

# SENSOR LUMINESCENTE PARA ÍONS DE PRATA BASEADOS EM PONTOS QUÂNTICOS DE GRAFENO

Karolyne Santos da Silva<sup>1</sup>

santosk0075@gmail.com

Faculdade de Tecnologia de São Paulo

Davinson Mariano da Silva

Faculdade de Tecnologia de São Paulo

## 1. Introdução

Os pontos quânticos de grafeno (PQGs) são nanopartículas fluorescentes, geralmente com um tamanho menor que 10 nm. Os PQGs normalmente apresentam amplos espectros de fotoluminescência que podem ser ajustados dependendo do comprimento de onda de excitação [1].

Sensores luminescentes de íons metálicos baseados em pontos quânticos de grafeno (PQG) são dispositivos avançados que utilizam as propriedades ópticas e eletrônicas únicas desses materiais para detectar íons metálicos no ambiente [2].

Os PQGs são nanomateriais que apresentam excelente estabilidade química, biocompatibilidade e alta sensibilidade luminescente. Ao dopar esses PQGs com nitrogênio, suas propriedades eletrônicas e de emissão de luz são ajustadas, melhorando sua capacidade de interação com íons metálicos específicos [3].

Esses sensores têm aplicações em monitoramento ambiental, diagnóstico médico e na detecção de poluentes em diversas áreas industriais [2].

O objetivo deste trabalho foi verificar a viabilidade de empregar os PQGs-N obtidos a partir da sacarose, como sensores luminescentes de íons de Ag<sup>+</sup>.

## 2. Metodologia

Neste trabalho, a sacarose foi empregada como precursora dos PQGs. Inicialmente, ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) foi adicionado a uma solução aquosa de sacarose, a fim de promover a formação de material carbonáceo. Os PQGs foram obtidos após filtração à vácuo e secagem à 120 °C.

Em seguida, os PQGs foram inseridos em um balão juntamente com ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>). A mistura foi submetida a aquecimento em banho-maria, sob refluxo, à 60 °C por 8 h. Posteriormente foi realizada a secagem da mistura. Ao final do processo foram obtidos PQGs dopados com nitrogênio (PQG-N). Uma suspensão etanólica de PQG-N com concentração de ~ 2,3 g/L foi preparada com auxílio de uma sonda ultrassônica.

A fotoluminescência (FL) da suspensão foi examinada com auxílio de um espectrofluorímetro (Cary Eclipse – Varian), sob excitação em 380 nm. Este comprimento de onda foi selecionado com base em trabalhos anteriores do grupo [2].

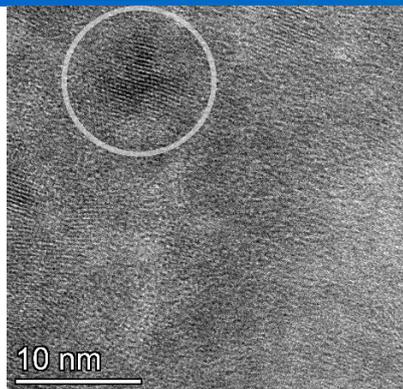
Para verificar a curva de resposta da FL dos PQG-N em função da concentração de íons de Ag<sup>+</sup>, uma solução de nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>) foi preparada em álcool etílico com concentração de aproximadamente 0,41 mg/mL.

Inicialmente 1 mL da suspensão de PQG-N foi inserida numa cubeta de quartzo. A FL da amostra de PQG-N foi monitorada com auxílio do espectrofluorímetro, sob excitação em 380 nm. A medida de FL foi repetida após a adição e homogeneização de 50 µL de solução de AgNO<sub>3</sub> na cubeta. As medidas foram repetidas até que o volume total de solução de AgNO<sub>3</sub> totalizasse 400 µL.

## 3. Resultados e Discussões

A Figura 01 apresenta a imagem dos PQGs, obtida por Microscópio eletrônico de transmissão (MET) de alta resolução.

Figura 01 – Imagem registrada no MET usando suspensão contendo PQGs.

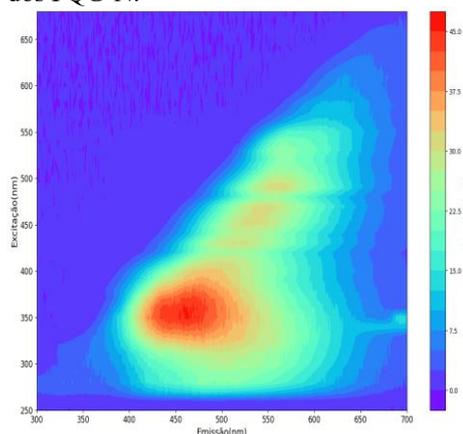


Fonte: Própria Autoria.

Foi possível confirmar que a maioria das partículas de PQGs possui tamanho menor que 10 nm com cristalinidade alta. Visualizando as folhas de grafeno nas partículas e identificando o espaçamento lamelar de aproximadamente 0,33 nm, correspondente aos planos (002) do grafeno.

A Figura 02 apresenta o mapa de excitação vs emissão dos PQG-N, obtidos com o espectrofluorímetro. É possível observar que os PQG-N apresentaram intensidade máxima de FL aproximadamente para a excitação de 380 nm. Nesta situação, a emissão luminescente ocorre na região azul próxima ao verde do espectro eletromagnético, entre ~ 420 e 510 nm.

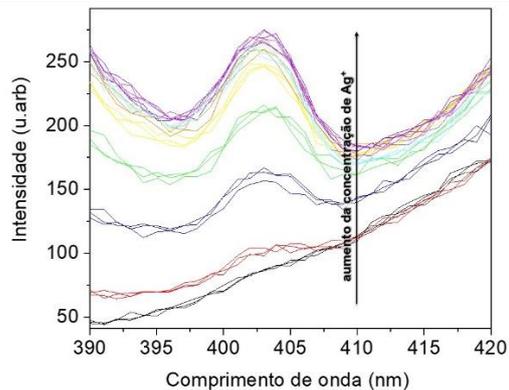
Figura 02 – Mapa de excitação vs emissão fotoluminescente dos PQG-N.



Fonte: Própria Autoria.

A Figura 03 mostra os espectros de FL da suspensão de PQG-N com diferentes concentrações de íons  $Ag^+$ . É possível notar que, após a adição de  $Ag^+$ , surge uma banda de emissão centrada em ~ 403 nm. À medida que a concentração de  $Ag^+$  aumenta, a intensidade do pico fica maior, até alcançar a saturação.

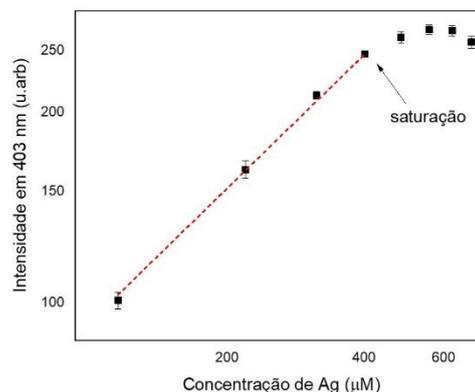
Figura 03 – Espectros de emissão dos PQGs para diferentes concentrações de íons de  $Ag^+$ .



Fonte: Própria Autoria.

A Figura 04 exhibe a curva de resposta luminescente considerando a intensidade medida em 403 nm em função da concentração dos íons  $Ag^+$ .

Figura 04 – Curva de resposta FL do sensor de  $Ag^+$ .



Fonte: Própria Autoria.

Nota-se que a curva de resposta luminescente apresentou comportamento não linear. Considerando a performance dos PQGs-N como sensores de íons  $Ag^+$  apresentando saturação após a concentração de  $Ag^+$  exceder ~370  $\mu M$ . A sensibilidade absoluta, medida a partir da inclinação da reta ajustada à região linear da curva de resposta, foi de aproximadamente 0,7  $\mu M^{-1}$ .

A determinação do limite de detecção (LOD) foi realizada utilizando a Equação 1,

$$LOD = \frac{S_M - \overline{S_{branco}}}{m} \quad (1)$$

onde  $\overline{S_{branco}}$  é o valor médio do sinal obtido para a amostras sem a adição de íons de  $Ag^+$ ,  $m$  é a sensibilidade absoluta e  $S_m = \overline{S_{branco}} + 3 \cdot S_{branco}$ , sendo  $S_{branco}$  o desvio padrão das medidas obtidas para a amostras sem a adição de íons de  $Ag^+$  [4].

O LOD obtido foi de 4,81  $\mu\text{M}$ , sendo o menor valor de sinal de resposta que pode ser detectado com confiança.

#### 4. Conclusões

Verificou-se que os PQG-N podem ser empregados como sensores de íons de  $\text{Ag}^+$  de maneira efetiva para analisar o analito proposto em concentrações pequenas. Futuramente serão realizados testes para verificar a sensibilidade de outros íons de metais pesados, o que pode ser útil para a determinação de contaminantes em alimentos e monitoramento ambiental entre outros.

#### Referências

[1] JIN, Z.; OWOUR, P.; LEI, S.; GE, L. Graphene, Graphene Quantum Dots and Their

Applications in Optoelectronics. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, v. 20, p. 439, 2015.

[2] REVESZ, I. et al. *J. Mater. Chem. B*, v. 10, p. 4346-4362, 2022.

[3] ROCHA, A. P. M. et al. *Appl. Sci.*, v. 12, n. 17, p. 8686, 2022.

[4] INGLE, J. D. Jr. *J. Chem. Educ.*, v. 51, p. 100, 1974. DOI: 10.1021/ed051p100.

#### Agradecimentos

À Fatec-SP pela realização das medidas e à Fapesp (Processo 2023/08033-7).

<sup>1</sup> Aluna de IC do CNPq.