312–318, 2016. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201503380>. Acesso em: 23 jun. 2019.

CHOWDHURY, Devasish; GOGOI, Neelam; MAJUMDAR, Gitanjali. Fluorescent carbon dots obtained from chitosan gel. **RSC Advances**, [s. l.], v. 2, n. 32, p. 12156, 2012. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2ra21705h>. Acesso em: 21 abr. 2018.

CRUZ, A. A. C. et al. Carbon Quantum Dots: A Safe Tool to Learn about Quantum Phenomenon in Nanomaterials. **Journal of Laboratory Chemical Education**, [s. l.], v. 5, n. 3, p. 48–54, 2017. Disponível em: <http://article.sapub.org/10.5923.j.jlce.20170503.02.html>. Acesso em: 5 maio. 2018.

DAR, Aqib Iqbal; WALIA, Shanka; ACHARYA, Amitabha. Citric acid-coated gold nanoparticles for visual colorimetric recognition of pesticide dimethoate. **Journal of Nanoparticle Research**, [s. l.], v. 18, n. 8, p. 233, 2016. Disponível em:

<http://link.springer.com/10.1007/s11051-016-3553-4>. Acesso em: 21 abr. 2018.

DE YRO, Persia Ada N. et al. Hydrothermal synthesis of carbon quantum dots from biowaste for bio-imaging. In: AIP CONFERENCE PROCEEDINGS 2019, **Anais...** : AIP Publishing LLC , 2019. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.5094310>. Acesso em: 22 jul. 2019.

DENG, Yehao et al. Long lifetime pure organic phosphorescence based on water soluble carbon dots. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 49, n. 51, p. 5751, 2013. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cc42600a>. Acesso em: 12 dez. 2018.

DONG, Yongqiang et al. Extraction of Electrochemiluminescent Oxidized Carbon Quantum Dots from Activated Carbon. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 22, n. 21, p. 5895–5899, 2010. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm1018844>. Acesso em: 21 abr. 2018.

DONG, Yongqiang et al. Carbon-Based Dots Co-doped with Nitrogen and Sulfur for High Quantum Yield and Excitation-Independent Emission. **Angewandte Chemie International Edition**, [s. l.], v. 52, n. 30, p. 7800–7804, 2013. a. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201301114>. Acesso em: 20 abr. 2017.

EWING, Galen Wood. **Métodos Instrumentais de Análise Química**: Vol. 1. 1. Ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1972.

FAO. Food and Agricultural Organization/World Health Organization (FAO/WHO). 2003. Dietary risk assessment for pesticide residues in food. Pesticide residues in food. Report of the Joint Meeting of the FAO Panel of Experts on Pesticide Residues in Food and the Environmental and the WHO Cores Assessment 41 Group on Pesticide Residues. 2003. Disponível em <http://www.fao.org/agriculture/crops/core-themes/theme/pests/jmpr/jmprprep/en/>.

FAN, Junmei; DING, Liping. Single-system based discriminative optical sensors: different strategies and versatile applications. **The Analyst**, [s. l.], v. 143, n. 16, p. 3775–3788, 2018. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8AN00235E>. Acesso em: 22 out. 2018.

FENG, Jing et al. Effect of the solvents on the photocatalytic properties of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fabricated by solvothermal method. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 223, p. 758–761, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058418309969>. Acesso em: 27 jan. 2019.

FERREIRA, Marcia Miguel Castro. **Quimiometria**: conceitos, métodos e aplicações. São Paulo: Editora Unicamp, 2015.

FERREIRA, Márcia M. C. et al. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, [s. l.], v. 22, n. 5, p. 724–731, 1999. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40421999000500016&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421999000500016&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt). Acesso em: 17 jun. 2019.

FIRDHOUSE, M. Jannathul; LALITHA, P. Biosynthesis of Silver Nanoparticles and Its

Applications. **Journal of Nanotechnology**, [s. l.], v. 2015, p. 1–18, 2015. Disponível em: <http://www.hindawi.com/journals/jnt/2015/829526/>. Acesso em: 22 out. 2018.

FRAJJI, Lee K.; HAYES, David M.; WERNER, T. C. Static and dynamic fluorescence quenching experiments for the physical chemistry laboratory. **Journal of Chemical Education**, [s. l.], v. 69, n. 5, p. 424, 1992. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed069p424>. Acesso em: 21 nov. 2018.

GANIGA, Manjunatha; CYRIAC, Jobin. FRET based ammonia sensor using carbon dots. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 225, p. 522–528, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400515306572>. Acesso em: 27 jan. 2019.

GETAHUN MERGA, †,‡ et al. Redox Catalysis on “Naked” Silver Nanoparticles. [s. l.], 2007. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp074257w>. Acesso em: 22 out. 2018.

GONG, Xiaojuan et al. Facile synthesis of nitrogen-doped carbon dots for Fe<sup>3+</sup> sensing and cellular imaging. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 861, p. 74–84, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267014014834>. Acesso em: 12 dez. 2018.

GURUNATHAN, Sangiliyandi et al. Enhanced antibacterial and anti-biofilm activities of silver nanoparticles against Gram-negative and Gram-positive bacteria. **Nanoscale Research Letters**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 373, 2014. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25136281>. Acesso em: 21 nov. 2018.

HARRIS, Daniel C. **Análise Química Quantitativa**. 9 ed., LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2017.

HU, Jin-Jie et al. Functionalized carbon quantum dots with dopamine for tyrosinase activity analysis. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 995, p. 99–105, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267017310875>. Acesso em: 14 out. 2018.

HUANG, He et al. Histidine-Derived Nontoxic Nitrogen-Doped Carbon Dots for Sensing and Bioimaging Applications. **Langmuir**, [s. l.], v. 30, n. 45, p. 13542–13548, 2014. a. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/la503969z>. Acesso em: 23 out. 2018.

HUANG, Zhaoxia et al. Carbon dots with tunable emission, controllable size and their application for sensing hypochlorous acid. **Journal of Luminescence**, [s. l.], v. 151, p. 100–105, 2014. b. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231314001045>. Acesso em: 14 out. 2018.

IRAVANI, S. et al. Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. **Research in pharmaceutical sciences**, [s. l.], v. 9, n. 6, p. 385–406, [s.d.]. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26339255>. Acesso em: 22 out. 2018.

JALEEL, Jumana Abdul; PRAMOD, K. Artful and multifaceted applications of carbon dot in

biomedicine. **Journal of Controlled Release**, [s. l.], v. 269, p. 302–321, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168365917310234>. Acesso em: 21 abr. 2018.

JIANG, Jizhou et al. Use of Single-Layer g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag Hybrids for Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). **Scientific Reports**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 34599, 2016. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/srep34599>. Acesso em: 21 nov. 2018.

JIN, Hui et al. Carrot-derived carbon dots modified with polyethyleneimine and nile blue for ratiometric two-photon fluorescence turn-on sensing of sulfide anion in biological fluids. **Talanta**, [s. l.], v. 169, p. 141–148, 2017. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28411804>. Acesso em: 22 out. 2018.

KHAN, Zubair M. S. H. et al. Hydrothermal treatment of red lentils for the synthesis of fluorescent carbon quantum dots and its application for sensing Fe<sup>3+</sup>. **Optical Materials**, [s. l.], v. 91, p. 386–395, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346719302253>. Acesso em: 23 jun. 2019.

KHATRI, Nitasha; TYAGI, Sanjiv; RAWTANI, Deepak. Recent strategies for the removal of iron from water: A review. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 19, p. 291–304, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714417304063>. Acesso em: 21 abr. 2018.

KIM, Myung Sun; KIM, Gi Wook; PARK, Tae Jung. A facile and sensitive detection of organophosphorus chemicals by rapid aggregation of gold nanoparticles using organic compounds. **Biosensors and Bioelectronics**, [s. l.], v. 67, p. 408–412, 2015. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25216978>. Acesso em: 14 out. 2018.

KONWAR, Achyut et al. Tea-Carbon Dots-Reduced Graphene Oxide: An Efficient Conducting Coating Material for Fabrication of an E-Textile. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [s. l.], v. 5, n. 12, p. 11645–11651, 2017. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.7b03021>. Acesso em: 14 out. 2018.

KRYSMANN, Marta J. et al. Formation Mechanism of Carbogenic Nanoparticles with Dual Photoluminescence Emission. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 134, n. 2, p. 747–750, 2012. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja204661r>. Acesso em: 22 out. 2018.

KUBESA, Ondrej et al. Design of Novel Biosensors for Determination of Phenolic Compounds using Catalyst-Loaded Reduced Graphene Oxide Electrodes. **Mediterranean Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 916–928, 2014. Disponível em: <http://www.medjchem.com/images/stories/V3N3/mjchepel.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2019.

KUO, Wen-Shuo et al. Graphene quantum dots conjugated with polymers for two-photon properties under two-photon excitation. **Nanoscale**, [s. l.], v. 8, n. 38, p. 16874–16880, 2016. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6NR02614A>. Acesso em: 20 jan. 2019.

KURDEKAR, Aditya et al. Comparative performance evaluation of carbon dot-based paper immunoassay on Whatman filter paper and nitrocellulose paper in the detection of HIV

infection. **Microfluidics and Nanofluidics**, [s. l.], v. 20, n. 7, p. 99, 2016. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10404-016-1763-9>. Acesso em: 23 jun. 2019.

LAKOWICZ, Joseph R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3. ed., Baltimore: Springer Science, 2006

LE, Ngoc D. B. et al. Cancer Cell Discrimination Using Host–Guest “Doubled” Arrays. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 139, n. 23, p. 8008–8012, 2017. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.7b03657>. Acesso em: 12 dez. 2018.

LEE, John. D. **Química inorgânica não tão concisa**. Tradução da 5ª ed. inglesa. Editora Edgard Blücher Ltda, 1999.

LEWANDOWSKI, Dawid et al. Fluorescence properties of riboflavin-functionalized mesoporous silica SBA-15 and riboflavin solutions in presence of different metal and organic cations. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [s. l.], v. 85, p. 56–61, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022369715000943>. Acesso em: 18 jun. 2019.

LI, Haitao et al. Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design. **Angewandte Chemie International Edition**, [s. l.], v. 49, n. 26, p. 4430–4434, 2010. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.200906154>. Acesso em: 22 out. 2018.

LI, Hongxia et al. Carbon dot-based bioplatfrom for dual colorimetric and fluorometric sensing of organophosphate pesticides. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 260, p. 563–570, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400517325066>. Acesso em: 21 abr. 2018.

LI, Wenbin et al. An absolutely green approach to fabricate carbon nanodots from soya bean grounds. **RSC Advances**, [s. l.], v. 3, n. 43, p. 20662, 2013. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ra43330g>. Acesso em: 22 out. 2018.

LI, Xiaoming et al. Engineering surface states of carbon dots to achieve controllable luminescence for solid-luminescent composites and sensitive Be<sup>2+</sup> detection. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 4, p. 161–164, 2014. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/srep04976>. Acesso em: 20 abr. 2017.

LI, Yang et al. A facile fabrication of large-scale reduced graphene oxide–silver nanoparticle hybrid film as a highly active surface-enhanced Raman scattering substrate. **Journal of Materials Chemistry C**, [s. l.], v. 3, n. 16, p. 4126–4133, 2015. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TC00196J>. Acesso em: 21 nov. 2018.

LIAO, Jie; CHENG, Zehong; ZHOU, Li. Nitrogen-Doping Enhanced Fluorescent Carbon Dots: Green Synthesis and Their Applications for Bioimaging and Label-Free Detection of Au<sup>3+</sup> Ions. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [s. l.], v. 4, n. 6, p. 3053–3061, 2016. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.6b00018>. Acesso em: 21 abr. 2018.

LIN, Bixia et al. Modification-free carbon dots as turn-on fluorescence probe for detection of

organophosphorus pesticides. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 245, p. 1176–1182, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814617318502>. Acesso em: 27 jan. 2019.

LINHART, Abigail N.; KELEHER, Jason J. Synthesis and Characterization of Carbon Quantum Dots for Use in FRET Sensors. **Meeting Abstracts**, [s. l.], v. MA2018-01, n. 44, p. 2537–2537, 2018. Disponível em: <http://ma.ecsdl.org/content/MA2018-01/44/2537.abstract>. Acesso em: 27 jan. 2019.

LIU, Sen et al. Hydrothermal Treatment of Grass: A Low-Cost, Green Route to Nitrogen-Doped, Carbon-Rich, Photoluminescent Polymer Nanodots as an Effective Fluorescent Sensing Platform for Label-Free Detection of Cu(II) Ions. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 24, n. 15, p. 2037–2041, 2012. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22419383>. Acesso em: 14 out. 2018.

LIU, Shi Gang et al. Oxidation etching induced dual-signal response of carbon dots/silver nanoparticles system for ratiometric optical sensing of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-related bioanalysis. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267018314508>. Acesso em: 29 jan. 2019.

LIU, Si-Si et al. Hair-derived carbon dots toward versatile multidimensional fluorescent materials. **J. Mater. Chem. C**, [s. l.], v. 2, n. 32, p. 6477–6483, 2014. a. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4TC00636D>. Acesso em: 14 out. 2018.

LIU, Yun; LIU, Chun-yan; ZHANG, Zhi-ying. Synthesis of highly luminescent graphitized carbon dots and the application in the Hg<sub>2</sub><sup>+</sup> detection. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 263, p. 481–485, 2012. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433212016182>. Acesso em: 23 out. 2018.

LIU, Zhiguo et al. Synthesis of polyethylenimine (PEI) functionalized silver nanoparticles by a hydrothermal method and their antibacterial activity study. **Materials Science and Engineering: C**, [s. l.], v. 42, p. 31–37, 2014. b. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25063088>. Acesso em: 22 out. 2018.

MA, Xintong et al. Synthesis of luminescent carbon quantum dots by microplasma process. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, [s. l.], v. 140, p. 29–35, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270119300467>. Acesso em: 23 jun. 2019.

MARCELO, M. C. A. .; POZEBON, D. .; FERRÃO, M. F. Análise Multivariada do Perfil das Concentrações de Elementos Presentes na Erva-mate (*Ilex paraguariensis*) Comercializada no MERCOSUL Multivariate Analysis of the Profile of Elements Concentrations in the Yerba Mate (*Ilex paraguariensis*) Marketed in the MERCOSUR. **Rev. Virtual Quim**, [s. l.], v. 7, n. 6, p. 2400–2421, 2015. Disponível em: <http://www.uff.br/rvq>. Acesso em: 18 jun. 2019.

MARUYAMA, T. et al. Binding of suprofen to human serum albumin. Role of the suprofen carboxyl group. **Biochemical pharmacology**, [s. l.], v. 45, n. 5, p. 1017–26, 1993. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8461031>. Acesso em: 23 jun. 2019.

- MCNEILL, I. C.; SADEGHI, S. M. T. Thermal stability and degradation mechanisms of poly(acrylic acid) and its salts: Part 2—Sodium and potassium salts. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 30, n. 2, p. 213–230, 1990. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/014139109090077K>. Acesso em: 23 jun. 2019.
- MEIRA, Ana Paula Gasques. Técnicas de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos de origem vegetal: uma revisão. **Segurança Alimentar e Nutricional**, [s. l.], v. 22, n. 2, p. 766, 2015. Disponível em: <https://periodicos.sbu.unicamp.br/ojs/index.php/san/article/view/8642508>. Acesso em: 18 jun. 2019.
- MELQUIADES, Fábio Luiz et al. Method for Sediment Texture Characterization Using Spectroscopy Techniques and Multivariate Analysis. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 6, n. 6, 2014. Disponível em: <http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/1984-6835.20140109>. Acesso em: 18 jun. 2019.
- MENG, Alan et al. A highly selective and sensitive “on-off-on” fluorescent probe for detecting Hg(II) based on Au/N-doped carbon quantum dots. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 255, p. 657–665, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400517314508>. Acesso em: 2 dez. 2018.
- MOSTAFALOU, Sara; ABDOLLAHI, Mohammad. Pesticides and human chronic diseases: Evidences, mechanisms, and perspectives. **Toxicology and Applied Pharmacology**, [s. l.], v. 268, n. 2, p. 157–177, 2013. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23402800>. Acesso em: 5 maio. 2018.
- NASCIMENTO, Jaqueline Azevedo et al. Análise screening de vinhos empregando um analisador fluxo-batelada, espectroscopia UV-VIS e quimiometria. **Química Nova**, [s. l.], v. 33, n. 2, p. 351–357, 2010. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422010000200022&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422010000200022&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt). Acesso em: 17 jun. 2019.
- ODRIOZOLA, Ibon et al. Gold–glutathione supramolecular hydrogels. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 17, n. 46, p. 4843, 2007. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b713542d>. Acesso em: 21 abr. 2018.
- OSHITA, Daniele; SALES, Isabel Cristina; JARDIM, Fontes. Morango: uma preocupação alimentar, ambiental e sanitária, monitorado por cromatografia líquida moderna. **Scientia Chromatographica**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 52–76, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4322/sc.2012.005>. Acesso em: 27 jan. 2019.
- PAVIA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S.; VYVYAN, James R. **Introdução à Espectroscopia**. Tradução da 4. ed. norte-americana. Cengage Learning, 2010.
- PENG, Zhili et al. Carbon dots: Biomacromolecule interaction, bioimaging and nanomedicine. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 343, p. 256–277, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0010854517301431>. Acesso em: 14 out. 2018.



PETTEGREW, Colin et al. Silver Nanoparticle Synthesis Using Monosaccharides and Their Growth Inhibitory Activity against Gram-Negative and Positive Bacteria. **ISRN Nanotechnology**, [s. l.], v. 2014, p. 1–8, 2014. Disponível em: <https://www.hindawi.com/archive/2014/480284/>. Acesso em: 22 out. 2018.

PRABHU, Sukumaran; POULOSE, Eldho K. Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects. **International Nano Letters**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 32, 2012. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1186/2228-5326-2-32>. Acesso em: 22 out. 2018.

QU, Songnan et al. A Biocompatible Fluorescent Ink Based on Water-Soluble Luminescent Carbon Nanodots. **Angewandte Chemie International Edition**, [s. l.], v. 51, n. 49, p. 12215–12218, 2012. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201206791>. Acesso em: 22 out. 2018.

QUEIROZ, Sonia C. N.; FERRACINI, Vera L.; ROSA, Maria A. Validação de método multirresíduo para determinação de pesticidas em alimentos empregando QuEChERS E UPLC-MS/MS. **Química Nova**, [s. l.], v. 35, n. 1, p. 185–192, 2012. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422012000100032&lng=pt&nrm=iso&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422012000100032&lng=pt&nrm=iso&tlng=en). Acesso em: 18 jun. 2019.

RAWTANI, Deepak et al. Nanotechnology-based recent approaches for sensing and remediation of pesticides. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 206, p. 749–762, 2018. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29161677>. Acesso em: 21 abr. 2018.

REN, Xin et al. Synthesis of N-Doped Micropore Carbon Quantum Dots with High Quantum Yield and Dual-Wavelength Photoluminescence Emission from Biomass for Cellular Imaging. **Nanomaterials (Basel, Switzerland)**, [s. l.], v. 9, n. 4, 2019. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/30939724>. Acesso em: 23 jun. 2019.

SAHU, Swagatika et al. Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 48, n. 70, p. 8835, 2012. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2cc33796g>. Acesso em: 14 out. 2018.

SHRIVAS, Kamlesh et al. Application of silver nanoparticles for a highly selective colorimetric assay of endrin in water and food samples based on stereoselective endo-recognition. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 35, p. 29855–29862, 2016. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA00369A>. Acesso em: 21 abr. 2018.

SILVA-DE HOYOS, Luisa E. et al. Biogenic Silver Nanoparticles as Sensors of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> in Aqueous Solutions. **Universal Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 5, n. 2, p. 29–37, 2017. Disponível em: <http://www.hrpub.org>. Acesso em: 22 jul. 2019.

SONGA, Everlyne A.; OKONKWO, Jonathan O. Recent approaches to improving selectivity and sensitivity of enzyme-based biosensors for organophosphorus pesticides: A review. **Talanta**, [s. l.], v. 155, p. 289–304, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914016302855>. Acesso em: 21 abr.

2018.

SOUZA, André Marcelo De; POPPI, Ronei Jesus. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. **Química Nova**, [s. l.], v. 35, n. 1, p. 223–229, 2012. Disponível em:

[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422012000100039&lng=pt&nrm=iso&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422012000100039&lng=pt&nrm=iso&tlng=en). Acesso em: 17 jun. 2019.

SOUZA, Murilo de O. et al. Exploratory analysis of the concentrations of metals na, ca, mg, sr and fe in aqueous extract of crude oil, determined by icp oes, after optimization by experimental design. **Química Nova**, [s. l.], v. 38, n. 7, p. 980–986, 2015. Disponível em: <http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/0100-4042.20150095>. Acesso em: 17 jun. 2019.

TANG, Qunwei et al. Rapid Conversion from Carbohydrates to Large-Scale Carbon Quantum Dots for All-Weather Solar Cells. **ACS Nano**, [s. l.], v. 11, n. 2, p. 1540–1547, 2017. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.6b06867>. Acesso em: 23 out. 2018.

THARMAVARAM, Maithri; RAWTANI, Deepak; PANDEY, Gaurav. Fabrication routes for one-dimensional nanostructures via block copolymers. **Nano Convergence**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 12, 2017. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28546902>. Acesso em: 21 abr. 2018.

TUERHONG, Mhetaer; XU, Yang; YIN, Xue-Bo. Review on Carbon Dots and Their Applications. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 45, n. 1, p. 139–150, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1872204016609908>. Acesso em: 14 out. 2018.

VAN DE WEERT, Marco; STELLA, Lorenzo. Fluorescence quenching and ligand binding: A critical discussion of a popular methodology. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 998, n. 1–3, p. 144–150, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S002228601100398X>. Acesso em: 23 jun. 2019.

VAN LIEROP, Danny et al. Positively charged silver nanoparticles and their effect on surface-enhanced Raman scattering of dye-labelled oligonucleotides. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 48, n. 66, p. 8192, 2012. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2cc31731a>. Acesso em: 22 out. 2018.

VARGAS-BERNAL, Rafael; RODRIGUEZ-MIRANDA, Esmeralda; HERRERA-PREZ, Gabriel. Evolution and Expectations of Enzymatic Biosensors for Pesticides. In: **Pesticides - Advances in Chemical and Botanical Pesticides**. [s.l.] : InTech, 2012.

VOICESCU, M. et al. Synthesis and biophysical characteristics of riboflavin/HSA protein system on silver nanoparticles. **Materials Science and Engineering: C**, [s. l.], v. 96, p. 30–40, 2019. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/30606536>. Acesso em: 18 jun. 2019.

WANG, Dan et al. Fluorescent carbon dots from milk by microwave cooking. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 47, p. 41516–41521, 2016. a. Disponível em:

<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA06120F>. Acesso em: 14 out. 2018.

WANG, Huan et al. Resonance energy transfer based electrochemiluminescence and fluorescence sensing of riboflavin using graphitic carbon nitride quantum dots. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 973, p. 34–42, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267017303951>. Acesso em: 18 jun. 2019.

WANG, Jie et al. The formation and catalytic activity of silver nanoparticles in aqueous polyacrylate solutions. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 432–439, 2016. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11705-016-1584-0>. Acesso em: 22 out. 2018.

WANG, Jilong et al. Novel fluorescence resonance energy transfer optical sensors for vitamin B<sub>12</sub> detection using thermally reduced carbon dots. **New Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 39, n. 1, p. 501–507, 2015. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4NJ00538D>. Acesso em: 14 out. 2018.

WANG, Yanyan et al. Luminescent carbon dots in a new magnesium aluminophosphate zeolite. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 49, n. 79, p. 9006, 2013. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cc43375g>. Acesso em: 22 out. 2018.

WANG, Yingfei et al. Facile synthesis of carbon quantum dots loaded with mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for synergistic absorption and visible light photodegradation of fluoroquinolone antibiotics. **Dalton Transactions**, [s. l.], v. 47, n. 4, p. 1284–1293, 2018. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7DT04360K>. Acesso em: 14 out. 2018.

WATANABE, Eiki; BABA, Koji. Highly sensitive quantification of pyrethroid insecticide etofenprox in vegetables with high-performance liquid chromatography and fluorescence detection. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1385, p. 35–41, 2015. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25662063>. Acesso em: 21 abr. 2018.

WILEY, Benjamin J. et al. Maneuvering the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanostructures through Shape-Controlled Synthesis. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 110, n. 32, p. 15666–15675, 2006. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16898709>. Acesso em: 22 out. 2018.

WOLD, Svante; ESBENSEN, Kim; GELADI, Paul. Principal component analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, [s. l.], v. 2, n. 1–3, p. 37–52, 1987. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0169743987800849>. Acesso em: 18 jun. 2019.

WU, Fengshou et al. Facile synthesis of sulfur-doped carbon quantum dots from vitamin B<sub>1</sub> for highly selective detection of Fe<sup>3+</sup> ion. **Optical Materials**, [s. l.], v. 77, p. 258–263, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346718300557>. Acesso em: 22 out. 2018.

WU, Hongyan et al. Solvothermal synthesis of green-fluorescent carbon nanoparticles and their application. **Journal of Luminescence**, [s. l.], v. 132, n. 6, p. 1603–1607, 2012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022231311007460>. Acesso em: 22 jul. 2019.

WU, Xiaoli et al. Carbon quantum dots as fluorescence resonance energy transfer sensors for organophosphate pesticides determination. **Biosensors and Bioelectronics**, [s. l.], v. 94, p. 292–297, 2017. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28315592>. Acesso em: 29 jan. 2019.

WU, Zhisheng et al. N-dots as a photoluminescent probe for the rapid and selective detection of Hg<sup>2+</sup> and Ag<sup>+</sup> in aqueous solution. **Journal of Materials Chemistry B**, [s. l.], v. 4, n. 12, p. 2086–2089, 2016. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TB02628H>. Acesso em: 22 out. 2018.

XIAOYOU XU, † et al. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. [s. l.], 2004. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja040082h>. Acesso em: 20 abr. 2017.

XU, Feng et al. Electrochemical determination of trace pesticide residues based on multiwalled carbon nanotube grafted acryloyloxy ferrocene carboxylates with different spacers. **RSC Advances**, [s. l.], v. 7, n. 12, p. 7431–7441, 2017. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA26436K>. Acesso em: 14 out. 2018.

XU, Hua et al. Green Synthesis of Fluorescent Carbon Dots for Selective Detection of Tartrazine in Food Samples. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 63, n. 30, p. 6707–6714, 2015. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jafc.5b02319>. Acesso em: 4 maio. 2019.

YA-PING SUN, \* et al. Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence. [s. l.], 2006. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja062677d>. Acesso em: 21 abr. 2018.

YADAV, Ishwar; DEVI, Ningombam. **Pesticides Classification and Its Impact on Human and Environment**, 2017.

YAN, Xu et al. Developments in pesticide analysis by multi-analyte immunoassays: a review. **Analytical Methods**, [s. l.], v. 6, n. 11, p. 3543, 2014. a. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ay41946k>. Acesso em: 14 out. 2018.

YAN, Xu et al. Oxidase-mimicking activity of ultrathin MnO<sub>2</sub> nanosheets in colorimetric assay of acetylcholinesterase activity. **Nanoscale**, [s. l.], v. 9, n. 6, p. 2317–2323, 2017. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6NR08473G>. Acesso em: 22 out. 2018.

YAN, Xu; LI, Hongxia; SU, Xingguang. Review of optical sensors for pesticides. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 103, p. 1–20, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993617304260>. Acesso em: 5 maio. 2018.

YAN, Yang et al. Capping effect of reducing agents and surfactants in synthesizing silver nanoplates. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, [s. l.], v. 24, n. 11, p. 3732–3738, 2014. b. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1003632614635226>. Acesso em: 19 dez. 2018.

YANG, Zheng-Chun; LI, Xu; WANG, John. Intrinsically fluorescent nitrogen-containing carbon nanoparticles synthesized by a hydrothermal process. **Carbon**, [s. l.], v. 49, n. 15, p. 5207–5212, 2011. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622311006051>. Acesso em: 21 abr. 2018.

YIN, Jinzhou et al. Water Amount Dependence on Morphologies and Properties of ZnO nanostructures in Double-solvent System. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 3736, 2015. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/srep03736>. Acesso em: 27 jan. 2019.

YUGOSLAV COMMITTEE FOR CHEMICAL ENGINEERING, H. Reza et al. **Chemical and biochemical engineering quarterly**. [s.l.] : Association of Chemists and Chemical Engineers of Croatia, 2011. v. 25 Disponível em: <https://hrcak.srce.hr/71947>. Acesso em: 22 out. 2018.

ZACHARIA, James Tano; TANO, James. Identity, Physical and Chemical Properties of Pesticides. In: **Pesticides in the Modern World - Trends in Pesticides Analysis**. [s.l.] : InTech, 2011.

ZAHEER, Zoya; RAFIUDDIN. Silver nanoparticles to self-assembled films: Green synthesis and characterization. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [s. l.], v. 90, p. 48–52, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927776511005601>. Acesso em: 22 out. 2018.

ZHAI, Xinyun et al. Highly luminescent carbon nanodots by microwave-assisted pyrolysis. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 48, n. 64, p. 7955, 2012. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2cc33869f>. Acesso em: 21 abr. 2018.

ZHANG, Dong Yan et al. Antifouling polyimide membrane with grafted silver nanoparticles and zwitterion. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 192, p. 230–239, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138358661730607X>. Acesso em: 23 jun. 2019.

ZHANG, Hanqiang et al. A nitrogen-doped carbon dot/ferrocene@ $\beta$ -cyclodextrin composite as an enhanced material for sensitive and selective determination of uric acid. **Anal. Methods**, [s. l.], v. 6, n. 8, p. 2687–2691, 2014. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4AY00140K>. Acesso em: 14 out. 2018.

ZHANG, Rui et al. Preparation of high-quality biocompatible carbon dots by extraction, with new thoughts on the luminescence mechanisms. **Nanotechnology**, [s. l.], v. 24, n. 22, p. 225601, 2013. a. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23644814>. Acesso em: 22 out. 2018.

ZHANG, Yi et al. Highly fluorescent carbon dots as an efficient nanoprobe for detection of clomifene citrate. **RSC Advances**, [s. l.], v. 9, n. 11, p. 6084–6093, 2019. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C9RA00360F>. Acesso em: 23 jun. 2019.

ZHANG, Yong-Lai et al. Graphitic carbon quantum dots as a fluorescent sensing platform for highly efficient detection of Fe<sup>3+</sup> ions. **RSC Advances**, [s. l.], v. 3, n. 11, p. 3733, 2013. b.

Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ra23410j>. Acesso em: 21 nov. 2018.

ZHAO, Chunxi et al. Green synthesis of carbon dots from pork and application as nanosensors for uric acid detection. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 190, p. 360–367, 2018. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28961526>. Acesso em: 12 dez. 2018.

ZHENG, Xin Ting et al. Glowing Graphene Quantum Dots and Carbon Dots: Properties, Syntheses, and Biological Applications. **Small**, [s. l.], v. 11, n. 14, p. 1620–1636, 2015. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/sml.201402648>. Acesso em: 14 out. 2018.

ZHOU, Ming et al. Synthesis of highly photoluminescent carbon dots via citric acid and Tris for iron(III) ions sensors and bioimaging. **Talanta**, [s. l.], v. 143, p. 107–113, 2015. a. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26078136>. Acesso em: 14 out. 2018.

ZHOU, Zhixin et al. Chemical Cleavage of Layered Carbon Nitride with Enhanced Photoluminescent Performances and Photoconduction. **ACS Nano**, [s. l.], v. 9, n. 12, p. 12480–12487, 2015. b. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.5b05924>. Acesso em: 12 dez. 2018.

ZHU, Anwei et al. A two-photon “turn-on” fluorescent probe based on carbon nanodots for imaging and selective biosensing of hydrogen sulfide in live cells and tissues. **The Analyst**, [s. l.], v. 139, n. 8, p. 1945–1952, 2014. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C3AN02086J>. Acesso em: 22 out. 2018.

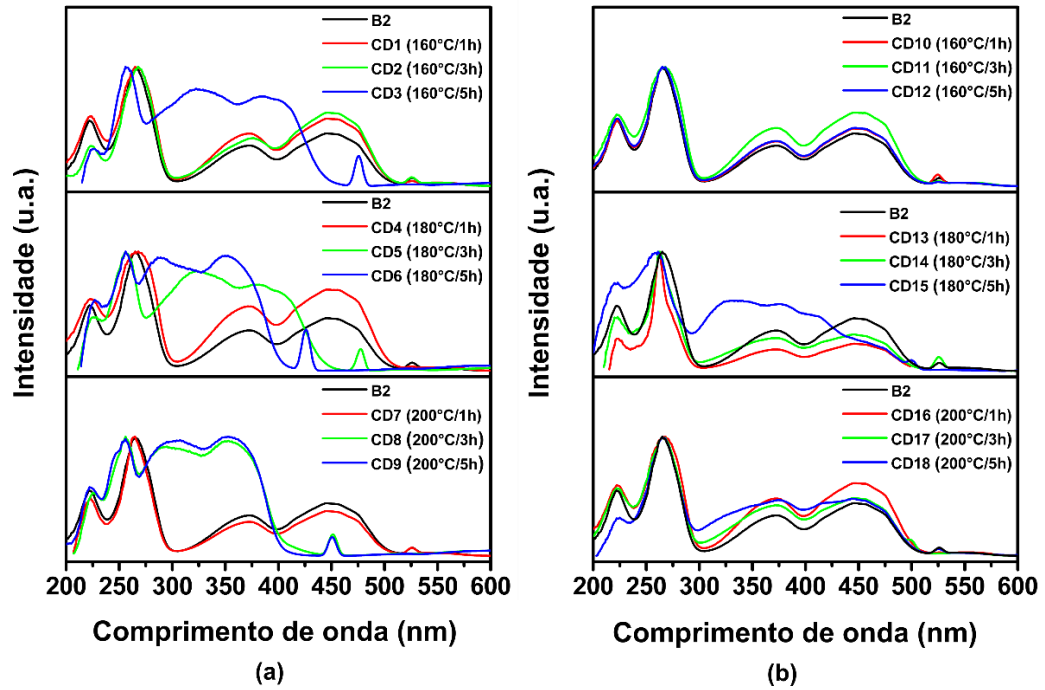
ZHU, Shoujun et al. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective. **Nano Research**, [s. l.], v. 8, n. 2, p. 355–381, 2015. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s12274-014-0644-3>. Acesso em: 22 out. 2018.

**APÊNDICE A – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL ELABORADO PARA A  
SÍNTESE DOS PQCs.**

<b>Solvente</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>RÓTULO</b>
Água	160	1	<b>CD1</b>
		3	<b>CD2</b>
		5	<b>CD3</b>
Água	180	1	<b>CD4</b>
		3	<b>CD5</b>
		5	<b>CD6</b>
Água	200	1	<b>CD7</b>
		3	<b>CD8</b>
		5	<b>CD9</b>

<b>Solvente</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>RÓTULO</b>
Etanol	160	1	<b>CD10</b>
		3	<b>CD11</b>
		5	<b>CD12</b>
Etanol	180	1	<b>CD13</b>
		3	<b>CD14</b>
		5	<b>CD15</b>
Etanol	200	1	<b>CD16</b>
		3	<b>CD17</b>
		5	<b>CD18</b>

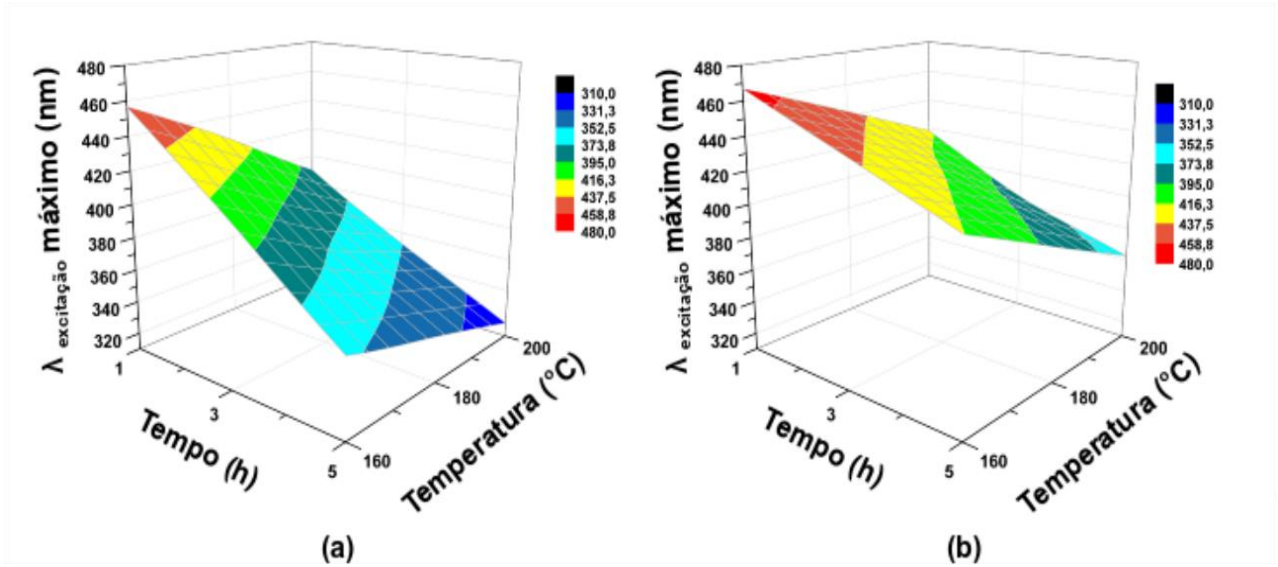
**APÊNDICE B – ESPECTROS DE EXCITAÇÃO DOS PCQS SINTETIZADOS DE ACORDO COM O PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL: (A) AMOSTRAS SINTETIZADAS EM ÁGUA; (B) AMOSTRAS SINTETIZADAS EM ETANOL.**



Fonte: próprio autor

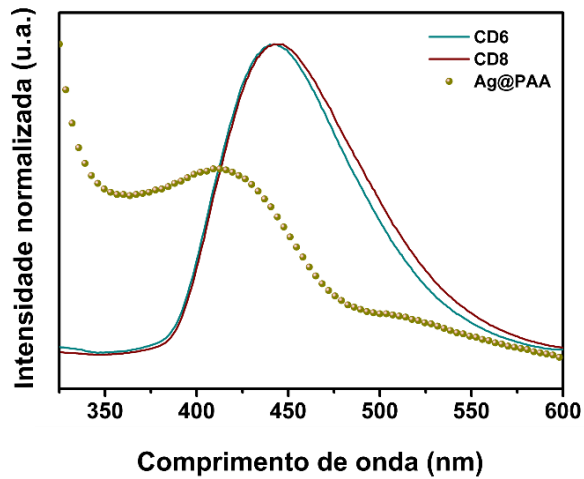


**APÊNDICE C – CURVAS DE SUPERFÍCIE OBTIDAS A PARTIR DOS  
RESULTADOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL: (A) AMOSTRAS  
SINTETIZADAS EM ÁGUA; (B) AMOSTRAS SINTETIZADAS EM ETANOL.**

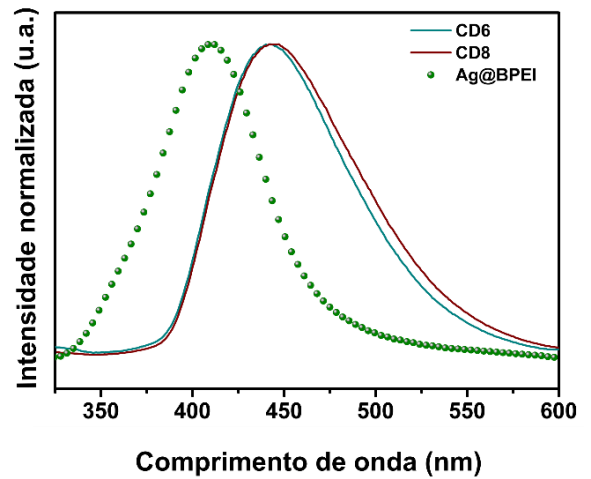


**APÊNDICE D – COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE EMISSÃO DOS PQCS (CD6, CD8 e CD9) COM OS ESPECTROS DE ABSORÇÃO DAS AMOSTRAS:**

**(A) Ag@PAA; (B) Ag@BPEI.**

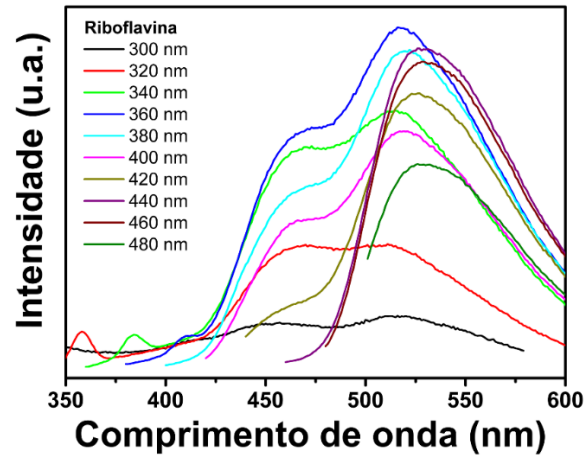


(a)

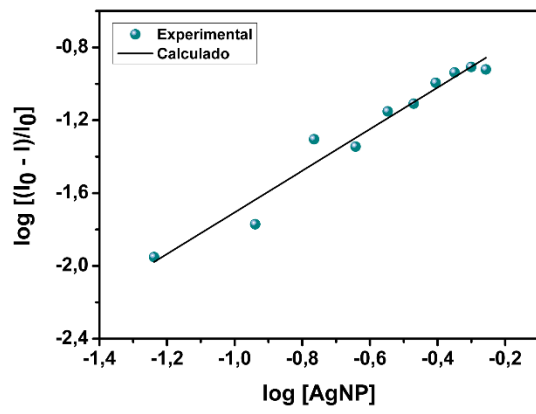


(b)

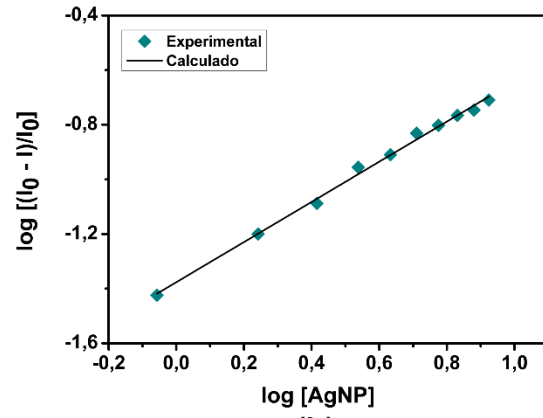
**APÊNDICE E – ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA EM DIFERENTES  
COMPRIMENTOS DE ONDA DE EXCITAÇÃO DA AMOSTRA DE  
RIBOFLAVINA**



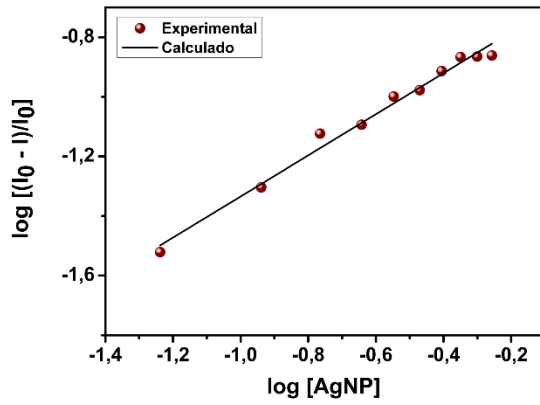
APÊNDICE F – CURVAS DE TITULAÇÃO LINEARIZADAS DOS PQC<sub>s</sub> COM AS  
AgNPs A TEMPERATURA AMBIENTE



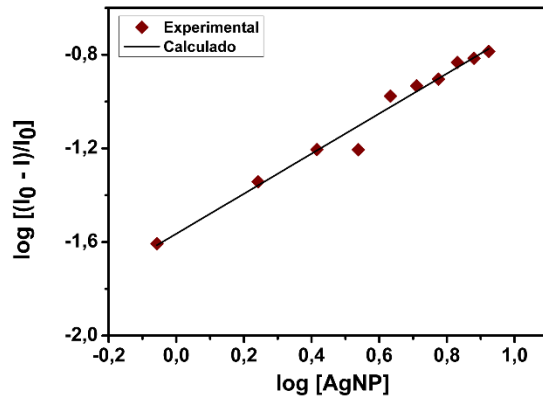
(a)



(b)



(c)



(d)