

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI

Programa de Pós-Graduação

Edgard Ronny Delgado Huamaní

**ESTUDO DA PARTIÇÃO DE *CARBON DOTS* EM SISTEMAS AQUOSOS
BIFÁSICOS: potencialidades para catálise de transferência de fase.**

Diamantina

2017

Edgard Ronny Delgado Huamani.

**ESTUDO DA PARTIÇÃO DE *CARBON DOTS* EM SISTEMAS AQUOSOS
BIFÁSICOS: potencialidades para catálise de transferência de fase.**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. João Paulo de Mesquita.
Coorientador: Prof. Dr. Leandro Rodrigues de Lemos.

Diamantina

2017

Ficha Catalográfica – Serviço de Bibliotecas/UFVJM
Bibliotecário Anderson César de Oliveira Silva, CRB6 – 2618.

H874e Huamaní, Edgard Ronny Delgado
 Estudo da partição de carbon dots em sistemas aquosos bifásicos:
 potencialidades para catálise de transferência de fase / Edgard Ronny
 Delgado Huamaní. – Diamantina, 2017.
 128 p. : il.

Orientador: João Paulo de Mesquita
Coorientador: Leandro Rodrigues de Lemos

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química) -
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

1. Carbon dots. 2. Sistemas aquosos bifásicos. I. Título.
II. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

CDD 541

Elaborado com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Edgard Ronny Delgado Huamaní

ESTUDO DA PARTIÇÃO DE *CARBON DOTS* EM SISTEMAS AQUOSOS

BIFÁSICOS: potencialidades para catálise de transferência de fase.

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. João Paulo de Mesquita.

Data de aprovação ____ / ____ / ____.

Prof. Dr. Leandro Rodrigues de Lemos - UFVJM

Prof. Dr. Juan Pedro Bretas Roa - UFVJM

Prof. Dr. Henrique Aparecido de Jesus Loures Mourão - UFVJM

Prof. Dr. João Paulo de Mesquita - UFVJM

Diamantina

2017

Dedicado para minha família
especialmente para
minha avó *Feliciano*.

AGRADECIMENTOS

A Deus e todas minhas fontes de fé pela coragem.

A minha família: minha avó Feliciano, minha mãe Nieves, meu pai Leonidas, meu irmão Willy pelas mensagens de apoio incondicional.

Aos meus professores, especialmente meu orientador João Paulo pela paciência, orientação, conselhos, correções, ensinamentos, etc e também ao meu co-orientador Leandro pela orientação, correções e paciência que teve comigo para realizar esta pesquisa; aos professores Rodrigo Verly, Juan Roa, Sandro Luiz Barbosa, Wallans Torres Pio pelas aulas nas diferentes matérias. Ao Bernard, Rossana, Marivaldo obrigado pelas caronas.

Aos amigos e amigas que me ajudaram em inúmeras vezes: Larissa Almeida aprendi muito com você no laboratório, Fernando Costa obrigado pelas correções, Tarciane da Silva obrigado pelas correções, Arthur Castro obrigado pelos reagentes, Gabriele de Azevedo obrigado por oferecer sempre sua ajuda, Renê Müller pelas explicações quando não entendia nada de nada, Wbiratan Macedo pelas correções, Wagner Barbosa, Christian, Fanne, Nehander, Ana Clara, André, Priscilla, Paulo Cesar, Milene, Rodrigo Cangulha, Rubia, Maissa, Camila, Tatiane, Regina, Uidemar, Gilmara, Gil, Misim, Samara Almeida, Danilo Palácio, Sydney Gonçalves, Thassio Ferraz, Kiel Arroyo (doc), Sofia, Fidel (fideu), Jean, Pilar, velha Vanesa, velho Andrés, Maressa, Layane, Igor, Marli.

Aos meus amigos técnicos, Flavia pelas fotos do seu fantástico celular, a Kelly Kato pela paciência em fazer as leituras de fluorescência e as liofilizações (alienígenas ancestrais). Abraão pelas caronas, Lúcio e Lívia também obrigado por oferecer sempre sua ajuda.

Aos meus amigos da republica Marlon Andrey, Luan Rezende, Gabriel Castro e Marcus Lourenço por compreender meu portunhol e ter paciência na hora de explicar o significado de varias frases difíceis.

Aos meus bons amigos Alisson Mendes (mira mira mira mira) e Eduardo Braga por me explicar muitas coisas da cidade que não conhecia e ainda falta muito por conhecer. Também Naile e Laura Moreno.

A Gesferom e Selene pela amizade e ajuda que me forneceram em todo momento. Também José María e Isaack.

A Claudio Rocha pela compreensão do meu incipiente portugues, Luordinha pelo café oferecido. Agradeço a todas aquelas pessoas que de alguma forma contribuíram para esse logro....!!

RESUMO

Neste trabalho, *Carbon Dots* (CD) oxidados foram preparados a partir de reações de desidratação/oxidação ácida da celulose, e posteriormente desoxigenados em meio alcalino e reação com sulfato de hidrazina. As caracterizações dos CD foram feitas com Microscopia eletrônica de Transmissão, FTIR, titulação potenciométrica, Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e espectroscopia UV-Vis e fluorescência. Os resultados obtidos com estas caracterizações mostraram que a amostra oxidada apresenta um tamanho médio aproximadamente de 2,7 nm com uma significativa quantidade de grupos funcionais oxigenados ácidos, dos quais 63% são ácidos carboxílicos. Após as reações de modificação superficial foi verificado que em meio alcalino ocorre somente uma eliminação de nanoestruturas mais oxidadas, enquanto que na reação com hidrazina ocorre a redução de alguns grupos carboxílicos e epóxidos com formação de grupos funcionais hidrazonas. Como consequência da modificação superficial, as propriedades ópticas dos CD são alteradas significativamente. Com a redução, o *band gap* diminui e a energia da emissão aumenta, deslocando-se para a região azul do espectro eletromagnético. Uma vez caracterizados, a partição de todos os CD preparados foi investigada em diferentes Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB), nos quais foram avaliados os efeitos dos cátions e ânions dos sais, dos polímeros e do pH inicial do sistema no coeficiente de partição (K). Em adição foi avaliado o efeito da modificação superficial das nanopartículas. A relação do K com comprimento da linha de amarração (CLA), o parâmetro termodinâmico dos SAB foi estudado para todos os sistemas. Os resultados obtidos mostraram que a melhor separação ocorreu com o sistema PEO1500+sulfato de lítio+água em pH=3 e usando os *Carbon Dots* reduzidos com hidrazina. O valor do K para este sistema foi de 64,4. Por outro lado, o menor valor de K foi 0,79, foi obtido para o sistema PEG1500+tartarato de sódio+água em pH=6 e usando *Carbon Dots* oxidados. As análises detalhadas das fases superior e inferior de alguns destes sistemas com espectroscopia de fluorescência mostraram que os SAB são capazes, além de particionar, separar as nanopartículas com diferentes propriedades ópticas, as quais estão diretamente associadas às propriedades superficiais e tamanho de partículas. Por fim, nós avaliamos a atividade catalítica foto-Fenton dos CD na degradação do corante aniônico índigo de carmim e os resultados mostraram que os CD apresentam atividade fotocatalítica neste sistema. Devido à alta partição verificada para o sistema PEG1500+ sulfato de lítio+água, este foi usado para avaliar a potencialidade de seu uso em catálise de transferência de fase usando CD como fotocatalisador e o corante índigo de carmim como molécula modelo. Apesar da

complexidade e da dificuldade de caracterização dos produtos da foto-oxidação no SAB, os resultados obtidos indicam que o sistema testado pode ser usado em reações de transferência de fase fotocatalisadas. Como conclusão final, acredita-se que os resultados apresentados, em especial, a partição/seleção das nanopartículas com distintas propriedades ópticas são de extrema importância para o desenvolvimento de novas e eficazes aplicações dos CD.

Palavras chave: *Carbon Dots* (CD). Sistemas aquosos bifásicos (SAB).

ABSTRACT

In this work, oxidized Carbon Dots (CD) were prepared by a dehydration/oxidation reaction of cellulose and subsequently deoxygenated in alkaline medium and reaction with hydrazine sulfate. The CD characterizations were made with Transmission Electron Microscopy, FTIR, potentiometric titration. ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance, UV-Vis and fluorescence spectroscopy. The results obtained with these characterizations showed that the oxidized sample has an average size of 2.7 nm with a significant amount of acid oxygenated functional groups, of which 63% are carboxylic acids. After the superficial modification reactions, it was verified that in alkaline conditions only one elimination of more oxidized nanostructures occurs, whereas in the reaction with hydrazine the reduction of some carboxylic groups and epoxides with formation of hydrazones functional groups. As a consequence of the surface modification, the optical properties of the CD are significantly changed. The band gap decreases and the emission energy increases, shifting to the blue region of the electromagnetic spectrum. Once characterized, the partitioning of all CD prepared was investigated in different Aqueous two-phase systems (ATPS), in which the effects of the cations and anions of salts, of the polymers and the initial pH of the system in the partition coefficient (K) were evaluated. In addition, the surface modification effect of the nanoparticles was evaluated. The relationship of K with Tie Line Length (TLL), the thermodynamic parameter of the ATPS was studied for all systems. The results showed that the best separation occurred with the system PEO1500 + lithium sulfate + water at pH = 3 and using the reduced carbon dots with hydrazine. The K value for this system was 64,4. On the other hand, the lowest K value was 0,79, it was obtained for the system PEG1500 + sodium tartrate + water at pH = 6 and using oxidized carbon dots. The detailed analysis of the upper and lower phases of some of these systems with fluorescence spectroscopy showed that the ATPS are capable, in addition to partition, to separate the nanoparticles with different optical properties, which are associated directly to the surface properties and particle size. Finally, we evaluated the photo-Fenton catalytic activity of the CD in the degradation of the anionic anion dye indigo carmine and the results showed that the CD present photocatalytic activity in this system. Due to the high partition found for the PEG1500 + lithium + water sulfate system, it was used to evaluate the potentiality of its use in phase transfer catalysis using CD as a photocatalyst and the indigo carmine dye as a model molecule. Despite the complexity and difficulty of characterizing the photo-oxidation products in ATPS the results indicate that the system tested can be used in photocatalysed phase transfer reactions. As a final conclusion, we believe that the results

presented, in particular, the partitioning / selection of nanoparticles with different optical properties are of extreme importance for the new and effective applications of CD.

Keywords: Carbon Dots (CD). Aqueous Two-Phase Systems (ATPS).

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composições e CLA dos SAB estudados para avaliar o efeito do ânion na partição dos CD.....	32
Tabela 2 – Composições e CLA dos SAB estudados para avaliar o efeito do cátion na partição dos CD.....	33
Tabela 3 – Composições e CLA dos SAB estudados para avaliar o efeito do polímero na partição dos CD.....	34
Tabela 4 – Grupos funcionais ácidos dos CDO, CDN, CDH. As amostras CDO são provenientes de diferentes bateladas de preparação.....	43
Tabela 5 – <i>Band gap</i> ópticos obtidos para as amostras de CD.....	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CD	<i>Carbon Dots</i>
SAB	Sistemas Aquosos Bifásicos
UV	Ultravioleta
UCPL	<i>Upconversion Photoluminescence</i>
HOMO	Orbital molecular de maior energia ocupado
LUMO	Orbital molecular de menor energia desocupado
GQDs	Grafeno <i>Quantum Dots</i>
PEG1500N	Polietilenglicol diamino 1500 g mol ⁻¹
G-100	Coluna de gel <i>sephadex</i>
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CGL	Composição Global
CFS	Composição da Fase Superior
CFI	Composição da Fase Inferior
LB	Linha Binodal
pH	Potencial Hidrogenionico
CLA	Comprimento de Linha de Amarração
Cp ^s	Concentração do polímero na Fase Superior
Cp ⁱ	Concentração do polímero na Fase Inferior
Cs ^s	Concentração do sal na Fase Superior
Cs ⁱ	Concentração do sal na Fase Inferior
Abs ^{FS}	Asorbância dos <i>carbon dots</i> na Fase Superior
Abs ^{FI}	Asorbância dos <i>carbon dots</i> na Fase Inferior
Pc	Ponto crítico
FS	Fase Superior
FI	Fase Inferior
PEO	Poli(óxido de etileno)
PAM	Poliacrilamida
M _n	Massa molar media
CTF	Catálise de Transferência de Fase
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
UV-Vis	Ultravioleta e Visível

PEO1500	Poli(óxido de etileno) 1500 g mol ⁻¹
PEO4000	Poli(óxido de etileno) 4000 g mol ⁻¹
CDO	<i>Carbon Dots</i> Oxidados
CDN	<i>Carbon Dots</i> Reduzidos com NaOH
CDH	<i>Carbon Dots</i> Reduzidos com hidrazina
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
W _{polimero}	Peso do polímero
W _{sal}	Peso do sal
IC	Indigo de Carmim
eV	Elétron – volt
PPO	Polióxido de Propileno
u.a.	Unidades arbitrárias
ADN	Ácido Desoxirribonucleico
PEG 1500	Polietilenglicol 1500 g mol ⁻¹
LED	<i>Light-emitting diode</i>
VB	Banda de Valência
VC	Banda de Condução
Abs ^{FS}	Absorbância da Fase Superior
Abs ^{FI}	Absorbância da Fase Inferior
CQD	<i>Carbon Quantum Dots</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

δE	Varição de energia
π	Orbital pi
π^*	Orbital pi antiligante
σ	Orbital sigma
nm	Nanômetros
% (m/m)	Porcentagem (massa/massa)
K	Coefficiente de partição
$^{\circ}\text{C}$	Graus centígrados
atm	Atmosfera
Q^+	Catalisador ou agente transferidor
X^-	Ânion
Q^+X^-	Par iônico
RY	Reagente químico
λ	Comprimento de onda
$\text{O}_2^{\bullet-}$	Radical superóxido
OH^{\bullet}	Radical hidroxila
R	Refletância
$F(R)$	Refletância de <i>Kubelka-Munk</i>
E°	Potencial de oxidação
K_{ap}	Constante cinética aparente
C_0/C	Degradação relativa
E_g	Energia <i>gap</i>
ns	Tempo de decaimento
Φ_F	Rendimento quântico
pKa	Constante de acidez
λ	Comprimento de onda
Å	Ångström
μL	Microlitro
W	Watt
ppm	Partes por milhão
E°	Potencial normal de redução

SUMÁRIO

Introdução.....	1
Capítulo I: Revisão Bibliográfica	3
1.1 <i>Carbon dots</i> (CD)	4
1.2 Métodos de preparação dos CD	4
1.3 Propriedades dos CD	5
1.4 Separação dos CD.....	10
1.5 Sistemas aquosos bifásicos (SAB)	14
1.6 Catálise	20
1.7 Catálise de Transferência de Fase (CTF).....	20
1.8 Fotocatálise	22
Capítulo II: Objetivos.....	25
2.1 Objetivo Geral	25
2.2 Objetivos Específicos.....	25
Capítulo III: Parte Experimental	26
3.1 Materiais e Reagentes	27
3.2 Síntese dos CD	27
3.2.1 Preparação dos <i>Carbon Dots</i> oxidados (CDO).....	27
3.2.2 Desoxigenação de <i>Carbon Dots</i> oxidados com NaOH (CDN)	27
3.2.3 Redução de <i>Carbon Dots</i> oxidados com sulfato de hidrazina (CDH)	27
3.3 Caracterização das nanoestruturas de carbono	28
3.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	28
3.3.2 Espectroscopia UV-Vis.....	28
3.3.3 Determinação do <i>Band Gap</i>	28
3.3.4 Espectroscopia de Fotoluminescência.....	29
3.3.5 Titulação Potenciométrica.....	29
3.3.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	30
3.3.7 Potencial Zeta.....	30
3.3.8 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	30
3.4 Estudo da partição de CD em SAB.....	30
3.5 Estudo do efeito do ânion formador do SAB.....	32
3.6 Estudo do efeito do cátion formador do SAB.....	33

3.7 Estudo do efeito do polímero formador do SAB.....	34
3.8 Estudo do efeito das propriedades superficiais dos CD nos SAB.....	34
3.9 Catálise de transferência de fase usando fotocatalise.....	34
3.9.1 Atividade fotocatalítica dos CD.....	35
3.9.2 Atividade fotocatalítica dos CD nos SAB.....	36
3.10 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.....	36
Capítulo IV: Preparação, caracterização e modificação superficial dos <i>carbon dots</i>	37
4.1 Efeito das desoxigenações nas propriedades superficiais.....	38
4.2 Efeito das reações de desoxigenação nas propriedades ópticas e eletrônicas dos CD.....	46
Capítulo V: Estudo da partição dos <i>carbon dots</i> nos sistemas aquosos bifásicos..	51
5.1 Efeito do polímero formador do SAB na partição de <i>carbon dots</i> oxidados (CDO)	52
5.2 Efeito do ânion e do cátion formador do SAB na partição de <i>carbon dots</i> oxidados (CDO).....	55
5.3 Efeito do pH na partição dos CDO, CDN e CDH no SAB.....	59
5.4 Capacidade dos SAB em separar as nanoestruturas de carbono com diferentes tamanhos e propriedades superficiais	62
Capítulo VI: Fotocatálise de transferência de fase promovida por <i>carbon dots</i> em sistemas aquosos bifásicos.....	73
6.1 Estudo das variáveis, energia da radiação, tipo de corante, molécula oxidante e atividade fotocatalítica dos CD em água.....	74
6.2 Estudo da degradação do corante índigo carmim em SAB fotocatalisada por CD.	80
6.3 Cromatografia líquida de alta eficiência	86
Capítulo VII: Conclusão..	91
Material Suplementar	93
Referências	96

INTRODUÇÃO

Desde a sua descoberta, em 2004 (XU, X., *et al.*, 2004), os *Carbon Dots* (CD) tem despertado grande interesse devido as suas propriedades ópticas, baixa toxicidade e facilidade de preparação (WANG, Y.,HU, A., 2014). Atualmente, várias metodologias de preparação de CD têm sido desenvolvidas (ESTEVES DA SILVA, J. C. G.,GONCALVES, H. M. R., 2011). No entanto, a imensa maioria das rotas sintéticas, com raríssimas exceções, leva a uma não uniformidade de tamanho e estrutura ou a uma heterogeneidade química superficial. A princípio, estas pequenas diferenças entre as nanopartículas não parecem ser significativas, no entanto, os estudos realizados na última década mostram que suas tão interessantes propriedades eletrônicas são complexas e estão diretamente relacionadas com o tamanho (LI, H., *et al.*, 2010, XU, X., *et al.*, 2004) e a estrutura da superfície (XU, Y., *et al.*, 2013). Em adição, alguns estudos têm mostrado a dependência da fotoluminescência com o comprimento de onda de excitação (BAKER, S. N.,BAKER, G. A., 2010, LI, X., *et al.*, 2011), o que muitos autores têm atribuído a uma seleção óptica de partículas com diferentes propriedades físico-químicas (LIM, S. Y., *et al.*, 2015).

Devido as suas propriedades interessantes e a visualização de que estes materiais apresentam uma enorme potencialidade de substituição dos tradicionais semicondutores metálicos em várias áreas com vantagens econômicas, ambientais e de *performance*. Vários trabalhos têm relatado o uso destas nanopartículas no desenvolvimento de sensores (GONCALVES, H., *et al.*, 2010, LIU, Y., *et al.*, 2014), catálise e fotocatálise (BELL, A. T., 2003, CAO, L., *et al.*, 2007, LI, H., *et al.*, 2014), e principalmente em novos dispositivos relacionados à conversão de energia, como os LEDs (LI, C.-X., *et al.*, 2013, SHEN, J., *et al.*, 2012) e biomarcadores, (LUO, P. G., *et al.*, 2013, SIMPSON, A. M., *et al.*, 2013, WANG, W., *et al.*, 2014, YANG, S.-T., *et al.*, 2009). Se por um lado o desenvolvimento dos LEDs exige um material com características de emissão bem definidas e estreitas, um biomarcador necessita apresentar um alto rendimento quântico para o uso de uma menor quantidade de substância com uma alta resolução de imagem. Neste contexto, é evidente que as pesquisas atuais com relação aos CD devem apresentar novas rotas sintéticas que produzam nanoestruturas com propriedades eletrônicas e ópticas bem definidas ou desenvolver novas técnicas e/ou metodologias de separação e/ou purificação que sejam eficientes, baratas e com viabilidade de aplicação em larga escala.

Na literatura atual várias metodologias cromatográficas vêm sendo utilizadas com resultados muito promissores para separar nanomateriais de carbono (DING, H., *et al.*, 2016, LIU, H., *et al.*, 2007). No entanto, o seu uso em larga escala pode ser complicado e em muitos casos são usados solventes orgânicos, os quais não estão dentro do contexto de uma economia sustentável.

Os sistemas aquosos bifásicos (SAB) se apresentam como excelente alternativa para a purificação destas espécies. Os SAB podem ser obtidos a partir da mistura de soluções aquosas de dois polímeros, de um polímero e um eletrólito, ou ainda entre dois tipos de sais. Sob condições termodinâmicas específicas (temperatura, pressão e concentração), em equilíbrio, formam-se duas fases, cada uma enriquecida em um dos constituintes do SAB. Nestes sistemas, o componente majoritário em cada fase é a água e seus constituintes são de baixo custo, por isso estes sistemas se encaixam dentro dos princípios da química verde.

A primeira publicação sobre SAB foi feita em 1896 (BEIJERINCK, M. W., 1910), e desde a década de 50 esta técnica vem sendo aplicada para separação de diversos analitos estratégicos como biopartículas (ASENJO, J. A., ANDREWS, B. A., 2012, AZEVEDO, A. M., *et al.*, 2009, SHAHRIARI, S., *et al.*, 2010), metais (DE LEMOS, L. R., *et al.*, 2013) entre outros. Entretanto, a possibilidade de modulação fina das propriedades das fases do SAB, que pode ser obtida através da mudança dos seus constituintes, abre um enorme campo de estudo para a partição de nanopartículas nestes sistemas. Todavia, apesar de ser uma plataforma interessante para separação destes analitos, os estudos de partição de nanopartículas em SAB ainda são incipientes. Dentre os poucos estudos publicados estão à partição de nanopartículas de Ag e Au (HELFRICH, M. R., *et al.*, 2005) e mais recentemente foram relatados estudos de partição de nanotubos de carbono nestes sistemas com rendimentos de separação superiores a 70 % e uma alta eficiência com relação às características estruturais das nanopartículas (AO, G., *et al.*, 2014, FAGAN, J. A., *et al.*, 2015, FAGAN, J. A., *et al.*, 2014, KHRIPIN, C. Y., *et al.*, 2013). Em todos estes trabalhos, os estudos de partição das nanopartículas foram realizados em SAB formados por dois polímeros. Normalmente, os SAB formados por polímero e eletrólito apresentam mais aplicações devido a grande diferença entre os ambientes químicos da fase superior e fase inferior, com a conseqüente maior diferença entre as propriedades físicoquímicas das fases, tornado os processos de separação mais eficientes (RODRIGUES, G. D., *et al.*, 2013).

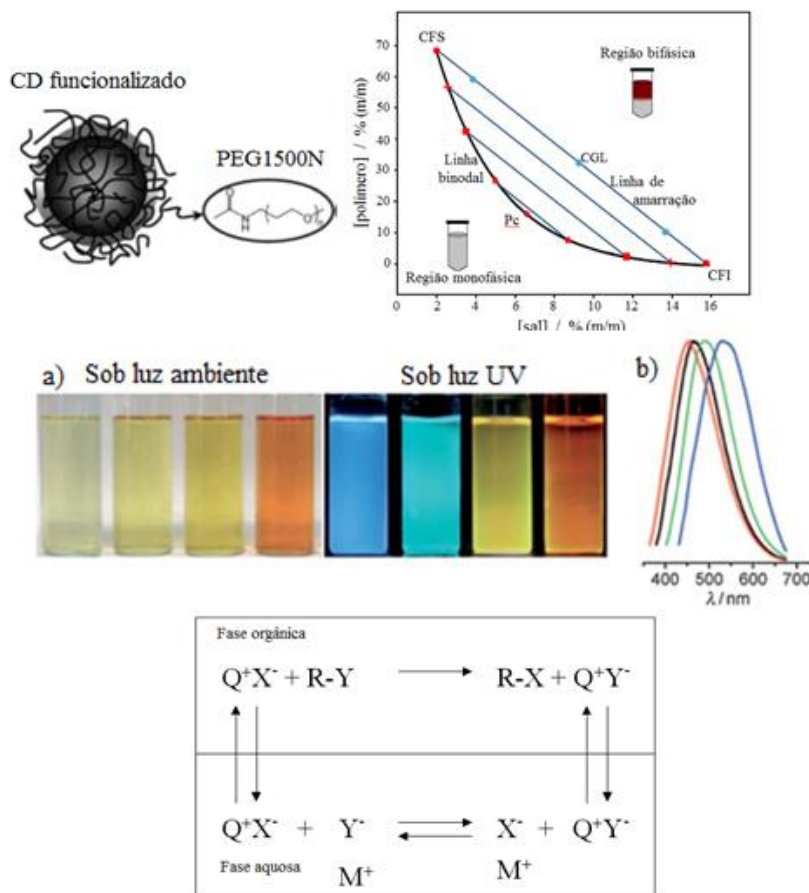
Nesta dissertação foi realizado o estudo da partição/separação de CD, obtidos a partir da reação de desidratação/oxidação de celulose de algodão, em SAB, avaliando os

parâmetros termodinâmicos que afetam a transferência de fase de analitos nestes sistemas. Além disso, estudou-se o efeito da modificação da superfície das nanoestruturas sob o comportamento de partição do analito. Por fim, foi avaliada a potencialidade do SAB como um sistema reator para reações catalíticas de transferência de fase.

Capítulo I

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são descritos os históricos dos *Carbon Dots* e Sistemas Aquosos Bifásicos, as principais características, como o diagrama de fases e principais propriedades dos *carbon dots* como a fotoluminescência, *up-conversion*, além das metodologias de preparação dos *carbon dots* e alguns estudos sobre a partição de nanomateriais de carbono nos Sistemas Aquosos

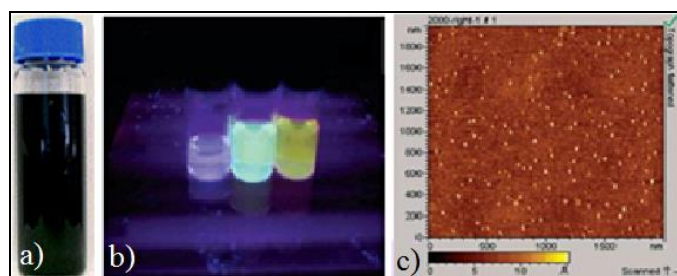


Bifásicos, em especial a descrição de como acontece a separação bifásica. Por fim, é descrito também os conceitos básicos da catálise de transferência de fase, a fotocatalise promovida por semicondutores e suas aplicações.

1.1 Carbon Dots (CD)

Devido as suas propriedades distintas, as nanoestruturas de carbono estão entre os materiais mais estudados das últimas décadas. Este grupo de materiais de carbono, que inclui os nanotubos e as folhas de grafeno, foi ampliado com a descoberta dos *Carbon Dots* (CD), em 2004, por Xu e colaboradores durante a purificação eletroforética de nanotubos de carbono de parede simples (Figura 1.1) (XU, X., *et al.*, 2004). Atualmente pode ser encontrada uma ampla variedade de metodologias de preparação dos CD, incluindo a desidratação ácida e a pirólise (ESTEVES DA SILVA, J. C. G., GONCALVES, H. M. R., 2011). Estas novas nanoestruturas são caracterizadas pelo seu tamanho, tipicamente inferior a 10 nm, e propriedades eletrônicas e ópticas. Estas propriedades são dependentes do tamanho (LI, H., *et al.*, 2010, XU, X., *et al.*, 2004), da química superficial (XU, Y., *et al.*, 2013) e, alguns estudos têm mostrado também a dependência da fotoluminescência com o comprimento de onda de excitação (BAKER, S. N., BAKER, G. A., 2010, LI, X., *et al.*, 2011). Devido as suas propriedades interessantes, grandes avanços na nanociência têm ocorrido nos últimos anos, em especial no desenvolvimento de novos dispositivos relacionados à conversão de energia (SHEN, J., *et al.*, 2012), catálise (BELL, A. T., 2003, CAO, L., *et al.*, 2007), e como bio-marcadores, devido sua baixíssima toxicidade frente aos semicondutores metálicos (YANG, S.-T., *et al.*, 2009).

Figura 1.1: a) Suspensão de nanotubos de carbono. b) As três frações fluorescentes obtidas após da purificação eletroforética. c) Nanopartículas constituintes da fração laranja mostrada em b). Adaptada de (XU, X., *et al.*, 2004).



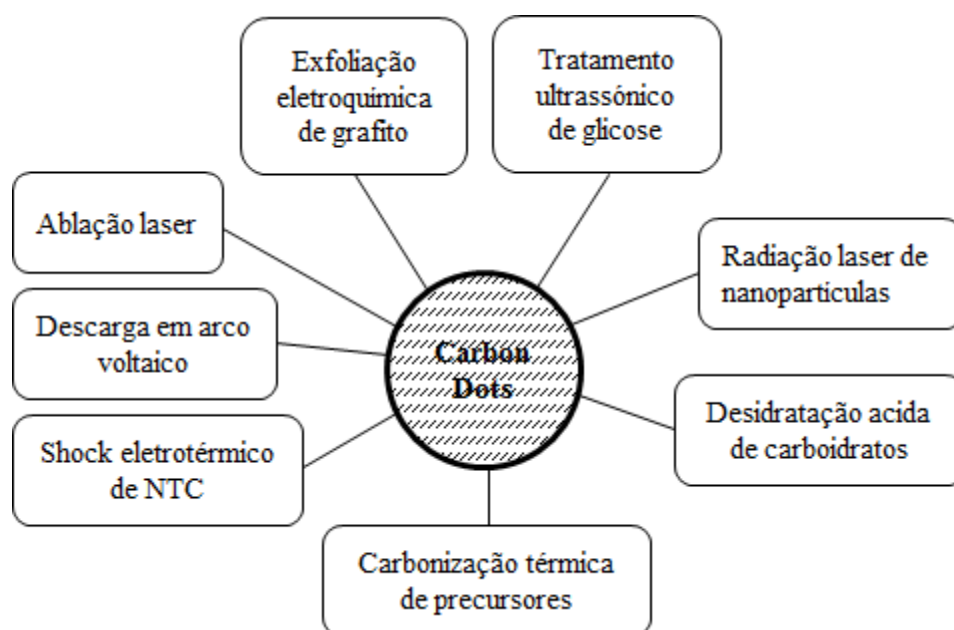
Os CD apresentam também outras propriedades interessantes que vem atraindo o interesse dos pesquisadores, i) altamente solúvel em água, ii) não sofre corrosão, iii) fácil preparação, iv) capaz de converter uma radiação de comprimento de onda mais longo em comprimento de onda mais curto, v) capaz de receber e doar elétrons por meio da estrutura de

bandas (ARAÚJO, T. C., *et al.*, 2016, BAKER, S. N., BAKER, G. A., 2010, ESTEVES DA SILVA, J. C. G., GONCALVES, H. M. R., 2011, WANG, X., *et al.*, 2009).

1.2 Métodos de preparação dos CD

De um ponto de vista bem geral são conhecidos dois tipos de metodologias de preparação dos CD; a *top down* e a *bottom up* (BAKER, S. N., BAKER, G. A., 2010) (Figura 1.2). Dentro da *top down* são consideradas: a ablação laser (SUN, Y.-P., *et al.*, 2006), a descarga em arco voltaico (XU, X., *et al.*, 2004), o *shock* eletrotérmico de nanotubos de carbono (ZHOU, J., *et al.*, 2007), a exfoliação eletroquímica de grafite (ZHENG, L., *et al.*, 2009), a radiação laser de nanopartículas de carbono (LI, X., *et al.*, 2011). Dentro da *bottom up*: existe a desidratação ácida de carboidratos (WANG, X., *et al.*, 2011), o tratamento ultrasônico de glicose (ZHU, H., *et al.*, 2009), a carbonização térmica de precursores moleculares (BOURLINOS, A. B., *et al.*, 2008). A diferença dessas duas metodologias é que na *top down* os CD são preparados a partir de uma fonte de carbono maior como por exemplo nanotubos de carbono; e na *bottom up* os CD são obtidos de precursores moleculares como por exemplo, glicose. No entanto, a heterogeneidade no tamanho de partículas obtidas no momento da síntese é ainda um desafio a ser superado.

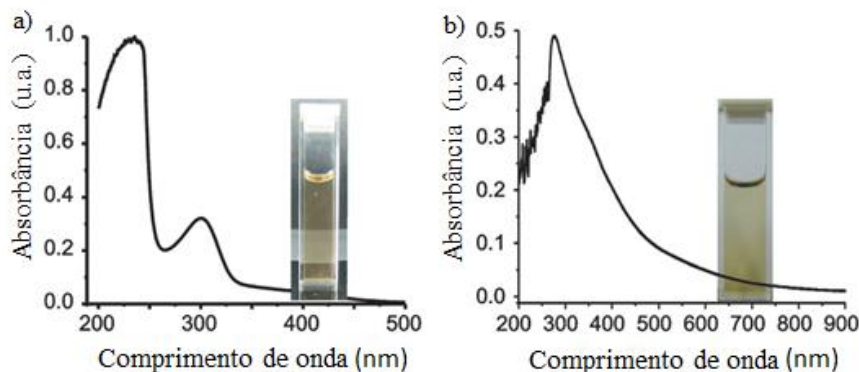
Figura 1.2: Resumo de metodologias de síntese dos *carbon dots*.



1.3 Propriedades dos CD

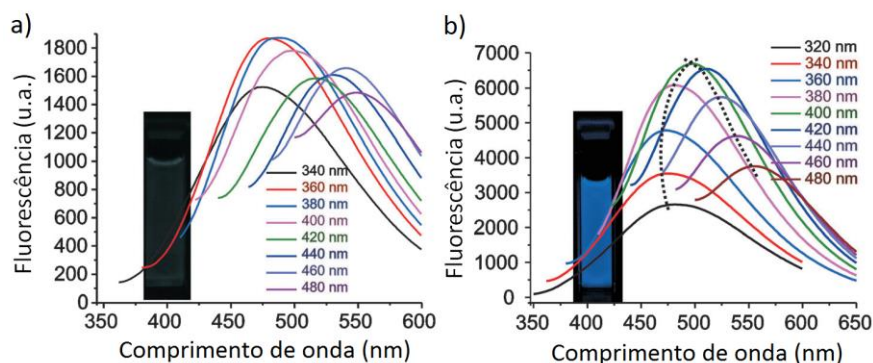
A maioria dos CD preparados tanto pelas metodologias *top down* e *bottom up* apresentam uma absorção de energia na região do UV, de 260 até 320 nm. Pesquisas publicadas por Baker e colaboradores, demonstraram que as absorbâncias dos CD que tiveram um tratamento de passivação da superfície com grupos nitrogenados e organossilanos, apresentaram um incremento de absorbância em comprimentos de onda maiores (BAKER, S. N., BAKER, G. A., 2010). Por outro lado Xu e colaboradores demonstraram também que os CD oxidados (ricos em grupos oxigenados) sintetizados por processos de carbonização e os CD reduzidos (com ausência de grupos oxigenados), apresentam absorbâncias diferentes, como mostrado na Figura 1.3 (XU, Y., *et al.*, 2013). Na Figura 1.3a os CD oxidados apresentam uma máxima absorção nos 300 nm enquanto os CD reduzidos (Figura 1.3b) uma máxima absorção nos 275 nm, demonstrando que ambas amostras apresentavam absorbâncias diferentes.

Figura 1.3: Espectros de absorção UV-Vis. a) carbon dots oxidados. b) carbon dots reduzidos. Adaptada de (XU, Y., *et al.*, 2013).



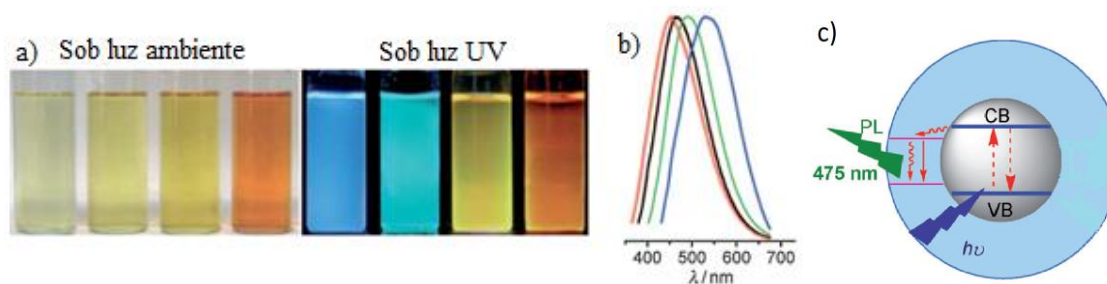
Xu et al. (2013) demonstraram também que a fluorescência depende dos grupos funcionais que estão na superfície destes nanomateriais, ao concluírem que os CD reduzidos apresentaram uma fotoluminescência mais intensa. Os CD oxidados apresentaram uma fotoluminescência menos intensa aproximadamente 1800 u.a. (Figura 1.4a) e uma emissão máxima de fluorescência em 475 nm quando é excitado a 360 nm. Por outro lado os CD reduzidos apresentaram uma fotoluminescência mais intensa de aproximadamente 7000 u.a. (Figura 1.4b) e uma emissão máxima de fluorescência em 500 nm quando é excitado a 400 nm (XU, Y., *et al.*, 2013).

Figura 1.4: Espectros de fluorescência dos CD. a) carbon dots oxidados. b) carbon dots reduzidos. Tanto em a) e b). Detalhe: a solução foi irradiada com luz 365 nm. Adaptada de (XU, Y., *et al.*, 2013).



Uma das características mais importantes destes materiais é a sua fotoluminescência. Na literatura encontra-se que esta propriedade é atribuída a vários processos físico-químicos, tais como defeitos na superfície, grupos funcionais, passivação da superfície (WANG, Y., *et al.*, 2013). Segundo Zhao e colaboradores a fotoluminescência dos CD depende do tamanho e da química superficial e do comprimento de onda de excitação (Figura 1.5a e b) (BAKER, S. N., BAKER, G. A., 2010). Cao e colaboradores propõem um possível mecanismo de fotoluminescência (Figura 1.5c) dos CD, onde uma fonte de energia ($h\nu$) promove os elétrons da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB), onde se produz uma emissão próxima ao comprimento de onda de excitação. No entanto, os defeitos superficiais levam a uma emissão em maiores comprimentos de onda. Em adição, estes defeitos superficiais também atuam como centros de recombinação não radioativos, diminuindo a eficiência da fotoluminescência (BAE, Y., *et al.*, 2004).

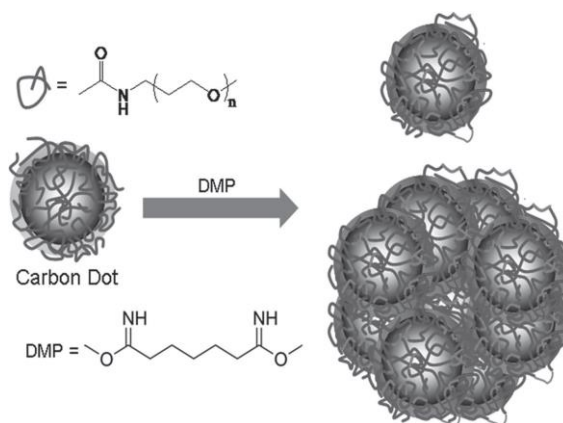
Figura 1.5: a) Imagens óticas dos *carbon dots*. b) Espectros de fotoluminescência dos *carbon dots*, mostradas em linhas vermelho, preto, verde e azul de acordo com comprimento de onda respectivo. Adaptada da referência (LI, H., *et al.*, 2010). c) ilustração esquemática do mecanismo de fotoluminescência. Adaptada de (CAO, L., *et al.*, 2007)



Na literatura é possível encontrar metodologias de preparação de *carbon dots* tais como, funcionalização com polímeros (XU, Y., *et al.*, 2013), dopagem com nitrogênio (PARK, Y., *et al.*, 2016), e formação de híbridos com óxidos de ferro (ZHANG, J., *et al.*, 2016) que conseguem melhores desempenhos com relação às propriedades ópticas.

De fato a funcionalização dos CD torna possível à melhora das propriedades ópticas dos CD. Anilkumar *et al.* (1993) conseguiram fazer reticulações, ou seja aglomerados de CD funcionalizados com PEG_{1500N} (polietilenglicol diamino 1500) na superfície (Figura 1.6) e observaram que as propriedades de fluorescência dos CD melhoraram significativamente até uma aglomeração de sete CD funcionalizados (ANILKUMAR, P., *et al.*, 2013). Eles concluíram que os CD funcionalizados apresentaram propriedades ópticas estáveis devido a esta reticulação, fornecendo uma melhora nas emissões de fluorescência.

Figura 1.6: Reticulação dos CD funcionalizados com PEG_{1500N} após de uma reação com DMP (dimetil pimelidato). Adaptada de (ANILKUMAR, P., *et al.*, 2013).



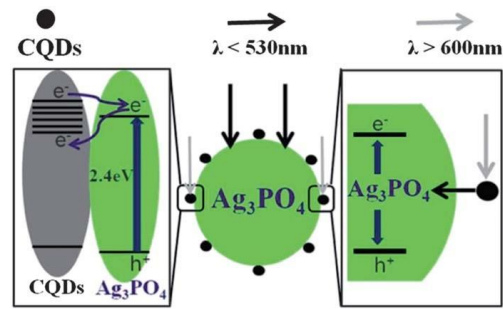
A dopagem é uma metodologia amplamente usada para modular as propriedades intrínsecas dos CD por meio da introdução de elementos como nitrogênio, fósforo, enxofre, e outros, dentro das estruturas eletrônicas dos CD, gerando semicondutores do tipo n ou p. Os semicondutores são caracterizados pelas suas energias de *Band gap* (E_g) que são dependentes do tipo de semicondutores e da composição. E_g corresponde a uma energia mínima necessária para excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução. O elétron absorve energia, e é dito que está em um estado excitado gerando, um par elétron/buraco (um éxciton). Por tanto alguns elementos favorecem a presença de elétrons ou buracos, como consequência altera/otimiza as propriedades ópticas e eletrônicas dos materiais (PARK, Y., *et al.*, 2016).

A dopagem com boro introduzidos nas estruturas de carbono gera semicondutores do tipo p, já que o boro apresenta três elétrons de valência e o carbono quatro, gerando um buraco “h⁺” extra, que afeta a estrutura eletrônica e a propriedade óptica do material. (SHAN, X., *et al.*, 2014) prepararam CD dopados com boro a partir de uma reação solvotermal usando BBr₃ como fonte de boro e hidroquinona como fonte de carbono. O produto obtido apresentou fluorescência na região do azul, com pico máximo de emissão em 368 nm. Os CD sem dopagem apresentaram fluorescência na região do verde com máximo de emissão em 440 nm. Eles compararam o máximo rendimento quântico fluorescente dos CD dopados com boro e dos CD não dopados e observaram os resultados foram 14,8 e 3,4%, respectivamente.

Varias pesquisas estão sendo focadas na preparação de novos híbridos de CD com óxidos metálicos, tais como óxidos de ferro, óxidos de zinco e óxidos de titânio. Estes híbridos resultantes integram as propriedades da fluorescência dos CD com as propriedades magnéticas, ópticas ou mecânicas do óxido utilizado (PARK, Y., *et al.*, 2016). (ZHANG, J., *et al.*, 2016) prepararam compostos híbridos baseados em CD dopados com nitrogênio junto com óxidos de titânio, e observaram uma ótima atividade fotocatalítica para degradar o corante azul de metileno. O material híbrido degradou aproximadamente 86% do corante, enquanto o óxido de titânio atingiu apenas 53% da degradação sob radiação visível.

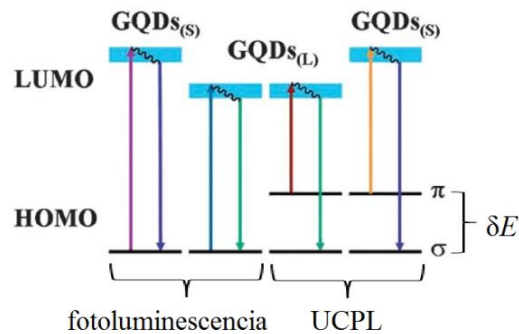
A transferência e a fotoindução de elétrons é outra propriedade interessante dos CD. A fotoluminescência emitidas pelos CDs pode ser bloqueada ou inativada, por motivos de transferência de elétrons, ou seja, quando os CD aceitam ou doam elétrons para outras moléculas em solução. Esta propriedade destas nanopartículas expande as áreas de aplicação e o estudo na conversão de energia luminosa. (ZHANG, H., *et al.*, 2012) demonstraram que os CD são capazes de trabalhar como reservatórios e doadores de elétrons. Eles concluíram que os híbridos de CD/Ag₃PO₄, apresentaram um incremento da taxa de formação do par elétron/buraco para degradação de corantes em sistemas fotocatalíticos, apresentando bons resultados de atividade fotocatalítica sob luz visível (Figura 1.7).

Figura 1.7: Modelo esquemático da atividade fotocatalítica e boa estabilidade dos CD/Ag₃PO₄ (ZHANG, H., *et al.*, 2012).



Outra propriedade atrativa é a fotoluminescência de conversão ascendente, do inglês “*Upconversion Photoluminescence*” (UCPL). Segundo (WANG, Y.,HU, A., 2014) a propriedade de UCPL dos CD é atribuída ao processo de ativação multifotônico, na qual a absorção simultânea de dois ou mais fótons permitem a emissão de luz em comprimentos de onda menores comparado com o comprimento de onda de excitação (um tipo de emissão *anti-Stokes*). A diferença de energia (δE) entre os orbitais π e σ , é a resposta desta propriedade *Upconversion Photoluminescence* (Figura 1.8). Quando um grupo de elétrons de baixa energia excitam os elétrons do orbital π , os elétrons pulam do orbital HOMO para o LUMO, e ao voltar caem no orbital de mais baixa energia. Os elétrons do orbital σ podem ser excitados, mas a emissão será fotoluminescente.

Figura 1.8: Ilustração dos processos de transição eletrônica dos GQDs. Adaptada de (SHEN, J., *et al.*, 2011).



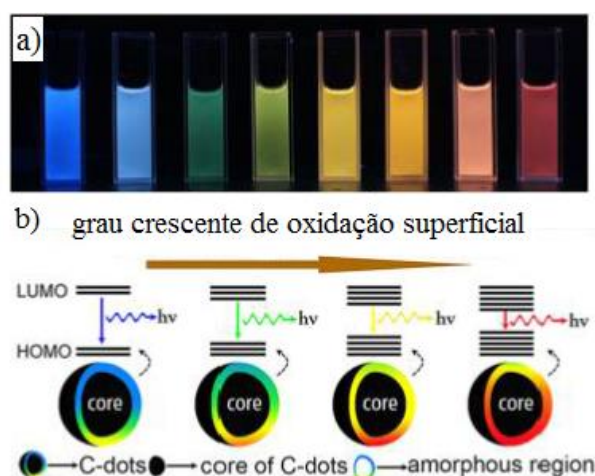
As aplicações destes materiais são amplas e diversas, em catálise com fotocatalisadores de alta eficiência (ARAÚJO, T. C., *et al.*, 2016), na área de transferência de carga elétrica e energia (WANG, D.-W., *et al.*, 2008), dispositivos optoeletrônicos (NOVOSELOV, K. S., *et al.*, 2004), biosensores (POSTHUMA-TRUMPIE, G. A., *et al.*, 2012), dispositivos de bioimagens (ZHANG, J.,YU, S.-H., 2016), células solares (WANG, Y.,HU, A., 2014).

1.4 Separação dos CD

Como já foi discutido anteriormente, atualmente existem vários métodos de preparação dos CD. No entanto, a imensa maioria dos métodos gera nanoestruturas de diferentes tamanhos e propriedades superficiais gerando bandas de emissão largas e isso para algumas aplicações é inadequado. Assim, faz-se necessário ou melhorar o processo de preparação ou usar técnicas de separação.

(DING, H., *et al.*, 2016) prepararam CD hidrotêrmicamente usando como precursores fenilenodiamina e ureia. Os CD obtidos apresentaram rendimento quântico de até 35%. Nesse trabalho, a suspensão obtida após 10 horas de reação foi passada através de uma coluna cromatográfica de sílica e os autores conseguiram isolar diferentes frações de CD com diferentes propriedades fotoluminescentes. Os CD separados emitiram fotoluminescência brilhante e estável em cores que variaram do azul até o vermelho quando colocadas sob uma radiação ultravioleta de 365 nm (Figura 1.9a). Segundo os autores o processo de separação ocorre devido aos diferentes graus de oxidação das nanoestruturas, os quais são responsáveis pelas diferentes propriedades ópticas dos CD. Especificamente, a fotoluminescência das partículas oxidadas ocorre na região do vermelho enquanto a fotoluminescência das partículas reduzidas na região do azul como mostra a Figura 1.9b. Segundo os autores, a fotoluminescência depende do tamanho de partícula, da estrutura e da química de superfície.

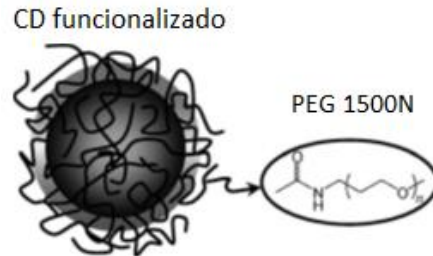
Figura 1.9: a) emissão das diferentes frações de CD preparados hidrotêrmicamente com fenilenodiamina e ureia, b) efeito do grau de oxidação das nanopartículas nas propriedades fotoluminescentes. Adaptada de (DING, H., *et al.*, 2016).



(WANG, X., *et al.*, 2010) prepararam CD a partir da oxidação de fuligem de carbono com HNO_3 (2,6M). Em seguida, os grupos funcionais oxigenados, especialmente

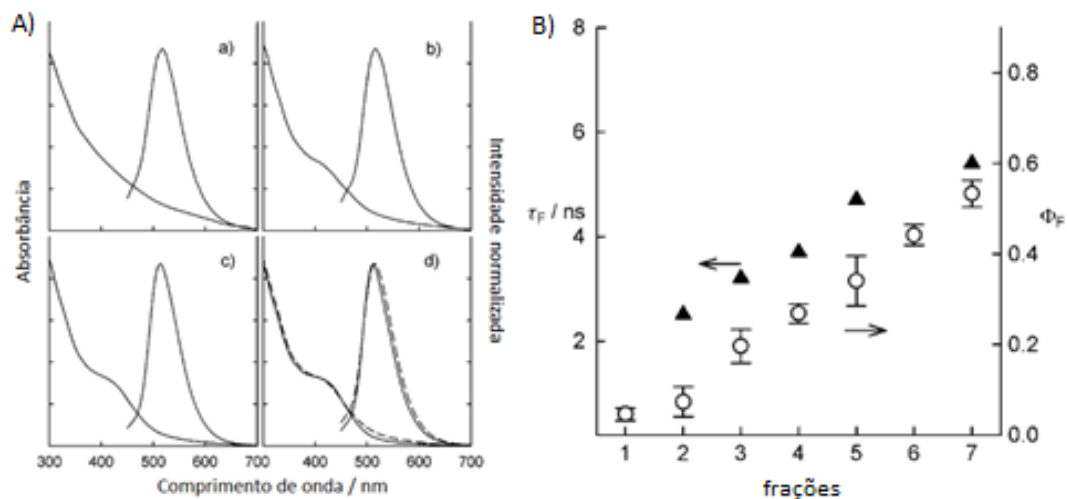
carboxílicos foram convertidos em cloreto de ácido com cloreto de tionila e as nanoestruturas foram posteriormente funcionalizadas com PEG 1500 diamino (Figura 1.10).

Figura 1.10: Representação do CD funcionalizado com PEG1500N. Adaptada de (WANG, X., *et al.*, 2010).



Os CD preparados foram fracionados em uma coluna de gel sephadex G-100 de 25 mm de diâmetro usando água como eluente. Na Figura 1.11A são mostrados os espectros de absorção das diferentes frações extraídas após a passagem pela coluna e na Figura 1.11B o tempo de vida e rendimento quântico destas diferentes frações. É possível observar um ombro ao redor de 450 nm no espectro de absorção das frações 3, 5 e 7. Para todas as amostras as emissões foram muito próximas, em aproximadamente 510 nm.

Figura 1.9: A) Espectros de absorção e de emissão das frações a) 1; b) 3; c) 5; d) 7. B) Tempo de decaimento (τ_f) e rendimento quântico das frações (Φ_f). Adaptada de (WANG, X., *et al.*, 2010).

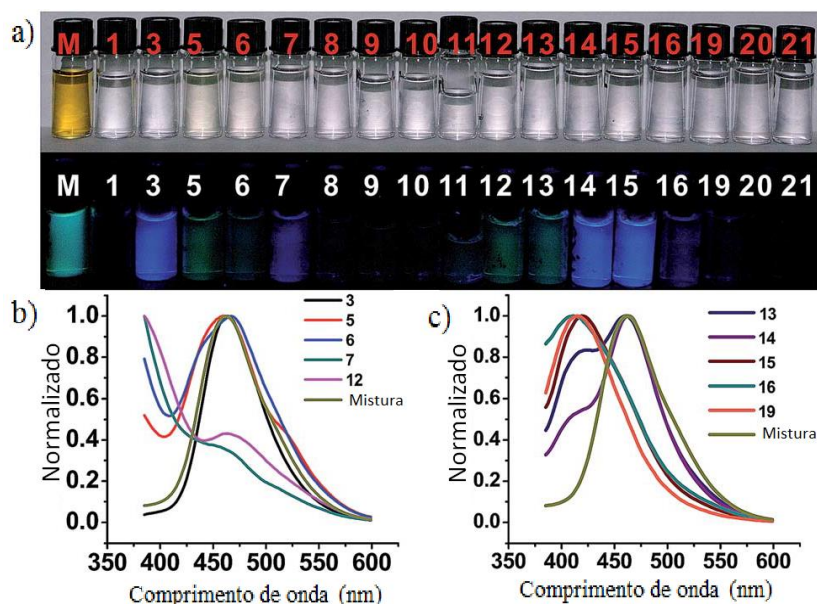


Segundo os autores, as variações no rendimento quântico (Φ_f) e no tempo de vida da fluorescência entre as diferentes frações podem ser explicadas pela variação do grau de passivação superficial com moléculas de PEG1500N, covalentemente ancoradas por meio de ligações amida e adsorvidas superficialmente, e também pelas diferenças no tamanho de

partícula. Eles especularam que, como as moléculas livres de PEG1500N eluírem mais lentamente a partir da coluna de gel, as frações posteriores provavelmente consistiam em CD que eram um pouco menores em tamanho e/ou bem passivados com moléculas de PEG1500N. Entretanto os próprios autores não confirmaram estas observações uma vez que não conseguiram caracterizar os materiais fracionados.

(LU, Y., *et al.*, 2014) reportaram após vários experimentos de otimização, a separação de CD com cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) usando uma coluna C18 e eluentes binários de água-acetonitrila ou metanol-acetonitrila. Neste trabalho, os CD foram preparados usando como precursor resorcinol ($m\text{-C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) e os autores verificaram que as várias das frações obtidas emitiam radiação em regiões diferentes do espectro eletromagnético (Figura 1.12a) com rendimentos quânticos superiores a 70%. A partir das caracterizações das frações recolhidas eles concluíram que os grupos funcionais contendo oxigênio são cruciais quando se separam os CD através deste método.

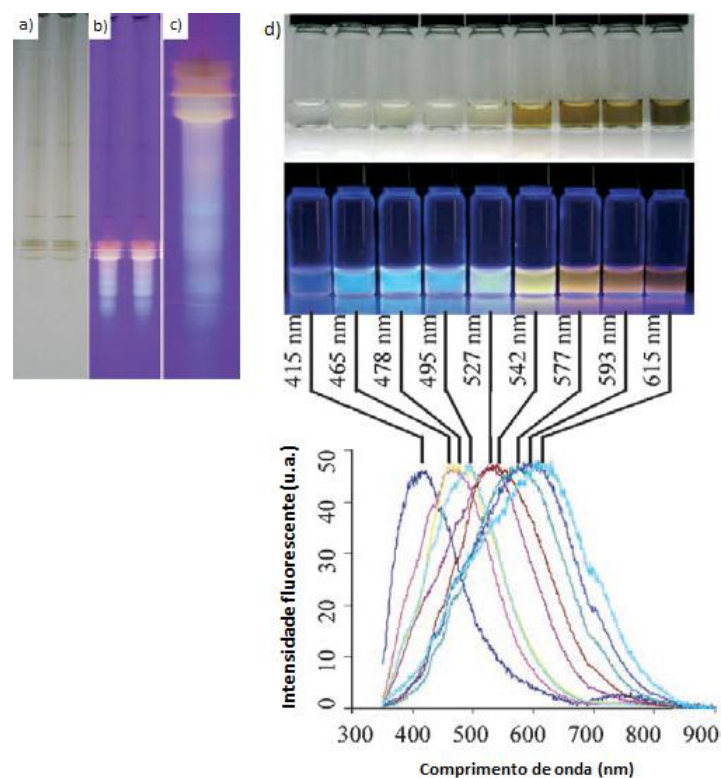
Figura 1.12: Propriedades ópticas dos CD e suas frações sob diferentes condições de iluminação-irradiação. a) as fotografias dos CD não separados (M) e das dezessete frações foram visualizadas sob luz branca (topo) e sob uma irradiação de 365 nm. Os comprimentos de onda de emissão máxima da amostra CD não separada e algumas frações são exibidos em b) e c) sob o comprimento de onda de excitação de 320 nm. São mencionadas dez frações com fluorescência óbvia: frações 3, 5, 6, 7, 12-16 e 19. Adaptada de (LU, Y., *et al.*, 2014).



A eletroforese em gel de poliácridamida foi também utilizada para separar CD com diferentes propriedades ópticas. (LIU, H., *et al.*, 2007) prepararam CD solúveis em água com tamanhos menores que 2 nm a partir de fuligem de vela. Os autores primeiramente caracterizaram a fuligem formada durante a combustão incompleta da queima de uma vela e

verificaram a presença de partículas aglomeradas com tamanhos entre 20 e 800 nm. Posteriormente realizaram um ataque oxidativo com HNO_3 que levou a formação de uma homogênea suspensão aquosa de coloração bem escura. Após a centrifugação e a separação do precipitado foi obtida uma solução de coloração marrom-clara que exibiu uma fluorescência amarela quando irradiada com luz de 312 nm. Em seguida, esta solução foi neutralizada, dialisada e as nanopartículas separadas por eletroforese em gel de poliacrilamida. Na Figura 1.13b é mostrado que o procedimento separa a suspensão em três frações de nanopartículas. A primeira, no topo da coluna, que não atravessa a coluna de gel, a segunda que não exibe fluorescência sob a luz de 312 nm e uma terceira, constituída de nove frações fluorescentes com emissão do vermelho até o azul (Figura 1.13c). Este resultado mostra uma relação entre a mobilidade das partículas com as suas cores de emissão. Ou seja, quanto menor o comprimento de onda de emissão maior a mobilidade das nanopartículas. Os autores coletaram estas frações (Figura 1.13d) e mostraram que as multicores de emissão exibidas estão associadas aos diferentes tamanhos de partículas.

Figura 1.13: Eletroforese dos CD. a) sob luz ambiente, b) e c) eletroforese sob luz UV, e a mobilidade dos CD desde o vermelho até azul, d) Imagens dos CD sob luz visível e UV, e os respectivos espectros de emissão de fluorescência. Adaptada de (LIU, H., *et al.*, 2007).

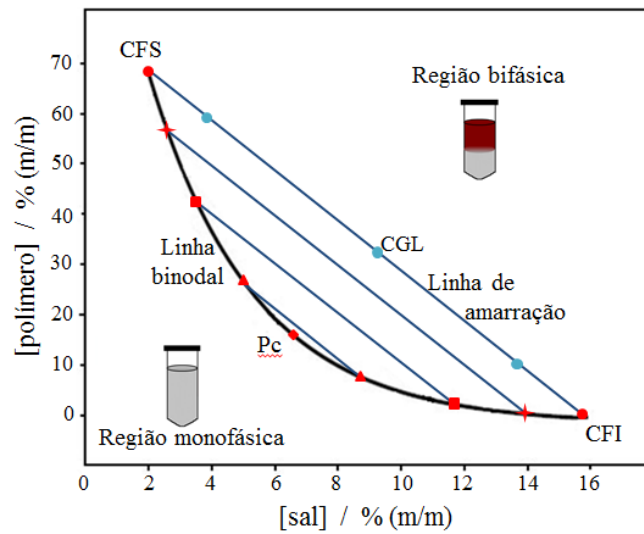


1.5 Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB)

A primeira publicação dos Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB) foi feita por Beijerinck, em 1896. Ao misturar duas soluções aquosas, uma de amido solúvel e outra de gelatina, o sistema formado apresentou turbidez e, deixando-o em repouso, separava-se espontaneamente em duas fases. Ele observou que a fase formada na parte superior era rica em gelatina e a fase inferior era enriquecida por amido, sendo que a água era o principal componente das duas fases (BEIJERINCK, M. W., 1910). Anos depois, em 1929, Hertel (HERTEL, W. O. R. H., 1929) observou que com diferentes proporções de amilose e amilopectina, produziam diferentes diagramas de fase. Dobry e Boyer-Kawenoki estudaram a miscibilidade de um grande número de diversos pares de polímeros dissolvidos em solventes orgânicos ou em soluções aquosas. Dos 35 pares estudados só 4 não geravam a formação das duas fases e concluíram que a incompatibilidade de polímeros é um fenômeno geral (BOYER-KAWENOKI, F. J., 1947). Desde a década de 50 a técnica dos SAB vem sendo aplicada para separação de diversos analitos estratégicos como biopartículas (ASENJO, J. A., ANDREWS, B. A., 2012, AZEVEDO, A. M., *et al.*, 2009, SHAHRIARI, S., *et al.*, 2010), metais (DE LEMOS, L. R., *et al.*, 2013) entre outros (AZEVEDO, A. M., *et al.*, 2009, BANIK, R. M., *et al.*, 2003, SANTESSON, S., *et al.*, 2004).

Os SAB são formados sob condições termodinâmicas específicas (temperatura, pressão e concentração), a partir da mistura de água, como componente maioritário, e de dois outros constituintes minoritários. Os SAB podem ser formados pelas misturas de soluções aquosas de dois polímeros; ou um polímero e um sal, ou dois tipos de sais, com certo grau de incompatibilidade. Os SAB formados por polímero e sal apresentam mais aplicações devido a grande diferença entre os ambientes químicos da fase superior e fase inferior. Como há uma maior diferença entre as propriedades físico-químicas das fases, os processos de separação são mais eficientes nestes sistemas (RODRIGUES, G. D., *et al.*, 2013). Os SAB podem ser expressos em diagramas de fase retangulares ou triangulares. A Figura 1.14 apresenta um diagrama de fase retangular para um SAB formado por um polímero e um sal inorgânico, onde no eixo da abscissa encontramos a concentração do sal e no eixo da ordenada encontramos a concentração do polímero presente no sistema, sendo que essas concentrações dos eixos são dadas em porcentagem mássica, % (m/m).

Figura 1.14: Diagrama de fase expresso em coordenadas retangulares para um SAB conformado por polímero, sal e água.

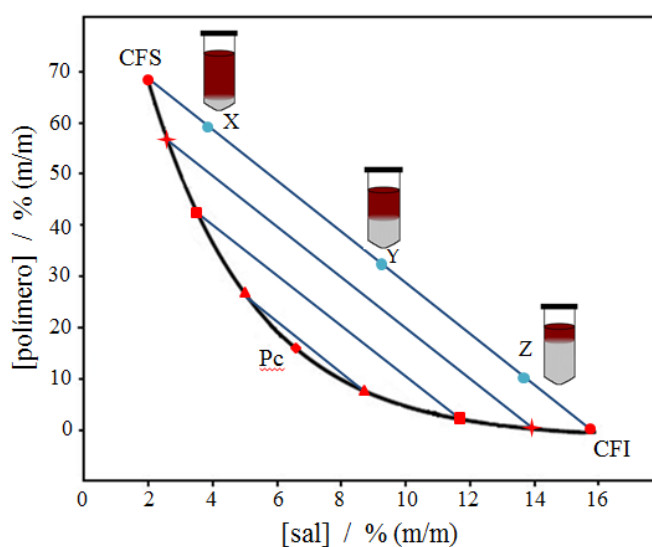


Esta representação retangular mostra em quais composições globais o sistema se encontra como monofásico ou bifásico, sendo essas duas regiões separadas pela linha binodal (LB). No diagrama também se encontra informação das composições globais (CGL), as quais irão gerar sistemas monofásicos ou bifásicos, a composição da fase superior (CFS) e composição da fase inferior (CFI). A linha binodal indica a mínima composição de equilíbrio onde o sistema se apresenta com duas fases. A posição da linha binodal varia de acordo com o tipo e massa molar do polímero, natureza química do eletrólito, temperatura e pH do meio (PATRÍCIO, P. D. R., *et al.*, 2011). As linhas de amarração unem pontos de composição global das fases superiores e inferiores em equilíbrio entre si (exemplo: linha CFS-CFI). Estas linhas são de grande importância, pois todas as misturas com composições globais representadas por pontos presentes em uma mesma linha de amarração fornecerão propriedades termodinâmicas intensivas iguais e propriedades extensivas diferentes tanto na fase superior e inferior (DE ALVARENGA, J. M., *et al.*, 2015). Na Figura 1.15 observa-se que os pontos de composição global X, Y e Z estão na mesma linha de amarração por tanto apresentaram uma mesma composição de fase superior e fase inferior; mas os volumes das fases são diferentes em cada um destes pontos (MARTINS, J. P., *et al.*, 2008). O comprimento de linha de amarração (CLA) é um parâmetro termodinâmico, que mede a diferença das propriedades termodinâmicas intensivas entre as fases em equilíbrio. Este parâmetro é calculado em função das diferenças de concentrações dos componentes em cada fase (Equação 1).

$$CLA = \sqrt[3]{[(C_p^s - C_p^i)^2 + (C_s^s - C_s^i)^2]} \quad (1)$$

Onde C_p^s e C_p^i são concentrações do polímero na fase superior e inferior respectivamente, e C_s^s e C_s^i são as concentrações do sal na fase superior e inferior respectivamente. Os comprimentos de linha de amarração diminuem em direção ao ponto crítico (P_c) onde a diferença entre as propriedades termodinâmicas dessas fases tornam-se iguais.

Figura 1.15: Variação do volume das fases em função das diferentes composições globais do SAB.



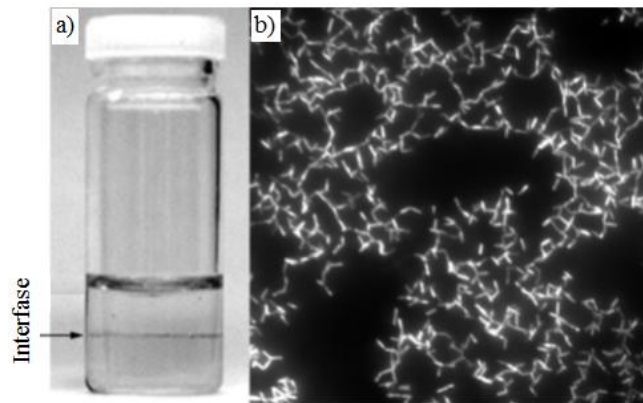
Quanto maior o valor do CLA, mais diferentes são as propriedades termodinâmicas intensivas entre as duas fases em equilíbrio, o que ocasiona um incremento do coeficiente de partição (K) de um analito. O coeficiente de partição (Equação 2), expressa informação da relação de uma concentração de uma substância qualquer, que está em equilíbrio entre uma fase orgânica e uma fase aquosa, ou seja, entre uma fase superior (FS) e uma fase inferior (FI).

$$K = \frac{[Carbon\ Dots]^{FS}}{[Carbon\ Dots]^{FI}} \quad (2)$$

A possibilidade de modulação nas propriedades das fases do SAB pode ser obtida através da mudança dos seus constituintes como polímeros e sais, abrindo um enorme campo de estudo para a partição de nanopartículas nestes sistemas. Apesar de ser uma plataforma interessante para separação destes analitos, os estudos de partição de nanopartículas em SAB ainda são incipientes. Na literatura, são encontrados estudos referentes à nanotubos de carbono em SAB, e até onde se conhece não existem trabalhos abordando a partição de CD nestes sistemas.

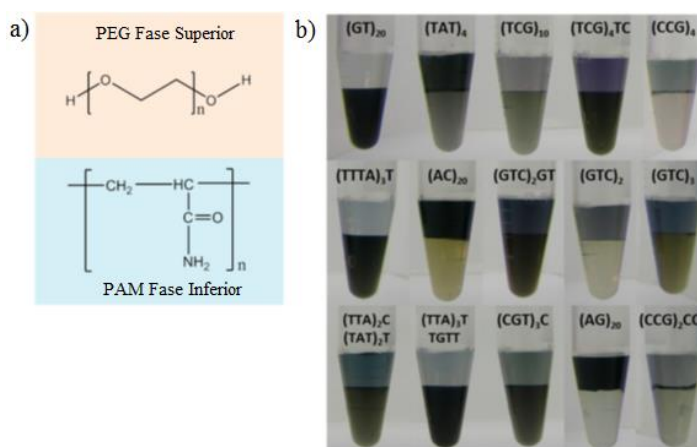
(HELFRICH, M. R., *et al.*, 2005) fizeram a partição de elementos metálicos como nanopartículas de ouro usando SAB utilizando um sistema bifásico formado por polietilenglicol, dextrana e água. A tendência das nanopartículas de ouro era de se acumular na interface das duas fases aquosas (Figura 1.16a). O objetivo do trabalho foi realizar acoplamentos de cadeias de ADN (ácido desoxirribonucleico) e nanopartículas de ouro (Figura 1.16b). Os resultados demonstraram que a biocompatibilidade da interface das duas fases poliméricas abrem um caminho para realizar hibridizações de ADN com nanopartículas de ouro com aplicações de bioidentificação.

Figura 1.16: a) nanopartículas de ouro na interfase do sistema, b) imagem microscópica dos acoplamentos de cadeias de ADN e nanopartículas de ouro. Adaptada de (HELFRICH, M. R., *et al.*, 2005).



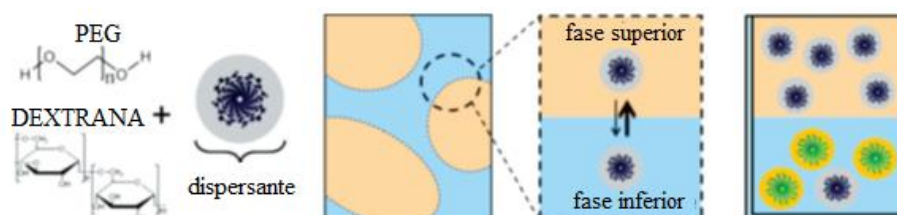
Segundo (AO, G., *et al.*, 2014), os quais publicaram estudos de partição controlada de nanotubos de carbono de parede simples com cadeias de ADN, utilizando um sistema bifásico formado por polietilenglicol (PEG), poliacrilamida (PAM) e água. O objetivo foi separar os nanotubos de carbono de diferentes propriedades eletrônicas (diferentes quiralidades), o que é importante para fins tecnológicos. Os nanotubos de carbono apresentaram afinidade com ADN, formando híbridos ADN-nanotubos de carbono de parede simples. Através de uma modulação fina das fases aquosas foi possível separar eficazmente até 15 frações de nanotubos de carbono (Figura 1.17).

Figura 1.17: a) polietilenglicol e poliácridamida, b) imagens da partição ADN em sistemas PEG + PAM + H₂O. Adaptada de (AO, G., *et al.*, 2014).



Outro estudo publicado por (FAGAN, J. A., *et al.*, 2014) foi baseado no isolamento de nanotubos de carbono de parede simples com diâmetros diferentes, usando um SAB formado por polietilenglicol, dextrana e água. Neste trabalho, foi possível modular as condições de separação com o uso de dispersantes como dodecilsulfato de sódio em baixas concentrações. Em altas concentrações de dispersante os nanotubos de carbono migraram para a fase superior do sistema apresentando colorações características devido às propriedades quirais (Figura 1.18).

Figura 1.18: Esquematização da separação bifásica de nanotubos de carbono em Polietilenglicol + Dextrana. Adaptada de (FAGAN, J. A., *et al.*, 2014).



Os autores (KHRIPIN, C. Y., *et al.*, 2013) pesquisaram a partição espontânea de nanotubos de carbono em sistema bifásico formado por polietilenglicol, dextrana e água. Eles observaram que os nanotubos de pequeno diâmetro (0,6 a 1,0 nm) concentram-se na fase mais hidrofílica (rica em dextrana), enquanto os com maior diâmetro concentraram-se na fase mais hidrofóbica (rica em polietilenglicol) na fase superior, devido a maior hidrofobia na fase superior e menor hidrofobia na fase inferior.

Normalmente, os SAB formados por polímeros e sais apresentam mais aplicações devido a grande diferença entre os ambientes químicos da fase superior e fase inferior. Como há uma maior diferença entre as propriedades físico-químicas das fases, os processos de separação tendem a ser mais eficientes nestes sistemas (RODRIGUES, G. D., *et al.*, 2013).

A massa molar do polímero exerce um papel importante na partição de analitos em SAB, devido às características físico-químicas da macromolécula. O emprego de polímeros com raio hidrodinâmico pequeno visa a otimização de características do sistema, como viscosidade, solubilidade do polímero e tempo de separação das fases (ZAFARANI-MOATTAR, M. T., SADEGHI, R., 2005). O polímero polietilenglicol (PEG) é uma macromolécula linear que contém em sua cadeia a unidade monomérica (-CH₂-CH₂-O-), um poliéter e grupos terminais R-OH e R'-H.

Poucos trabalhos têm avaliado a influência da massa molar média (M_n) da macromolécula sobre a partição de íons, já que a maioria das pesquisas tem utilizado o polióxido de etileno de $M_n = 1.000 \text{ g mol}^{-1}$; assim como o uso de macromoléculas de massa molar maior possibilita a formação de SAB contendo menores quantidades de sal, polímero e talvez diferentes comportamentos de extração (SILVA, M. D. C. H. D., *et al.*, 2006). O copolímero Pluronic L64 poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) é um copolímero tribloco que é formado por três blocos de polímero, que são designados por PEO-PPO-PEO ou também (EO)_n-(PO)_m-(EO)_n. A característica deste copolímero é que o bloco central é muito hidrofóbico, portanto, interage pouco com a água, sendo que a parte periférica interage mais. Em solução aquosa a parte central vai interagir entre si formando micelas, onde o centro é formado por polióxido de propileno, e vai interagir entre si através de interações do tipo hidrofóbica, e a parte da coroa desse agregado estará o polióxido de etileno que vai interagir com a água. Portanto, o interior da micela é um ambiente propício para solubilização de analitos hidrofóbicos.

A nomenclatura utilizada para os copolímeros se baseia em letras maiúsculas seguidas de números que representam, respectivamente, o estado de agregação do copolímero puro e a fração em massa de blocos de segmentos EO presentes no copolímero. A letra “L” indica que o copolímero puro é líquido; “P” indica que o copolímero puro é uma pasta; “F” indica que o copolímero puro é formado por flocos. Na numeração o primeiro número indica a massa molar do grupo polietilenglicol, o último número indica a porcentagem do polietilenglicol na molécula, exemplo: L64, todos à temperatura de 25 °C e pressão de 1,00 atm (ALEXANDRIDIS, P., ALAN HATTON, T., 1995).

1.6 Catálise

A palavra catálise deriva da palavra grega (*κατάλυσις*), *κατά* que significa “em todas as partes”, “por completo” + *λυσις* “decomposição”, “quebra”. Em 1836, Jöns Jacob Berzelius mencionou pela primeira vez a palavra catálise; para descrever processos nos quais pequenas quantidades de algumas substâncias eram capazes de originar grandes transformações químicas sem ser consumidas. Em 1895, Friedrich Wilhelm Ostwald apresentou uma definição de catalisador, como uma substância capaz de modificar a velocidade de uma reação química sem que ele próprio seja consumido. Em 1996, a IUPAC apresentou uma definição de catálise; quando um catalisador é uma substância que modifica a velocidade de reação diminuindo a energia de ativação, e este processo chama-se catálise (LAIDLER, K. J., 1996). A catálise pode subdividir-se em catálise homogênea e catálise heterogênea.

A catálise homogênea, também designada por catálise molecular, ocorre quando o catalisador e os reagentes se encontram na mesma fase, na catálise heterogênea os reagentes e o catalisador se encontram em fases diferentes, neste caso a reação ocorre na interface entre as fases. Uma característica da catálise heterogênea é a existência de centros ativos na superfície do catalisador.

Um tipo especial de catálise heterogênea é a catálise de transferência de fase, onde se utiliza um catalisador de transferência de fase, o qual vai facilitar a migração de um reagente ou substância de uma fase a outra (LUCCHESI, A. M., MARZORATI, L., 2000).

1.7 Catálise de Transferência de Fase (CTF)

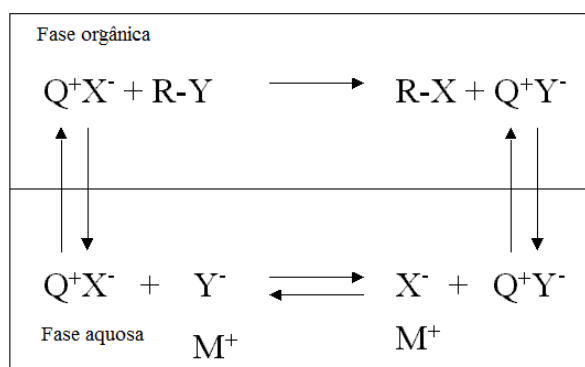
Originalmente, a catálise de transferência de fase (CTF) é um método utilizado para provocar ou acelerar a reação entre substâncias que estão dissolvidas em fases diferentes, pela ação de um agente transferidor ou também chamado catalisador. Este agente transferidor ou catalisador é capaz de formar um par iônico com a espécie química na fase aquosa, que dessa forma é extraída para a fase orgânica ou vice-versa (LUCCHESI, A. M., MARZORATI, L., 2000). A inserção da CTF iniciou em 1965 e atualmente é uma técnica amplamente usada na síntese da química orgânica (WEBER, W. P., GOKEL, G. W., 1977). Muitas reações químicas desejadas não podem acontecer uma vez que os reagentes não estão em contato. O método da CTF é conhecido porque promove reações entre reagentes com preferências de solubilidades opostas. O catalisador de transferência de fase é agregado para facilitar o transporte de um reagente para a outra fase e, através dessa etapa catalítica, a reatividade aumenta entre as espécies iônicas o que produz um aumento da velocidade da

reação desejada. As bases da CTF foram estabelecidas no fim de 1960 e princípio de 1970 com os estudos de Starks (1971), Makosza (1975), Brandstrom (1977).

O princípio da CTF baseia-se na capacidade de certos “agentes de transferência de fase” (catalisadores de transferência de fase) facilitam o transporte de um reagente de uma fase para outra fase (imiscível) onde existem outros reagentes químicos. Um requisito para que uma substância funcione como catalisador de transferência de fase é que forme pares de íons solúveis na fase orgânica (DE RUITER, C., *et al.*, 1988, GLATZER, H. J., DORAISWAMY, L. K., 2000).

Então a reação é efetivada pela possível aproximação dos reagentes que estão originalmente em fases diferentes. No entanto, é necessário que a espécie transferida esteja em estado ativo para uma ação catalítica de transferência de fase eficaz e que o catalisador seja regenerado durante a reação orgânica (BRÄNDSTRÖM, A., GOLD, V., *et al.*, 1977). O primeiro mecanismo de transferência de fase foi proposto por Starks em 1981 (STARKS, C. M., 1971). Na Figura 1.19 observa-se a catálise de transferência de fase liquido-liquido; onde Q^+ é o catalisador ou agente transferidor e X^- é o ânion que pode ser um composto neutro que formam um par iônico Q^+X^- o qual, na fase orgânica, apresenta uma solvatação mínima, e a energia de ativação diminui ocasionando uma reação química mais rápida. O ânion X^- do par iônico Q^+X^- reage com o reagente desejado RY . O catalisador é recuperado Q^+Y^- , e no final da reação gera-se um grupo aniônico, o catalisador migra para a fase aquosa onde facilita a separação do material residual do produto. Q^+Y^- reage com o composto X^-M^+ , gerando assim de novo o ciclo.

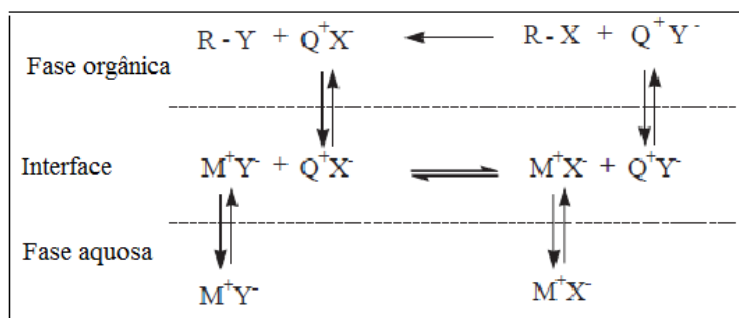
Figura 1.19: Mecanismo extrativo de Starks. Adaptada da referencia (LUCCHESI, A. M., MARZORATI, L., 2000).



A necessidade da partição do catalisador entre as duas fases para que ocorresse o processo foi questionada por Brändström (BRÄNDSTRÖM, A., GOLD, V., *et al.*, 1977) e

Montanari (LANDINI, D., *et al.*, 1977), independentemente. Estes autores demonstraram que a presença do cátion do catalisador na fase aquosa não era um requisito básico para a catálise, principalmente no caso de catalisadores muito lipofílicos, e que a formação do par iônico entre o sal de ônio e o ânion do reagente poderia ocorrer na interface do sistema Figura 1.20.

Figura 1.20: Modificação de Bränsdtröm-Montanari para o mecanismo extrativo. Adaptada da referencia (LUCCHESI, A. M., MARZORATI, L., 2000).



1.8 Fotocatálise

O termo fotocatálise foi introduzido no glossário da ciência nos anos 1930, e de acordo com a IUPAC, a fotocatálise é definida como: “a mudança na velocidade de uma reação química através da ação de radiação ultravioleta, visível, ou infravermelha, na presença de um fotocatalisador, que promove a transformação química dos reagentes” (BRASLAVSKY, S. E., 2007).

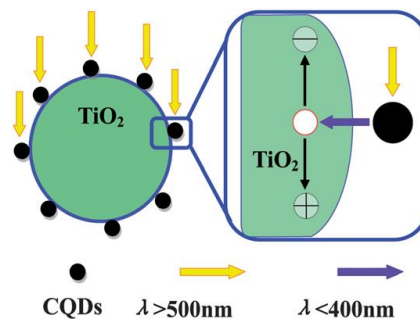
Dentro da nanociência e nanoquímica a fotocatálise tornou-se um tema importante e interessante, assim como o desenvolvimento de nanofotocatalisadores de nova geração com atividade química forte e ajustável, alta seletividade e especificidade (SCHLÖGL, R., ABD HAMID, S. B., 2004). Um ótimo fotocatalisador deve de ser capaz de ser utilizado sob luz visível e ou luz ultravioleta, dever ser fotoestável, de baixo custo, e minimamente poluente ao meio ambiente (BELL, A. T., 2003, CORMA, A., SERNA, P., 2006, HUGHES, M. D., *et al.*, 2005, SCHLÖGL, R., ABD HAMID, S. B., 2004, TSANG, C. H. A., *et al.*, 2009, TURNER, M., *et al.*, 2008).

O desenvolvimento tecnológico com a utilização de materiais de carbono, em especial com os CD ainda é incipiente. Vários trabalhos têm mostrado resultados interessantes e significativos. Ming *et al.* e Safavi *et al.* mostraram que os CD mimetizam enzimas peroxidases e são capazes e promoverem a degradação fotocatalítica de compostos fenólicos e corantes azo na presença de H_2O_2 (MING, H., *et al.*, 2012, SAFAVI, A., *et al.*, 2012). Segundo (CAO, L., *et al.*, 2011) demonstraram a conversão fotocatalítica de CO_2 em compostos orgânicos, como metanol e a fotogeração de H_2 a partir de água. Por outro lado

(MA, Z., *et al.*, 2012) demonstraram que os materiais obtidos foram solúveis em água e apresentaram forte luminescência na região do visível e do infravermelho próximo. Além disso, excelentes resultados na fotodegradação de alaranjado de metila sob luz visível foram observados neste estudo.

Em adição, foram desenvolvidos vários nanofotocatalisadores híbridos, com óxidos e sulfetos metálicos. Nesta área, resultados muito importantes têm sido obtidos. De acordo com (LI, H., *et al.*, 2010) prepararam nanocompósitos híbridos TiO₂/CD, SiO₂/CD e utilizaram as propriedades de conversão fotoluminescente dos CD para fotodegradação de corantes. Na Figura 1.21 o mecanismo proposto pelos autores é mostrado (LI, H., *et al.*, 2010). Com a radiação das partículas com luz visível, os CD absorvem e emitem radiação em comprimentos de ondas entre 325 e 425 nm. A energia desta emissão é suficiente para excitar os elétrons da estrutura de bandas dos óxidos de silício e titânio promovendo a formação do par elétron-buraco (LI, H., *et al.*, 2010, MING, H., *et al.*, 2012). Quando os CD são ligados à superfície de TiO₂ ou SiO₂, a posição relativa da borda das bandas deles permite a transferência de elétrons para a superfície do TiO₂ ou SiO₂, permitindo a separação da carga.

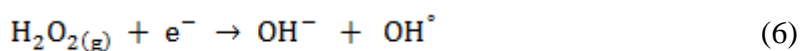
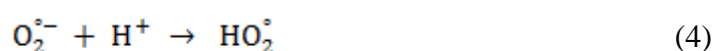
Figura 1.21: Possível mecanismo catalítico TiO₂/CD sob luz visível. Adaptada de (LI, H., *et al.*, 2010).



Ao mesmo tempo, os CD atuam recebendo os elétrons excitados, uma vez que eles podem ser transportados livremente ao longo da rede condutora do material de carbono, impedindo a recombinação, e consequentemente, aumentando a atividade fotocatalítica.

Dentro da literatura encontram-se vários processos de degradação. A maioria são das misturas de luz visível e luz UV testadas com H₂O₂, TiO₂ ou O₃ (PARSONS, S., 2004). O peróxido de hidrogênio é um oxidante forte, e os produtos da sua redução são H₂O e O₂. O H₂O₂ é um agente oxidante forte na maioria de substratos orgânicos; o princípio básico da decomposição do H₂O₂ com a formação de radicais, especialmente com o radical hidroxila. Esse radical é capaz de reagir com uma variedade de compostos orgânicos conseguindo uma

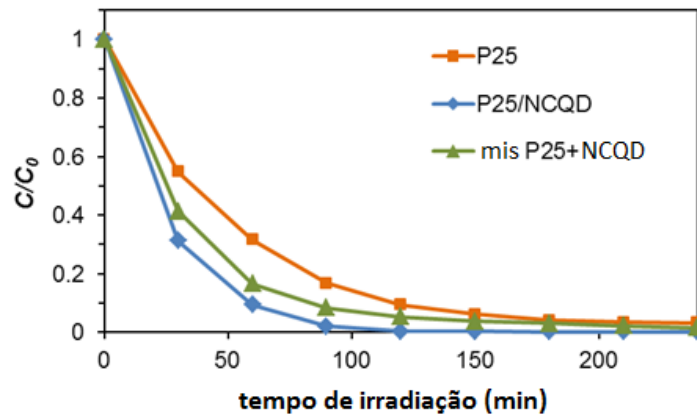
degradação parcial ou completa dos compostos em CO₂ e H₂O e íons inorgânicos. A remoção e ou degradação de corantes orgânicos das indústrias têxteis têm sido investigada (CHEN, S.-T., *et al.*, 1999, GALINDO, C., KALT, A., 1999, POON, C. S., *et al.*, 1999, ROBBINS, M. H., DRAGO, R. S., 1997, SPADARO, J. T., *et al.*, 1994). Então a degradação do índigo de carmim é devido à geração de radicais livres por parte do peróxido de hidrogênio transformando-se como radicais hidroxilas (OH[•]), e radicais superóxidos (O₂^{•-}) (SUN, Y., *et al.*, 2013). O radical OH[•] pode ser gerado pela seguinte reação (Equações 3, 4, 5 e 6).



Conforme representado pelas Equações 3 a 6 (MONDAL, S., 2008), durante o processo de oxidação, os radicais hidroxilas reagem com as moléculas orgânicas, especialmente moléculas insaturadas de corantes, com uma rápida abstração do hidrogênio e adição do elétron na dupla ligação (TYRE, B. W., *et al.*, 1991). Durante o processo ocorre uma decomposição dos grupos cromóforos do corante transformando-os em fragmentos menores, o que resulta na descoloração do corante.

Por outro lado o uso de semicondutores aplicados em catálise na remoção de compostos orgânicos como corantes (AMIN, M., *et al.*, 2015) têm mostrado grande interesse na comunidade científica. Um dos semicondutores usados na fotocatalise é o dióxido de titânio (TiO₂ ou P25), com um *band gap* 3.2 eV e com o uso de luz para gerar pares elétrons/buracos é capaz de degradar compostos orgânicos. Os CQD (*Carbon Quantum Dots*) dopados com N (NCQD) têm demonstrado grande potencial na área da fotocatalise. De acordo com (MARTINS, N. C. T., *et al.*, 2016) prepararam um nanocompósito P25/NCQD por um método hidrotermico, o nanocompósito foi utilizado como catalizador na foto-oxidação do corante azul de metileno usando como fonte de excitação luz UV. Para avaliar a atividade fotocatalítica do P25/NCQD foi comparado com o P25, ou seja, dióxido de titânio, e uma mistura física sem tratamento hidrotermico de P25 e NCQD denominado: mis P25+NCQD. Na Figura 1. 22 se observa que a atividade fotocatalítica na degradação do azul de metileno na presença do nanocompósito P25/NCQD apresentou uma degradação mais rápida comparado com P25 e mis P25/NCQD.

Figura 1.22: Fotodegradação do azul de metileno em solução aquosa na presença de P25, P25/NCQD e mis P25+NCQD; sob luz UV. Adaptada de (MARTINS, N. C. T., *et al.*, 2016).



A partir dos resultados obtidos se conclui que após de 1 hora aproximadamente de radiação UV o azul de metileno foi degradado pelo P25/NCQD, no entanto, o P25 e mis P25+NCQD demoraram mais tempo. Segundo os autores o tratamento hidrotérmico é um fator importante na degradação fotocatalítica não somente na formação de grupos hidroxilas como também fomentando uma ligação mais eficiente do NCQD na superfície do P25.

Capítulo II

Objetivos

2.1 Objetivo Geral

- Estudar o comportamento de partição/separação em sistemas aquosos bifásicos dos *carbon dots*, preparados a partir da desidratação/oxidação de celulose de algodão, e avaliar aplicação destes sistemas a processos fotocatalíticos de transferência de fase.

2.2 Objetivos Específicos

- Preparar *carbon dots* a partir de reações de desidratação e oxidação de celulose, e caracterizar estes materiais com diversas técnicas.
- Modificar a superfície destas nanoestruturas por meio de “lavagem” e reação de redução usando NaOH e sulfato de hidrazina, e caracterizar estes materiais com diversas técnicas.
- Avaliar o efeito das variáveis do comportamento de partição destas nanoestruturas: a) variação do CLA, b) variação da massa molar do polímero do SAB, c) variação dos sais do SAB, d) variação do pH do sistema.
- Avaliar o efeito da modificação superficial das nanoestruturas no processo de partição/separação e analisar as propriedades ópticas das partículas separadas.
- Avaliar a potencialidade do SAB/ *carbon dots*, como um sistema de fotocatalise de transferência de fase.

CAPÍTULO III

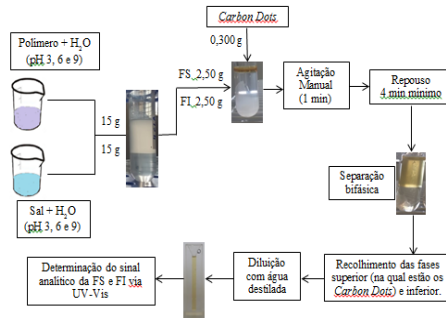
Parte experimental

Neste capítulo são descritos os materiais, reagentes e os procedimentos experimentais realizados para preparação, modificação superficial e caracterização físico-química das nanoestruturas de carbono utilizando uma variedade de técnicas, incluindo Ressonância magnética nuclear, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia na região do infravermelho e na região UV-VIS. Em adição são descritas todas as condições experimentais utilizadas na avaliação do coeficiente de partição dos *carbon dots* nos diferentes sistemas aquosos bifásicos testados, mostrando o efeito de cátions, ânions e polímero na distribuição das nanopartículas no sistema. Por fim são apresentadas as metodologias experimentais usadas para avaliação da potencialidade do uso do sistema aquoso bifásico em conjunto com os *carbon dots* como uma alternativa para uma catálise de transferência de fase.

realizados para preparação, modificação superficial e caracterização físico-química das nanoestruturas de carbono utilizando uma variedade de técnicas, incluindo Ressonância magnética nuclear, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia na região do infravermelho e na região UV-VIS. Em adição são descritas todas as condições experimentais utilizadas na avaliação do coeficiente de partição dos *carbon dots* nos diferentes



$$f(V_i, [H^+]_i) = (V_i - V_{HA_0})Cb + \left\{ [H^+]_i - \frac{K_w}{[H^+]_i} \right\} (V_0 + V_i) - \sum_{i=1}^N (V_{HA_n} - V_{HA_{n-1}}) Cb \frac{K_{HA_n}}{K_{HA_n} + [H^+]_i}$$



$$K = \frac{[\text{carbon dots}]^{FS}}{[\text{carbon dots}]^{FI}}$$

3.1 Materiais e Reagentes

Algodão (Apolo), ácido sulfúrico 98% (Isofar), ácido nítrico 65% (*Synth*), carbonato de sódio 99,5% (Dinâmica), hidróxido de sódio (Vetec), sulfato de hidrazina (*Sigma-Aldrich*), hidróxido de amônio (*Synth*), sulfato de lítio monohidratado (Neon), sulfato de sódio (Vetec), sulfato de magnésio (*Synth*), tartarato de sódio (Vetec), citrato de sódio (*Synth*), polietilenglicol de massa molar de 1500 g mol⁻¹ (PEG 1500) (*Synth*), polietilenglicol de massa molar de 4000 g mol⁻¹ (PEG 4000) (*Synth*), polióxido de etileno - polióxido de propileno - polióxido de etileno (PEO)₁₃(PPO)₃₀(PEO)₁₃ denominado (L64) (*Sigma-Aldrich*), índigo de carmim (Vetec) e peróxido de hidrogênio 35% (Neon).

3.2 Preparação dos CD

3.2.1 Preparação dos *Carbon Dots* oxidados (CDO)

Os CDO foram preparados com base nos trabalhos de (ZHU, S., *et al.*, 2012) e recentemente publicado pelo nosso grupo de pesquisa (ALVES, L. A., *et al.*, 2016, ARAÚJO, T. C., *et al.*, 2016). Tipicamente 5 g de algodão são desidratados em 20 mL de H₂SO₄ a 80°C durante 40 minutos. A reação é interrompida com a adição de 100 mL de água. O material carbonoso obtido é centrifugado, lavado e re-disperso em 152 mL de HNO₃ (2M). Esta mistura é refluxada por 12 horas e a suspensão neutralizada com Na₂CO₃. Por fim, esta suspensão é dialisada contra água destilada por no mínimo 72 horas para remoção das impurezas do processo e de sais inorgânicos. Normalmente, por meio de gravimetria, são obtidas soluções com concentração de aproximadamente 1,0 g/L de CDO.

3.2.2 Desoxigenação de *Carbon Dots* oxidados com NaOH (CDN)

Os procedimentos utilizados para essa desoxigenação com solução alcalina foram baseados no trabalho publicado em 2008 por (FAN, X., *et al.*, 2008). Em 35 mL de solução de CDO (descrita no item 3.2.1) foram adicionados 1,5 mL de NaOH (15M). A mistura obtida foi mantida sob vigorosa agitação, a uma temperatura constante de 80 °C, por 15 minutos. Por fim a solução resultante foi dialisada até condutividade constante. Foi obtida uma solução com concentração aproximada de 1,0 g/L de CDN.

3.2.3 Redução de *Carbon Dots* oxidados com Sulfato de Hidrazina (CDH)

A reação de redução dos grupos funcionais oxigenados, presentes na superfície dos CDO, com sulfato de hidrazina foi conduzida de acordo com experimentos já descritos na

literatura com algumas adaptações (PENG-GANG, R., *et al.*, 2011). Tipicamente, 0,2 g de sulfato de hidrazina (NH₂NH₃)HSO₄ foram adicionados a 40 mL de solução de CDO e o pH ajustado para 10 com hidróxido de amônio (NH₄OH). Esta suspensão foi refluxada durante 6 horas e logo após o resfriamento, dialisada até condutividade constante. Neste procedimento, também foi obtido uma suspensão com concentração de aproximadamente 1,0 g/L de CDH.

3.3 Caracterização das nanoestruturas de carbono

3.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Todos os espectros de absorção/transmissão na região do infravermelho foram obtidos num espectrômetro Varian 640 IR, disponível laboratório LASEB da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri ou Shimadzu, modelo IR Prestige 21. Nos dois equipamentos foi utilizado o acessório de refletância total atenuada (do inglês, *attenuated total reflectance*, ATR). Os espectros obtidos foram uma média de 32 varreduras com resolução de 4 cm⁻¹ entre os números de onda de 400 a 4000 cm⁻¹.

3.3.2 Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

Os espectros na região do UV-Vis foram obtidos em um espectrômetro UV-Vis Varian Cary 50 Probe, disponível no laboratório LIPENVALE da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Para todos os experimentos foi analisada a janela espectral de 200-800 nm.

3.3.3 Determinação do *Band Gap*

Para determinação da lacuna energética (do inglês: *band gap*) foram utilizadas duas metodologias. Na primeira, as suspensões das nanoestruturas de carbono foram depositadas sobre lâminas de quartzo (~1 x 2 cm) e após a secagem foram obtidos os espectros de absorção no equipamento Varian Cary 50. Na segunda metodologia foram obtidos espectros de refletância difusa (Shimadzu UV 2700, Departamento de Química da UFMG) das amostras liofilizadas e dispersas em sulfato de bário. Nesta metodologia, os dados de refletância foram convertidos para absorbância (F(R)) por meio da aplicação da equação de Kubelka-Munk (Equação 7).

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (7)$$

Na qual R é a refletância e $F(R)$ a absorvância de Kubelka-Munk. Para ambas as metodologias, a determinação do *band gap* foi realizada por meio das curvas de *Tauc*. Estas curvas são obtidas traçando o produto das absorvâncias e energias elevado ao quadrado (ordenada) *versus* a energia (abscissa). Os valores de energia em elétrons-volt (eV) são obtidos a partir da conversão dos dados de comprimentos de onda. O gráfico resultante normalmente apresenta uma linearidade crescente a partir do início da absorção, a qual determina o valor do *band gap*. Assim, a partir da extrapolação desta região linear para a abscissa, ou seja, onde o valor da ordenada é igual à zero, é possível estimar o valor do *band gap* óptico dos materiais.

3.3.4 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência foram obtidos usando o equipamento Molecular Devices / SpectraMax do Laboratório de Pesquisas Clínicas do Departamento da Farmácia da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

3.3.5 Titulação Potenciométrica

As curvas de titulação foram obtidas a 25 °C no titulador automático TritoLine 7000 da SI Analytics usando um eletrodo combinado Ag/AgCl modelo N6280 também da SCHOTT. O titulador automático está disponível no laboratório LIPENVALE da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Para todas as análises foi utilizado o método de titulação dinâmica (o equipamento controla tanto o intervalo de tempo entre as injeções quanto à quantidade de volume de titulante injetado), já disponível no equipamento, sob uma atmosfera de N₂, para diminuir a contaminação das soluções com carbonatos. Devido às baixas concentrações e a diversidade dos grupos funcionais ácidos presentes na superfície dos CDs, as curvas de titulação potenciométrica experimentais foram ajustadas com um modelo matemático não linear e multi-paramétrico para a determinação da concentração dos grupos funcionais ácidos e das respectivas constante de acidez ou pKa (ALVES, L. A., *et al.*, 2016). O ajuste multiparamétrico envolve a resolução da Equação 8 (DE MESQUITA, J. P., *et al.*, 2010, DE MESQUITA, J. P., *et al.*, 2006, GORGULHO, H. F., *et al.*, 2008).

$$f(V_i, [H^+]_i) = (V_i - V_{HA_0})Cb + \left\{ [H^+]_i - \frac{K_w}{[H^+]_i} \right\} (V_0 + V_i) - \sum_{j=1}^N (V_{HA_n} - V_{HA_{n-1}}) Cb \frac{K_{HA_n}}{K_{HA_n} + [H^+]_i} \quad (8)$$

Na qual, C_b é a concentração da base em mol/L, V_0 volume inicial na célula de titulação, $[H^+]$ é a concentração de íon de hidrogênio, V_i é o volume do titulante adicionado, V_{HA_0} é o volume equivalente para o excesso de ácido forte, V_{HA_n} e K_{HA_n} são os volumes equivalentes e a constante de ionização.

3.3.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para obtenção das imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) as amostras de CD foram depositadas em uma grade de transmissão e analisadas em um microscópio FEI Tecnai G2-Spirit 200 KV, disponível e instalado no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais.

3.3.7 Potencial Zeta

As medidas de potencial zeta das nanopartículas foram realizadas em um equipamento Zetasizer Nano ZS/Malvern Instruments, disponível no laboratório multiusuário do Departamento de Farmácia da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

3.3.8 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C foram obtidos em um espectrômetro Bruker Avance III HD 300, equipado com acessório pneumático para análises de amostras sólidas e sonda de 4 mm multinuclear de dois canais. O equipamento está disponível no laboratório de Ressonância Magnética Nuclear da Universidade Federal de Juiz de Fora.

3.4 Estudo da partição de CD em SAB

Para o preparo dos ensaios de SAB, soluções aquosas estoque de polímero e eletrólito foram preparadas pesando-se quantidades apropriadas de cada reagente em uma balança analítica. As concentrações das soluções estoques foram definidas de acordo com o tipo (polímero e sal) e composição global do SAB estudado. Todos estes dados foram obtidos a partir dos diagramas de fases descritos na literatura conforme apresentado pelas Tabelas 1, 2

e 3. Os valores de pH a serem estudados (3, 6 e 9), foram ajustados previamente com H_2SO_4 (meio ácido) ou NaOH (meio básico) na água destilada utilizada para o preparo das soluções estoques de sal e polímero.

Os sistemas foram obtidos através da mistura de massas definidas das soluções estoques de polímero, eletrólito e água, pesadas em tubos de centrífuga, de acordo com a composição global desejada. Tipicamente, o peso total de cada SAB preparado foi de 30 g. Estes sistemas foram denominados SAB estoques. A composição global do sistema é definida de acordo com os diagramas de fase descritos na literatura e as respectivas massas de FS e FI preparadas. Para cada diagrama de fase foram estudadas diferentes composições, ou seja, diferentes comprimentos de linha de amarração (CLA).

Após serem agitados vigorosamente, os sistemas estoques preparados foram deixados em repouso por um mínimo de 6 h para que o equilíbrio termodinâmico fosse alcançado. Na sequência, as fases superior e inferior foram coletadas separadamente com o auxílio de seringas. Em seguida, 2,50 g de fase superior, 2,50 g de fase inferior e 0,300 g de solução de CD (aproximadamente 1 g kg^{-1}) foram pesados em tubos de ensaio. Os sistemas foram agitados manualmente, novamente colocados em repouso por no mínimo 4 min para que o sistema atingisse o equilíbrio termodinâmico. Todos os ensaios com o analito foram realizados em duplicata e, além disso, todos os ensaios foram acrescidos de brancos de análise, que correspondiam do SAB sem adição dos CD.

As fases do SAB foram recolhidas com auxílio de seringas e diluídas, a fase superior foi diluída com água destilada por 1,2 vezes do valor do seu peso; a fase inferior por 2 vezes. Uma vez obtidas às diluições realizaram-se a obtenção dos espectros de absorção molecular UV-Visível de cada amostra e brancos, os dados foram obtidos em uma faixa de comprimento de onda de 200,0 a 800,0 nm. A partir disso, os valores de absorbância dos CD em seu comprimento de onda de máxima absorção (nm) aproximadamente, foram obtidos para os cálculos do coeficiente de partição de acordo com a (Equação 2).

$$K = \frac{[\text{Carbon Dots}]^{\text{FS}}}{[\text{Carbon Dots}]^{\text{FI}}} \quad (2)$$

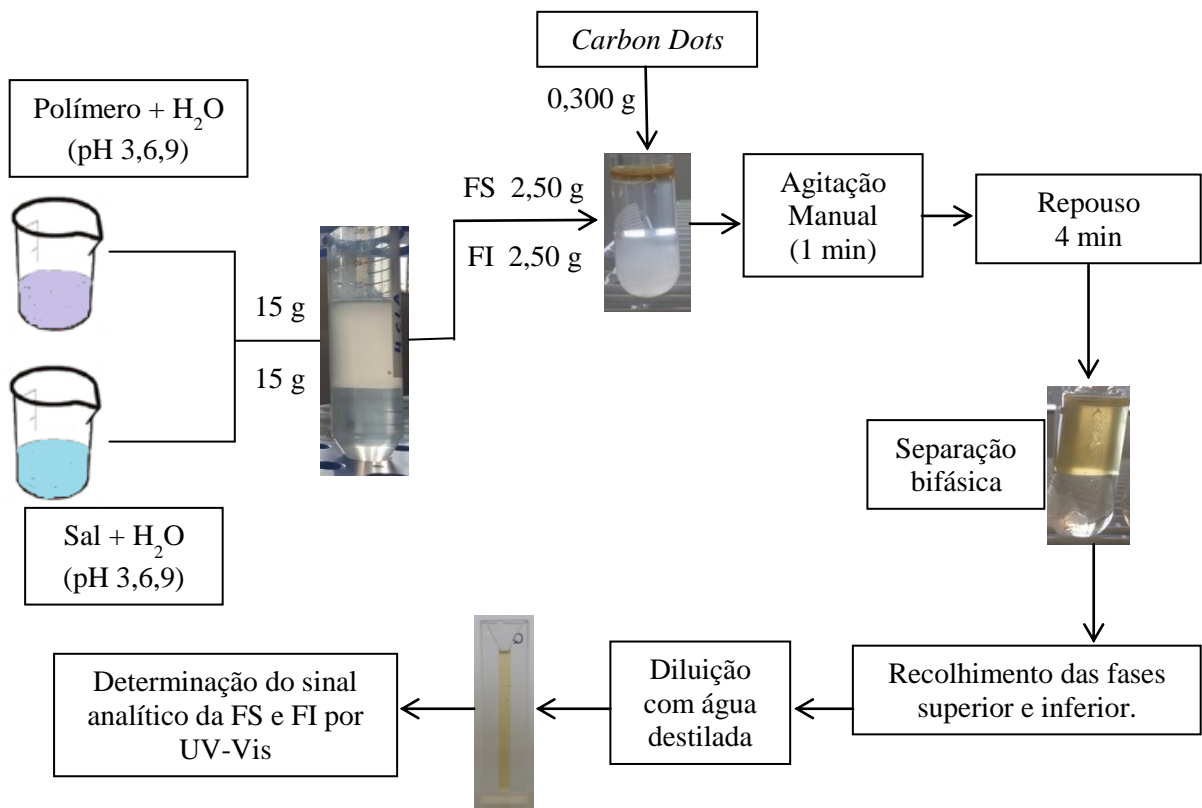
Onde, $[\text{Carbon Dots}]^{\text{FS}}$ e $[\text{Carbon Dots}]^{\text{FI}}$ correspondem às concentrações de fases superior e inferior, respectivamente. Como, de acordo com a Lei de Lambert-Beer, a absorbância de um analito, em um dado comprimento de onda, é diretamente proporcional a sua concentração, o coeficiente de partição pode ser calculado diretamente pela Equação 9:

$$K = \frac{Abs^{FS}}{Abs^{FI}} \quad (9)$$

Onde, Abs^{FS} e Abs^{FI} correspondem às absorvâncias dos CD nas fases superior e inferior, respectivamente, no comprimento de onda de máxima absorção.

A Figura 3.1 apresenta um esquema geral descrevendo as etapas do procedimento experimental de partição dos CD.

Figura 3.1: Esquema geral do procedimento de partição dos CD.



3.5 Estudo do efeito do ânion formador do SAB

Para avaliar o efeito do ânion formador do SAB no comportamento de partição dos CD foram utilizados três diferentes sistemas formados por polímeros e sais de sódio. Os ânions avaliados foram sulfato, citrato e tartarato. A tabela 1 mostra as composições dos sistemas estudados e os respectivos valores de CLA.

Tabela 1 – Composições e CLA dos SAB estudados para avaliar o efeito do ânion na partição dos CD.

Composição SAB % (m/m)						
SAB	CLA	Fase Superior		Fase Inferior		Ref.
		w _{polimero} (g)	w _{sal} (g)	w _{polimero} (g)	w _{sal} (g)	
PEG1500 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O	32,51	32,36	2,84	2,47	15,63	(MARTINS, J. P., <i>et al.</i> , 2008)
	35,96	34,51	2,16	2,12	17,77	
	40,10	37,94	1,95	1,86	19,45	
	46,97	43,41	1,46	1,03	21,71	
	50,89	46,29	1,20	0,59	23,58	
PEG1500 + Na ₃ C ₄ O ₆ H ₄ + H ₂ O	28,75	28,62	6,60	2,73	19,09	(PATRÍCIO, P. D. R., <i>et al.</i> , 2011)
	34,95	32,65	5,51	1,54	21,43	
	41,74	37,65	4,30	0,90	24,10	
	48,35	42,92	3,38	0,85	27,20	
	50,23	44,25	3,15	0,71	28,15	
PEG1500 + Na ₂ C ₆ H ₅ O ₇ + H ₂ O	21,39	19,02	5,73	3,80	20,76	(PATRÍCIO, P. D. R., <i>et al.</i> , 2011)
	28,35	27,69	3,86	8,92	25,11	
	29,17	28,13	3,32	10,30	26,41	
	34,34	33,41	2,42	10,62	28,11	
	40,58	39,23	2,18	9,94	29,29	

3.6 Estudo do efeito do cátion formador do SAB

Para avaliar o efeito do cátion formador do sistema no comportamento de partição dos CD, foram utilizados três SAB diferentes formados por polímeros e sais de sulfato: Li₂SO₄, MgSO₄, e Na₂SO₄. Os cátions avaliados foram lítio, magnésio e sódio. A Tabela 2 apresenta as composições dos sistemas estudados e os respectivos valores de CLA.

Tabela 2 – Composições e CLA dos SAB estudados para avaliar o efeito do cátion na partição dos CD.

Composição SAB % (m/m)						
SAB	CLA	Fase Superior		Fase Inferior		Ref.
		w _{polimero} (g)	w _{sal} (g)	w _{polimero} (g)	w _{sal} (g)	
PEG1500 + Li ₂ SO ₄ + H ₂ O	29,43	34,44	5,30	6,85	15,54	(MARTINS, J. P., <i>et al.</i> , 2008)
	34,97	39,18	4,15	6,60	16,85	
	41,71	44,40	3,25	5,91	19,32	
	46,36	48,38	2,58	5,68	20,63	
	51,67	53,26	2,15	5,60	22,12	
PEG1500 + MgSO ₄ + H ₂ O	33,81	37,27	1,63	6,75	16,18	(MARTINS, J. P., <i>et al.</i> ,
	40,12	42,80	1,16	6,29	17,79	
	43,76	45,72	0,81	5,84	18,82	

	47,28	47,95	0,56	5,34	21,04	2008)
	52,40	52,24	0,38	4,83	22,70	
	32,51	32,36	2,84	2,47	15,63	(MARTINS, J. P., <i>et al.</i> , 2008)
	35,96	34,51	2,16	2,12	17,77	
PEG1500 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O	40,10	37,94	1,95	1,86	19,45	
	46,97	43,41	1,46	1,03	21,71	
	50,89	46,29	1,20	0,59	23,58	

3.7 Estudo do efeito do polímero formador do SAB

Para avaliar o efeito do polímero formador do SAB no comportamento de partição dos CD, foram utilizados três SAB diferentes formados por polímeros e sulfato de lítio. Os polímeros avaliados foram PEG1500, PEG4000 e L64. A Tabela 3 mostra as composições dos sistemas estudados e os respectivos valores de CLA.

Tabela 3 – Composições e CLA dos SAB estudados para avaliar o efeito do polímero na partição dos CD.

SAB	Composição SAB % (m/m)					Ref.
	CLA	Fase Superior		Fase Inferior		
		W _{polímero} (g)	W _{sal} (g)	W _{polímero} (g)	W _{sal} (g)	
PEG1500 + Li ₂ SO ₄ + H ₂ O	29,43	34,44	5,30	6,85	15,54	(MARTINS, J. P., <i>et al.</i> , 2008)
	34,97	39,18	4,15	6,60	16,85	
	41,71	44,40	3,25	5,91	19,32	
	46,36	48,38	2,58	5,68	20,63	
	51,67	53,26	2,15	5,60	22,12	
PEG4000 + Li ₂ SO ₄ + H ₂ O	35,15	35,96	3,52	2,63	14,69	(CARVALHO , C. P., <i>et al.</i> , 2007)
	40,76	41,02	2,78	2,70	16,67	
	45,16	45,48	2,25	3,24	18,22	
	49,26	50,42	1,79	4,35	19,22	
	55,80	56,03	1,20	4,34	22,23	
L64 + Li ₂ SO ₄ + H ₂ O	21,50	23,40	5,07	2,09	7,95	(RODRIGUES , G. D., <i>et al.</i> , 2009)
	31,26	32,08	4,14	1,12	8,48	
	35,64	35,77	4,01	0,56	9,50	
	41,86	41,72	3,27	0,41	10,01	
	21,50	23,40	5,07	2,09	7,95	

3.8 Estudo do efeito das propriedades superficiais dos CD nos SAB

E como última avaliação foi estudado o efeito das propriedades superficiais dos CD nos SAB. Os três tipos de nanopartículas de carbono CDO, CDN e CDH foram

particionados no SAB PEG1500 + Li₂SO₄ + H₂O, sob a partição do analito esta avaliação do efeito das propriedades superficiais dos CD no SAB foi realizada em pH 3, 6 e 9.

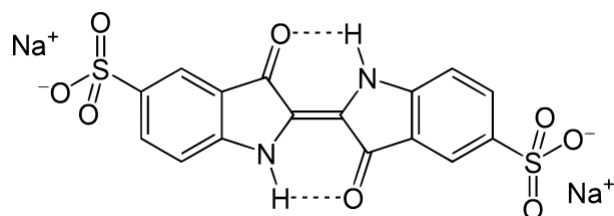
3.9 Catálise de transferência de fase usando fotocatalise

Por fim, após a obtenção e caracterização das nanopartículas de carbono fluorescentes, do estudo da partição das nanoestruturas nos diferentes SAB e do efeito da modificação superficial dos CD no coeficiente de partição foi realizado um breve estudo da potencialidade da aplicação dos SAB em conjunto com os CD em processos catalíticos baseados em transferência de fase.

3.9.1 Atividade fotocatalítica dos CD

Antes da avaliação da potencialidade do sistema SAB/CD, como um conjunto reator para realização de catálise de transferência de fase, foi realizado um estudo para avaliar a atividade fotocatalítica dos CD na fotodegradação do corante aniônico Índigo Carmim (IC) (Figura 3.2).

Figura 3.2: Estrutura do corante Índigo Carmim.



Neste estudo, 0,5 mL de uma solução de IC 200 mg L⁻¹ foram dissolvido em 5 mL de água. Na solução obtida foram adicionados 0,3 mL de uma solução de *carbon dots* (1 g L⁻¹) e 50 µL de peróxido de hidrogênio 35% (m/m). A fotodegradação foi conduzida com agitação constante sob uma radiação, $\lambda > 400$ nm, emitida por uma lâmpada de LED 12W (EQQO).

A cinética da fotodegradação foi acompanhada com a espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (Espectrofotômetro UV- Vis VARIAN Cary 50 Probe), monitorando o decréscimo da absorção em 610 nm, o comprimento de onda de absorção máxima do corante IC. A constante (K_{ap}) da cinética de degradação foi determinada usando um modelo bastante utilizado para o estudo cinético fotocatalítico de degradação em compostos orgânicos e corantes por meio da fotocatalise heterogênea, o modelo cinético de

Langmuir-Hinshelwood (RAJABI, H. R., *et al.*, 2013). O modelo pode ser simplificado representado pelas equações 10 e 11 (ZHANG, F., *et al.*, 1998).

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kK_{cor}C}{1+K_{cor}C} \quad (10)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = kK_{cor}t = K_{ap}t \quad (11)$$

Nestas equações, dC/dt é a taxa de degradação pelo tempo (mg/L min), C_0 é a concentração do corante no tempo 0 (mg/L), k é a constante da taxa de reação (min^{-1}), K_{cor} é o coeficiente de absorção do corante com o nanofotocatalisador (L/mg) e K_{ap} (min^{-1}) é a constante cinética aparente determinada a partir das curvas de $\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) \times t$.

Os estudos fotocatalíticos também foram realizados na ausência dos CD com o objetivo de avaliar a atividade fotocatalítica do H_2O_2 nas condições experimentais descritas.

3.9.2 Atividade fotocatalítica dos CD nos SAB

Para avaliação da atividade fotocatalítica dos CD no sistema reacional SAB/CD, os SAB foram preparados com 2,50 g de polímero (PEG1500); 2,50 g de sal (Li_2SO_4); 0,300 g de solução aquosa de CD; 200 μL do corante índigo carmim em uma concentração de 200 mg L^{-1} e 50 μL de peróxido de hidrogênio 35% (m/m). O corante foi utilizado como molécula modelo para demonstração da potencialidade do sistema. Uma vez misturados os reagentes, toda a solução foi exposta sob luz visível com $\lambda > 400 \text{ nm}$ (LED 12W) em um foto-reator com agitação constante. A concentração do corante nas fases superior e inferior foi monitorada em diferentes intervalos de tempo, utilizando espectroscopia UV-VIS, sempre aguardando um tempo para a separação das fases, tipicamente, 4 minutos.

3.10 Cromatografia Líquida de Alta eficiência

Em adição ao monitoramento da degradação do corante índigo de carmim no espectrofotômetro UV-Vis, foram realizadas também análises com cromatografia líquida de alta eficiência, HPLC (do inglês: *High Performance Liquid Chromatography*). O objetivo foi obter algum indicio de fragmentos gerados, após a fotocatalise, especialmente na fase inferior.

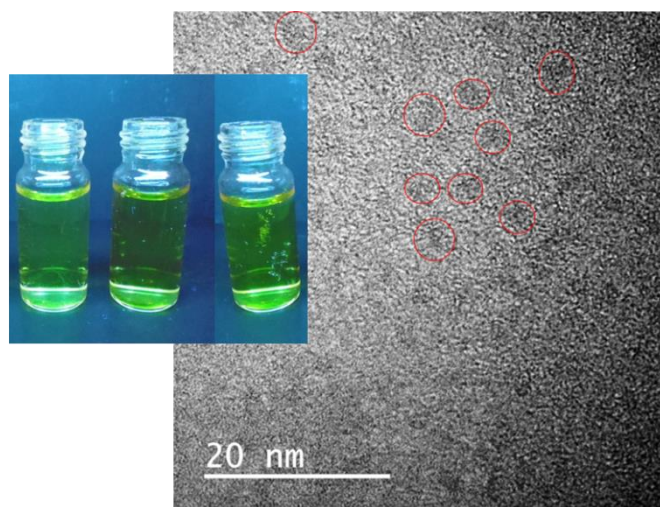
O equipamento usado foi da marca Varian, modelo Prostar. Os solventes usados foram $\text{H}_2\text{O/TFA}$ 0,1% e ACN/TFA 0,08%. Sendo TFA (ácido trifluoroacético), ACN (acetoneitrila). Usou-se uma coluna cromatográfica marca Supelcosil USA, modelo LC-18 (25

cm x 4,6 mm; 5 μm de tamanho de partícula) com uma matriz de sílica gel, base esférica de partículas, tamanho de poro 120 Å, área superficial 170 m^2/g . Os testes fotocatalíticos foram conduzidos em meio aquoso (água), e sistemas polímero-sal. Tipicamente uma alíquota de 100 μL de amostra foi inserida no equipamento, em um tempo de 60 min de leitura. Com varredura no comprimento de onda desde 190 até 800 nm.

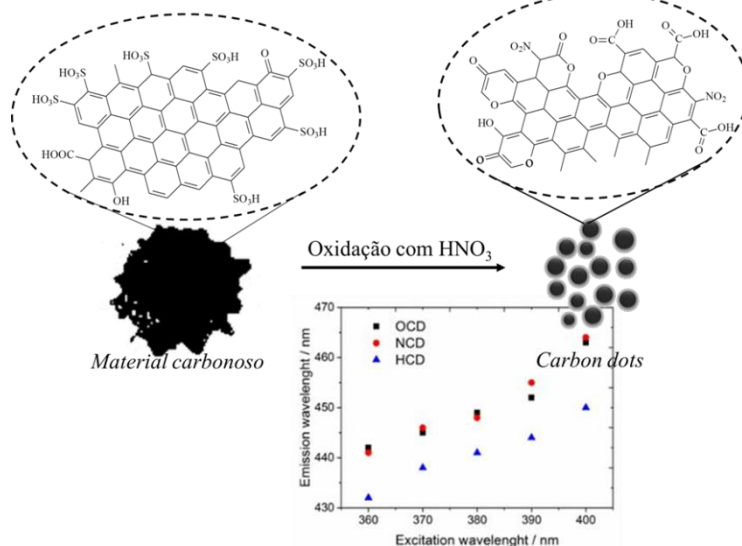
CAPÍTULO IV

Preparação, caracterização e modificação superficial dos *carbon dots*

Os CD é a nova estrela dos materiais de carbono que apresentam distintas propriedades eletrônicas e ópticas que dependem tanto do tamanho das partículas quanto das propriedades superficiais. Devido às estas propriedades várias aplicações têm sido sugeridas. No entanto,



uma aplicação específica dependerá das características das nanoestruturas preparadas. Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos com a caracterização dos CD preparados a partir da desidratação da celulose e posterior oxidação do material carbonoso obtido. Em adição, serão discutidos os efeitos dos procedimentos reacionais de desoxigenação na estrutura da superfície dos nanomateriais bem como nas propriedades ópticas e eletrônicas. Por fim são apresentadas as conclusões parciais deste capítulo e a importância deste para a discussão dos resultados obtidos

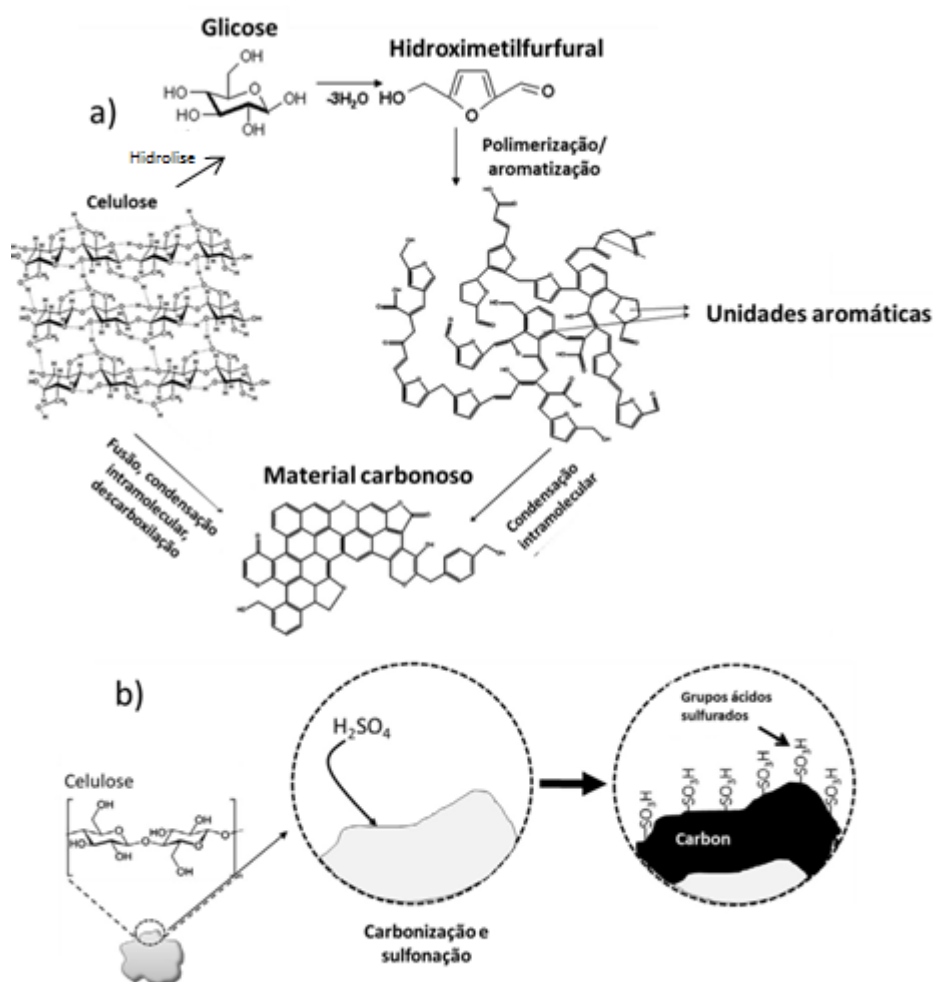


nos estudos de partição destas nanoestruturas nos SAB.

4.1 Efeito das desoxigenações nas propriedades superficiais

No geral, a preparação de CDs baseada na metodologia *bottom up* envolve um processo de carbonização e outro de funcionalização. Estes processos podem ocorrer simultaneamente ou em etapas separadas. No presente trabalho foi utilizada a tradicional reação de carbonização de um carboidrato (celulose) com ácido sulfúrico (ALVES, L. A., *et al.*, 2016, ARAÚJO, T. C., *et al.*, 2016). Nesta etapa ocorre um conjunto de reações químicas muito complexas que envolvem a combinação simultânea de desidratação, polimerização (condensação e adição) e aromatização, destruindo a estrutura sacarídea e levando à formação do material de carbono funcionalizado com grupos sulfônicos (SANTOS, E. M., *et al.*, 2015, TITIRICI, M.-M., *et al.*, 2012). Na Figura 4.1 é mostrada uma representação desta complexidade reacional.

Figura 4.1: Representação das reações complexas envolvidas em um processo de carbonização de carboidratos a), e sulfonação b). Adaptada de (SANTOS, E. M., *et al.*, 2015, TITIRICI, M.-M., *et al.*, 2012).



Em seguida, o sólido obtido é oxidado com HNO_3 . Nesta etapa, ocorre a exaustiva oxidação do material carbonoso até a formação de estruturas de carbono oxidadas com a presença de grandes quantidades de grupos funcionais oxigenados (ALVES, L. A., *et al.*, 2016). Na Figura 4.2 são mostradas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) obtidas para esta amostra. A partir destas imagens pode ser verificada a presença de nanopartículas inferiores a 10 nm, com morfologia quase esférica (Figura 4.2a). O tamanho médio obtido foi de 2,7 nm (ALVES, L. A., *et al.*, 2016). Após o agressivo ataque oxidativo, muitos CD ainda permanecem com um arranjo característico de carbono grafítico com grupos funcionais presentes nas bordas dos planos basais (Figura 4.3).

Figura 4.2: a) Imagens da amostra de *carbon dots* obtidas com Microscopia Eletrônica de Transmissão.

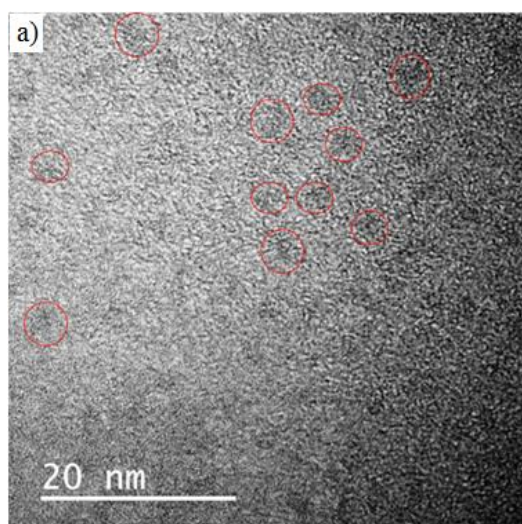
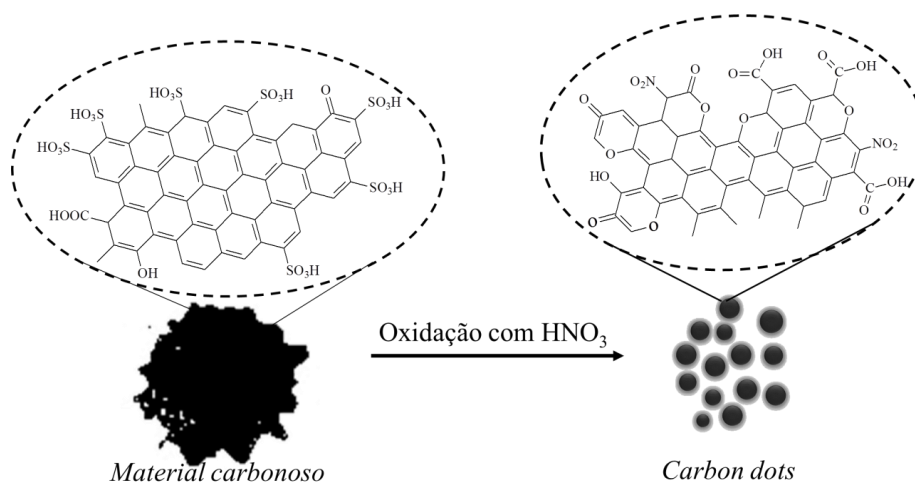


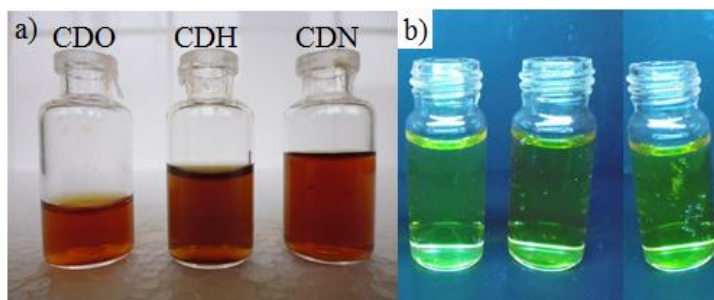
Figura 4.3: Representação esquemática do processo de oxidação do material carbonoso, obtido a partir da celulose, com ácido nítrico para preparação dos CD.



Uma vez obtidas as nanopartículas de carbono oxidadas foram realizados dois procedimentos de desoxigenação. O primeiro, que usa NaOH, promove uma “lavagem” do material eliminando alguns resíduos ainda existentes na amostra após a diálise sem promover qualquer reação de redução dos grupos funcionais oxigenados (FAN, X., *et al.*, 2008). Por outro lado, a reação com hidrazina em meio básico, além de promover a “lavagem”, leva a redução de muitos grupos funcionais oxigenados presentes na superfície dos CD (PENG-GANG, R., *et al.*, 2011).

Na Figura 4.4 são mostradas as imagens das suspensões de CD antes e após os processos de desoxigenação. As concentrações das amostras oxidadas (CDO), reduzida com hidrazina (CDH) e “lavadas” com NaOH (CDN) são $\sim 1\text{g L}^{-1}$, $0,6\text{g L}^{-1}$ e 1g L^{-1} , respectivamente. Pode ser observado que a coloração das diferentes suspensões de CD (CDO, CDH, CDN) sob luz ambiente é marrom-avermelhada (Figura 4.4a). Este resultado é semelhante ao observado na preparação de grafeno a partir da redução de óxido de grafeno com hidrazina (CHANG, C.-F., *et al.*, 2013). No entanto, quando as suspensões são expostas a uma radiação ultravioleta de 254 nm, todas apresentam uma emissão na região do verde (500 - 550 nm) do espectro eletromagnético (Figura 4.4b).

Figura 4.4: Imagem das suspensões de CD. Em a) sob luz ambiente, em b) sob radiação de 254 nm.

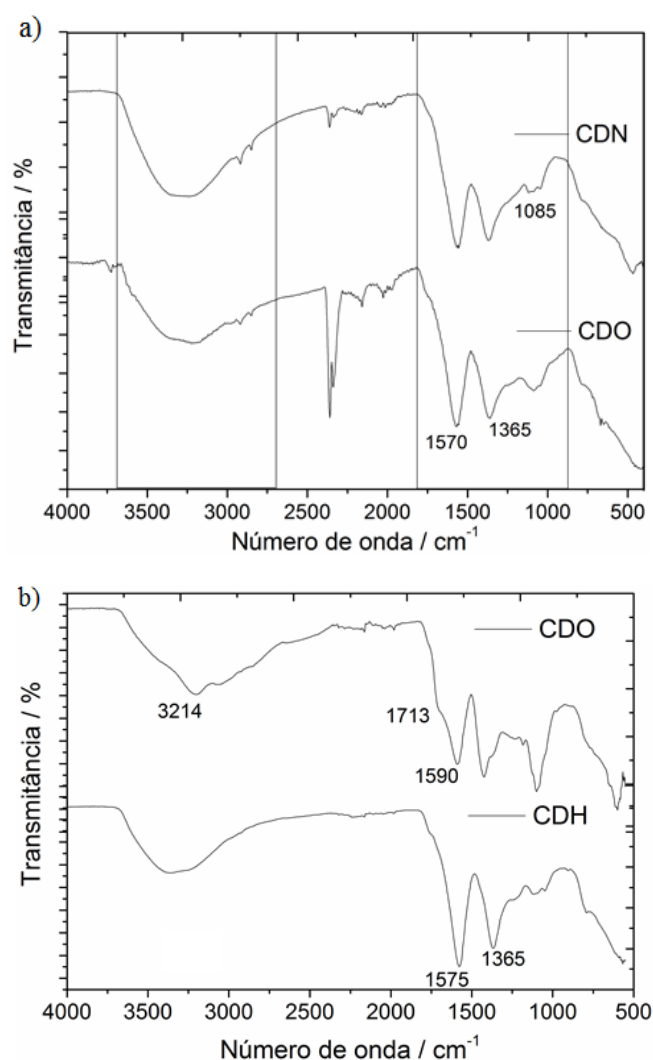


No entanto, para verificar o efeito dos diferentes procedimentos de desoxigenação nas características superficiais dos CDO, as amostras foram caracterizadas com espectroscopia na região do infravermelho (análise qualitativa), titulação potenciométrica (análise quantitativa dos grupos funcionais com propriedades ácidas) e Ressonância Magnética de ^{13}C .

Na Figura 4.5a são mostrados os espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier obtidos para as amostras de CD antes e após o procedimento de desoxigenação com NaOH. Como esperado, após a desidratação e oxidação da celulose de algodão, a amostra CDO apresenta muitas bandas, típicas de grupos funcionais oxigenados,

nas regiões localizadas de 2750 a 3750 cm^{-1} e 900 a 1850 cm^{-1} (ALVES, L. A., *et al.*, 2016, FIGUEIREDO, J. L., *et al.*, 1999). As bandas ao redor de 1085 cm^{-1} podem ser atribuídas principalmente ao estiramento C-O de diferentes grupos funcionais como carboxílicos, fenólicos e éteres. A banda centrada em 1365 cm^{-1} é característica, entre outros grupos funcionais (-CH₃, por exemplo), de N-O principalmente na forma de NO₂, o qual é introduzido com a oxidação com HNO₃. Por outro lado, há uma absorção intensa e ampla na região localizada entre 1500 e 1850 cm^{-1} . Esta absorção pode ser atribuída à combinação de absorções de diferentes grupos funcionais que incluem C=C de estruturas aromáticas, C=O de quinona e de vários outros grupos funcionais tais como carboxílico e anidrido (~ 1770 e 1700 cm^{-1}). A presença dos grupos carboxílicos pode ainda ser justificada pela banda larga de estiramento O-H, centrada em 3340 cm^{-1} . A presença de grupos metílicos é confirmada pelas absorções na região de 2900 cm^{-1} . O espectro da amostra CDN é muito semelhante ao obtido para a amostra CDO. As alterações significativas no espectro, em relação ao resultado obtido para a amostra CDO, estão na região localizada ao redor de 1085 cm^{-1} , característico de estiramento C-O e na região de 3340 cm^{-1} . Nesta amostra, observa-se uma menor absorção relativa na banda localizada em 1085 cm^{-1} e um estreitamento da banda característica de estiramento O-H devido à eliminação de estruturas menores, mais oxidadas (THOMAS, H. R., *et al.*, 2013). No entanto, este resultado sugere que este procedimento não altera significativamente as características dos grupos funcionais oxigenados presentes nas superfícies dos materiais. De fato, os perfis das curvas de titulação potenciométrica dessas amostras são muito similares (Figura 4.5b) e as características dos grupos funcionais ácidos mostrados na Tabela 4. Enquanto a amostra CDO apresenta uma concentração total de 3,93 mmol g^{-1} de grupos funcionais ácidos, dos quais 2,33 mmol g^{-1} possuem valores de pKa < 5, tipicamente atribuídos a grupos carboxílicos, a amostra CDN apresenta uma concentração total de 3,75 mmol g^{-1} de grupos funcionais ácidos, dos quais 2,37 mmol g^{-1} possuem valores de pKa < 5.

Figura 4.5: Espectros de FTIR obtidos para as amostras CDO, CDN a) e CDO, CDH b). Os espectros mostrados em a) foram com amostras secas a 80°C enquanto que os espectros mostrados em b) foram obtidos com amostras liofilizadas.



Por outro lado, após a reação com hidrazina, verifica-se o desaparecimento no espectro da banda localizada em 1713 cm^{-1} , uma modificação bem significativa no perfil da banda localizada ao redor de 3214 cm^{-1} e uma intensa diminuição da absorção relativa da banda centrada em 1100 cm^{-1} . Todas estas alterações sugerem a eliminação de grupos carbonílicos, carboxílicos e outros grupos funcionais com ligação C-O da estrutura dos CD. Em adição, há uma inversão das intensidades relativas das bandas centradas em 1575 e 1365 cm^{-1} o que pode estar associado à presença de ligações C=N de hidrazonas que absorvem ao redor de 1600 cm^{-1} .

As informações quantitativas dos grupos funcionais ácidos, obtidos a partir dos ajustes dos dados experimentais das curvas de titulação potenciométrica (Figura 4.6b), confirmam estas observações (Tabela 4). Enquanto a amostra CDO apresenta um total de $2,58\text{ mmol g}^{-1}$ de grupos funcionais ácidos com valores de pKa característicos de ácidos carboxílicos, a amostra CDH apresenta um total de $1,17\text{ mmol g}^{-1}$. Em adição a amostra

reduzida apresenta uma quantidade de grupos funcionais com pKa superior a 9 quase três vezes maior que a amostra oxidada. Este aumento é atribuído à presença de grupos $-NH_2$ das hidrazonas, introduzidas na superfície dos nanomateriais.

Figura 4.6: Curvas de titulação potenciométrica das diferentes amostras de CD. Em a) amostras CDO e CDN, em b) amostras CDO e CDH. As amostras CDO são provenientes de diferentes bateladas de preparação.

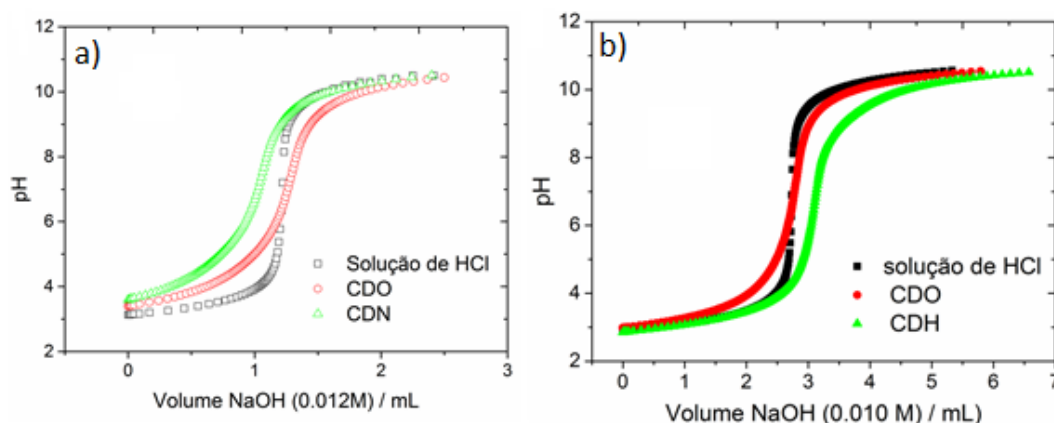
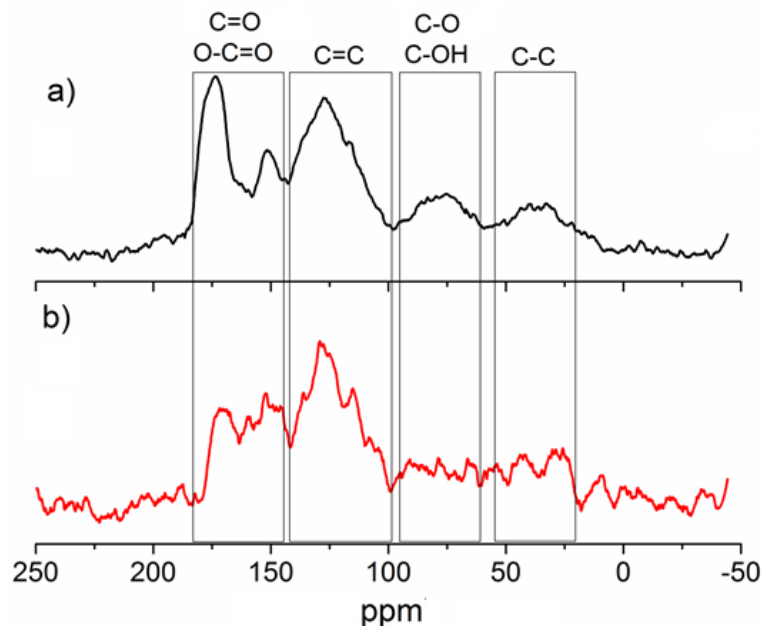


Tabela 4: Grupos funcionais ácidos dos CDO, CDN, CDH. As amostras CDO são provenientes de diferentes bateladas de preparação.

CDO		CDN		CDO		CDH	
pKa	Quantidade \backslash mmol g^{-1}	pKa	Quantidade \backslash mmol g^{-1}	pKa	Quantidade \backslash mmol g^{-1}	pKa	Quantidade \backslash mmol g^{-1}
3,89	1,32	3,94	1,33	3,24	0,55	4,05	0,38
4,92	1,01	5,05	1,04	4,63	2,03	5,12	0,79
6,05	0,49	6,23	0,48	5,99	0,82	6,81	0,47
7,50	0,33	7,63	0,28	7,63	0,56	--	--
9,17	0,78	9,15	0,61	9,26	1,30	9,11	3,03
Total	3,93	Total	3,75	Total	5,26	Total	4,67

As análises de RMN ^{13}C foram também realizadas com as amostras CDO e CDH e os espectros obtidos são apresentados na Figura 4.7.

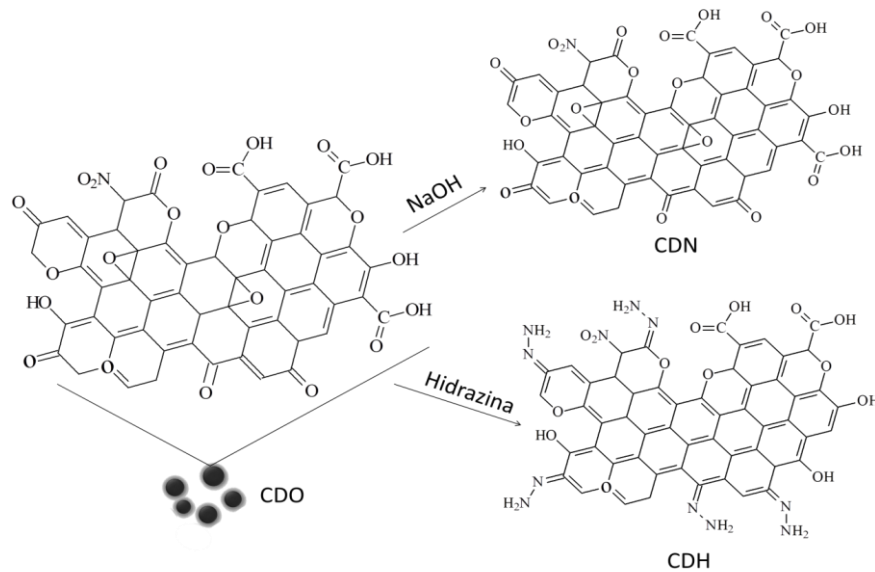
Figura 4.7: Espectros de ressonância magnética nuclear. Em a) amostra CDO, em b) amostra CDH.



No geral os espectros são concordantes com todas as caracterizações realizadas. Os maiores sinais na amostra CDO estão associados com a presença de carbono sp^2 (pico em 127 ppm) e os sinais em 150 e 174 ppm, associados aos grupos carbonílicos e carboxílicos. Após a redução, os picos na região de 170 ppm mantém uma intensidade proporcional ao pico correspondente a carbono sp^2 uma vez que a ligação C=N de hidrazonas absorvem na mesma região. Por outro lado, os picos correspondentes aos grupos C-OH e C-O praticamente desaparecem sugerindo a eliminação de alguns grupos funcionais (KHANDELWAL, M., KUMAR, A., 2016, KHANDELWAL, M., KUMAR, A., 2015).

Segundo (CHUA, C. K., PUMERA, M., 2016) usaram diferentes compostos aromáticos substituídos com grupos carboxílicos, carbonílicos e hidroxilas e investigaram as reações destes compostos com hidrazina. Eles observaram que a maioria dos grupos carbonílicos (cetonas, quinonas) e ésteres são reduzidos a hidrazonas enquanto que, muitos grupos carboxílicos não reagem. Apenas os grupos carboxílicos adjacentes a grupos hidroxilas podem sofrer descarboxilação térmica. No entanto, Ren e colaboradores têm mostrado que os grupos C-O-C também podem ser removidos da estrutura de óxido de grafeno utilizando a reação de redução com hidrazina (PENG-GANG, R., *et al.*, 2011). Neste trabalho os resultados das caracterizações sugerem as observações de ambos autores, isto é, a eliminação de grupos epóxidos, carbonílicos e alguns carboxílicos. Na Figura 4.8 são mostradas as estruturas idealizadas dos CD após as reações de modificações da superfície com NaOH e sulfato de hidrazina.

Figura 4.8: Estruturas idealizadas das superfícies dos CD antes (CDO) e após as reações em meio alcalino (CDN) e com sulfato de hidrazina (CDH).



4.2 Efeito das reações de desoxigenação nas propriedades ópticas e eletrônicas dos CD

As propriedades óticas dos materiais de carbono são complexas devido a uma ampla distribuição do tamanho das partículas e uma grande heterogeneidade química da superfície (KOZÁK, O., *et al.*, 2016, ZHAO, M., *et al.*, 2014). Todavia, existe um consenso de que elas são dependentes tanto da estrutura gráfica quanto dos grupos funcionais. Grafeno *nanodots* e CD tipicamente possuem uma absorção em uma ampla faixa de comprimentos de onda que se estende desde a região visível até o ultravioleta do espectro eletromagnético iniciando a partir dos 500 nm com uma elevada absorvidade na região UV (ESTEVES DA SILVA, J. C. G., GONCALVES, H. M. R., 2011). As absorções podem estar relacionadas às transições π - π^* das ligações C=C e n - π^* das ligações C=O, a os domínios tetraédricos e a os estados eletrônicos decorrentes de defeitos estruturais assim como imperfeições na estrutura do grafeno (DENG, Y., *et al.*, 2013, KOZÁK, O., *et al.*, 2016). Na Figura 4.9a são apresentados os espectros UV-Vis obtidos para os filmes de CD oxidados e desoxigenados com hidróxido de sódio e hidrazina. Os perfis são muito parecidos. No entanto, a amostra de CDH apresenta uma maior absorção relativa em maiores comprimentos de onda. A partir das curvas de *Tauc* (Figura 4.9b) os valores dos *band gap* foram calculados e os resultados estão resumidos na Tabela 5. A amostra de CDN apresenta um valor de *band gap* muito similar ao obtido para a amostra CDO. Este resultado é consistente com as caracterizações realizadas neste trabalho e com o trabalho de Thomas e colaboradores (THOMAS, H. R., *et al.*, 2013), o

qual sugere que a desoxigenação de óxido de grafeno com NaOH promove uma simples “lavagem” do material sem alterar significativamente a estrutura da superfície das nanopartículas.

Figura 4.9: a) Espectro UV-Vis obtidos para as três amostras de CD depositadas sobre lamina de quartzo. Em b) Curvas de $Tauc$ normalizadas.

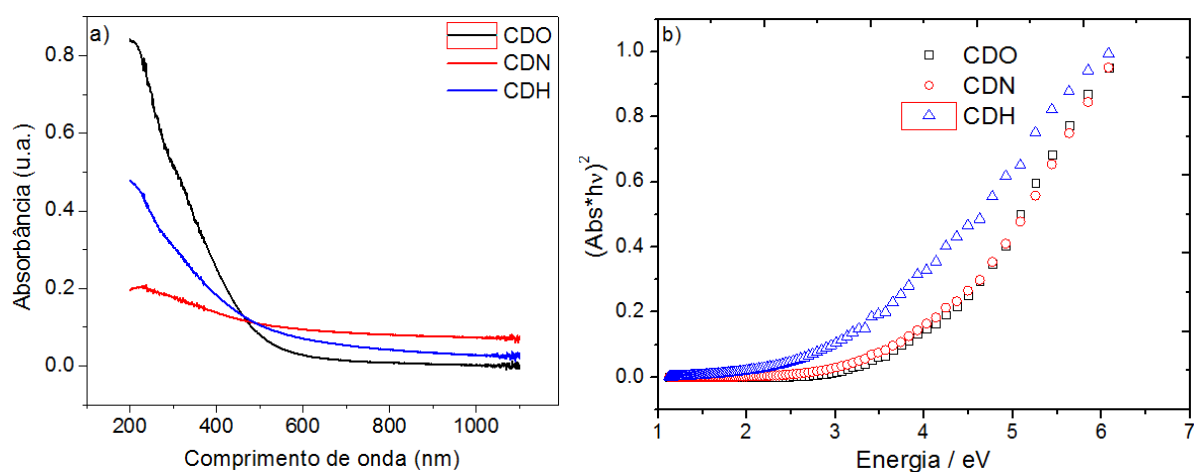


Figura 4.10: espectros obtidos com espectroscopia UV-Vis de refletância difusa.

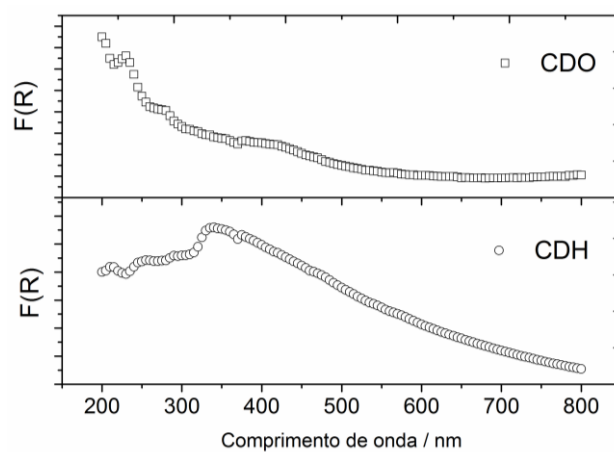


Tabela 5: *Band gap* ópticos obtidos para as amostras de CD.

Amostras	Band gap / eV*	Band gap / eV**
CDO	3,1	2,6
CDN	3,0	--
CDH	2,7	2,2

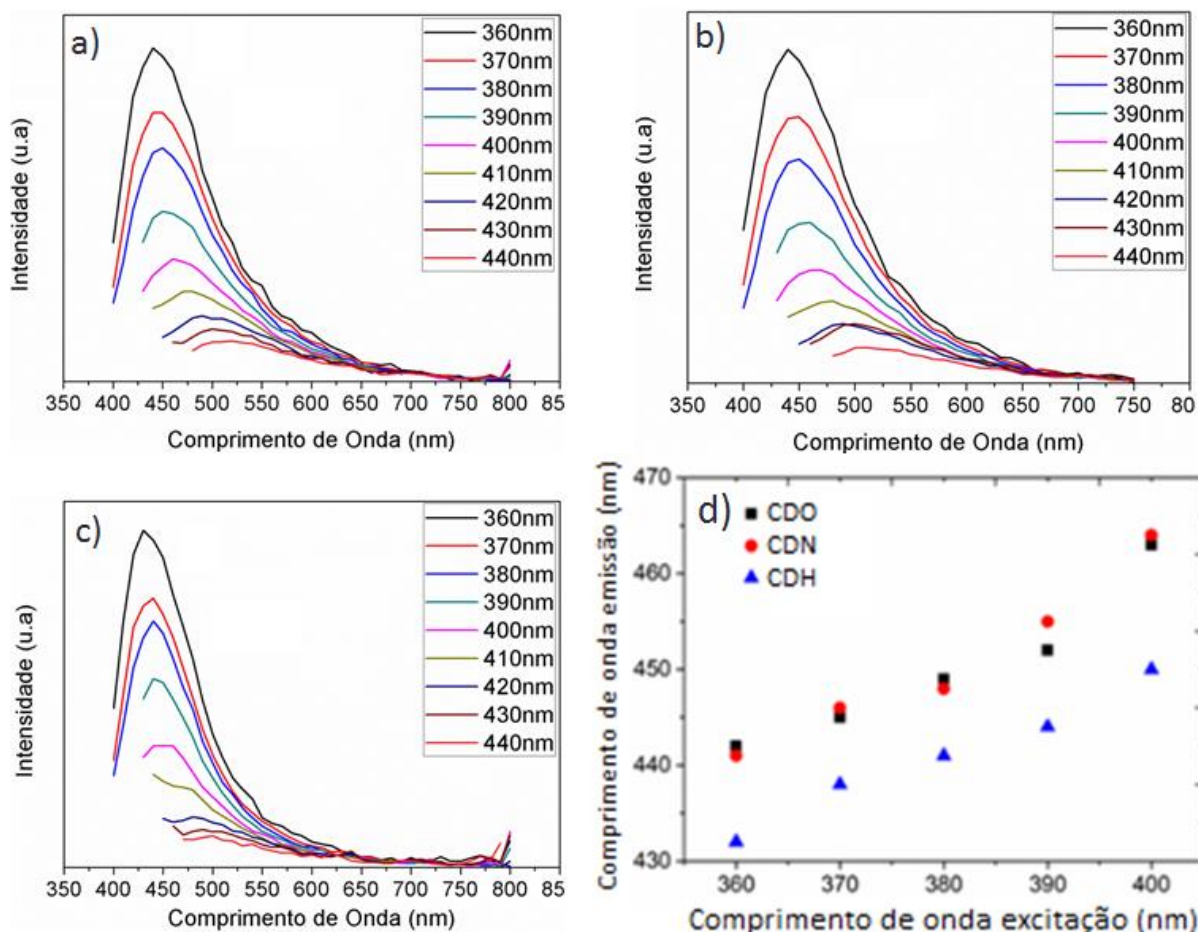
*Obtidos com as amostras depositadas sobre lâminas de quartzo.

**Obtidos com espectroscopia de refletância difusa.

Por outro lado, a reação de redução dos CD com hidrazina altera o valor do *band gap*, ou seja, o valor diminui. Resultados similares foram obtidos com a espectroscopia UV-Vis de refletância difusa (Figura 4.10). Sabe-se que a condutividade do grafite pode ser diminuída com a introdução de grupos funcionais oxigenados nas bordas dos planos basais. Estes grupos são muito eletronegativos e provocam uma diminuição da deslocalização eletrônica sobre os anéis aromáticos (KINOSHITA, K., 1988). Segundo (AGO, H., *et al.*, 1999) avaliou o efeito de três diferentes tratamentos oxidativos, ar, plasma de oxigênio e uma oxidação ácida na densidade de estados (DOS) das bandas de valência e função trabalho dos nanotubos de carbono e verificou que a oxidação com HNO_3 diminui a densidade de estados na banda de valência e aumenta a energia da função trabalho. De acordo com (JIN, S. H., *et al.*, 2013) mostraram que a presença de grupos funcionais $-\text{NH}_2$ na estrutura dos nanodots de grafeno provoca uma redução do *band gap*. De acordo com (XIN, G., *et al.*, 2012) demonstraram que o *band gap* do óxido de grafeno poderia ser reduzido por meio de reduções com hidrazina. Neste caso, quando a concentração de hidrazina é elevada, o tamanho dos domínios sp^2 aumentam, reduzindo o *band gap* e mudando a fotoluminescência para o vermelho (KOZÁK, O., *et al.*, 2016). Para CD foi verificado por alguns autores que a reação de redução dos grupos superficiais restaura a estrutura π aumentando a densidade eletrônica sobre os planos basais com consequente redução do *band gap* (XU, Y., *et al.*, 2013). Zhu e colaboradores (ZHU, S., *et al.*, 2012) têm mostrado que tanto a substituição dos grupos oxigenados por amidas quanto à redução destes grupos com NaBH_4 elimina os *traps* superficiais (grupos oxigenados) diminuindo ou eliminando a recombinação não radiativa.

Na Figura 4.11 são mostrados os espectros de emissão obtidos para todos os CD preparados neste trabalho. O espectro de fluorescência para os CDO e CDN com diferentes comprimentos de onda de excitação são muito semelhantes (Figura 4.11a e b). Todavia foi observado para a amostra CDH o deslocamento do pico máximo para a região do azul (Figura 4.11d). As pesquisas espectroscópicas de Biroju e colaboradores mostraram que emissões verdes estão relacionadas com grupos COOH e CO enquanto que as emissões azuis estão associados nos domínios sp^2/sp^3 e grupos funcionais epóxidos (XIN, G., *et al.*, 2012).

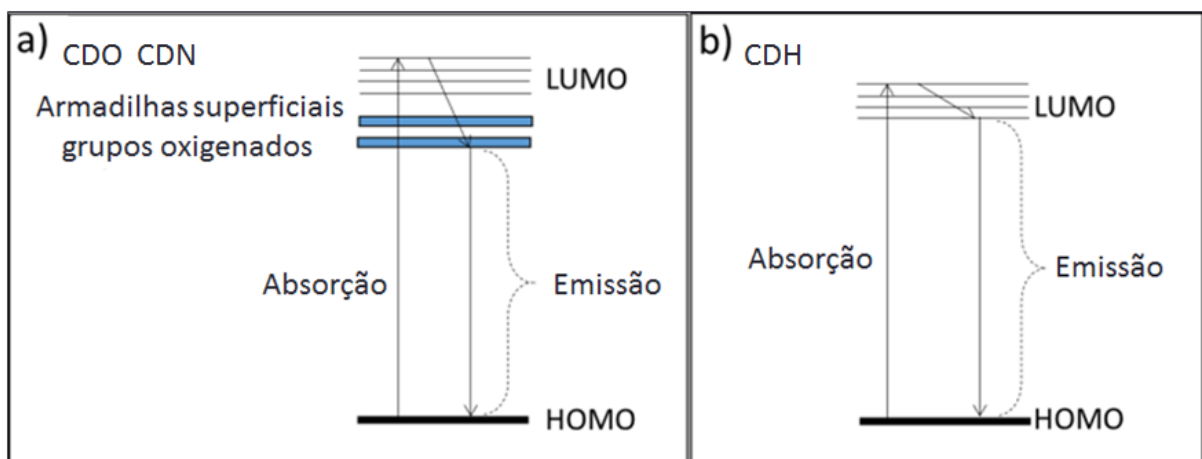
Figura 4.11: Espectros de fluorescência com excitações de 360 a 440 nm. Em a) CDO, em b) CDN, em c) CDH, em d) comprimento de onda máximo de emissão em função do comprimento de onda de excitação.



Segundo (JIN, S. H., *et al.*, 2013) observaram uma diminuição do *band gap* e um deslocamento do comprimento de onda da fotoluminescência para o azul, devido à presença de grupos amino protonados (JIN, S. H., *et al.*, 2013). De acordo com (ZHAO, M., *et al.*, 2014) prepararam CD reduzidos com NaBH_4 . Eles verificaram que a fotoluminescência foi deslocada para o azul por causa dos estados relacionados com o núcleo (estrutura grafítica). Por outro lado, tem-se demonstrado que a redução dos grafeno *quantum dots* suprime a recombinação não radiativa dos pares elétron-buraco (ZHU, S., *et al.*, 2012). Os resultados obtidos nesta pesquisa sugerem que para a amostra CDO e CDN, que apresentam uma maior quantidade de grupos funcionais oxigenados, a emissão parece sofrer uma supressão não radiativa mais acentuada em comparação com os CDH. Os estados superficiais atuam como armadilhas de transporte de carga (ZHAO, M., *et al.*, 2014). Por outro lado, a redução com sulfato de hidrazina elimina muitos grupos superficiais e restaura a estrutura π , aumentando a

densidade eletrônica no plano aromático e diminuindo os *traps* superficiais. Como consequência, eles são menos dependentes da emissão de grupos funcionais e defeitos, apresentam um menor relaxamento não radioativo e uma emissão de maior energia (menor comprimento de onda). Entretanto, estas mudanças nas propriedades ópticas podem estar associadas à deformação das bandas proporcionadas pelos grupos funcionais. Neste sentido, segundo (TIAN, R., *et al.*, 2014) os grupos funcionais oxigenados deformam mais as bandas dificultando a recombinação elétron-buraco, levando a um alargamento da banda e uma diminuição da energia de emissão. Na Figura 4.12 é mostrado um modelo da estrutura de bandas dos CDO, CDN e CDH.

Figura 4.12: Representação esquemática da estrutura de bandas das nanoestruturas de carbono. Em a) CDO e CDN: maior *band gap* e menor energia de emissão devido à presença de grupos oxigenados e defeitos estruturais. Em b) CDH: menor *band gap* e maior emissão de energia devido à restauração da estrutura e eliminação de grupos funcionais oxigenados.



Conclusões parciais

As nanopartículas obtidas foram de um tamanho meio de 2,7 nm aproximadamente, este resultado foi obtido após da caracterização por microscopia eletrônica de transmissão.

Após de realizar as modificações superficiais dos CD com sulfato de hidrazina e hidróxido de sódio, fizeram-se as caracterizações das novas nanopartículas obtidas. A titulação potenciométrica, microscopia de infravermelho com transformada de Fourier e ressonância magnética nuclear do ^{13}C , apresentaram resultados muito semelhantes entre os CDO e CDN devido que os CDN não apresentam a eliminação de grupos funcionais

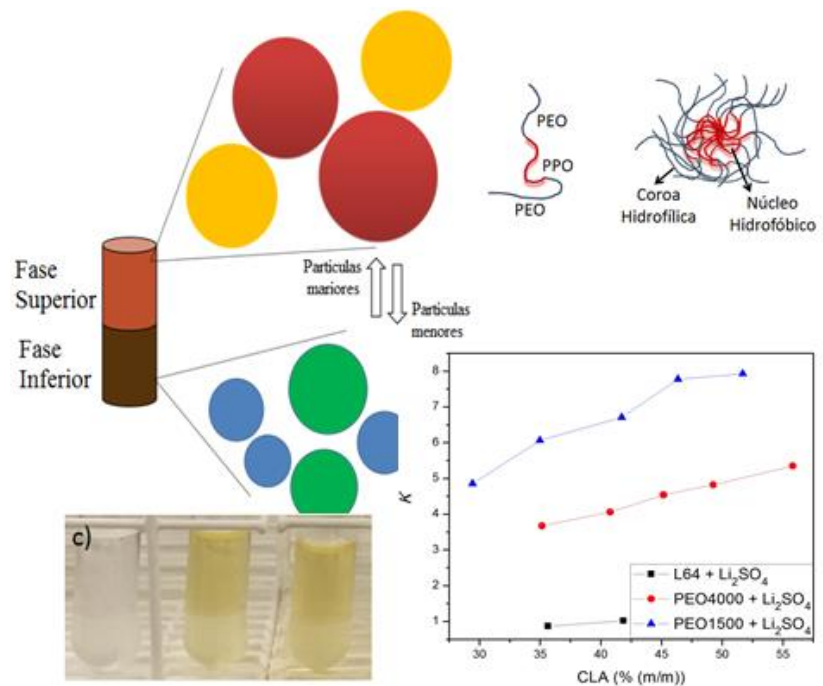
oxigenados da superfície; mas para os CDO e CDH apresentaram diferenças significativas devido a eliminação de grupos epóxidos, carboxílicos e a inserção de grupos nitrogenados formando possivelmente grupos hidrazona. Após de realizar as caracterizações de espectroscopia UV-Vis e reflectância difusa foram calculados os valores de *band gap*, os CDO e CDN apresentaram maiores valores em comparação com os CDH. Em base a os espectros de fluorecência fizeram-se os graficos máximo de emissão vs. comprimento de onda, onde os CDH apresentaram maiores energias de emissão comparados com os CDO, isto é devido que os CDO apresentam abundantes grupos oxigenados na superfície e após da redução com sulfato de hidrazina acontece uma restauração da estrutura π da superfície carbonosa, acontece uma eliminação dos grupos oxigenados como consecuencia acontece um deslocamento dos máximos de emissão para menores comprimentos de onda.

Capítulo V

Estudo da partição dos *Carbon Dots* nos sistemas aquosos bifásicos

Neste capítulo estão apresentados todos os estudos de partição dos *carbon dots* aplicados nos sistemas aquosos bifásicos. Os efeitos das diversas variáveis como polímeros, ânions, cátions, pH, caráter hidrofóbico, hidrofílico dos *carbon dots*; e como todas estas variáveis afetam o coeficiente de partição. Também se apresenta um estudo de separação seletiva

dos *carbon dots* com diferentes características superficiais a partir da análise da fotoluminescência realizada para todos os sistemas bifásicos em estudo, analisando as fases superiores e inferiores de cada sistema testado.



As propriedades eletrônicas dos CD são altamente dependentes da química superficial e do tamanho de partículas e, em geral, os métodos de preparação geram nanoestruturas com diferentes propriedades físico-químicas. Por isso, faz-se necessário o desenvolvimento de novas estratégias de seleção das nanopartículas com propriedades semelhantes. Assim, os SAB aparecem como excelente alternativa para a separação de CD com diferentes propriedades, já que é possível modular finamente as propriedades de suas fases. A partição de moléculas no SAB é influenciada por diferentes fatores tais como interações hidrofóbicas, cargas superficiais, efeito de “*salting-out*” da fase salina, diferenças de viscosidade e densidade, constituintes do sistema (concentração e tipo de polímero, por exemplo) e características do analito particionado (SILVA, L. H. M. D., LOH, W., 2006). Neste trabalho foi realizado um estudo do comportamento de partição dos CD nos SAB através da avaliação do efeito das variáveis destes sistemas, ou seja, o cátion, o ânion do sal, o polímero formador e também do pH do sistema. O objetivo deste estudo é compreender o comportamento das nanoestruturas nos diferentes sistemas e dessa forma encontrar o SAB mais eficiente, não somente aquele que apresente um coeficiente de partição maior, mas também o que selecione os CD por tamanho ou características superficiais.

5.1 Efeito do polímero formador do SAB na partição de *carbon dots* oxidados (CDO)

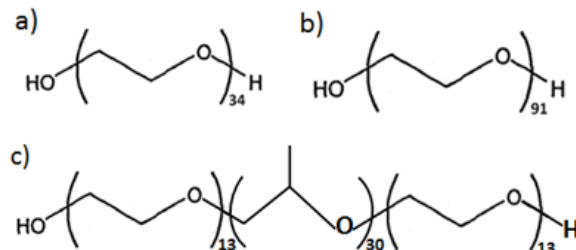
Devido às características anfífilas das nanopartículas de carbono (um núcleo hidrofóbico, constituído basicamente de folhas de grafeno, as quais apresentam em suas bordas diferentes grupos funcionais oxigenados, muito hidrofílicos) a avaliação do efeito do polímero com diferentes propriedades hidrofílicas/hidrofóbicas na partição dos CD é necessária.

Na literatura é possível encontrar polímeros com igual massa molar e denominação PEG e PEO que correspondem a polietilenglicol e polióxido de etileno respectivamente. Tanto PEG 1500 e PEO 1500 apresentam igual estrutura química e igual massa molar. O uso do termo PEG ou PEO será de acordo ao caráter hidrofílico ou hidrofóbico do polímero com a espécie ou analito que interage. Então para evidenciar o caráter hidrofílico de um polímero de cadeia menor será chamado de PEG, e para evidenciar o caráter hidrofóbico será PEO (XU, M., *et al.*, 1996).

O estudo do efeito do polímero formador do SAB sobre o comportamento de partição dos CDO foi realizado utilizando o SAB formado pelos polímeros (PEG1500 ou PEG4000 ou L64) + Li_2SO_4 + H_2O . O Li_2SO_4 foi escolhido uma vez que tipicamente é o sal

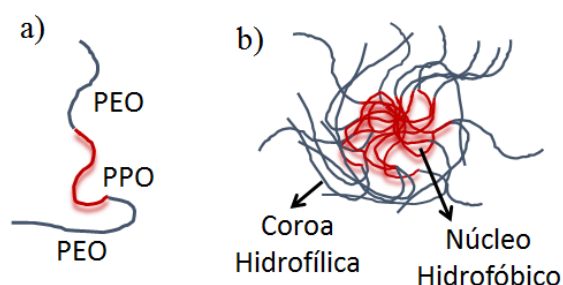
que proporciona os melhores resultados de partição com estes polímeros (MAGESTE, A. B., DE LEMOS, L. R., DIAS FERREIRA, G. M., *et al.*, 2009). Os três polímeros apresentam características químicas diferentes. O PEG1500 (Figura 5.1a) e o PEG4000 (Figura 5.1b) são polímeros de cadeia linear com um segmento de óxido de etileno (PEG). E o copolímero L64 (Figura 5.1c) é um polímero tribloco composto por segmentos de óxido de etileno e segmentos de óxido de propileno (PPO).

Figura 5.1: estrutura química dos polímeros a) PEG1500, b) PEG4000 e c) L64.



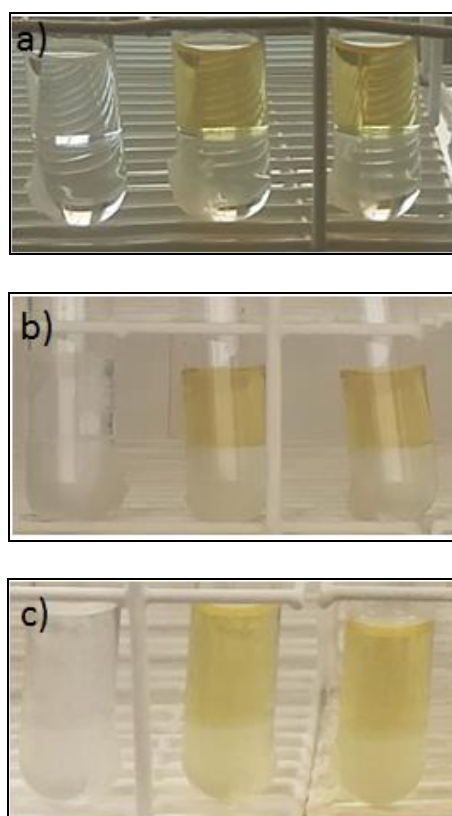
Em solução aquosa, as regiões apolares da molécula de PEG interagem entre si o que proporciona a formação de “cavidades” que podem acomodar os solutos de menor polaridade. Com o aumento da massa molar há um favorecimento da formação de regiões de menor polaridade que pode reduzir a tensão interfacial entre solutos menos solúveis com o meio aquoso (MEDEIROS, J. D., KANIS, L. A., 2010). Já o copolímero L64 (Figura 5.2a) é um polímero tribloco que apresenta um bloco central de PPO, de natureza mais hidrofóbica, e dois blocos nos extremos, de natureza mais hidrofílica, constituídos de PEO. A característica deste copolímero é que o bloco central é muito hidrofóbico, interagindo menos com a água do que a região periférica, no caso de uma solução aquosa desta macromolécula. A partir de certas condições de concentração e temperatura o segmento de PPO do copolímero vai interagir entre si formando agregados que são chamados de micelas (Figura 5.2b). Assim, são favorecidas as interações hidrofóbicas no centro do agregado entre os segmentos PPO e as interações PEO-H₂O na borda da micela. O interior da micela é um ambiente favorável para solubilização de espécies com características apolares em solução aquosa.

Figura 5.2: Representação da molécula do copolímero, em a) L64 e em b) micela formada em solução.



Na Figura 5.3 são mostradas as imagens digitais dos três sistemas avaliados. Pode ser observado no SAB PEG1500 + Li_2SO_4 + H_2O , que a fase superior apresenta uma intensa coloração amarelada (Figura 5.3a), típica dos CD, enquanto a fase inferior está visivelmente límpida. Por outro lado, as duas fases do sistema L64 + Li_2SO_4 + H_2O (Figura 5.3c) encontram-se com a coloração amarelada, sugerindo uma baixa partição das nanoestruturas de carbono neste sistema. Já para o sistema PEG4000 + Li_2SO_4 + H_2O (Figura 5.3b) observa-se resultados intermediários entre os dois sistemas anteriores.

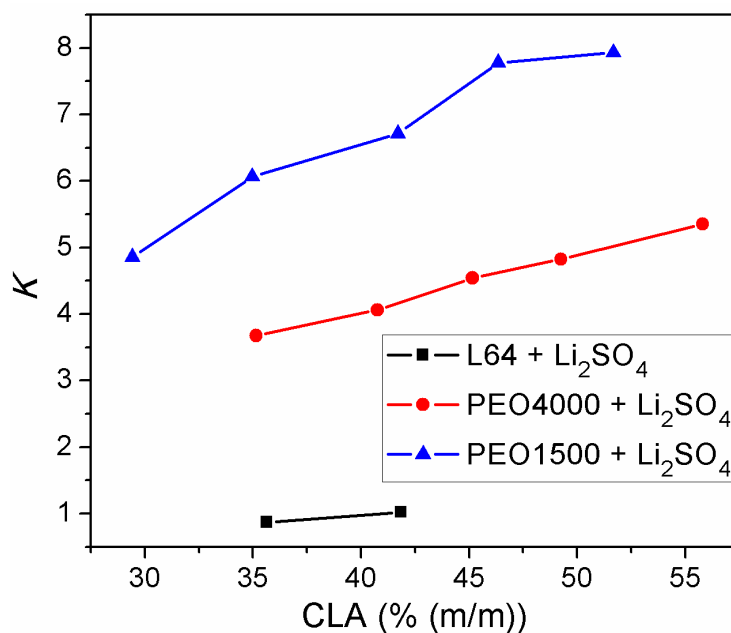
Figura 5.3: Imagens digitais da partição do CDO em SAB formado por a) PEG1500 + Li_2SO_4 + H_2O ; b) PEG4000 + Li_2SO_4 + H_2O e c) L64 + Li_2SO_4 + H_2O , em pH = 6,0.



A partir da determinação das concentrações dos CD, em ambas as fases, os valores dos K das nanopartículas foram determinados nos diferentes sistemas e os resultados estão mostrados na Figura 5.4. Exceto para o SAB preparado com L64, os coeficientes de partição foram maiores que 1, mostrando que os CDO estão predominantemente concentrados na fase polimérica. A ordem observada para os valores de K foram $\text{PEG1500} > \text{PEG4000} > \text{L64}$ sugerindo que os CDO interagem melhor em ambientes menos hidrofóbicos. Apesar da grande região hidrofóbica presente em uma nanopartículas de carbono de 2,7 nm, os CDO preparados neste estudo são considerados altamente hidrofílicos devido à alta concentração dos grupos funcionais oxigenados (ARAÚJO, T. C., *et al.*, 2016). Todavia, a menor partição nos sistemas $\text{PEG4000} + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ e $\text{L64} + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, pode estar associada à conformação das cadeias poliméricas no sistema. Em relação ao PEG1500, o PEG4000 apresenta uma cadeia muito maior e em um sistema aquoso, altamente hidrofílico, a sua estrutura pode adotar uma conformação mais enovelada para maximizar as interações hidrofóbicas dificultando a interação com os CD.

Borges e colaboradores estudaram a partição em SAB do corante verde de malaquita, o qual possui muitos grupos funcionais hidrofílicos, obtendo resultados semelhantes a este trabalho. O SAB $\text{PEG4000} + \text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$, apresentou um K de $3,26 \times 10^4$, enquanto o SAB formado por $\text{PEG6000} + \text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ apresentou K de $1,97 \times 10^4$ (BORGES, G. A., 2014).

Figura 5.4: Efeito do polímero formador do SAB sobre o comportamento de partição do CDO em SAB formado por polímero (PEG1500 ou PEG4000 ou L64) + $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, em $\text{pH} = 6,0$.

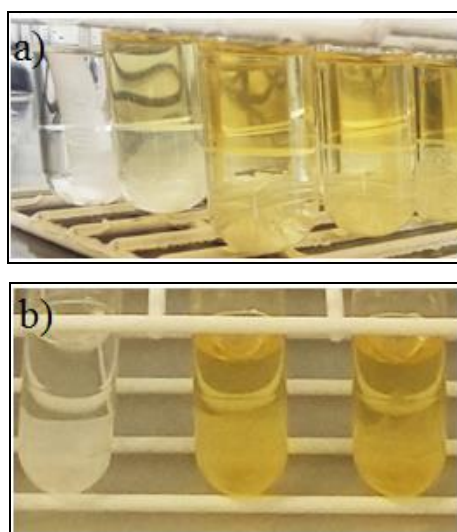


5.2 Efeito do ânion e do cátion formador do SAB na partição de *carbon dots* oxidados (CDO)

Devido à complexidade intrínseca dos SAB e interação dos seus componentes e as diferentes alterações ocasionadas pela introdução de uma analito nos diferentes sistemas, a interpretação dos resultados obtidos com as variações dos cátions e ânions é muito desafiante e complexa.

Para realizar o estudo do efeito do ânion formador do SAB sobre o comportamento de partição dos CDO foi utilizado um SAB formado por PEG1500 + sais de sódio ($C_6H_5O_7^{3-}$ ou $C_4H_4O_6^{2-}$ ou SO_4^{2-}) + H_2O , em diferentes valores de comprimento de linha de amarração (CLA). Na Figura 5.5 são mostradas as imagens dos SAB preparados com SO_4^{2-} , $C_6H_5O_7^{3-}$ e $C_4H_4O_6^{2-}$. Notamos que ocorre uma partição preferencial dos CDO para a fase superior no SAB formado por SO_4^{2-} , enquanto divide-se igualmente entre as fases utilizando $C_6H_5O_7^{3-}$ e concentra-se na fase inferior no sistema de $C_4H_4O_6^{2-}$. O ânion SO_4^{2-} é capaz de promover uma maior transferência dos CDO para a fase superior devido a uma interação menor com as nanopartículas. Devido as suas características estruturais, os ânions orgânicos $C_4H_4O_6^{2-}$ e $C_6H_5O_7^{3-}$ podem interagir mais fortemente com o analito, por exemplo, por ligações de hidrogênio, retendo-o na fase inferior. Este comportamento é evidenciado na Figura 5.6 a qual mostra a variação do coeficiente de partição em função do CLA.

Figura 5.5: Imagens digitais da partição do CDO em SAB formado por a) PEG1500 + Na_2SO_4 + H_2O , b) PEG1500 + $Na_2C_4H_4O_6$ + H_2O e c) PEG1500 + $Na_3C_6H_5O_7$ + H_2O ; em pH 6,0.



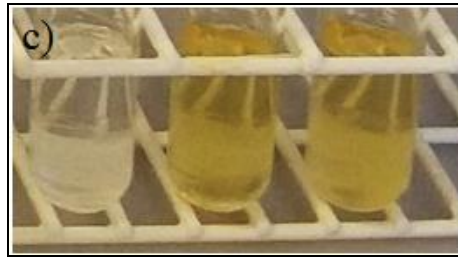
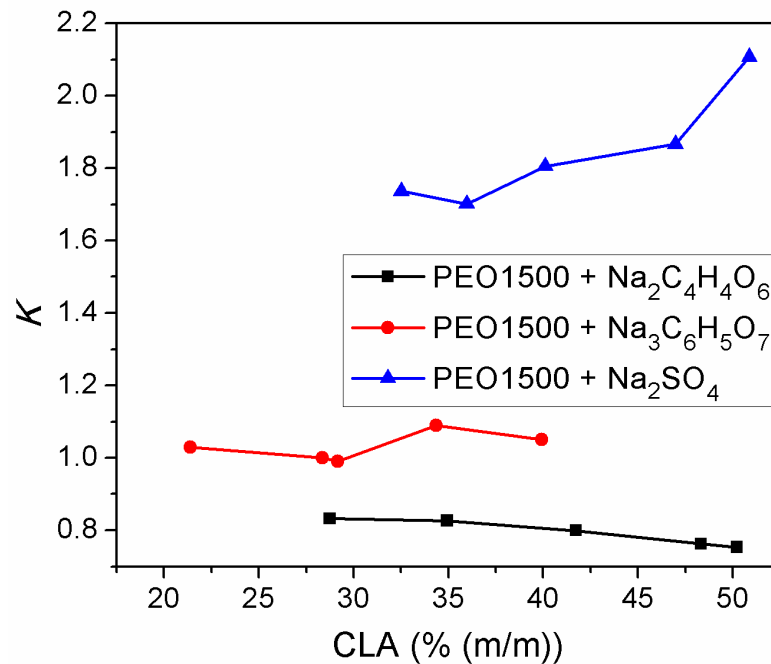


Figura 5.6: Efeito do ânion formador do SAB sobre o comportamento de partição do CDO em SAB formado por PEG1500 + sais de sódio ($C_6H_5O_7^{3-}$ ou $C_4H_4O_6^{2-}$ ou SO_4^{2-}) + H_2O em diferentes valores de CLA.



Esta conclusão pode ser suportada pelo comportamento do K em função da CLA. O CLA é um parâmetro que mede a diferença das propriedades termodinâmicas intensivas entre as fases, ou seja, as propriedades que não dependem da massa do sistema, ou em outras palavras, que dependem somente da composição do mesmo (SILVA, L. H. M. D., LOH, W., 2006). Com o aumento do CLA há um incremento do K usando-se sulfato, enquanto este comportamento é o inverso usando-se tartarato. Assim, quanto maior o CLA mais a fase superior fica “rica” em polímero e “pobre” em eletrólito e a fase inferior “rica” em eletrólito e “pobre” em polímero. No SAB formado por sulfato, o analito apresenta maior afinidade pela fase superior, com o aumento do CLA a partição destes analitos para esta fase é cada vez mais acentuada, aumentando os valores de K . Se considerarmos que a amostra CDO tem um potencial zeta de -47 ± 17 nestas condições de pH (DA S. PINTO, T., *et al.*, 2017); a diminuição da carga negativa da fase superior, ocasionada com o aumento do CLA, pode ser

substituída pelas nanopartículas de CDO, aumentado o coeficiente de partição. Já para o SAB formado por tartarato, o analito apresenta maior afinidade pela fase inferior. Com o aumento do CLA, a concentração do ânion tartarato aumenta na fase inferior, aumentando o número de moléculas para interagir com as nanoestruturas de carbono diminuindo cada vez mais os valores de K .

O estudo do efeito do cátion formador do SAB sobre o comportamento de partição dos CDO foi realizado utilizando um SAB preparado com PEG1500 + sais de sulfato (Mg^{2+} , Li^+ , Na^+) + H_2O , em diferentes valores de CLA (Figura 5.7).

Figura 5.7: Imagens digitais da partição do CDO em SAB formado por a) PEG1500 + Li_2SO_4 + H_2O , b) PEG1500 + Na_2SO_4 + H_2O , c) PEG1500 + MgSO_4 + H_2O , em pH 6,0.

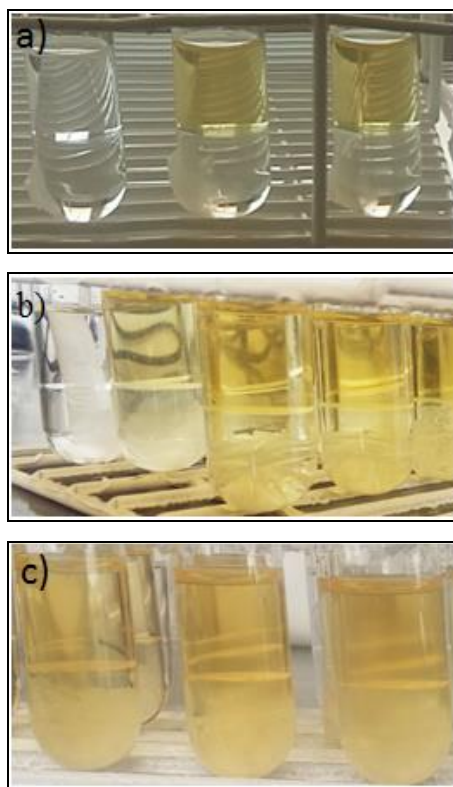
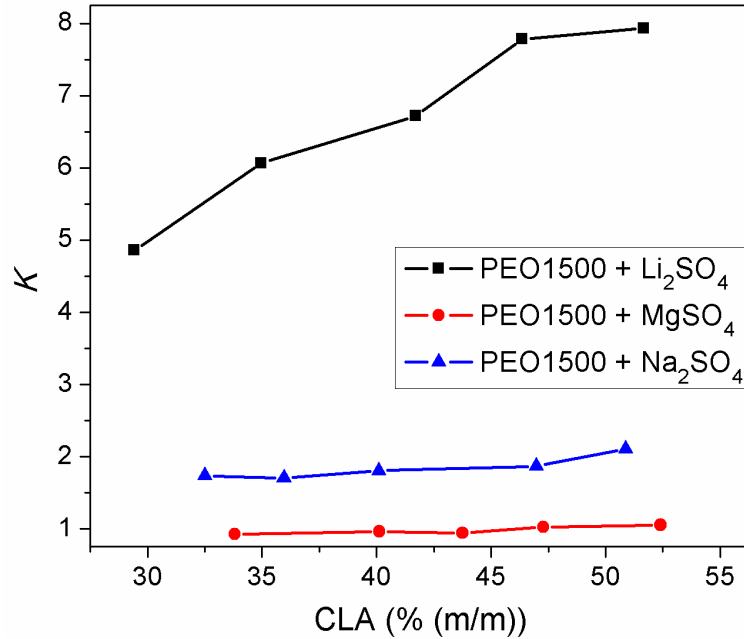
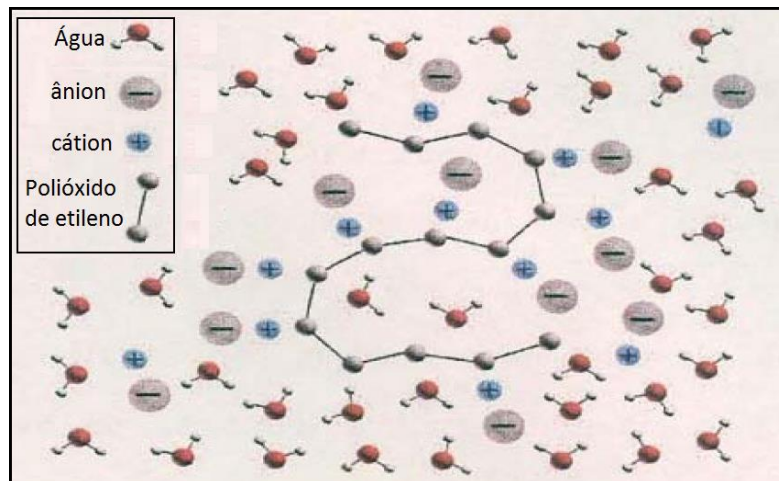


Figura 5.8: Efeito do cátion formador do SAB sobre o comportamento de partição dos CDO, utilizando um SAB formado por PEG1500 + sais de sulfato (Mg^{2+} , Li^+ , Na^+) + H_2O , em diferentes valores de CLA.



De acordo com a Figura 5.8 os maiores valores de K correspondem ao SAB formado pelo cátion Li^+ (Figura 5.7a). O efeito do cátion pode ser discutido com base na teoria da formação do pseudopolicátion (MAGESTE, A. B., DE LEMOS, L. R., FERREIRA, G. M. D., *et al.*, 2009). De acordo com (SILVA, L. H. M. D., LOH, W., 2006) mostraram que os cátions que formam os SAB podem interagir com o segmento óxido de etileno da macromolécula, formando um policátion (Figura 5.9).

Figura 5.9: Representação da interação cátion-óxido de etileno. Adaptada de (BRITO, G. M. D., 2007).



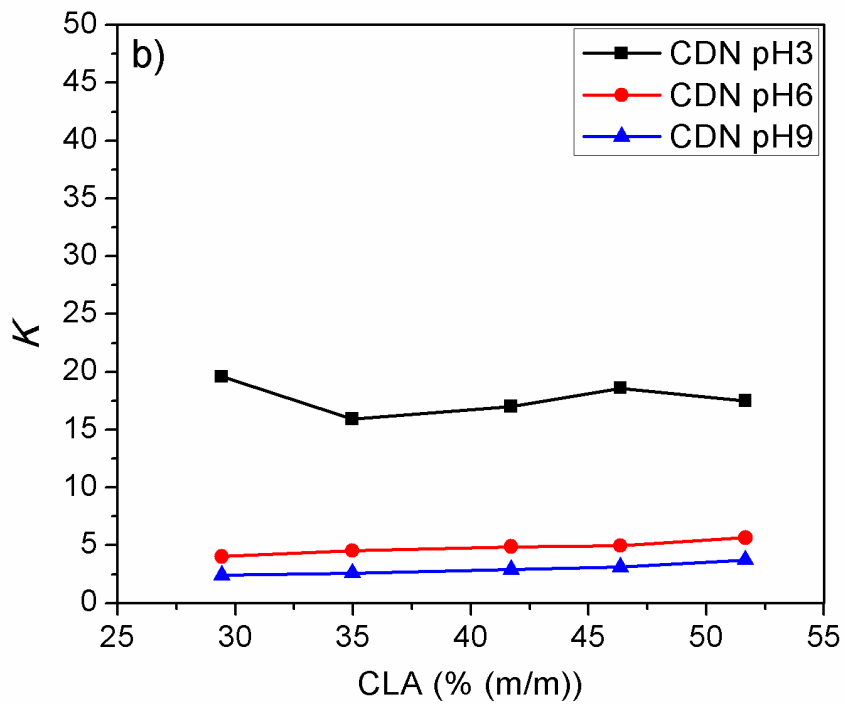
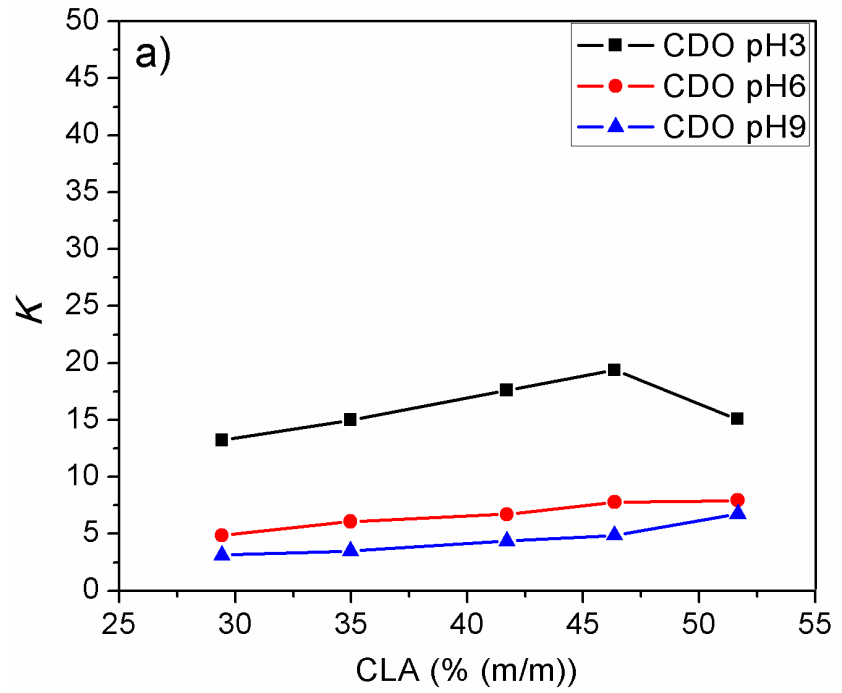
Através de medidas calorimétricas eles observaram que o Li^+ interage mais fortemente com o poli(óxido de etileno) em comparação aos outros cátions (SILVA, L. H. M. D., LOH, W., 2006). Assim, o pseudopolicátion de Li^+ é mais carregado, tornando o SAB formado por ele mais hidrofílico e positivamente carregado. Portanto, os CDO com uma superfície predominantemente negativa, interagem mais fortemente com a fase superior, mais hidrofílica e positiva, formada no SAB com sulfato de lítio. Para o Na^+ e Mg^{2+} esta interação com o polímero é menos efetiva, como consequência ocorre uma visível diminuição da partição dos CDO (Figura 5.7b e 5.7c).

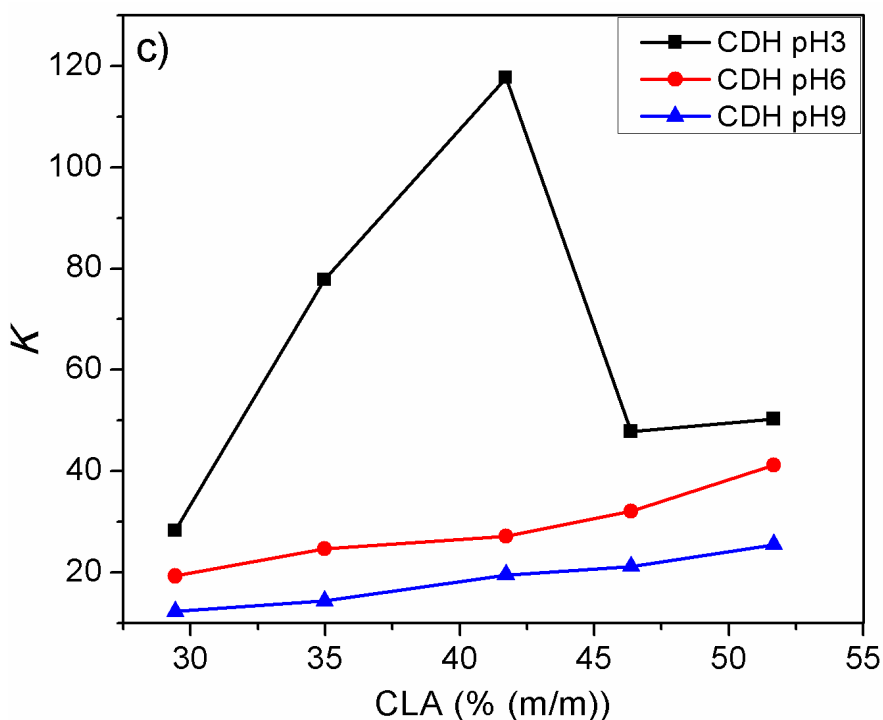
5.3 Efeito do pH na partição dos CDO, CDN e CDH no SAB

Até aqui a discussão a respeito dos resultados de partição obtidos com os CDO tem sido traçada paralelamente com as características hidrofóbicas/hidrofílicas e principalmente com as cargas das estruturas presentes nos SAB estudados. Dessa forma, o efeito da modificação da superfície das nanopartículas e a avaliação do efeito do pH do sistema pode esclarecer algumas interpretações dos dados experimentais. Entretanto, como discutido anteriormente, os sistemas são extremamente complexos e de difícil elucidação.

A partição, tanto das nanopartículas de carbono oxidadas, quanto das tratadas com NaOH e reduzidas com sulfato de hidrazina foi avaliada em diferentes condições de pH inicial, especificamente em pH 3, 6 e 9. Na Figura 5.10 são mostrados o efeito do pH no coeficiente de partição em função da CLA. Em todos os valores de pH analisados há um aumento do K com o CLA. No entanto, a diminuição do pH aumenta significativamente a afinidade do analito pela fase superior. Para uma CLA de 35 % (m/m), o K aumenta de ~5, em pH=6, para um valor próximo a 15, em pH=3. A princípio, com base nas discussões anteriores estes resultados parecem contradizer nossas interpretações. No entanto, com o sistema PEG1500 + Li_2SO_4 + H_2O , é razoável focar a discussão do efeito do pH nas nanopartículas de carbono, pois estas apresentam uma significativa quantidade de ácidos de Brønsted fracos, que são afetados diretamente pelas alterações do pH do meio. Neste sentido, o comportamento de partição do CDO e CDN (Figura 5.10a e b) são semelhantes, uma vez que os resultados das caracterizações destes materiais mostram que não há mudança significativa da superfície das nanoestruturas com o tratamento com NaOH. Já para os CDH observa-se um aumento do K em relação ao CDO e CDN; já que sua superfície é mais reduzida, propiciando uma interação mais efetiva com um ambiente mais hidrofóbico.

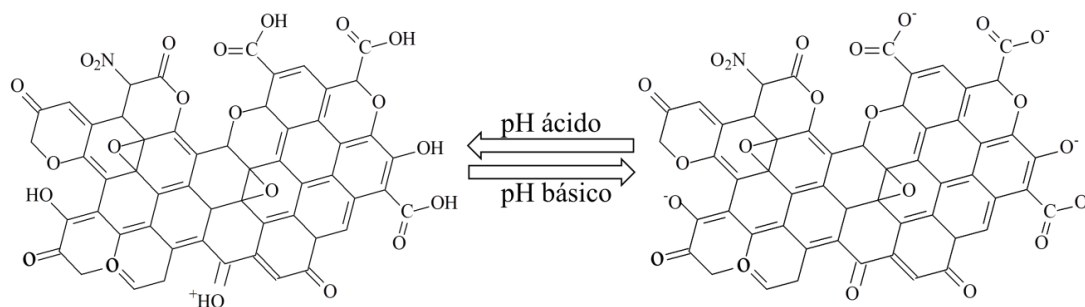
Figura 5.10: Efeito do pH 3, 6 e 9. Em a) comportamento da partição dos CDO, em b) os CDN, em c) os CDH. Formado pelo sistema PEG1500 + Li_2SO_4 + H_2O .





Os CDO apresentam em média um total de $2,5 \text{ mmol g}^{-1}$ de grupo funcionais ácidos com pKas que variam de 3 a 5. Esta propriedade indica que a extensão da carga negativa na superfície destas nanoestruturas e conseqüentemente sua afinidade por uma fase hidrofílica ou hidrofóbica pode ser significativamente alterada por meio da modificação do pH do meio. Se por um lado, os CDO estão praticamente neutros, relativamente mais hidrofóbicos em $\text{pH}=3$, em $\text{pH}=9$ as mesmas nanopartículas estão com seus ácidos oxigenados superficiais quase totalmente descarregados, relativamente muito mais hidrofílicos (Figura 5.11).

Figura 5.11: Efeito do pH nas propriedades superficiais dos CD.



O potencial zeta nestas condições são ligeiramente positivos e efetivamente negativos, respectivamente (ALVES, L. D. A., 2016). Dessa forma, os resultados observados

estão coerentes com as características do SAB (fase superior mais hidrofóbica e fase inferior mais hidrofílica). Sendo mais claro, em valores de pH mais ácidos os CD encontram-se com seus grupos funcionais superficiais protonados, gerando uma estrutura neutra que apresenta uma maior afinidade pela fase superior do SAB, sabidamente mais hidrofóbica. Neste sentido, a eliminação dos grupos funcionais ácidos promoverá um aumento na afinidade das nanopartículas pela fase superior, como observado para os resultados de CDH reduzidos com hidrazina (Figura 5.10c).

5.4 Capacidade dos SAB em separar as nanoestruturas de carbono com diferentes tamanhos e propriedades superficiais

Uma vez que uma aplicação específica dos CD depende de suas propriedades ópticas e que estas estão relacionadas com o tamanho da partícula e com as propriedades dos grupos funcionais superficiais (LIM, S. Y., *et al.*, 2015), o principal diferencial do uso dos SAB na partição de CD está associado à separação de nanopartículas por tamanho ou por características hidrofóbicas/hidrofílicas.

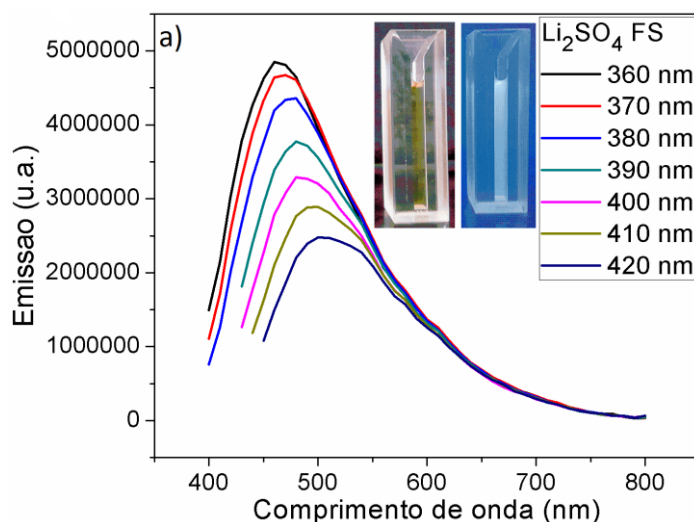
Vários autores têm mostrado que a fotoemissão dos CD está associada com o tamanho das nanopartículas, assim como os semicondutores metálicos (BAKER, S. N., BAKER, G. A., 2010). Neste contexto, partículas menores apresentam emissões mais energéticas (*blue shift*) enquanto as partículas maiores emitem em energias menores (*red shift*) (Figura 5.12). Em adição tem sido observado que a emissão dos CD apresenta uma forte dependência com o comprimento de onda de excitação, devido à seleção óptica, ou seja, em comprimentos de onda menores, maiores energias, as partículas de diferentes tamanhos são excitadas. Por outro lado, quando as nanopartículas são irradiadas com menores energias, somente àquelas partículas maiores serão ativadas e, conseqüentemente, estas serão as responsáveis pela emissão. Dessa forma, a fotoluminescência das fases superior e inferior dos sistemas aquosos bifásicos permite avaliar a partição de partículas de diferentes tamanhos.

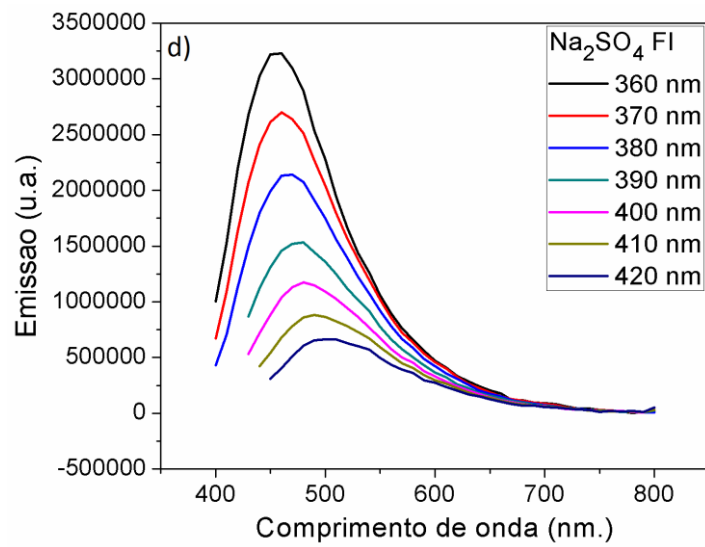
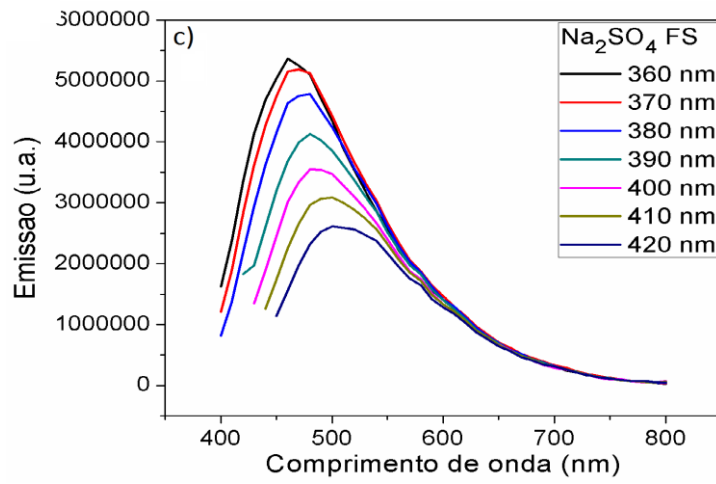
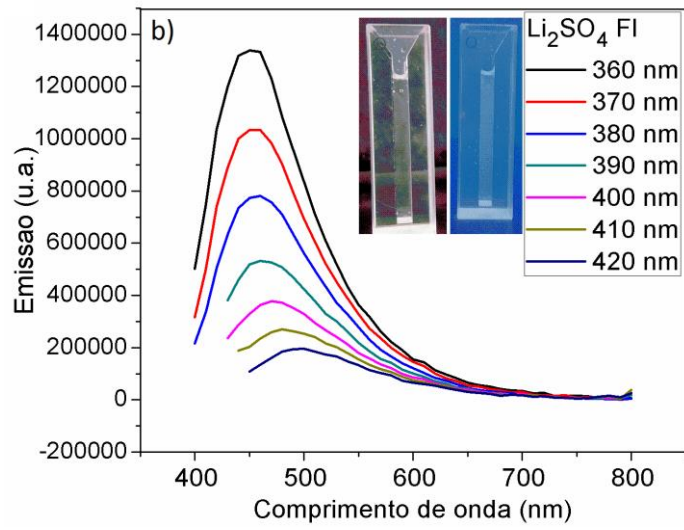
Figura 5.12: Efeito do tamanho de partícula na energia de emissão dos CD.

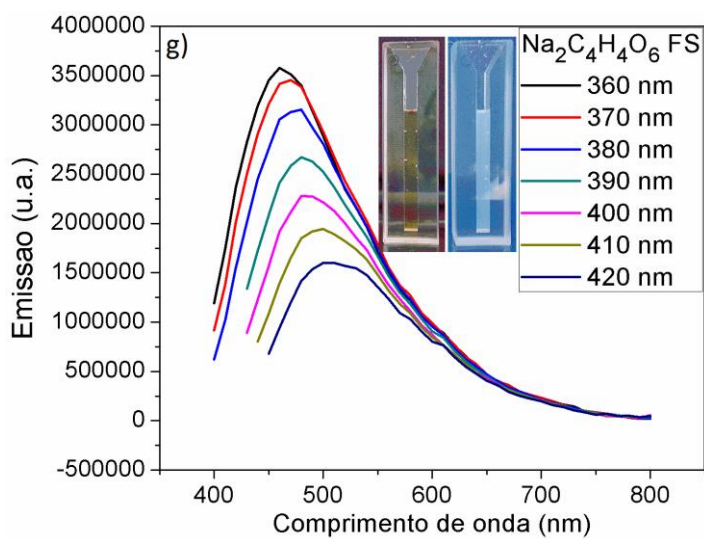
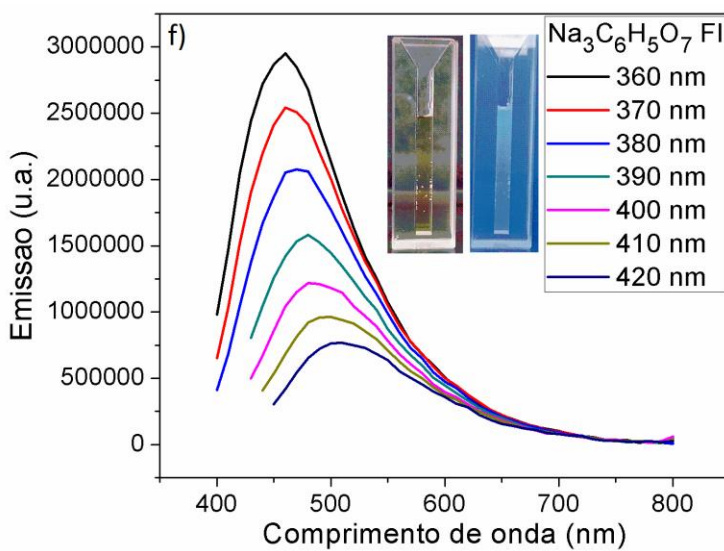
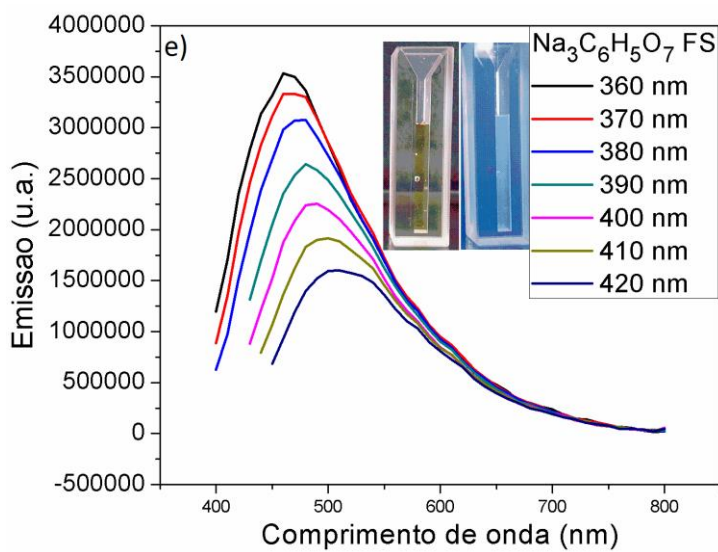


Neste trabalho, as propriedades fotoluminescentes da amostra CDO nas fases superior e inferior dos sistemas PEG1500 + (Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4$) + H_2O , foram analisadas e os espectros de emissão obtidos estão mostrados na Figura 5.13. Na Figura 5.14 são mostrados os gráficos de emissão máxima *versus* comprimento de onda de excitação das fases superiores e inferiores dos SAB avaliados.

Figura 5.13: Espectros de fluorescência dos CDO com excitações de 360 a 420 nm, tanto para as fases superior e inferior, em a) fase superior PEG1500 + Li_2SO_4 , em b) fase inferior PEG1500 + Li_2SO_4 , em c) fase superior PEG1500 + Na_2SO_4 , em d) fase inferior PEG1500 + Na_2SO_4 , em e) fase superior PEG1500 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, em f) fase inferior PEG1500 + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, em g) fase superior PEG1500 + $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4$, em h) fase inferior PEG1500 + $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4$. Detalhe da solução irradiada com luz visível e UV 365 nm estão apresentados em cada figura.







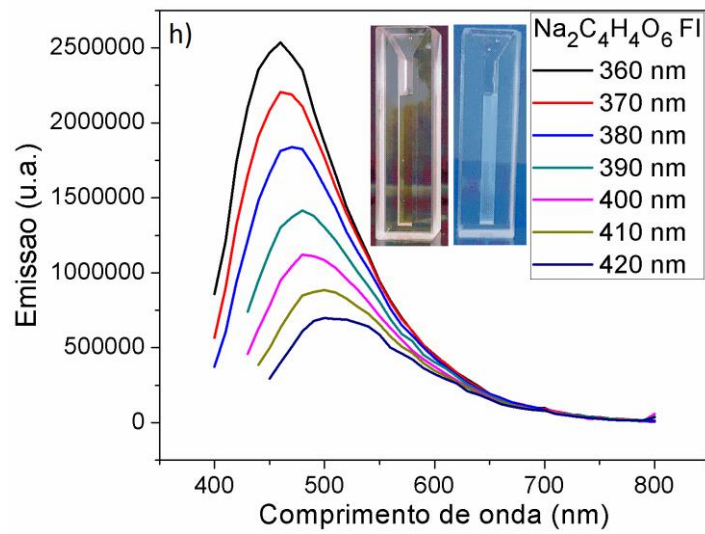
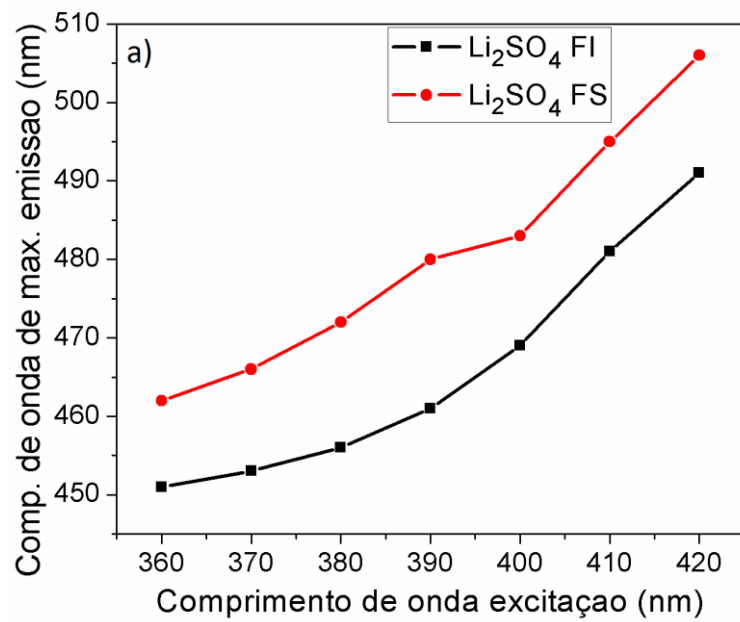
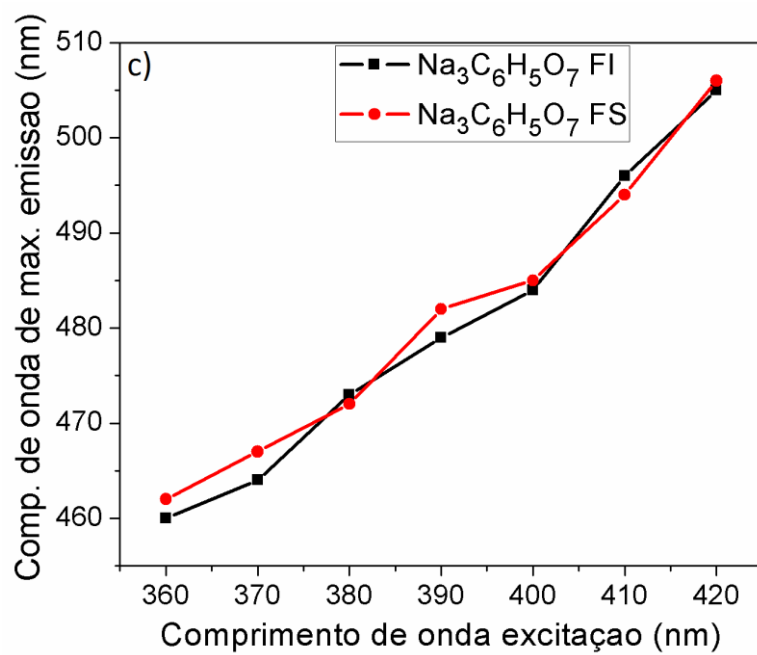
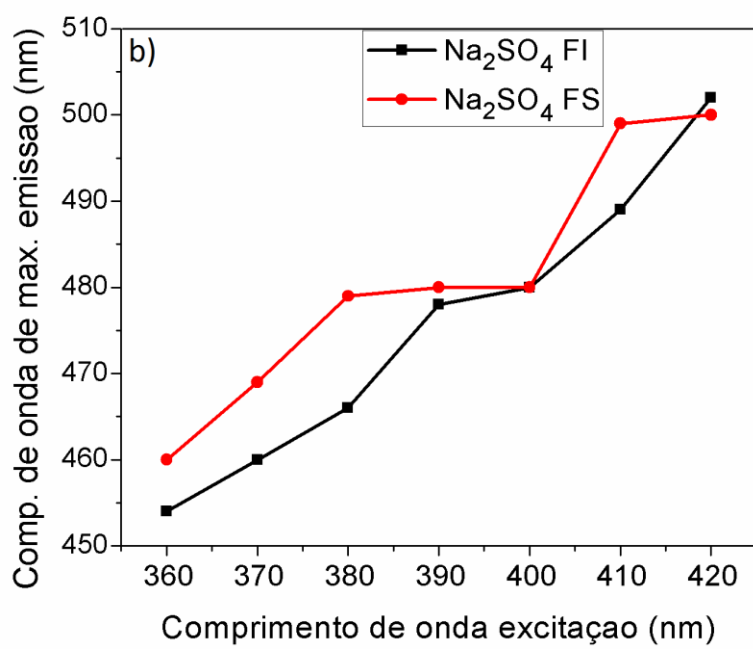
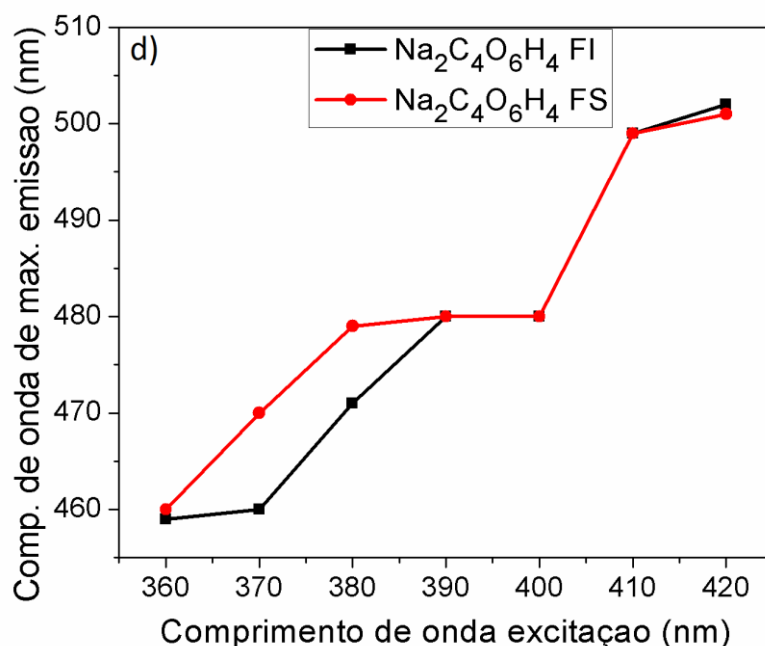


Figura 5.14: Emissão máxima vs. comprimento de onda de excitação. Para as fases superiores e inferiores dos sistemas bifásicos em a) Li₂SO₄, b) Na₂SO₄, c) Na₃C₆H₅O₇, d) Na₂C₄O₆H₄.





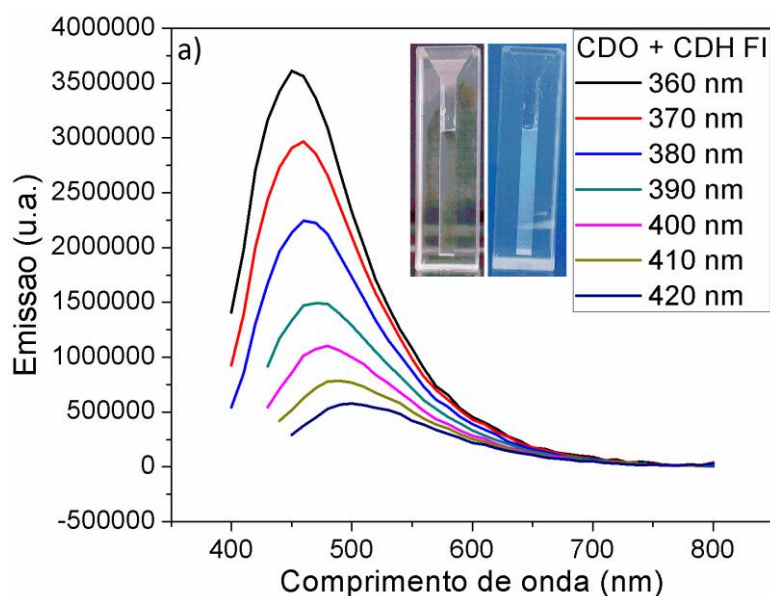


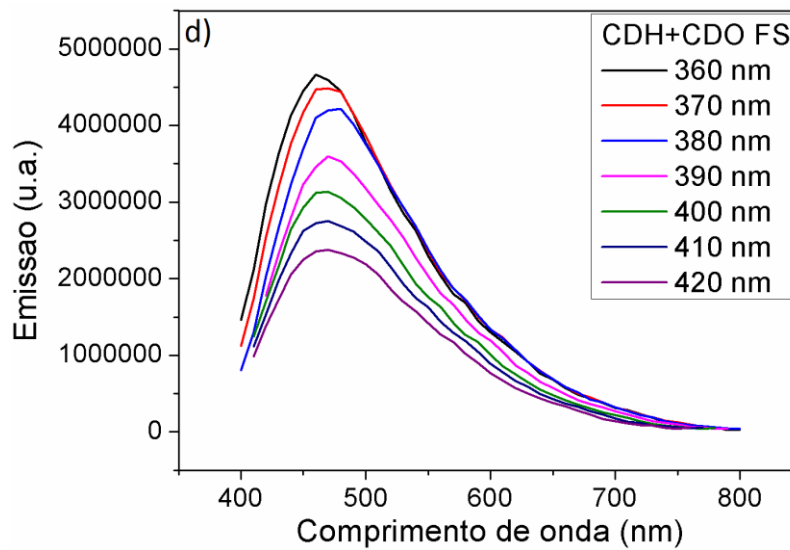
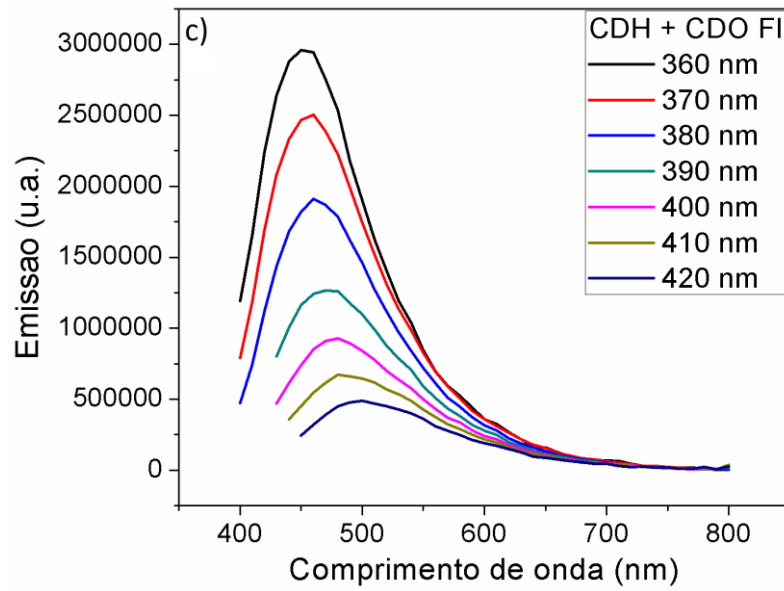
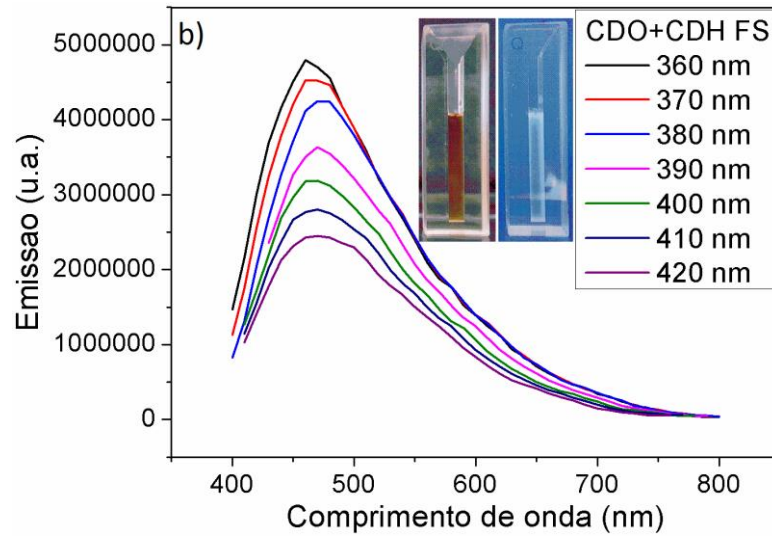
No sistema Li_2SO_4 as diferenças de comprimento de onda de emissão da fase superior em relação à fase inferior são evidentes. O comprimento de onda de emissão da fase inferior, no geral, é aproximadamente 10 nm menor. Se considerarmos que as propriedades superficiais das nanoestruturas são equivalentes, nós podemos afirmar que o sistema $\text{PEG1500} + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ apresenta as propriedades termodinâmicas adequadas para separação de nanopartículas de CD de diferentes tamanhos. Destaca-se que o sistema $\text{PEG1500} + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (Figura 5.14a) foi o que apresentou o melhor resultado de partição das nanoestruturas. Por outro lado, a análise do sistema $\text{PEG1500} + \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ mostra que os comprimentos de onda de emissão máximos da fase superior e inferior são praticamente iguais (Figura 5.14c). Este resultado é concordante com o coeficiente de partição de ~ 1 obtido para este sistema. Resultados intermediários foram observados para os sistemas Na_2SO_4 e $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4$ (Figura 5.14b, 5.14d).

A capacidade dos SAB em separar as nanopartículas com diferentes características superficiais foi também avaliada a partir da análise da fotoluminescência das fases inferior e superior do SAB $\text{PEG1500} + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ contendo uma mistura de CDO e CDH (Figura 5.15-S). Como demonstrado no Capítulo 4, a eliminação dos grupos oxigenados através da reação com sulfato de hidrazina elimina alguns *traps* superficiais aumentando a energia de emissão das nanopartículas. Os espectros de fluorescência para os CDO com diferentes comprimentos de onda de excitação desde os 360 até 420 nm com incrementos de 10 nm são apresentados na Figura 5.15. É evidente a diferença no perfil dos espectros das

fases superior e inferior do SAB contendo as amostras CDO + CDH. O perfil da curva da fase inferior é muito mais estreita e o máximo de emissão é coincidente com os resultados obtidos com a fase inferior do sistema PEG1500 + Li₂SO₄ + H₂O preparado com a amostra CDO (Figura 5.13b). Por outro lado, a curva de emissão da fase superior (Figura 5.15b) é muito mais larga indicando a presença de nanopartículas com diferentes propriedades ópticas. Isto ocorre nas nanopartículas oxidadas que emitem em maiores comprimentos de onda, e as nanopartículas reduzidas com hidrazina emitem em comprimentos de onda menores. Para ter certeza que o sistema bifásico está separando os CD, fizera-se o contrario, ou seja, fizera-se uma mistura de CDH + CDO (Figura 5.15-S). Os espectros de fluorescência da fase inferior (Figura 5.15 c) apresentam bandas mais estreitas em comparação com a fase superior (Figura 5.15 d), que são características muito parecidas com os espectros da primeira mistura.

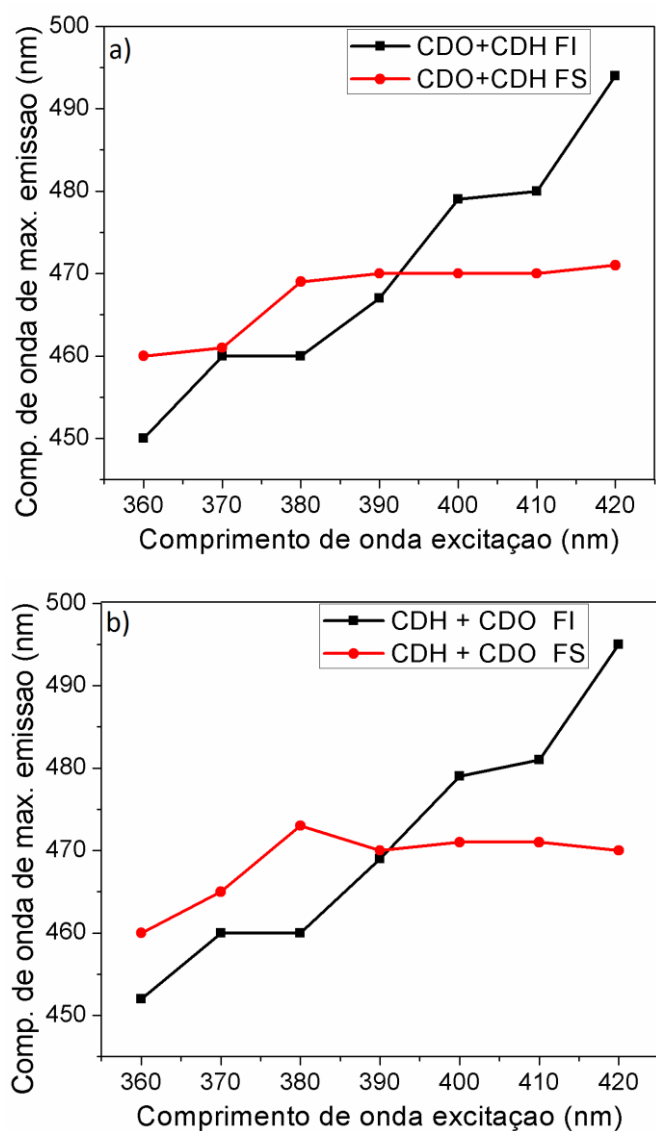
Figura 5.15: Espectros de fluorescência com excitações de 360 a 420 nm, para o sistema bifásico PEG1500 + Li₂SO₄ + H₂O contendo CDO + CDH fase inferior a), espectros de fluorescência para o sistema bifásico PEG1500 + Li₂SO₄ + H₂O contendo CDO + CDH fase superior em b), espectros de fluorescência para o sistema bifásico PEG1500 + Li₂SO₄ + H₂O contendo CDH + CDO fase inferior em c), espectros de fluorescência para o sistema bifásico PEG1500 + Li₂SO₄ + H₂O contendo CDH + CDO fase superior em d). Detalhe da solução irradiada com luz visível e UV 365 nm que estão apresentados nas Figuras a) e b).





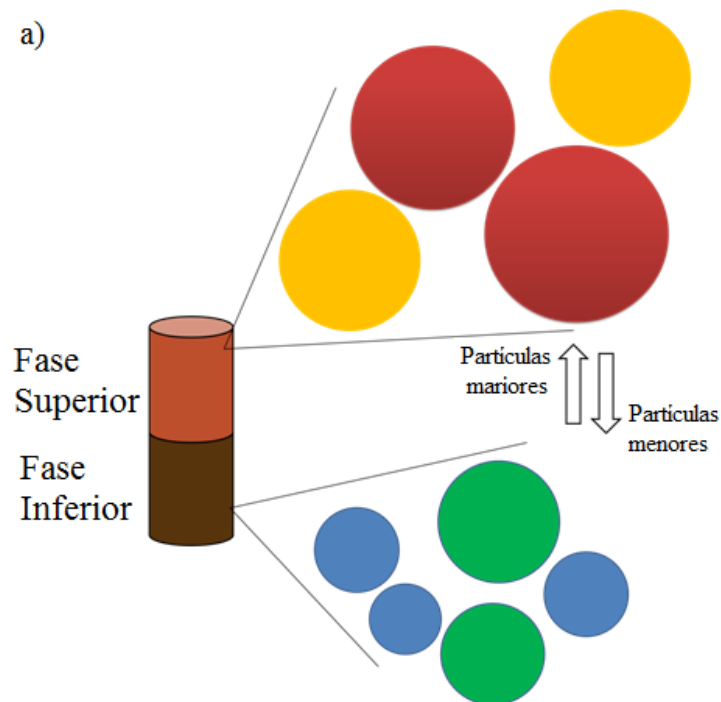
Os comprimentos de onda de máxima emissão *versus* comprimentos de onda de excitação (Figura 5.16 a, b) destas duas misturas, apresentaram curvas similares tanto das fases superiores e fases inferiores. Os comprimentos de onda de máxima emissão da fase inferior da mistura CDO + CDH (Figura 5.16a) são relativamente parecidos com a fase inferior do sistema PEG1500 + Li₂SO₄ + H₂O (Figura 5.14a), apresentando comprimentos de onda de máxima emissão desde os 450 nm até 492 nm aproximadamente. Na fase superior observa-se uma meia das partículas oxidadas e reduzidas (Figura 5.16a), as oxidadas emitem em comprimentos de onda de emissão maior, e as reduzidas emitem em menores comprimentos de onda. Na Figura 5.16b se observa igual comportamento destas partículas.

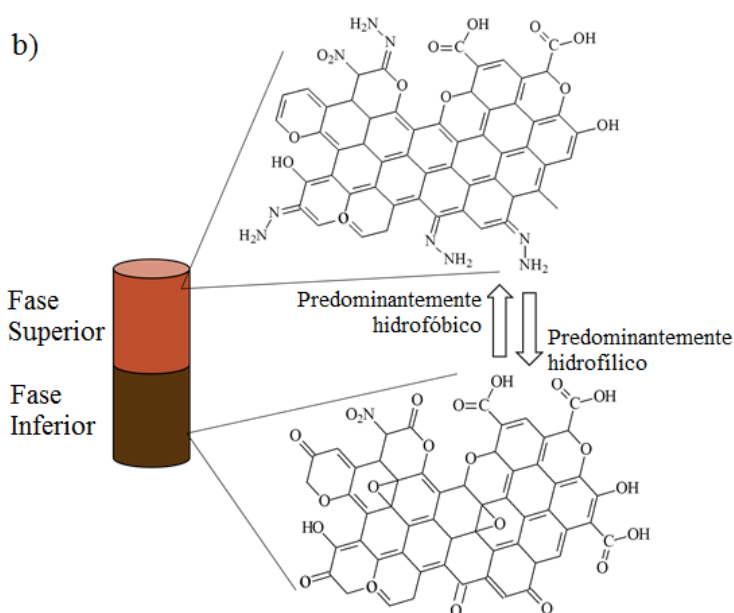
Figura 5.16: Comprimento de onda de máxima emissão *vs.* Comprimento de onda de excitação da mistura CDO + CDH em a), mistura CDH + CDO em b).



Os resultados para ambas as misturas são muito semelhantes o que reforça a capacidade do sistema em separar as nanopartículas com diferentes estruturas químicas. Em fim, todos esses resultados mostram claramente que os SAB apresentam uma eficiência suficiente para separar não somente nanopartículas de diferentes tamanhos, mas, também nanopartículas com diferentes graus de oxidação. Na Figura 5.17 são mostradas duas representações esquemáticas da capacidade de separação dos CD pelo sistema PEG1500 + Li_2SO_4 + H_2O com base no tamanho (Figura 5.17a) de partículas e propriedades hidrofóbicas/hidrofílicas (Figura 5.17b).

Figura 5.17: a) Representação esquemática do processo de separação dos CD nos SAB com base no tamanho de partícula, em b) separação pelas propriedades superficiais.





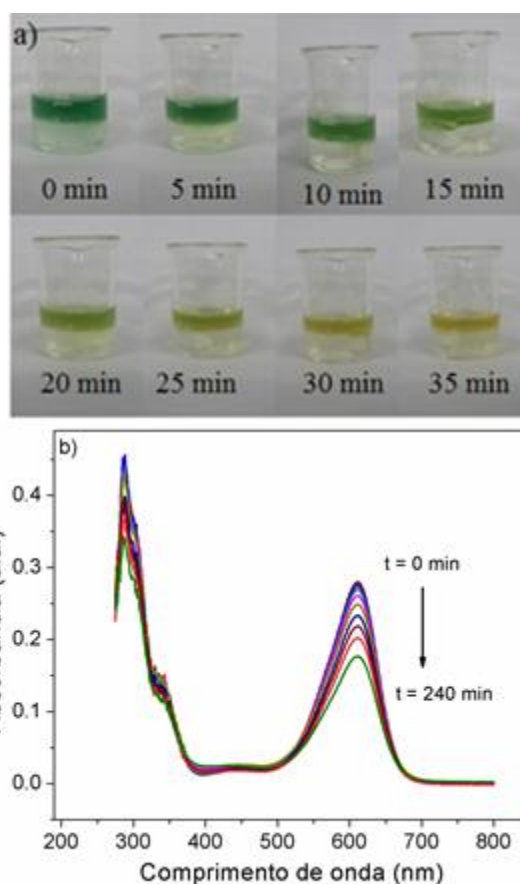
Conclusões parciais

Os SAB se mostraram uma plataforma eficiente para separação de CD baseado no tamanho e química superficial dessas nanopartículas. A partição destes analitos depende de vários fatores, sendo que os constituintes do sistema e o pH exercem um papel fundamental nos processos de transferência de fases. Depois de fazer vários experimentos na procura do melhor par polímero sal o resultado foi que o sistema PEG1500 + Li₂SO₄ + H₂O, apresentou uma maior partição com os CD ficando preferencialmente na fase superior. Por outro lado, o sistema PEG1500 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O apresentou o *K* mais baixo de todos os sistemas testados, *K* inferior a 1. Após vários experimentos em diferentes valores de pH o sistema com maior *K* foi PEG1500 + Li₂SO₄ + H₂O em pH=3, e com menor *K* o PEG1500 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O em pH=6. Os resultados da fluorescência mostraram que as fases inferiores dos SAB estudados emitem uma fotoluminescência azul (*blue shift*), característico de nanopartículas menores que emitem altas energias de emissões próprias de nanopartículas de tamanhos menores, partículas hidrofílicas. E nas fases superiores próprio das nanopartículas de maior tamanho. A elucidação dos mecanismos envolvidos é complexa, devido a grande quantidade de variáveis envolvidas como tipo de sal, polímero, temperatura, tipo de analito, pH do meio aquoso. Este trabalho mostra que possível modular as propriedades do sistema a fim de obter a separação de CD com determinada característica.

Capítulo VI

Fotocatálise de transferência de fase promovida por *Carbon Dots* em sistemas aquosos bifásicos

Uma vez concluído todo o estudo de partição dos *carbon dots* nos SAB, o próximo passo foi realizar os testes fotocatalíticos, unindo as propriedades dos CD em acelerar a reação de fotodegradação de um corante com um mecanismo de separação *in situ*, os SAB. Como já dito antes, as nanoestruturas de carbono apresentam diversas aplicações, sendo a fotocatalise um dos principais processos estudados, uma vez que os CD são capazes de “trabalhar” com luz visível e ultravioleta, apresentam boa fotoestabilidade (anticorrosão), são de baixo custo, minimamente poluentes ao meio ambiente e suas propriedades eletrônicas podem ser otimizadas para acoplamento com as estruturas de bandas de vários compostos aumentando significativamente a eficiência catalítica dos materiais. Neste capítulo os testes fotocatalíticos foram conduzidos com o corante índigo de carmim, usado como uma molécula “modelo” devido à facilidade de acompanhamento da reação. Inicialmente a atividade foto-Fenton dos CD na degradação do corante foi avaliada em água destilada e, uma vez provada a efetividade dos CD no processo, a reação foi realizada no SAB constituído de PEG1500 + Li₂SO₄ + H₂O.



Os CD têm sido amplamente utilizados em processos catalíticos, seja individualmente ou conjuntamente com diferentes compostos (BELL, A. T., 2003, CORMA, A., SERNA, P., 2006, HUGHES, M. D., *et al.*, 2005, KOVALEV, D., FUJII, M., 2005, SCHLÖGL, R., ABD HAMID, S. B., 2004, TSANG, C. H. A., *et al.*, 2009, TURNER, M., *et al.*, 2008). Um estudo emblemático, demonstrado por alguns autores, foi à capacidade dos CD em promover uma reação redox e ser restaurado por H_2O_2 , mimetizando as enzimas peroxidases (WU, D., *et al.*, 2013, ZHU, W., *et al.*, 2014).

Por outro lado, a sua alta solubilidade em água, o torna semelhante a um catalisador homogêneo. Assim, a catálise de transferência de fase usando um SAB é uma alternativa interessante e experimentalmente elegante, pois, um efetivo problema dos catalisadores homogêneos é minimizado juntamente com uma estratégia ambientalmente menos nociva que os tradicionais sistemas utilizados neste tipo de catálise.

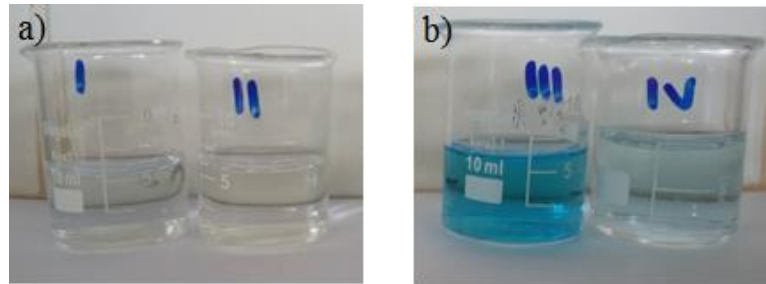
6.1 Estudo das variáveis, energia da radiação, tipo de corante, molécula oxidante e atividade fotocatalítica dos CD em água.

Na literatura ainda não é possível encontrar algum trabalho abordando o tema de fotocatalise de corantes acoplados aos CD e SAB. Nesta pesquisa fizera-se um amplo estudo do processo que envolve desde a escolha da molécula precursora dos radicais foto-gerados até a energia da luz utilizada. Todas estas variáveis básicas foram estudadas em solução aquosa, ou seja, sem a utilização dos SAB.

Primeiramente, foi avaliada a degradação dos corantes índigo de carmin e azul de metileno usando dois tipos oxidantes, o H_2O_2 e o $K_2S_4O_8$. Na Figura 6.1 observam-se quatro soluções aquosas de corantes na presença dos dois oxidantes supracitados depois de diferentes intervalos de tempo. Na Figura 6.1a são mostradas as soluções de índigo de carmin na presença de H_2O_2 (I) e $K_2S_4O_8$ (II). Os tempos observados para a total degradação do corante, que inicialmente apresenta uma coloração azul foram de 180 e 90 minutos para H_2O_2 e $K_2S_4O_8$ respectivamente. Na Figura 6.1b são mostradas as soluções de azul de metileno, após 20 horas de degradação, na presença dos mesmos oxidantes. Assim, conclui-se com este teste que o corante índigo de carmin foi mais susceptível a oxidação e que o persulfato de potássio ($E^\circ = 2,05V$) é um oxidante mais forte que o peróxido de hidrogênio ($E^\circ = 1,78V$) em pH= 6 Para

adequação do experimento em um intervalo de tempo útil, foi escolhido o sistema índigo de carmin/ H_2O_2 .

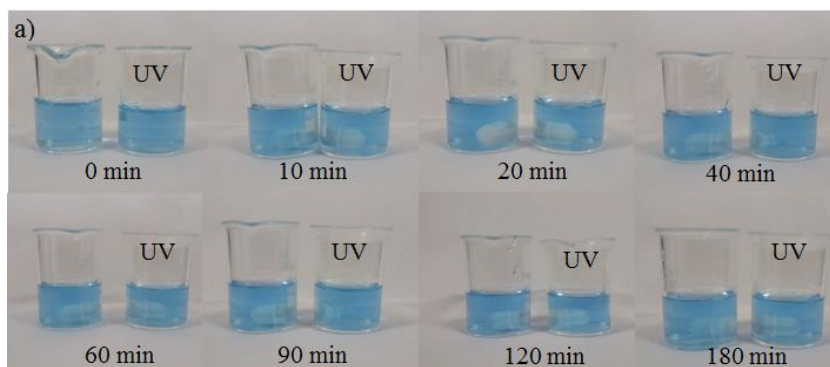
Figura 6.1: Teste de degradação dos corantes índigo de carmin e azul de metileno em água destilada sob luz ambiente. a) corante índigo de carmin na presença de (I) H_2O_2 e (II) $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_8$, após da degradação. b) corante azul de metileno na presença de (III) H_2O_2 e (IV) $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_8$, após da degradação.

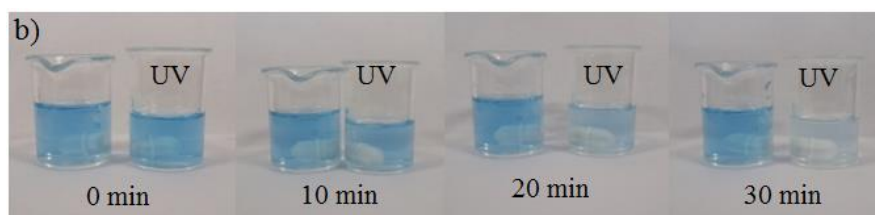


Em seguida foi analisada a estabilidade do corante índigo de carmin em água sob luz ultravioleta ($\lambda_{em} = 365 \text{ nm}$) e luz LED.

Na Figura 6.2 são mostradas as imagens das soluções em diferentes intervalos de tempo na presença e ausência H_2O_2 , sob luz ambiente e radiação ultravioleta. A radiação UV não provocou alterações nas colorações das soluções do corante na ausência de H_2O_2 no intervalo de tempo estudado. Por outro lado, na presença de peróxido de hidrogênio, após 30 minutos há uma degradação quase total do corante devido à formação de radicais hidroxilas ($\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{OH}^\bullet$) sob esta radiação (MONDAL, S., 2008).

Figura 6.2: a) Soluções de índigo carmin na ausência de H_2O_2 sob radiação UV e luz ambiente; b) soluções de índigo carmin na presença de H_2O_2 sob radiação UV e luz ambiente.

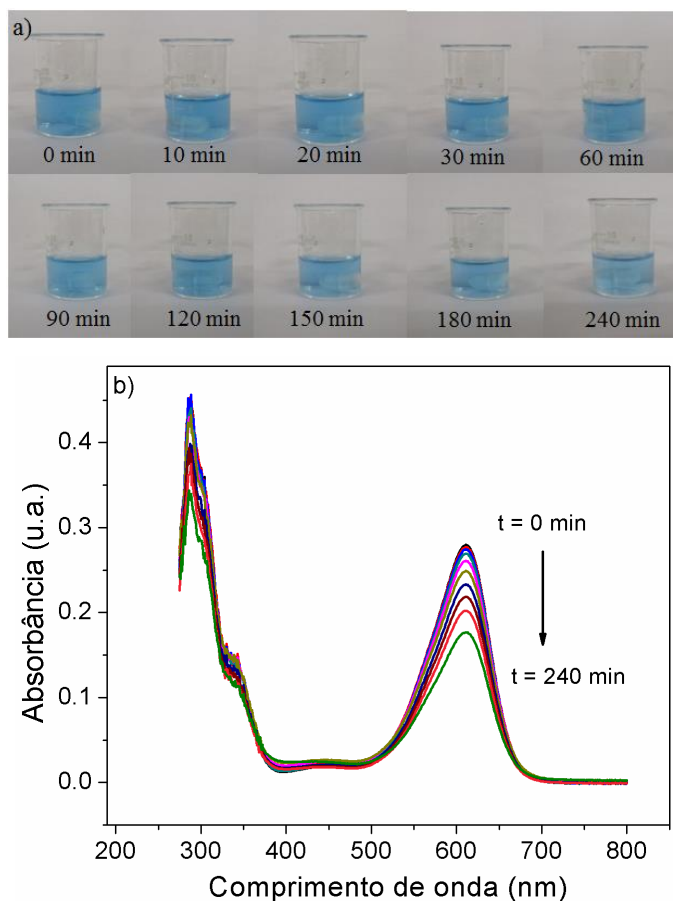




Uma vez que o tempo de degradação do corante foi relativamente pequeno, o que poderia dificultar o acompanhamento da fotocatalise na presença dos CD, a radiação ultravioleta foi substituída por uma fonte de emissão na região visível do espectro eletromagnético.

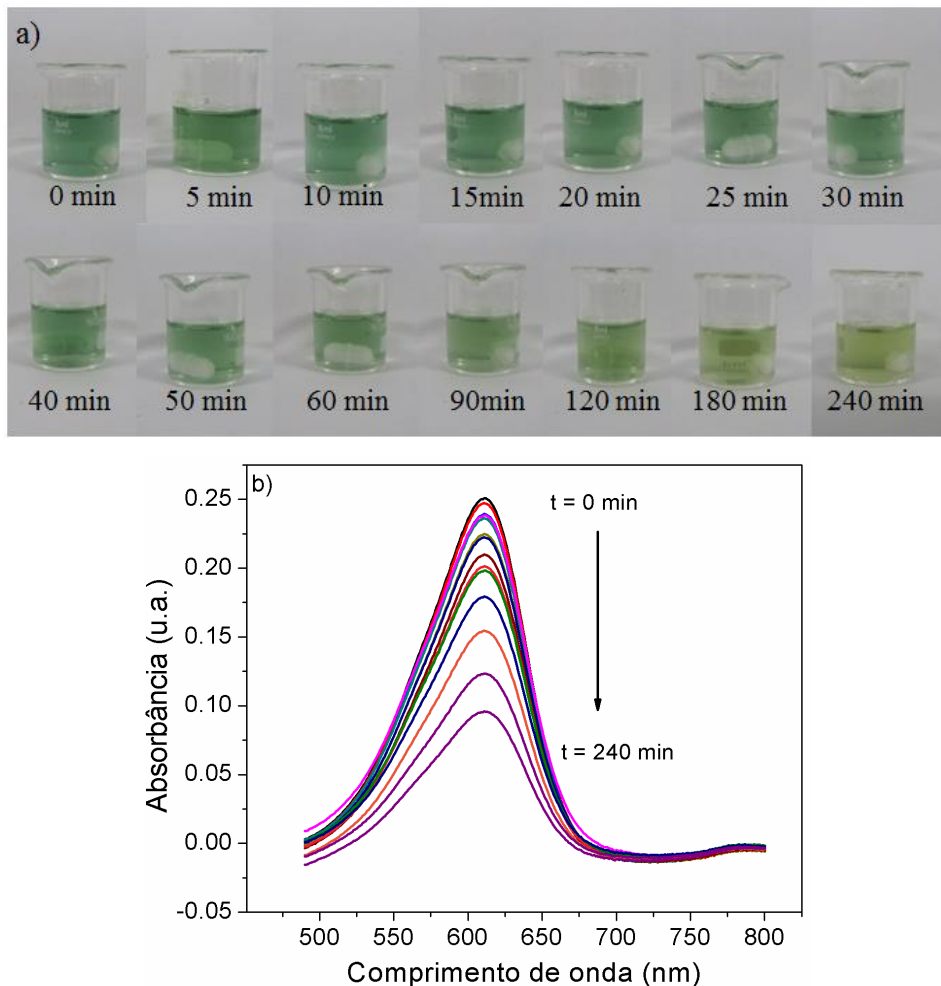
Nas Figuras 6.3 e 6.4 estão mostrados os resultados obtidos com a fotodegradação do corante índigo de carmin com H_2O_2 na presença e ausência de CD sob uma fonte de luz LED.

Figura 6.3: Fotodegradação do corante índigo de carmin na presença de peróxido de hidrogênio sob luz visível na ausência de CD, a) monitoramento visual das soluções após diferentes intervalos de tempo, b) espectros de absorção UV-Vis (275 a 800 nm.) obtidos para a solução após dos tempos de exposição a uma luz branca led determinados em a).



Após 4 horas de monitoramento das duas soluções, a absorvância no tempo 0 minutos foi 0,2800 u.a. após 4 horas de monitoramento a absorvância foi 0,1760 u.a. dando como diferença de absorvâncias de 0,1040 u.a na ausência dos CD. Enquanto que na presença dos CD a absorvância no tempo 0 minutos foi 0,2500 u.a. após 4 horas de monitoramento a absorvância foi 0,095 u.a. dando como diferença de absorvâncias de 0,155 u.a. Estes resultados confirmam que a presença dos CD aceleram a velocidade de degradação do corante sob radiação visível e que as nanopartículas apresentam um atividade fotocatalítica na presença de H_2O_2 .

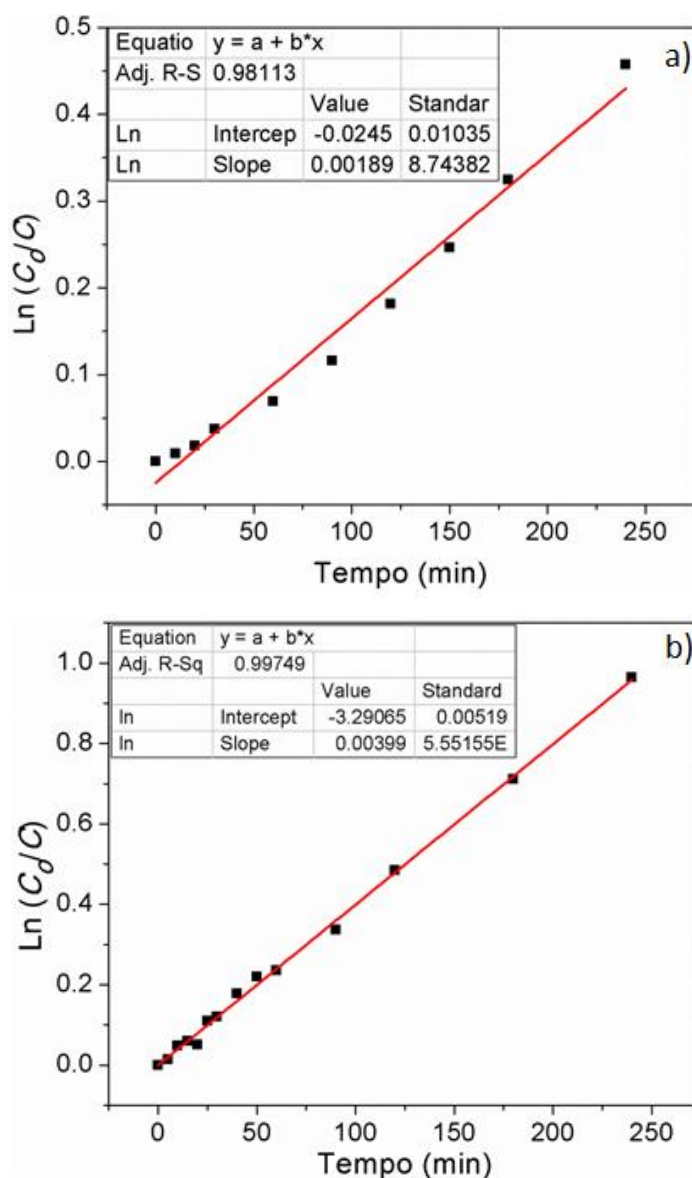
Figura 6.4: Fotodegradação do corante índigo de carmin na presença de peróxido de hidrogênio e CD sob luz visível. a) monitoramento visual das soluções após diferentes intervalos de tempo. b) espectros de absorção UV-Vis (490 a 800 nm) obtidos para a solução após diferentes tempos de exposição a uma luz branca LED.



A fim de determinar um parâmetro quantitativo desta atividade fotocatalítica, o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood foi utilizado para estimar a constante cinética da

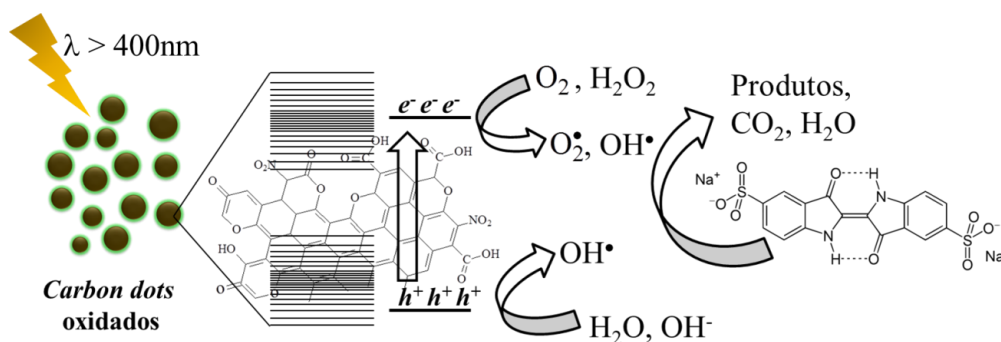
fotodegradação do corante no sistema (AL-EKABI, H.,SERPONE, N., 1988). Este modelo tem sido bastante utilizado para o estudo cinético fotocatalítico de degradação em compostos orgânicos e corantes em fotocatalise heterogênea (RAJABI, H. R., *et al.*, 2013). Na Figura 6.5 são mostradas as curvas $\ln C_0/C$ em função do tempo. Os valores de K_{ap} obtidos a partir da regressão linear destas curvas foram de 0,0019 e 0,0040 min^{-1} , para a reação fotocatalisada realizada na ausência e presença dos CD, respectivamente. Como esperado a constante cinética obtida na presença dos CD é praticamente o dobro do processo sem a sua presença.

Figura 6.5: Curvas de degradação relativa do indigo de carmim vs. tempo. a) $\ln C_0/C$ vs. tempo na ausência dos CD. b) $\ln C_0/C$ vs. tempo na presença dos CD.



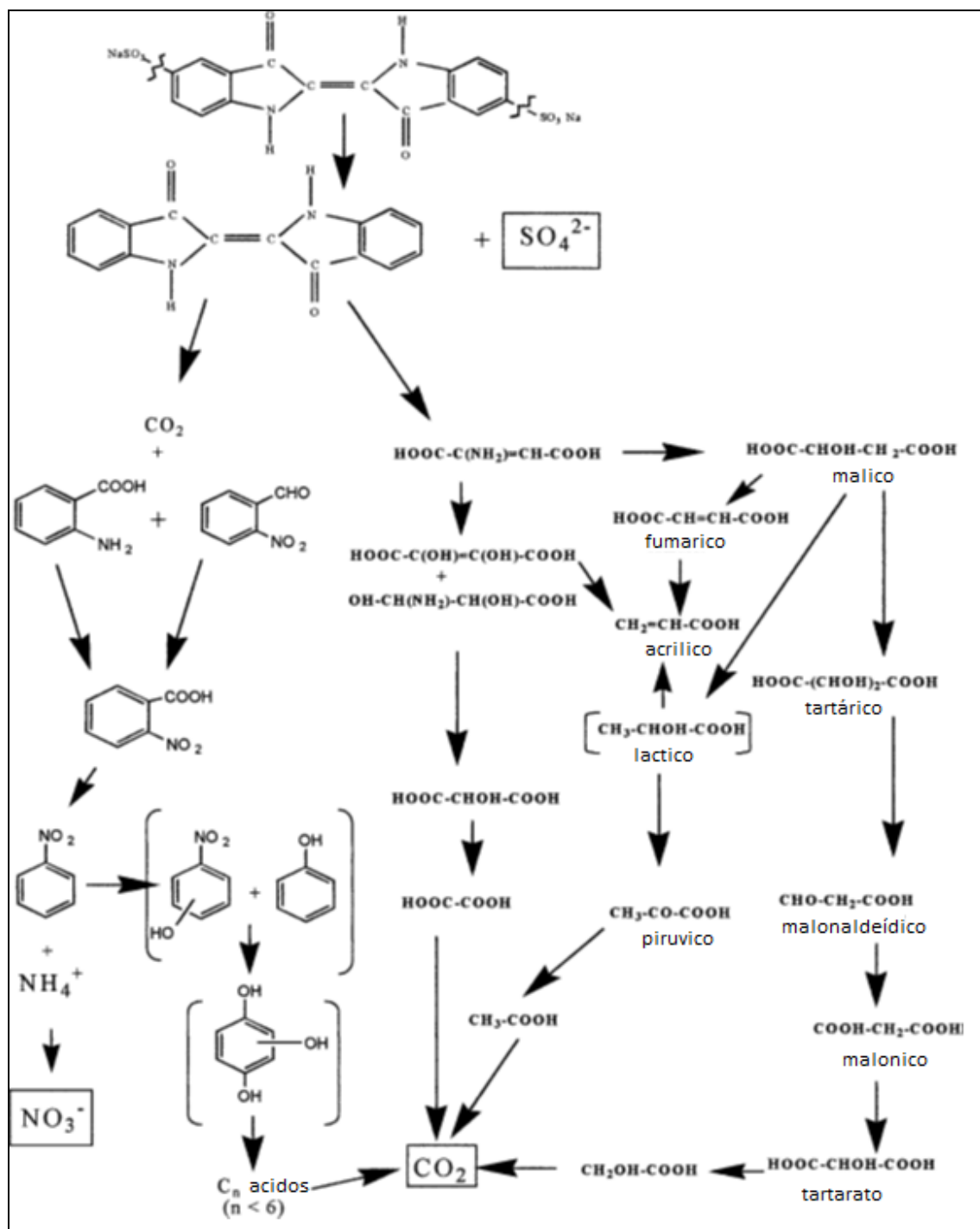
Assim conclui-se que durante a reação de degradação do corante, os CD são excitados e na presença do H_2O_2 são formados radicais altamente oxidados que promovem a decomposição da estrutura molecular do índigo de carmim (Figura 6.6).

Figura 6.6: Mecanismo de fotodegradação foto-Fenton do corante índigo carmim promovido pelos CDO.



Vários trabalhos na literatura têm investigado os produtos da fotocatalise do corante índigo carmim (CHACON-PATINO, M. L., *et al.*, 2013, VAUTIER, M., *et al.*, 2001). Durante o processo fotocatalítico, os radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) e superóxidos ($\text{O}_2\bullet^-$) reagem com as moléculas orgânicas, especialmente com as regiões insaturadas, com uma rápida abstração do hidrogênio e adição de elétron a dupla ligação (TYRE, B. W., *et al.*, 1991). Assim, ocorre a decomposição dos grupos cromóforos da estrutura transformando-as em fragmentos menores, o que resulta na descoloração do corante (NGUYEN, T. A., JUANG, R.-S., 2013). Vautier e colaboradores, realizaram um amplo estudo da degradação fotocatalítica do índigo de carmim com TiO_2 sob luz UV, eles demonstraram que além da remoção da cor, a fotocatalise baseada em TiO_2 foi simultaneamente capaz de oxidar o corante, com mineralização quase completa de carbono e de heteroátomos de enxofre e nitrogênio em CO_2 , NH_4^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} (VAUTIER, M., *et al.*, 2001). Na Figura 6.7 é mostrado o mecanismo de degradação propostos por estes autores. Chacon-Patino e colaboradores, também propuseram um possível mecanismo de degradação após a fotocatalise com nanocompósitos baseado em nanopartículas de MnO_2 e fibras naturais (CHACON-PATINO, M. L., *et al.*, 2013). Porém, neste trabalho os fragmentos gerados apresentam massa entre 227 Da e 406 Da.

Figura 6.7: Mecanismo de degradação fotocatalítica do índigo carmim. Adaptada de (VAUTIER, M., *et al.*, 2001).

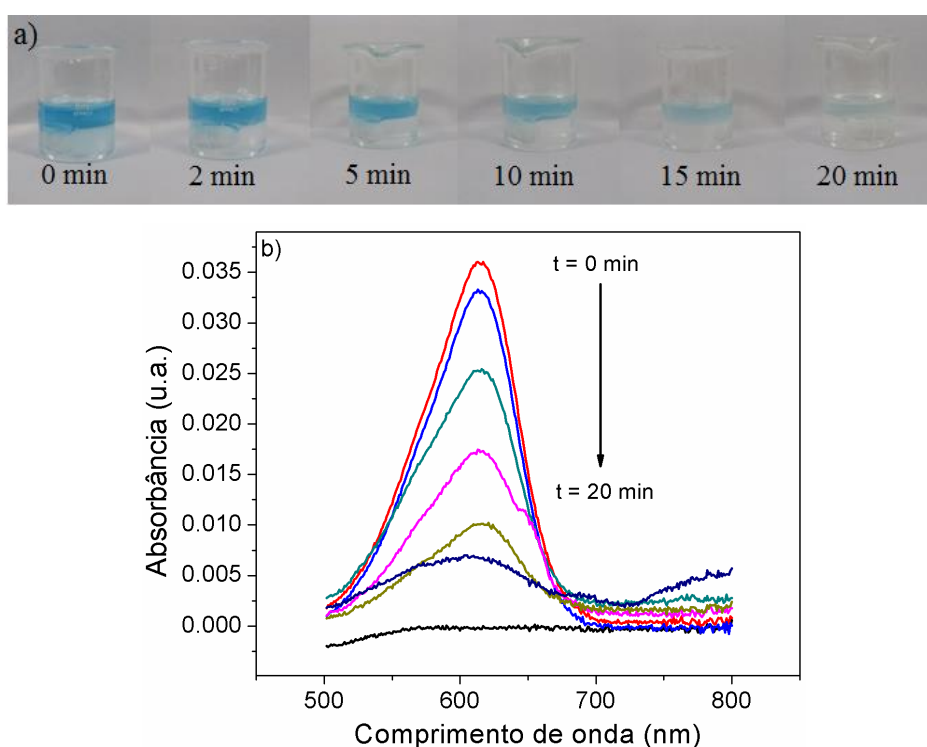


6.2 Estudo da degradação do corante índigo carmim em SAB fotocatalisada por CD

Depois de realizar vários testes de degradação do índigo de carmim em água e estabelecer as condições experimentais mais adequadas, o processo fotocatalítico foi acoplado aos SAB. Os experimentos foram realizados usando o sistema bifásico PEG1500 + Li_2SO_4 + H_2O .

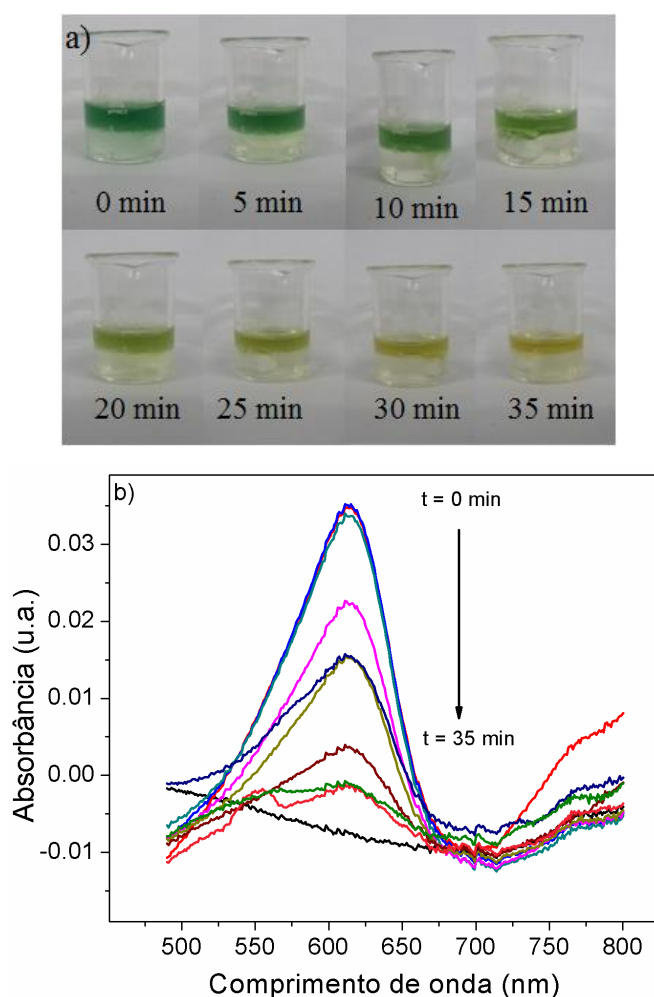
Na Figura 6.8 são mostradas tanto o monitoramento visual da degradação do corante e os espectros UV-Vis (380 a 800 nm). Como pode ser verificado, a banda de absorção em 610 nm decresce progressivamente até desaparecer totalmente após 20 minutos. A fotodegradação do corante índigo de carmin neste experimento foi conduzida na presença de peróxido de hidrogênio, e na ausência dos CD sob luz visível.

Figura 6.8: a) Monitoramento visual das soluções após diferentes intervalos de tempo. b) espectros UV-Vis da fase superior do sistema PEG1500 + Li₂SO₄ + H₂O, do corante índigo de carmin na presença de peróxido de hidrogênio sob luz LED.



Posteriormente, os CD foram incorporados ao sistema bifásico PEG1500 + Li₂SO₄ + H₂O, índigo de carmin, e peróxido de hidrogênio sob luz branca LED e em agitação constante. A fase superior foi monitorada, e os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 6.10a e 6.10b.

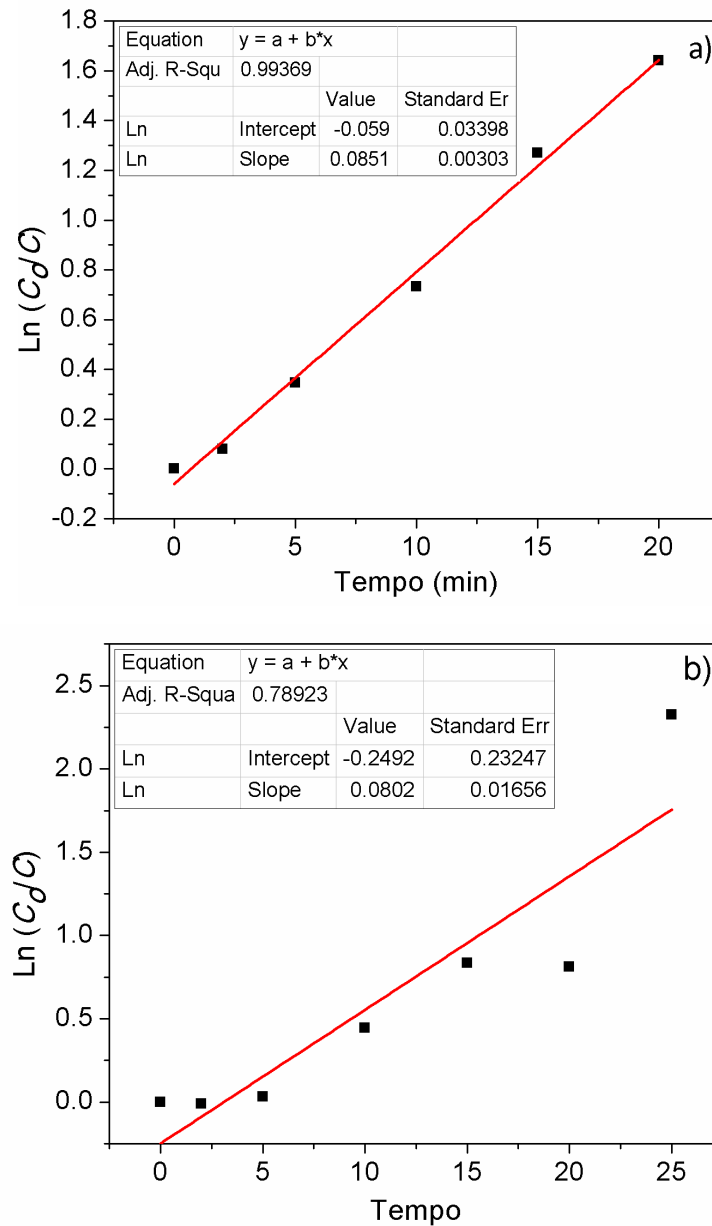
Figura 6.10: a) monitoramento visual das soluções após diferentes intervalos de tempo. b) Espectros UV-Vis da fase superior do sistema PEG1500 + Li₂SO₄ + H₂O, do corante índigo de carmin na presença de peróxido de hidrogênio sob luz visível, nos tempos determinados em a).



Evidentemente, o corante foi totalmente degradado após 35 minutos. Por outro lado, o tempo necessário para a fotodegradação, contrariando os resultados obtidos em água foi maior na presença dos CD do que na ausência. Os mecanismos reacionais envolvidos no sistema são claramente diferentes. Na ausência dos CD a reação ocorre com a excitação do corante, gerando uma estrutura excitada que pode ser oxidada diretamente pelo peróxido de hidrogênio ou promover a formação de radicais oxidantes que oxidam a estrutura de outras moléculas do corante (FLOX, C., *et al.*, 2006, HACHEM, C., *et al.*, 2001).

Na Figura 6.11 são mostradas as curvas $\ln C_0/C$ em função do tempo. Os valores de K_{ap} obtidos a partir da regressão linear destas curvas foram de 0,0851 e 0,0802 min^{-1} , para a reação fotocatalisada realizada na ausência e presença dos CD, respectivamente. Após de calcular os valores de K_{ap} como se observa na Figura 6.11b o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood não se adapta a os valores experimentais obtidos.

Figura 6.11: Curvas de degradação relativa do indigo de carmim vs. tempo. a) $\ln C_0/C$ vs. tempo, na ausência dos CD. b) $\ln C_0/C$ vs. tempo na presença dos CD.

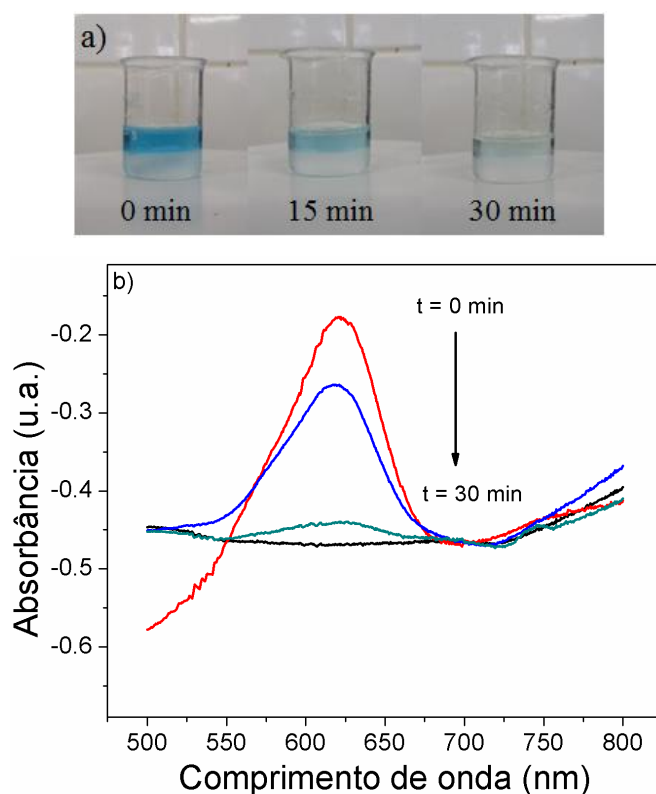


Na presença dos CD, um mecanismo paralelo ocorre por meio da excitação dos CD com radiação visível que podem promover a formação de radicais hidroxilas que contribuem para a oxidação das moléculas do corante. Todavia, é razoável suspeitar do efeito da solução salina ou fase inferior presente na formação do SAB devido à alta concentração do sal e o grande caráter eletrofílico dos íons Li^+ causado pelo seu pequeno tamanho.

Dessa forma, nós analisamos o processo reacional na ausência dos CD e do peróxido de hidrogênio. O corante foi totalmente degradado após ~30 minutos pelo sistema

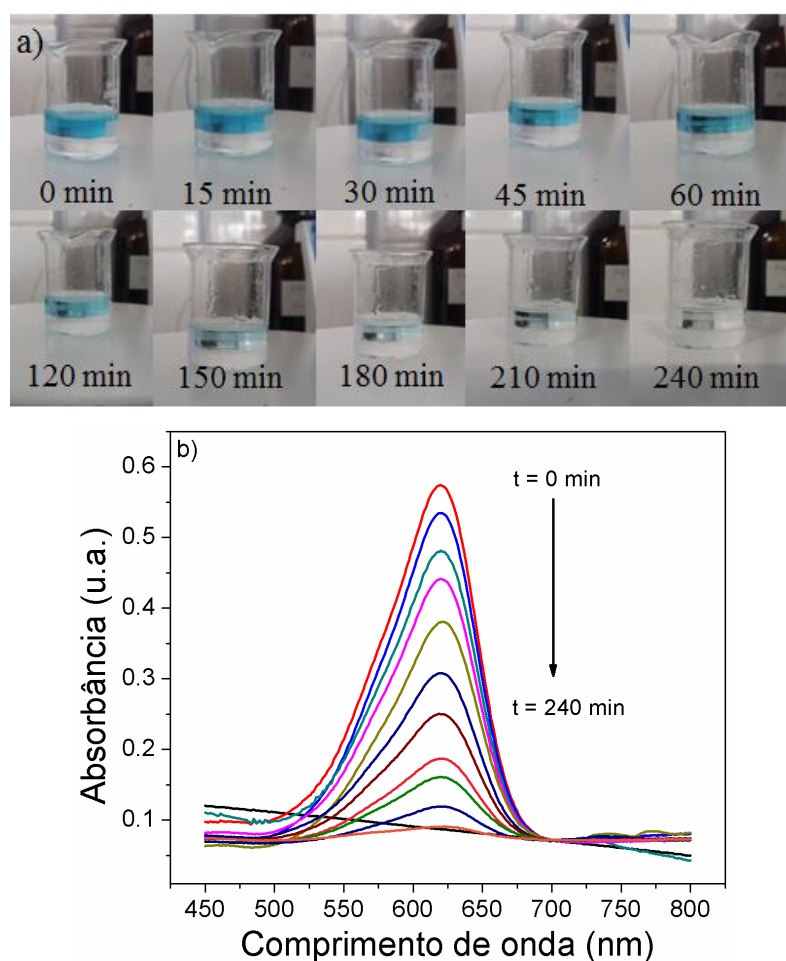
aquoso bifásico PEG1500 + Li_2SO_4 + H_2O (Figura 6.12). Apesar da suspeita sobre os íons de lítio presentes no sistema, o mecanismo reacional da degradação é uma incógnita.

Figura 6.12: a) monitoramento visual das soluções em diferentes intervalos de tempo. b) Espectros de absorção UV-Vis da fase superior do SAB PEG1500 + Li_2SO_4 + H_2O , realizados nos tempos determinados em a).



Assim, foi preparado um sistema bifásico PEG1500 + Na_2SO_4 + H_2O , corante índigo de carmim. Ou seja, o sulfato de lítio foi substituído pelo sal de sódio. O sistema foi monitorado até a total degradação do corante (Figura 6.13). Em comparação com o sistema preparado com o sal de lítio, o sistema com sulfato de sódio demora um tempo oito vezes maior para degradar o corante. Este resultado sugere que o processo de degradação, está associado a os cátions metálicos presentes no sistema.

Figura 6.13: a) monitoramento visual das soluções em diferentes intervalos de tempo. b) espectros de absorção UV-Vis da fase superior do SAB PEG1500 + Na_2SO_4 + H_2O , expostos na luz ambiente, realizados nos tempos determinados em a).



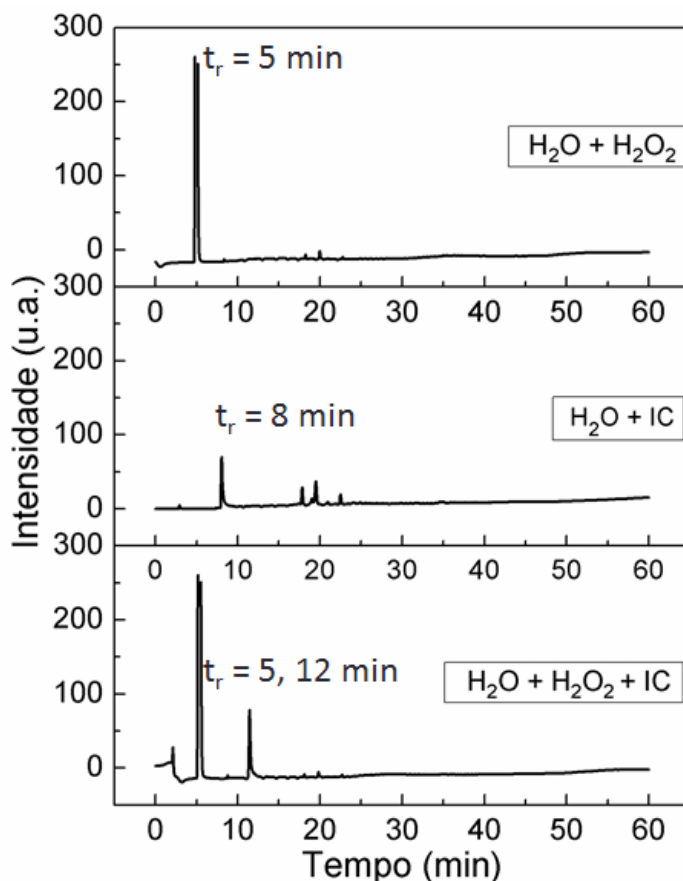
6.3 Cromatografia líquida de alta eficiência

A fim de encontrar algum sinal dos produtos do processo oxidativo tanto nas fases superior e inferior (transferência de fase), as amostras foram também caracterizadas com Cromatografia líquida de alta eficiência. Primeiramente, os estudos foram realizados sem a utilização dos SAB a fim de estimar os tempos de retenção dos reagentes peróxido de hidrogênio e indigo de carmim (IC). Os cromatogramas obtidos são mostrados na Figura 6.14

. De acordo com a Figura 6.14 o peróxido de hidrogênio apresenta um tempo de retenção de 5 minutos enquanto que o corante apresenta vários picos sendo o de maior intensidade observado após 8 minutos de retenção, e no ultimo cromatograma o peróxido de hidrogênio e o corante apresentam picos nos 5 e 12 minutos, respectivamente. Uma vez identificados os tempos de retenção dos reagentes iniciais presentes no sistema, os experimentos foram realizados com a fase superior e inferior dos SAB preparados com PEG1500 + Li_2SO_4 + H_2O , na presença de índigo de carmim e peróxido de hidrogênio. Devido à complexidade do cromatograma na presença de CD, as nanopartículas também podem apresentar diferentes tempos de retenção e nas mesmas regiões dos produtos da reação

fotocatalisada, neste trabalho foi realizada somente análise da fase superior e inferior do SAB sem a presença de CD.

Figura 6.14: Cromatogramas do teste $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$. $\text{H}_2\text{O} + \text{indigo de carmim (IC)}$. $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{indigo de carmim (IC)}$. Monitorados em um comprimento de onda de 250 nm.

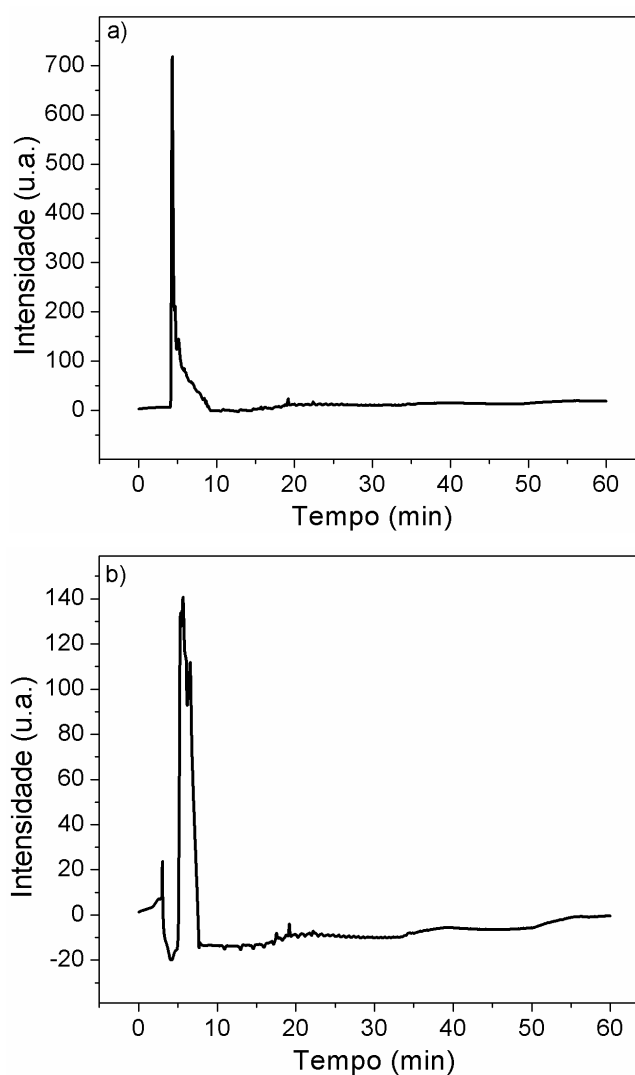


Estes cromatogramas (Figura 6.15) foram obtidos após a exposição com luz LED do SAB PEG1500 + $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, indigo carmim juntamente com peróxido de hidrogênio, e monitorados em um comprimento de onda de 250 nm na detecção cromatográfica.

O cromatograma da fase superior (Figura 6.15a) após da fotocatalise do corante apresentou um pico intenso ao redor de 4,5 minutos, típico do peróxido de hidrogênio. No entanto, este pico apresenta uma base bem assimétrica que se estende até aproximadamente 10 minutos, que nós especulamos estarem associados à presença de fragmentos do processo oxidativo, já que o cromatograma antes da fotocatalise sem a presença do corante (Figura 6.15-S1) não apresenta essa base assimétrica desde os 5 até 10 minutos. Em adição, o pico entre 5 e 10 minutos da fase inferior (Figura 6.15b) sugere não só a presença de H_2O_2 , em ~5 minutos, mas também a presença de outras estruturas moleculares com tempo de retenção

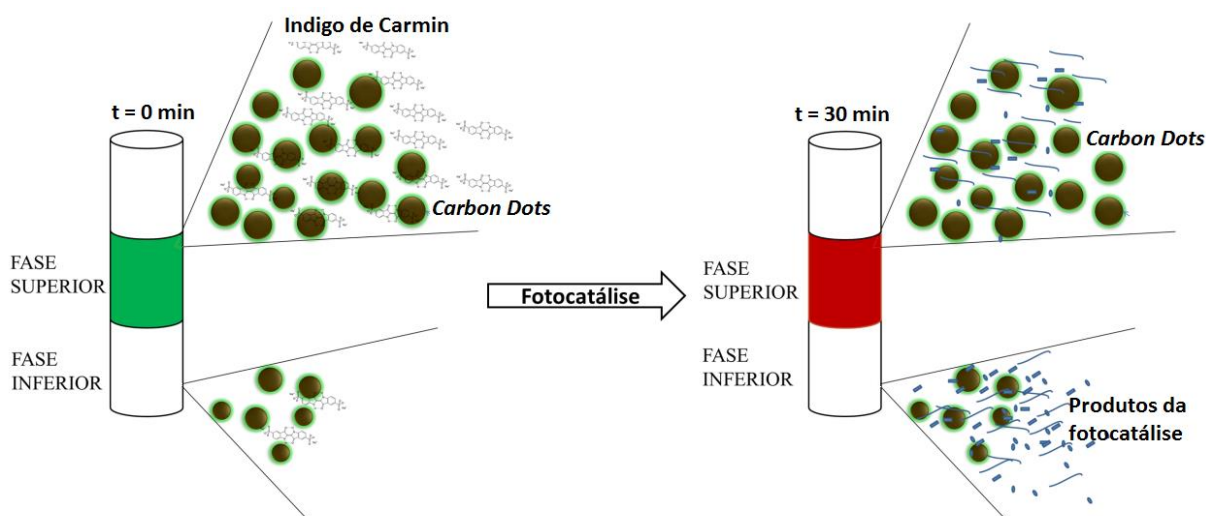
intermediários, que possivelmente migraram com a degradação do corante na fase superior; em comparação com o cromatograma antes da fotocatalise sem a presença do corante (Figura 6.15-S2) não apresenta igual intensidade nem tempo de retenção desde os 5 até 8 minutos aproximadamente.

Figura 6.15: Cromatogramas do SAB PEG1500 + Li_2SO_4 + H_2O , índigo de carmim, peróxido de hidrogênio após a fotodegradação a) fase superior, b) fase inferior.



Por fim, os resultados apresentados sugerem que a fotocatalise de transferência de fase realizado com o sistema PEG1500 + Li_2SO_4 + H_2O e CD ocorre, e pode ser simplificada representada pela Figura 6.16.

Figura 6.16: Representação do comportamento dos *carbon dots* antes e depois da fotocatalise no SAB PEG1500 + Li_2SO_4 + H_2O , índigo de carmim e peróxido de hidrogênio.



Conclusões parciais

O teste fotocatalítico em água demonstrou que na presença do peróxido de hidrogênio, CD e luz LED, os CD foram capazes de atuar como fotocatalisadores da reação de degradação do índigo de carmin; ao calcular a K_{ap} de ambas degradações, na presença dos CD foi de $K_{ap} = 0,0040 \text{ min}^{-1}$ e na ausência dos CD foi $K_{ap} = 0,0019 \text{ min}^{-1}$, o que demonstra o aumento da velocidade de reação da degradação do corante praticamente o dobro do processo. A fotocatalise do corante no SAB sulfato de lítio e polímero mais peróxido de hidrogênio em presença dos CD demorou 35 minutos e na ausência dos CD foi 20 minutos. Na ausência dos CD o corante é excitado e os radicais gerados são capazes de degradar o corante. Na presença dos CD as partículas de carbono são excitadas com luz e elas podem promover a formação de radicais que oxida o corante. Apesar da complexidade do sistema e do grande desafio que emerge com relação à caracterização do processo e otimização experimental, os resultados apresentados neste capítulo indicam que os sistemas aquosos bifásicos podem ser usados como alternativas em processos catalíticos de transferência de fase.

Capítulo VII

Conclusão

Os CD obtidos foi a partir da fragmentação de celulose de algodão por meio de reações desidratação ácida de carboidratos. As nanopartículas obtidas foram de um tamanho meio de 2,7 nm e de alto caráter hidrofílico. A partir dos CDO foram obtidos os CDH por meio de uma reação com sulfato de hidrazina. As caracterizações destes materiais por meio das técnicas como FTIR, titulação potenciométrica e RMN ^{13}C mostraram que os CDO apresentam uma funcionalização de grupos oxigenados (carboxílicos, cetonas, éteres, etc) e os CDH apresentaram a ausência de grupos oxigenados e a presença de grupos nitrogenados devido à formação de hidrazonas. Os valores do *band gap* obtidos a partir das curvas *Tauc* e refletância difusa mostraram que os CDO possuem um *band gap* maior comparado com os CDH. Os espectros de fluorescência mostraram que, os CDH tiveram um deslocamento do pico máximo para a região do azul (*blue shif*) e apresentaram menores comprimentos de onda de emissão, em consequência possui uma maior energia de emissão; juntando os resultados do *band gap* e da fluorescência se conclui que os CDH possuem um *band gap* menor e têm uma alta energia de emissão em comparação com os CDO que possuem um *band gap* maior e têm uma menor energia de emissão.

O SAB formado por polimero e sal demonstrou ser capaz de particionar os CD altamente hidrofílicos. Os resultados obtidos foram que o sistema $\text{PEG1500} + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ em $\text{pH}=3$ tendo como analito os CDH obteve o maior *K* de todos os sistemas testados. Por outro lado, o sistema com menor *K* foi para o sistema $\text{PEG1500} + \text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$, tendo como analito os CDO.

Os resultados da fotocatalise realizados no SAB $\text{PEG1500} + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ em $\text{pH}=6$ sob luz LED, mostraram que na ausência dos CD o tempo total em degradar o corante indigo de carmim foi de 20 minutos. E na presença dos CD o tempo total em degradar o corante indigo de carmim foi de 35 minutos. Os resultados da fotocatalise testados em água sob luz LED, mostraram que os CD foram capazes de acelerar a degradação do corante indigo de carmim, os valores da K_{ap} para a fotocatalise na presença e ausência dos CD foram $0,0019 \text{ min}^{-1}$ e $0,0040 \text{ min}^{-1}$ respectivamente; valores obtidos a partir dos gráficos $\ln C_0/C$ vs. *t*. Por outro lado a fotocatalise realizada nos SAB sob luz LED, mostraram que os CD demoraram

em degradar o corante, os valores da K_{ap} para a fotocatalise na presença e ausência dos CD foram $0,0802 \text{ min}^{-1}$ e $0,0851 \text{ min}^{-1}$ respectivamente.

Os resultados da cromatografia mostraram que, o cromatograma antes da degradação do corante no SAB PEG1500 + Li_2SO_4 + H_2O comparado com o cromatograma após da degradação mostraram uma diferença de intensidades e tempos de retenção; possivelmente associados a fragmentos gerados após da fotocatalise que migraram para a fase inferior e que ficaram alguns na fase superior, possivelmente evidencia dos fragmentos gerados após da fotocatalise.

A partir dos resultados obtidos da fluorescência dos SAB + CD plotaram-se os gráficos emissão máx. vs. comprimento de onda de excitação, e se concluiu que o sistema PEG1500 + Li_2SO_4 + H_2O apresenta as melhores condições de separação dos CD, já que as curvas da fase superior e inferior encontram-se separadas. Isto está de acordo com os valores de K no estudo da partição dos CD. Por outro lado o sistema PEG1500 + $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ + H_2O apresentou curvas que se sobrepõem tanto a fase superior e inferior, isto também está de acordo com o valor do K próximo a 1.

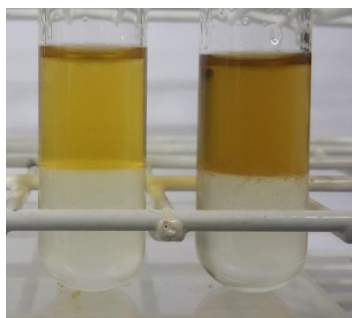
Os espectros de fluorescência das misturas CDO+CDH e CDH+CDO mostraram que as curvas de emissão das fases superiores são mais largas que das fases inferiores, portanto, nas fases superiores encontram-se as nanopartículas oxidadas as quais emitem em comprimentos de onda maior. E nas fases inferiores as nanopartículas reduzidas às quais emitem comprimentos de onda menor.

Os SAB formado por polímero e sal demonstraram ser uma plataforma eficiente para realizar uma separação dos CD tanto por tamanho ou química superficial, demonstrando ser uma alternativa promissoria para realizar mais estudos em catálise de transferência de fase.

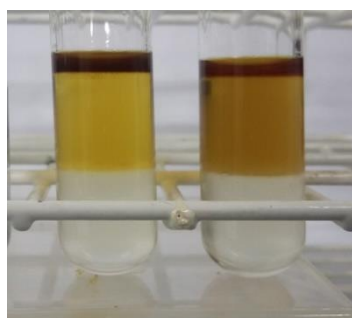
Material Suplementar

Capítulo V

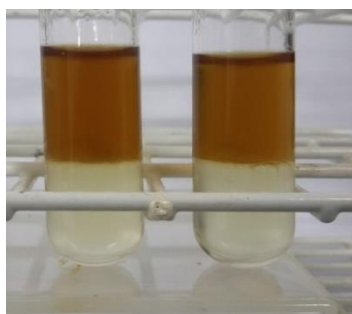
Figura 5.15-S: SAB: PEG1500 + Li₂SO₄ + H₂O. Na esquerda está a solução dos *carbon dots* oxidados (CDO); na direita a solução dos *carbon dots* reduzidos com hidrazina (CDH).



Agregaram-se ao SAB: contendo a amostra CDO a amostra CDH e viceversa.



Após agitação obteve-se: na esquerda CDO+CDH; na direita CDH+CDO.



Capítulo VI

Figura 6.15-S1

Cromatograma do SAB PEG1500 + Li₂SO₄ + H₂O da fase superior, antes da fotocatalise sem a presença do corante não apresenta a base assimétrica desde os 5 até 10 minutos.

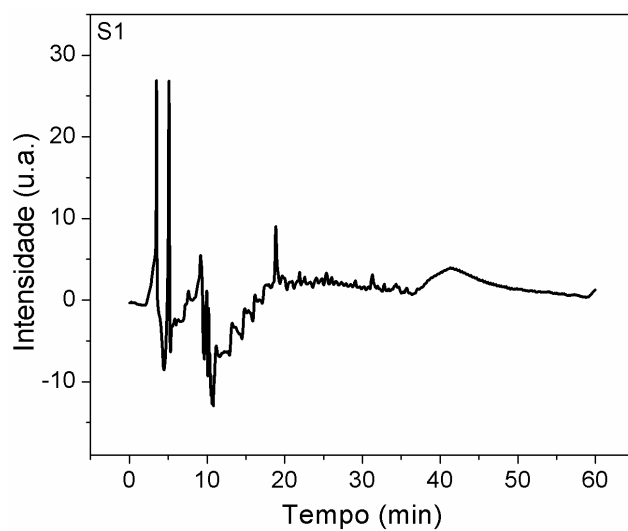
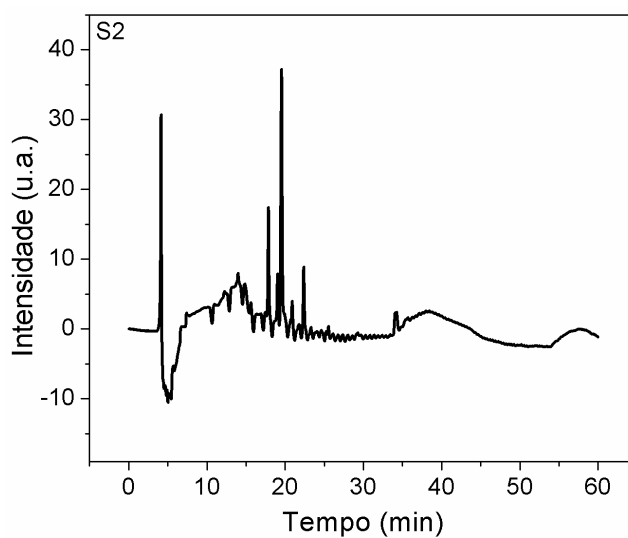


Figura 6.15-S2

Cromatograma do SAB PEG1500 + Li_2SO_4 + H_2O da fase inferior, antes da fotocatalise sem a presença do corante, não apresenta igual intensidade nem tempo de retenção desde os 5 até 8 minutos.



Referências

AGO, H., KUGLER, T., CACIALLI, F., *et al.*, Work Functions and Surface Functional Groups of Multiwall Carbon Nanotubes. **American Chemical Society**, v. 103, p. 8116-8121, 1999.

AL-EKABI, H.,SERPONE, N., Kinetics studies in heterogeneous photocatalysis. I. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over titania supported on a glass matrix. **American Chemical Society**, v. 92, p. 5726-5731, 1988.

ALEXANDRIDIS, P.,ALAN HATTON, T., Poly(ethylene oxide) • poly(propylene oxide) • poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modeling. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**,v. 96, p. 1-46, 1995.

ALVES, L. A., DE CASTRO, A. H., DE MENDONÇA, F. G., *et al.*, Characterization of acid functional groups of carbon dots by nonlinear regression data fitting of potentiometric titration curves. **Applied Surface Science** v. 370, p. 486-495, 2016.

ALVES, L. D. A., *CARBON DOTS COMO FOTOSSENSIBILIZADORES EM REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO*. Tese de mestrado. UFVJM, p. 99, 2016.

AMIN, M., TOMKO, J., NADDEO, J. J., *et al.*, Laser-assisted synthesis of ultra-small anatase TiO₂ nanoparticles. **Applied Surface Science** v. 348, p. 30-37, 2015.

ANILKUMAR, P., CAO, L., YU, J.-J., *et al.*, Crosslinked Carbon Dots as Ultra-Bright Fluorescence Probes. **WILEY-VCH Verlag**, v. 9, p. 545-551, 2013.

AO, G., KHRIPIN, C. Y.,ZHENG, M., DNA-Controlled Partition of Carbon Nanotubes in Polymer Aqueous Two-Phase Systems. **American Chemical Society**, v. 136, p. 10383-10392, 2014.

ARAÚJO, T. C., OLIVEIRA, H. D. S., TELES, J. J. S., *et al.*, Hybrid heterostructures based on hematite and highly hydrophilic carbon dots with photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 182, p. 204-212, 2016.

ASENJO, J. A., ANDREWS, B. A., Aqueous two-phase systems for protein separation: Phase separation and applications. **Journal of Chromatography A**, v. 1238, p. 1-10, 2012.

AZEVEDO, A. M., GOMES, A. G., ROSA, P. A. J., *et al.*, Partitioning of human antibodies in polyethylene glycol–sodium citrate aqueous two-phase systems. **Separation and Purification Technology**, v. 65, p. 14-21, 2009.

BAE, Y., MYUNG, N., BARD, A. J., Electrochemistry and Electrogenerated Chemiluminescence of CdTe Nanoparticles. **American Chemical Society**, v. 4, p. 1153-1161, 2004.

BAKER, S. N., BAKER, G. A., Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights. **WILEY-VCH Verlag**, v. 49, p. 6726-6744, 2010.

BANIK, R. M., SANTHIAGU, A., KANARI, B., *et al.*, Technological aspects of extractive fermentation using aqueous two-phase systems. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 19, p. 337-348, 2003.

BEIJERINCK, M. W., Ueber Emulsionsbildung bei der Vermischung wässriger Lösungen gewisser gelatinierender Kolloide. **Kolloid Z. Polym.**, v. 7, p. 16-20, 1910.

BELL, A. T., The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis. **Science**, v. 299, p. 1688-1691, 2003.

BORGES, G. A., *DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO DE EXTRAÇÃO AMBIENTALMENTE SEGURO PARA A REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS EMPREGANDO SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS*. Tese de mestrado. UFMG, p. 91, 2014.

BOURLINOS, A. B., STASSINOPOULOS, A., ANGLOS, D., *et al.*, Photoluminescent Carbogenic Dots. **American Chemical Society**, v. 20, p. 4539-4541, 2008.

BOYER-KAWENOKI, F. J., Phase separation in polymer solution. **Polym. Sci.**, v. 2, p. 90-100, 1947.

BRÄNDSTRÖM, A., GOLD, V., *et al.* Principles of Phase-Transfer Catalysis by Quaternary Ammonium Salts. **Academic Press**, v. Volume 15, p. 267-330, 1977.

BRASLAVSKY, S. E., Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006). 79, p. 293, 2007.

BRITO, G. M. D., *TERMODINAMICA DA PARTIÇÃO DO ANION $[Co(NO_2)_8]^{3-}$ EM SISTEMAS AQUOSOS BIFASICOS*. Tesse de mestrado. UFV, p. 70, 2007.

CAO, L., SAHU, S., ANILKUMAR, P., *et al.*, Carbon Nanoparticles as Visible-Light Photocatalysts for Efficient CO₂ Conversion and Beyond. **American Chemical Society**, v. 133, p. 4754-4757, 2011.

CAO, L., WANG, X., MEZIANI, M. J., *et al.*, Carbon Dots for Multiphoton Bioimaging. **American Chemical Society**, v. 129, p. 11318-11319, 2007.

CARVALHO, C. P., COIMBRA, J. S. R., COSTA, I. A. F., *et al.*, Equilibrium Data for PEG 4000 + Salt + Water Systems from (278.15 to 318.15) K. **American Chemical Society**, v. 52, p. 351-356, 2007.

CORMA, A., SERNA, P., Chemoselective Hydrogenation of Nitro Compounds with Supported Gold Catalysts. **Science**, v. 313, p. 332-334, 2006.

CHACON-PATINO, M. L., BLANCO-TIRADO, C., HINESTROZA, J. P., *et al.*, Biocomposite of nanostructured MnO₂ and fique fibers for efficient dye degradation. **The Royal Society of Chemistry**, v. 15, p. 2920-2928, 2013.

CHANG, C.-F., TRUONG, Q. D., CHEN, J.-R., RETRACTED: Graphene as excellent support for rapid and efficient near infrared-assisted triptic proteolysis. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 104, p. 221-228, 2013.

CHEN, S.-T., STEVENS, D. K., KANG, G., Pentachlorophenol and crystal violet degradation in water and soils using heme and hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 33, p. 3657-3665, 1999.

DA S. PINTO, T., ALVES, L. A., DE AZEVEDO CARDOZO, G., *et al.*, Layer-by-layer self-assembly for carbon dots/chitosan-based multilayer: Morphology, thickness and molecular interactions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 186, p. 81-89, 2017.

DE ALVARENGA, J. M., FIDELES, R. A., DA SILVA, M. V., *et al.*, Partition study of textile dye Remazol Yellow Gold RNL in aqueous two-phase systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 391, p. 1-8, 2015.

DE LEMOS, L. R., CAMPOS, R. A., RODRIGUES, G. D., *et al.*, Green separation of copper and zinc using triblock copolymer aqueous two-phase systems. **Separation and Purification Technology**, v. 115, p. 107-113, 2013.

DE MESQUITA, J. P., DONNICI, C. L., PEREIRA, F. V., Biobased Nanocomposites from Layer-by-Layer Assembly of Cellulose Nanowhiskers with Chitosan. **Biomacromolecules**, v. 11, p. 473-480, 2010.

DE MESQUITA, J. P., MARTELLI, P. B., GORGULHO, H. D. F., Characterization of copper adsorption on oxidized activated carbon. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, p. 1133-1143, 2006.

DE RUITER, C., OTTEN, R. R., BRINKMAN, U. A. T., *et al.*, Rapid and simple dansylation of phenolic steroids using a two-phase system and phase transfer catalysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 436, p. 429-436, 1988.

DENG, Y., ZHAO, D., CHEN, X., *et al.*, Long lifetime pure organic phosphorescence based on water soluble carbon dots. **Chemical Communications**, v. 49, p. 5751-5753, 2013.

DING, H., YU, S.-B., WEI, J.-S., *et al.*, Full-Color Light-Emitting Carbon Dots with a Surface-State-Controlled Luminescence Mechanism. **American Chemical Society**, v. 10, p. 484-491, 2016.

ESTEVEZ DA SILVA, J. C. G., GONCALVES, H. M. R., Analytical and bioanalytical applications of carbon dots. **Trac-Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, p. 1327-1336, 2011.

FAGAN, J. A., HÁROZ, E. H., IHLY, R., *et al.*, Isolation of >1 nm Diameter Single-Wall Carbon Nanotube Species Using Aqueous Two-Phase Extraction. **American Chemical Society**, v. 9, p. 5377-5390, 2015.

FAGAN, J. A., KHRIPIN, C. Y., BATISTA, C. A. S., *et al.*, Isolation of Specific Small-Diameter Single-Wall Carbon Nanotube Species via Aqueous Two-Phase Extraction. **Wiley Online Library**, v. 26, p. 2800-2804, 2014.

FAN, X., PENG, W., LI, Y., *et al.*, Deoxygenation of Exfoliated Graphite Oxide under Alkaline Conditions: A Green Route to Graphene Preparation. **WILEY-VCH Verlag**, v. 20, p. 4490-4493, 2008.

FIGUEIREDO, J. L., PEREIRA, M. F. R., FREITAS, M. M. A., *et al.*, Modification of the surface chemistry of activated carbons. **Carbon**, v. 37, p. 1379-1389, 1999.

FLOX, C., AMMAR, S., ARIAS, C., *et al.*, Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, p. 93-104, 2006.

GALINDO, C., KALT, A., UV/H₂O₂ oxidation of azodyes in aqueous media: evidence of a structure—degradability relationship. **Dyes and Pigments**, v. 42, p. 199-207, 1999.

GLATZER, H. J., DORAISWAMY, L. K., Rate enhancements due to autocatalysis and heterogenization in phase transfer catalysis: a comparative study. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 5149-5160, 2000.

GONCALVES, H., JORGE, P. A. S., FERNANDES, J. R. A., *et al.*, Hg(II) sensing based on functionalized carbon dots obtained by direct laser ablation. **Sensors and Actuators B-Chemica**, v. 145, p. 702-707, 2010.

GORGULHO, H. F., MESQUITA, J. P., GONCALVES, F., *et al.*, Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. **Carbo**, v. 46, p. 1544-1555, 2008.

HACHEM, C., BOCQUILLON, F., ZAHRAA, O., *et al.*, Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. **Dyes and Pigments**, v. 49, p. 117-125, 2001.

HELFRICH, M. R., EL-KOUEDI, M., ETHERTON, M. R., *et al.*, Partitioning and Assembly of Metal Particles and Their Bioconjugates in Aqueous Two-Phase Systems. **American Chemical Society**, v. 21, p. 8478-8486, 2005.

HERTEL, W. O. R. H., Kolloidchemische reaktionen zwischen solen von Eiweißkörpern und polymeren Kohlehydraten. **Kolloid Z.Z. Polym**, v. 47, p. 258-268, 1929.

HUGHES, M. D., XU, Y.-J., JENKINS, P., *et al.*, Tunable gold catalysts for selective hydrocarbon oxidation under mild conditions. **Nature**, v. 437, p. 1132-1135, 2005.

JIN, S. H., KIM, D. H., JUN, G. H., *et al.*, Tuning the Photoluminescence of Graphene Quantum Dots through the Charge Transfer Effect of Functional Groups. **American Chemical Society**, v. 7, p. 1239-1245, 2013.

KHANDELWAL, M., KUMAR, A., One-pot environmentally friendly amino acid mediated synthesis of N-doped graphene-silver nanocomposites with an enhanced multifunctional behavior. **The Royal Society of Chemistry**, v. 45, p. 5180-5195, 2016.

KHANDELWAL, M., KUMAR, A., One-step chemically controlled wet synthesis of graphene nanoribbons from graphene oxide for high performance supercapacitor applications. **The Royal Society of Chemistry**, v. 3, p. 22975-22988, 2015.

KHRIPIN, C. Y., FAGAN, J. A., ZHENG, M., Spontaneous Partition of Carbon Nanotubes in Polymer-Modified Aqueous Phases. **American Chemical Society**, v. 135, p. 6822-6825, 2013.

KINOSHITA, K., Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties. **Wiley**, v. p. 1988.

KOVALEV, D., FUJII, M., Silicon Nanocrystals: Photosensitizers for Oxygen Molecules. **WILEY-VCH Verlag**, v. 17, p. 2531-2544, 2005.

KOZÁK, O., SUDOLSKÁ, M., PRAMANIK, G., *et al.*, Photoluminescent Carbon Nanostructures. **American Chemical Society**, v. 28, p. 4085-4128, 2016.

LAIDLER, K. J., A glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics (IUPAC Recommendations 1996). v. 68, p. 149, 1996.

LANDINI, D., MAIA, A., MONTANARI, F., Mechanism of phase-transfer catalysis. **The Royal Society of Chemistry**, v. p. 112-113, 1977.

LI, C.-X., YU, C., WANG, C.-F., *et al.*, Facile plasma-induced fabrication of fluorescent carbon dots toward high-performance white LEDs. **Journal of Materials Science**, v. 48, p. 6307-6311, 2013.

LI, H., HE, X., KANG, Z., *et al.*, Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design. **WILEY-VCH Verlag**, v. 49, p. 4430-4434, 2010.

LI, H., LIU, R., KONG, W., *et al.*, Carbon quantum dots with photo-generated proton property as efficient visible light controlled acid catalyst. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 6, p. 867-873, 2014.

LI, X., WANG, H., SHIMIZU, Y., *et al.*, Preparation of carbon quantum dots with tunable photoluminescence by rapid laser passivation in ordinary organic solvents. **The Royal Society of Chemistry**, v. 47, p. 932-934, 2011.

LIM, S. Y., SHEN, W., GAO, Z., Carbon quantum dots and their applications. **The Royal Society of Chemistry**, v. 44, p. 362-381, 2015.

LIU, H., YE, T., MAO, C., Fluorescent Carbon Nanoparticles Derived from Candle Soot. **WILEY-VCH Verlag**, v. 46, p. 6473-6475, 2007.

LIU, Y., ZHAO, Y., ZHANG, Y., One-step green synthesized fluorescent carbon nanodots from bamboo leaves for copper(II) ion detection. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 196, p. 647-652, 2014.

LU, Y., WANG, J., YUAN, H., *et al.*, Separation of carbon quantum dots on a C18 column by binary gradient elution via HPLC. **The Royal Society of Chemistry**, v. 6, p. 8124-8128, 2014.

LUCCHESI, A. M., MARZORATI, L., Catálise de transferência de fase. **Química Nova**, v. 23, p. 641-652, 2000.

LUO, P. G., SAHU, S., YANG, S.-T., *et al.*, Carbon "quantum" dots for optical bioimaging. **The Royal Society of Chemistry**, v. 1, p. 2116-2127, 2013.

MA, Z., MING, H., HUANG, H., *et al.*, One-step ultrasonic synthesis of fluorescent N-doped carbon dots from glucose and their visible-light sensitive photocatalytic ability. **The Royal Society of Chemistry**, v. 36, p. 861-864, 2012.

MAGESTE, A. B., DE LEMOS, L. R., DIAS FERREIRA, G. M., *et al.*, Aqueous two-phase systems: An efficient, environmentally safe and economically viable method for purification of natural dye carmine. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 7623-7629, 2009.

MARTINS, J. P., CARVALHO, C. D. P., SILVA, L. H. M. D., *et al.*, Liquid-Liquid Equilibria of an Aqueous Two-Phase System Containing Poly(ethylene) Glycol 1500 and Sulfate Salts at Different Temperatures. **American Chemical Society**, v. 53, p. 238-241, 2008.

MARTINS, N. C. T., ÂNGELO, J., GIRÃO, A. V., *et al.*, N-doped carbon quantum dots/TiO₂ composite with improved photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 193, p. 67-74, 2016.

MEDEIROS, J. D., KANIS, L. A., Avaliação do efeito de polietilenoglicóis no perfil de extratos de *Mikania glomerata* Spreng., Asteraceae, e *Passiflora edulis* Sims, Passifloraceae. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 20, p. 796-802, 2010.

MING, H., MA, Z., LIU, Y., *et al.*, Large scale electrochemical synthesis of high quality carbon nanodots and their photocatalytic property. **The Royal Society of Chemistry**, v. 41, p. 9526-9531, 2012.

MONDAL, S., Methods of Dye Removal from Dye House Effluent—An Overview. **Mary Ann Liebert, Inc., publishers**, v. 25, p. 383-396, 2008.

NGUYEN, T. A., JUANG, R.-S., Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 109-117, 2013.

NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., *et al.*, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, p. 666-669, 2004.

PARK, Y., YOO, J., LIM, B., *et al.*, Improving the functionality of carbon nanodots: doping and surface functionalization. **The Royal Society of Chemistry**, v. 4, p. 11582-11603, 2016.

PARSONS, S., *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. **IWA Publishing**, v. p. 2004.

PATRÍCIO, P. D. R., MAGESTE, A. B., DE LEMOS, L. R., *et al.*, Phase diagram and thermodynamic modeling of PEO + organic salts + H₂O and PPO + organic salts + H₂O aqueous two-phase systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 305, p. 1-8, 2011.

PENG-GANG, R., DING-XIANG, Y., XU, J., *et al.*, Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate. **Nanotechnology**, v. 22, p. 055705, 2011.

POON, C. S., HUANG, Q., FUNG, P. C., Degradation kinetics of cuprophenyl yellow RL by UV/H₂O₂/ultrasonication (US) process in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 38, p. 1005-1014, 1999.

POSTHUMA-TRUMPIE, G. A., WICHERS, J. H., KOETS, M., *et al.*, Amorphous carbon nanoparticles: a versatile label for rapid diagnostic (immuno)assays. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 402, p. 593-600, 2012.

RAJABI, H. R., KHANI, O., SHAMSIPUR, M., *et al.*, High-performance pure and Fe³⁺-ion doped ZnS quantum dots as green nanophotocatalysts for the removal of malachite green under UV-light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 250–251, p. 370-378, 2013.

ROBBINS, M. H., DRAGO, R. S., Activation of Hydrogen Peroxide for Oxidation by Copper(II) Complexes. **Journal of Catalysis**, v. 170, p. 295-303, 1997.

RODRIGUES, G. D., DA SILVA, M. D. C. H., DA SILVA, L. H. M., *et al.*, Liquid–Liquid Phase Equilibrium of Triblock Copolymer L64, Poly(ethylene oxide-b-propylene oxide-b-ethylene oxide), with Sulfate Salts from (278.15 to 298.15) K. **American Chemical Society**, v. 54, p. 1894-1898, 2009.

RODRIGUES, G. D., DE LEMOS, L. R., MENDES DA SILVA, L. H., *et al.*, Application of hydrophobic extractant in aqueous two-phase systems for selective extraction of cobalt, nickel and cadmium. **Journal of Chromatography A**, v. 1279, p. 13-19, 2013.

SAFAVI, A., SEDAGHATI, F., SHAHBAAZI, H., *et al.*, Facile approach to the synthesis of carbon nanodots and their peroxidase mimetic function in azo dyes degradation. **The Royal Society of Chemistry**, v. 2, p. 7367-7370, 2012.

SANTESSON, S., BARINAGA-REMENTERIA RAMÍREZ, I., VIBERG, P., *et al.*, Affinity Two-Phase Partitioning in Acoustically Levitated Drops. **American Chemical Society**, v. 76, p. 303-308, 2004.

SANTOS, E. M., TEIXEIRA, A. P. D. C., DA SILVA, F. G., *et al.*, New heterogeneous catalyst for the esterification of fatty acid produced by surface aromatization/sulfonation of oilseed cake. **Fuel**, v. 150, p. 408-414, 2015.

SCHLÖGL, R., ABD HAMID, S. B., Nanocatalysis: Mature Science Revisited or Something Really New? **WILEY-VCH Verlag**, v. 43, p. 1628-1637, 2004.

SHAHRIARI, S., TAGHIKHANI, V., VOSSOUGH, M., *et al.*, Measurement of partition coefficients of β -amylase and amyloglucosidase enzymes in aqueous two-phase systems containing poly(ethylene glycol) and $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 292, p. 80-86, 2010.

SHAN, X., CHAI, L., MA, J., *et al.*, B-doped carbon quantum dots as a sensitive fluorescence probe for hydrogen peroxide and glucose detection. **The Royal Society of Chemistry**, v. 139, p. 2322-2325, 2014.

SHEN, J., ZHU, Y., CHEN, C., *et al.*, Facile preparation and upconversion luminescence of graphene quantum dots. **The Royal Society of Chemistry**, v. 47, p. 2580-2582, 2011.

SHEN, J., ZHU, Y., YANG, X., *et al.*, Graphene quantum dots: emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices. **The Royal Society of Chemistry**, v. 48, p. 3686-3699, 2012.

SILVA, L. H. M. D., LOH, W., Sistemas aquosos bifásicos: fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas. **Qupimica Nova**, v. 29, p. 1345-1351, 2006.

SILVA, M. D. C. H. D., SILVA, L. H. M. D., PAGGIOLI, F. J., *et al.*, Sistema aquoso bifásico: uma alternativa eficiente para extração de íons. **Química nova**, v. 29, p. 1332-1339, 2006.

SIMPSON, A. M., AARYASOMAYAJULA, R. V. S., CONKLING, C., *et al.*, Carbon dots: Synthesis, characterization, modification, and their bioanalytical/biomedical applications. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 245, p. 2013.

SPADARO, J. T., ISABELLE, L., RENGANATHAN, V., Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation. **American Chemical Society**, v. 28, p. 1389-1393, 1994.

STARKS, C. M., Phase-transfer catalysis. I. Heterogeneous reactions involving anion transfer by quaternary ammonium and phosphonium salts. **American Chemical Society**, v. 93, p. 195-199, 1971.

SUN, Y.-P., ZHOU, B., LIN, Y., *et al.*, Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence. **American Chemical Society**, v. 128, p. 7756-7757, 2006.

SUN, Y., WANG, W., ZHANG, L., *et al.*, The photocatalysis of Bi₂MoO₆ under the irradiation of blue LED. **Materials Research Bulletin**, v. 48, p. 4357-4361, 2013.

THOMAS, H. R., DAY, S. P., WOODRUFF, W. E., *et al.*, Deoxygenation of Graphene Oxide: Reduction or Cleaning? **American Chemical Society**, v. 25, p. 3580-3588, 2013.

TIAN, R., HU, S., WU, L., *et al.*, Tailoring surface groups of carbon quantum dots to improve photoluminescence behaviors. **Applied Surface Science**, v. 301, p. 156-160, 2014.

TITIRICI, M.-M., WHITE, R. J., FALCO, C., *et al.*, Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. **The Royal Society of Chemistry**, v. 5, p. 6796-6822, 2012.

TSANG, C. H. A., LIU, Y., KANG, Z., *et al.*, Metal (Cu, Au)-modified silicon nanowires for high-selectivity solvent-free hydrocarbon oxidation in air. **The Royal Society of Chemistry**, v. p. 5829-5831, 2009.

TURNER, M., GOLOVKO, V. B., VAUGHAN, O. P. H., *et al.*, Selective oxidation with dioxygen by gold nanoparticle catalysts derived from 55-atom clusters. **Macmillan Publishers Limited. All rights reserved**, v. 454, p. 981-983, 2008.

TYRE, B. W., WATTS, R. J., MILLER, G. C., Treatment of Four Biorefractory Contaminants in Soils Using Catalyzed Hydrogen Peroxide. **American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America**, v. 20, p. 832-838, 1991.

VAUTIER, M., GUILLARD, C., HERRMANN, J.-M., Photocatalytic Degradation of Dyes in Water: Case Study of Indigo and of Indigo Carmine. **Journal of Catalysis**, v. 201, p. 46-59, 2001.

WANG, D.-W., LI, F., LIU, M., *et al.*, 3D Aperiodic Hierarchical Porous Graphitic Carbon Material for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage. **WILEY-VCH Verlag**, v. 120, p. 379-382, 2008.

WANG, W., CHENG, L., LIU, W., Biological applications of carbon dots. **Science-China Chemistry**, v. 57, p. 522-539, 2014.

WANG, X., CAO, L., LU, F., *et al.*, Photoinduced electron transfers with carbon dots. **The Royal Society of Chemistry**, v. p. 3774-3776, 2009.

WANG, X., CAO, L., YANG, S.-T., *et al.*, Bandgap-Like Strong Fluorescence in Functionalized Carbon Nanoparticles. **WILEY-VCH Verlag**, v. 122, p. 5438-5442, 2010.

WANG, X., QU, K., XU, B., *et al.*, Microwave assisted one-step green synthesis of cell-permeable multicolor photoluminescent carbon dots without surface passivation reagents. **The Royal Society of Chemistry**, v. 21, p. 2445-2450, 2011.

WANG, Y., HU, A., Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. **The Royal Society of Chemistry**, v. 2, p. 6921-6939, 2014.

WANG, Y., LI, Y., YAN, Y., *et al.*, Luminescent carbon dots in a new magnesium aluminophosphate zeolite. **The Royal Society of Chemistry**, v. 49, p. 9006-9008, 2013.

WEBER, W. P., GOKEL, G. W., Phase transfer catalysis in organic synthesis. **Springer-Verlag**, v. p. 1977.

WU, D., DENG, X., HUANG, X., *et al.*, Low-Cost Preparation of Photoluminescent Carbon Nanodots and Application as Peroxidase Mimetics in Colorimetric Detection of H₂O₂ and Glucose. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 13, p. 6611-6616, 2013.

XIN, G., MENG, Y., MA, Y., *et al.*, Tunable photoluminescence of graphene oxide from near-ultraviolet to blue. **Materials Letters**, v. 74, p. 71-73, 2012.

XU, M., EYRING, E. M., PETRUCCI, S., Anion solvation effects in polymer-electrolytes: NaSCN and LiSCN in PEO-400 and in PEG-400. **Solid State Ionics**, v. 83, p. 293-300, 1996.

XU, X., RAY, R., GU, Y., *et al.*, Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. **American Chemical Society**, v. 126, p. 12736-12737, 2004.

XU, Y., WU, M., FENG, X.-Z., *et al.*, Reduced Carbon Dots versus Oxidized Carbon Dots: Photo- and Electrochemiluminescence Investigations for Selected Applications. **Chemistry - A European Journal**, v. 19, p. 6282-6288, 2013.

XU, Y., WU, M., FENG, X.-Z., *et al.*, Reduced Carbon Dots versus Oxidized Carbon Dots: Photo- and Electrochemiluminescence Investigations for Selected Applications. **WILEY-VCH Verlag**, v. 19, p. 6282-6288, 2013.

YANG, S.-T., CAO, L., LUO, P. G., *et al.*, Carbon Dots for Optical Imaging in Vivo. **American Chemical Society**, v. 131, p. 11308-11309, 2009.

ZAFARANI-MOATTAR, M. T., SADEGHI, R., Phase Diagram Data for Several PPG + Salt Aqueous Biphasic Systems at 25 °C. **American Chemical Society**, v. 50, p. 947-950, 2005.

ZHANG, F., ZHAO, J., SHEN, T., *et al.*, TiO₂-assisted photodegradation of dye pollutants II. Adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO₂ dispersions under visible light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 15, p. 147-156, 1998.

ZHANG, H., HUANG, H., MING, H., *et al.*, Carbon quantum dots/Ag₃PO₄ complex photocatalysts with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light. **The Royal Society of Chemistry**, v. 22, p. 10501-10506, 2012.

ZHANG, J., YU, S.-H., Carbon dots: large-scale synthesis, sensing and bioimaging. **Materials Today**, v. 19, p. 382-393, 2016.

ZHANG, J., ZHANG, X., DONG, S., *et al.*, N-doped carbon quantum dots/TiO₂ hybrid composites with enhanced visible light driven photocatalytic activity toward dye wastewater degradation and mechanism insight. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 325, p. 104-110, 2016.

ZHAO, M., YANG, F., XUE, Y., *et al.*, Effects of Edge Oxidation on the Stability and Half-Metallicity of Graphene Quantum Dots. **WILEY-VCH Verlag**, v. 15, p. 157-164, 2014.

ZHAO, M., YANG, F., XUE, Y., *et al.*, A Time-Dependent DFT Study of the Absorption and Fluorescence Properties of Graphene Quantum Dots. **WILEY-VCH Verlag**, v. 15, p. 950-957, 2014.

ZHENG, L., CHI, Y., DONG, Y., *et al.*, Electrochemiluminescence of Water-Soluble Carbon Nanocrystals Released Electrochemically from Graphite. **American Chemical Society**, v. 131, p. 4564-4565, 2009.

ZHOU, J., BOOKER, C., LI, R., *et al.*, An Electrochemical Avenue to Blue Luminescent Nanocrystals from Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs). **American Chemical Society**, v. 129, p. 744-745, 2007.

ZHU, H., WANG, X., LI, Y., *et al.*, Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties. **The Royal Society of Chemistry**, v. p. 5118-5120, 2009.

ZHU, S., ZHANG, J., TANG, S., *et al.*, Surface Chemistry Routes to Modulate the Photoluminescence of Graphene Quantum Dots: From Fluorescence Mechanism to Up-Conversion Bioimaging Applications. **WILEY-VCH Verlag**, v. 22, p. 4732-4740, 2012.

ZHU, W., ZHANG, J., JIANG, Z., *et al.*, High-quality carbon dots: synthesis, peroxidase-like activity and their application in the detection of H₂O₂, Ag⁺ and Fe³⁺. **Rsc Advances**, v. 4, p. 17387-17392, 2014.