



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
Instituto de Química
Programa de Pós-graduação em Química

**Efeito de funcionalizações nas propriedades eletrônicas de
pontos quânticos de grafeno visando aplicações em
sensores químicos: Contribuições teóricas e experimentais**

Bruno Santana Sampaio

Dissertação de Mestrado

Salvador

2024

Bruno Santana Sampaio

Efeito de funcionalizações nas propriedades eletrônicas de pontos quânticos de grafeno visando aplicações em sensores químicos: Contribuições teóricas e experimentais

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal da Bahia para obtenção do título de mestre em Química

Orientadora: Profa. Dr. Luiza Amim Mercante

Co-orientador: Prof. Dr. Tiago Vinicius Alves

Salvador

2024

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais, Arivaldo e Fernanda, por acreditarem em mim, pelo amor e apoio para eu continuar correndo atrás de meus sonhos. Também gostaria de agradecer a meu irmão, Gabriel, atualmente estudante de Física e com quem converso sobre ciência desde que ele estava ainda na escola, pelo mesmo motivo. Gostaria de agradecer também a Hannah, minha namorada e futura esposa, por todo apoio e amor nesses sete anos.

Gostaria de agradecer à Profa. Dra. Luiza Mercante, minha orientadora, por, primeiramente, ter me aceitado como aluno de mestrado, por ter proposto um trabalho teórico-experimental que foi essencial para eu me encontrar como cientista, pelas conversas sobre ciência e carreira, e por toda a atenção e orientação durante estes dois anos que contribuiu muito para minha formação. Agradeço também ao Prof. Dr. Tiago Alves pela co-orientação nos últimos dois anos, pelas discussões sobre química teórica que foram essenciais para minha formação e planejamento de carreira, pelas conversas, e pela orientação nestes dois anos. Agradeço também ao professor Roberto Rivelino, pelas discussões sobre ciência e carreira científica, que me trouxeram muitos aprendizados.

Agradeço ao grupo LaTEC por ter me acolhido. Mais especificamente, agradeço a Joel Leitão e Murilo Queiroz pela amizade, conversas e contribuições para o meu aprendizado de química teórica. Agradeço também a Daniel Moura, Hanna Carvalho, Suelen Aquino, Lucas Tanajura e Edivânia Santana, pelo companheirismo e discussões. Agradeço também a Jonatas de Oliveira pelas conversas e contribuições para o aspecto experimental deste trabalho. Agradeço a Felipe dos Santos, pelas discussões sobre química e por me acompanhar durante uma parte deste mestrado.

Agradeço à CNPq pela bolsa de mestrado concedida. Agradeço também programa de pós-graduação pelo apoio em viagem para congresso.



TERMO DE APROVAÇÃO

BRUNO SANTANA SAMPAIO

"Efeito de funcionalizações nas propriedades eletrônicas de pontos quânticos de grafeno visando aplicação em sensores químicos: contribuições teóricas e experimentais"

Defesa de Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Profa. Dra. Luiza Amim Mercante Luiza Amim Mercante
Doutorado em Química pela Universidade Federal Fluminense (UFF)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Tiago Vinicius Alves Tiago V. A. Alves
Doutorado em Ciências pela Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Roberto Rivelino Melo Moreno Roberto R. Melo Moreno
Doutorado em Física pela Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Ataulpa Albert Carmo Braga Ataulpa A. C. Braga
Doutorado em Química pela Universidade Estadual de Campinas
Universidade de São Paulo

Salvador, 28 de agosto de 2024.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de Ciências e Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI - UFBA.

S192 Sampaio, Bruno Santana

Efeito de funcionalizações nas propriedades eletrônicas de pontos quânticos de grafeno visando aplicações em sensores químicos: contribuições teóricas e experimentais/ Bruno Santana Sampaio. – Salvador, 2024.

98 f.

Orientadora: Profa. Dra. Luiza Amim Mercante

Coorientador: Prof. Dr. Tiago Vinicius Alves

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química, 2024.

1. Sensores químicos. 2. Química Computacional. 3. DFT. 4. Pontos Quânticos de Grafeno (GQDs). I. Mercante, Luiza Amim. II. Alves, Tiago Vinicius. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDU:54:004

Sumário

Lista de Tabelas	7
Lista de Figuras	8
Lista de Abreviaturas	10
Resumo	11
Abstract	12
Capítulo 1: Introdução	11
Capítulo 2: Objetivos	15
2.1. Objetivos gerais.....	15
2.2. Objetivos específicos.....	15
Capítulo 3: Fundamentação Teórica	16
3.1. Pontos quânticos de grafeno.....	16
3.2. Sensores Químicos.....	20
3.3. Métodos de Estrutura Eletrônica.....	22
3.3.1. O Método de Hartree-Fock.....	25
3.3.2. Bases Atômicas.....	28
3.3.3. Teoria do Funcional da Densidade.....	30
3.4. Interações não-covalentes e AIM.....	35
Capítulo 4: Materiais e métodos	39
4.1. Metodologia computacional.....	39
4.2. Síntese dos GQDs.....	40
4.2.1. GQDs.....	40
4.2.2. N-GQDs.....	40
4.2.3. N,S-GQDs.....	40
4.3. Caracterização físico-química.....	41
4.4. Determinação do valor de QY.....	41
4.5. Detecção de TMA.....	42
4.5.1. Sensor Elétrico.....	42
4.5.2. Sensor Óptico.....	42
Capítulo 5: Resultados e Discussões	44
5.1. Efeito do grupo funcional oxigenado.....	44
5.2. Avaliação da presença de dopantes nas propriedades ópticas de GQDs.....	53
Capítulo 5: Considerações Finais e Perspectivas	69
Referências bibliográficas	71
Apêndice	88

Lista de Tabelas

Tabela 1: Valores de r_e (Å) e D_e (kcal/mol), calculados no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p), para os complexos (1)-(9).....	45
Tabela 2: Grupo funcional presente em maior quantidade em cada estrutura e nomenclaturas adotadas para os sensores elétricos e dispersões obtidas por método hidrotermal	52
Tabela 3: Comparação dos valores de QY obtidos para GQDs, N-GQDs e N,S-GQDs, com valores apresentados na literatura.	61

Lista de Figuras

Figura 1: Relação entre o tamanho do GQDs e a sua faixa de emissão. Os valores em porcentagem indicam o quanto de cada forma está presente no material. Fonte: Kim et al. ⁴⁵	17
Figura 2: Emissão característica de um GO: (a) com menos carbonos sp^2 ; (b) com mais carbonos sp^2 , em que as regiões em laranja são os carbonos sp^2 . Adaptado de: Chien et al. ⁴⁹	18
Figura 3: Estruturas de GQDs com bordas: (a) armchair, (b) Zigzag, e (c) armchair e zigzag.....	19
Figura 4: Sensor de gás para a detecção de NO_2 , e seus componentes. Adaptado de: Shaik et al. ⁸⁵	22
Figura 5: Representação bidimensional da relação RDG vs $sign(\lambda_2)\rho$ e isosuperfícies 3D. Adaptado de: Contreras-García et al. ¹¹⁹	38
Figura 6: CEPs dos scans realizados nas estruturas: (a) GQDs-OH; (b) GQDs-Ep; (c) GQDs-COOH e modelos propostos para a simulação computacional .	45
Figura 7: Isosuperfícies da interação entre a TMA e GQDs-OH nos sítios: (a) O-H da borda (1), (b) O-H basal (2), e (c) carbono (3). Valor de contorno = 0,50 a.u.	47
Figura 8: Pontos críticos (3,-1), em amarelo, e caminhos de ligação, em laranja, para as estruturas otimizadas considerando: (a) a interação em (1), e (b) a interação em (2).	48
Figura 9: Isosuperfícies da interação entre a TMA e GQDs-Ep nos sítios: (a) carbono (4), (b) carbono (5), e (c) carbono (6). Valor de contorno = 0,50 a.u..	49
Figura 10: Pontos críticos (3,-1), em amarelo, e caminhos de ligação, em laranja, da interação entre GQDs-Ep e TMA no: (a) carbono (4), e (b) carbono (5).	50
Figura 11: Isosuperfícies da interação entre a TMA e GQDs-COOH nos sítios: (a) carbono (7), (b) carbono (8), e (c) O-H em (9). Valor de contorno = 0,50 a.u.	50
Figura 12: CEPs das interações dos scans (9) e (10), obtidas para a estrutura GQDs-COOH	52
Figura 13: Respostas elétricas obtidas para o sensor GQDs-OH, GQDs-Ep e GQDs-COOH frente a 50 ppm de TMA.....	53
Figura 14: Espectros XPS para os GQDs: (a) espectro completo e (b) espectro de alta resolução para o C 1s.	55
Figura 15: Espectros XPS para os N-GQDs: (a) espectro completo dos N-GQDs; (b) espectro em alta resolução para o C 1s dos N-GQDs; (c) espectro em alta resolução para o N 1s dos N-GQDs. E os espectros XPS para os N,S-GQDs: (d) espectro completo dos N,S-GQDs; (e) espectro em alta resolução para o C 1s dos N,S-GQDs; (f) espectro em alta resolução para o N 1s dos N,S-GQDs....	55
Figura 16: Espectros infravermelho por transformada de Fourier do: (a) GQDs; (b) N-GQDs; (c) N,S-GQDs	57
Figura 17: Curva de TGA (em verde) e DTG (em azul) do GQDs na faixa de 0-800°C	58

Figura 18: Espectros do GQDs de: (a) UV-Vis, e (b) Fluorescência, em que os insets representam a cor da dispersão sob lâmpada UV e os λ_{Exc} utilizados. .	59
Figura 19: Espectros do N-GQDs de: (a) UV-Vis, e (b) Fluorescência, em que os insets representam a cor da dispersão sob lâmpada UV e os λ_{Exc} utilizados. .	59
Figura 20: Espectros do N,S-GQDs de: (a) UV-Vis, e (b) Fluorescência, em que os insets representam a cor da dispersão sob lâmpada UV e os λ_{Exc} utilizados.	60
Figura 21: Espectros de fluorescência, sob mesma diluição, do N,S-GQDs (em preto), N-GQDs (em vermelho) e GQDs (em magenta)	61
Figura 22: Emissão das dispersões GQDs (em preto), N-GQDs (vermelho) e N,S-GQDs (em azul) em diferentes pHs.	62
Figura 23: Fit linear do quenching parcial obtido para o N-GQDs entre os pHs 6-12.....	63
Figura 24: Variação da intensidade de emissão do GQDs frente a presença da TMA em diferentes concentrações (de cima para baixo: 0; 0,6; 1,2; 1,8; 2,4; 6,0; 12; 18; 24; 36; 48 mmol/L)	64
Figura 25: Variação da intensidade de emissão do N-GQDs frente a presença da TMA em diferentes concentrações (de cima para baixo: 0; 0,6; 1,2; 1,8; 2,4; 6,0; 12; 18; 24; 36; 48 mmol/L)	65
Figura 26: Variação da intensidade de emissão do N,S-GQDs frente a presença da TMA: (a) quenching obtido em diferentes concentrações de TMA (de cima para baixo: 0; 0,6; 1,2; 1,8; 2,4; 6,0; 12; 18; 24; 36; 48 mmol/L);	66
Figura 27: Fluorescência das fibras de celulose imersas em N,S-GQDs e quenching obtido, após exposição por 5 min à TMA, para o filme sem diluição e com diluição de 1:5 e 1:10 em água (da esquerda para a direita).	67

Lista de Abreviaturas

- AIM** – *Atoms in Molecules* - Átomos em Moléculas
- BP** – *Bond Path* – Caminho de ligação
- BCP** – *Bond Critical Point* – Ponto crítico de ligação
- CEP** – Curva de Energia Potencial
- CGTO** – *Contracted Gaussian-type Orbitals* - Funções gaussianas contraídas
- CP** – *Critical Point* – Ponto Crítico
- D_e** – *Dissociation Energy* – Energia de dissociação
- DFT** – *Density Functional theory* – Teoria do funcional da densidade
- DTG** – *Differential thermogravimetry* – Termogravimetria derivada
- GGA** – *Generalized Gradient Approximation* – Aproximação do gradiente generalizado
- GQDs** – *Graphene quantum dot* – Ponto quântico de grafeno
- N-GQDs** – Ponto quântico de grafeno dopado com nitrogênio
- N,S-GQDs** – Ponto quântico de grafeno co-dopado com nitrogênio e enxofre
- HF** – Hartree-Fock
- LDA** – *Local Density Approximation* - Aproximação de densidade local
- LSDA** – *Local Spin Density Approximation* – Aproximação da densidade de spin local
- MPE** – Mapa de potencial eletrostático
- NCI** – *Non-covalent interactions* - Interações não covalentes
- PGTO** – *Primitive Gaussian-type Orbitals* - Funções gaussianas primitivas
- QY** – *Quantum yield* – Rendimento quântico
- RDG** – *Reduced Gradient Density* - Gradiente de densidade reduzida
- SEP** – Superfície de energia potencial
- STO** – *Slater Type of Orbitals* - Orbitais tipo slater
- TMA** – Trimetilamina
- TGA** – *Thermogravimetric analysis* – Análise termogravimétrica
- vdW** – Van der Waals

Resumo

Neste trabalho, foram realizados estudos teóricos-experimentais para avaliação da performance de pontos quânticos de grafeno (GQDs – do inglês, *graphene quantum dots*) para a detecção de trimetilamina (TMA). Primeiramente, avaliou-se a influência de grupos oxigenados, *i.e.*, hidroxila, carboxila e epóxi, nas estruturas de GQDs obtidos pelo método hidrotermal para a detecção de TMA. Para isso, três modelos de GQDs representativos foram propostos de forma a avaliar o efeito individual de cada grupamento funcional sob a estabilização do complexo GQD...TMA. Para este fim, construiu-se curvas de energia potencial no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p), entre a TMA e os modelos de GQDs. A diferença de interação entre os modelos foi explicada com base em análises topológicas, baseadas na teoria de átomos em moléculas e índice de interações não covalentes. Observou-se que a estrutura contendo grupos hidroxila apresentou maior interação com a TMA, e o modelo contendo apenas grupos carboxila a menor. Medidas experimentais com sensores elétricos a base de GQDs com diferentes proporções de grupos oxigenados também foram realizadas, em que estes apresentaram boa correlação com os cálculos computacionais. Em um segundo momento, avaliou-se o efeito da dopagem com nitrogênio e/ou enxofre visando a detecção óptica de TMA. Para isso, além dos GQDs sem dopagem, foram obtidos GQDs dopados com nitrogênio (N-GQDs) e codopados com nitrogênio e enxofre (N,S-GQDs). Estes produtos foram sintetizados com base no método da pirólise e caracterizados por técnicas espectroscópicas (FTIR, UV-Vis, Fluorescência e XPS) e térmica (TGA). Os GQDs dopados apresentaram maior rendimento quântico e sensibilidade à TMA, se comparado ao GQDs não dopados. Além disso, testes preliminares visando o desenvolvimento de um sensor óptico de gás foram realizados por meio da funcionalização de nanofibras de celulose, e indicaram potencial aplicação dos N,S-GQDs como sensor de gás para detecção de TMA.

Abstract

In this study, a theoretical and experimental study was performed to evaluate the performance of graphene quantum dots (GQDs) for the detection of trimethylamine (TMA). Firstly, the influence of each oxygen functional group, *i.e.*, hydroxyl, carboxyl and epoxy groups, in the hydrothermally obtained GQDs structures for the detection of TMA. To achieve this, three representative GQDs models were proposed to evaluate the individual effect of each group in the stabilization of the GQD···TMA complex. For this end, potential energy curves were built at the M06-2X/6-31+G(d,p) level of theory, between TMA and the GQDs models. The difference on the interaction for each model was explained by a topology analysis, based on the atoms in molecules theory and non-covalent interaction index analysis. GQDs based electrical sensors, with different proportions of oxygen functional groups, were also obtained, in which the sensing measurements exhibited a good correlation with the theoretical results. The obtained electrical responses showed good correlation with the computational results. In a second moment, the effect of doping with nitrogen and/or sulfur was considered, to achieve enhanced optical detection towards TMA. To achieve this, other than the undoped GQDs, nitrogen doped GQDs (N-GQDs) and codoped nitrogen and sulfur GQDs (N,S-GQDs) were obtained. These products were synthesized by means of a pyrolysis method, and characterized by spectroscopic techniques (FTIR, UV-Vis, Fluorescence and XPS) and thermal analysis (TGA and DTG). The doped GQDs exhibited a higher quantum yield and sensibility towards TMA, if compared with the undoped GQDs. Besides, preliminary tests, aiming to obtain a optical gas sensor, were performed by the functionalization of cellulose nanofibers, and indicated the potential of the N,S-GQDs as a gas sensor for TMA detection.

Capítulo 1: Introdução

O desenvolvimento de sensores químicos para a detecção de aminas voláteis têm sido alvo de intensas investigações ao longo dos anos.¹ Este fato está associado à toxicidade para humanos que estas aminas apresentam, e do seu potencial uso em certas aplicações, como avaliação da qualidade de alimentos e atuação como biomarcadores de algumas doenças.²⁻⁴ A trimetilamina (TMA), por exemplo, é uma amina volátil que pode ser utilizada como biomarcador para doenças renais, e também como indicador para determinação se alimentos ricos em proteína estão apropriados, ou não, para consumo.⁵⁻⁸

Diferentes materiais vêm sendo empregados para o desenvolvimento de sensores químicos para TMA, incluindo óxidos semicondutores, nanopartículas metálicas e materiais carbonáceos.^{9,10} Dentre esses, os nanomateriais a base de carbono se destacam devido às suas propriedades mecânicas, químicas, térmicas, ópticas e eletrônicas.^{11,12} Na literatura, já são encontrados sensores a base de nanomateriais carbonáceos com alta sensibilidade para TMA, como no caso do trabalho desenvolvido por Lim *et al.*,¹³ no qual foi desenvolvido um sensor baseado em nanotubos de carbono de parede única para avaliação, em tempo real, da qualidade de frutos do mar. Com este sistema, foi possível detectar a TMA em concentrações de até 10 fM. Esses resultados demonstram a alta sensibilidade possível de ser obtida com nanomateriais a base de carbono.

Além dos nanotubos, o grafeno e seus derivados, *e.g.*, óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e pontos quânticos de grafeno (GQDs – do inglês, *graphene quantum dots*), são materiais que têm sido amplamente utilizados para o desenvolvimento de sensores para a detecção de aminas.⁹ Nesse contexto, os GQDs se destacam por apresentarem alta área superficial, propriedades ópticas dependentes do tamanho, alta fotoestabilidade, alta sensibilidade e seletividade, alta solubilidade em água, baixa toxicidade e alta estabilidade química.¹⁴⁻¹⁶ Os GQDs também podem ser funcionalizados,¹⁷ sendo esta uma estratégia eficiente para a modulação das propriedades ópticas de GQDs.^{18,19}

Um dos modos de avaliar a modulação da luminescência de um material é pela medida do rendimento quântico (QY – do inglês *quantum yield*). Segundo Lakowicz,²⁰ o QY é uma medida da proporção entre fótons emitidos e absorvidos

pela amostra. Os GQDs não dopados apresentam valores QY comumente obtidos na faixa de 2-22%.²¹ Neste contexto, a dopagem é uma estratégia adequada para o aumento deste parâmetro. Ma *et al.*²² reportaram a obtenção de GQDs dopados com nitrogênio com QY de 95%. A possibilidade de se projetar GQDs com maiores valores de QY é particularmente interessante para o desenvolvimento de sensores fluorescentes, uma vez que quanto maior a intensidade da fluorescência, maior a sensibilidade e menor o limite de detecção do material.^{23,24}

A presença de outros grupamentos funcionais na estrutura dos GQDs também pode levar a um aumento da capacidade de interação com certos analitos, o que é um fator importante para a performance de um sensor químico.⁷ Menezes *et al.*,²⁵ discute este fato pela realização de cálculos de estrutura eletrônica baseados na teoria do funcional da densidade (DFT). Nesse estudo, os autores construíram curvas de energia potencial da interação de alguns analitos gasosos, tais como NH₃, NO₂, CO e SO₂, com GQDs sem nenhuma funcionalização e, outros dopados com boro, nitrogênio ou alumínio. Eles demonstraram que a interação com NO₂, por exemplo, apresentou um acréscimo considerável na energia de dissociação (D_e) de 14,84 kJ/mol para 204,76 kJ/mol, para os GQDs dopado com alumínio, e para 136,49 kJ/mol, para os dopado com nitrogênio. Também foram observadas variações na energia de dissociação para os outros gases/estruturas, o que demonstra a importância de se racionalizar a composição do material visando a detecção de um analito.

No entanto, é necessário compreender, a nível microscópico, o tipo de interação entre o sensor e o analito, o que comumente não é possível de se determinar experimentalmente. Nesse sentido, a combinação entre estudos experimentais e teóricos aparece como uma estratégia promissora para a compreensão do sistema em estudo.²⁶ Arunragasa *et al.*²⁷ empregaram essa abordagem para entender o mecanismo de interação entre GQDs e moléculas de amônia. Os GQDs foram sintetizados empregando um método hidrotermal e, com base em cálculos DFT em uma aproximação *tight-binding*, foram construídas curvas de energia potencial (CEP) para avaliar o processo de adsorção da amônia nos GQDs. Nesta investigação, os autores concluíram que a interação ocorre majoritariamente via ligação de hidrogênio com o grupamento hidroxila presente na borda do GQD. Estudos como esse permitem fazer uma

correlação entre composição e atividade sensorial, auxiliando potenciais modificações para a obtenção de materiais com sensibilidades ainda maiores.

Estes estudos podem ainda ser mais aprofundados a partir do emprego de modelos que permitam decompor os tipos de interação presentes entre os fragmentos analisados. Um dos métodos que permite este tipo de análise é o método de análise de interações não-covalentes (NCI – do inglês, *non-covalent interactions*). Essa metodologia demonstra, por meio de isosuperfícies 3D, as regiões entre fragmentos ou as regiões intramoleculares que apresentam interações fortemente atrativas, de van der Waals (vdW) e/ou repulsivas. O balanço entre essas contribuições é um fator determinante em alguns processos químicos, como, no processo de adsorção entre moléculas e superfícies, em que a análise destas pode contribuir para o desenvolvimento de novos materiais para aplicação em sensores químicos.²⁸ A análise topológica de pontos críticos (CP), baseada na teoria de átomos em moléculas (AIM – do inglês, *atoms in molecules*) também permite decompor os tipos de interações entre dois fragmentos com base no tipo de ponto crítico obtido nas regiões internucleares, e pela quantificação da densidade eletrônica (ρ) nesta região. Este arcabouço teórico tem se mostrado promissor para a análise de interações entre sensor e analito, o que pode explicar a atividade sensorial obtida.^{29,30}

Louis *et al.*²⁹ demonstraram que a análise de interações não covalentes é importante no contexto de sensores de gases, uma vez que estas governam as adsorções entre analito e sensor. Neste trabalho, os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados no nível B3LYP-D3(BJ)/def2-SV(P). A interação entre a molécula de SO₂ com Si@GQDs puro, e dopados com Ag, Au e Cu foi quantificada, objetivando compreender se a adsorção que mais estabilizava o complexo ocorria pelo enxofre ou pelo oxigênio do SO₂, além de qual dopante contribui mais para aprimorar a interação analito-sensor. A análise NCI permitiu concluir que a aproximação pelo enxofre promove uma maior estabilização do complexo, por interações via ligação de hidrogênio e vdW. Com base nas análises de NCI e AIM, foi possível compreender a maior atividade sensorial do sensor Cu_Si@GQDs e prever a possibilidade de reuso deste sensor. Deste modo, essas análises oferecem uma maior compreensão sobre a natureza da interação entre analito e sensor, o que contribui também para o desenvolvimento

de sensores a partir de uma relação entre cálculos computacional e experimentos.

Dentro deste contexto, este trabalho tem como objetivo integrar abordagens teórico-experimentais para o desenvolvimento de sensores químicos baseados em GQDs com diferentes proporções dos grupos oxigenados hidroxila, carboxila e epóxi, para a detecção de TMA. Não há outros trabalhos na literatura que avaliem de que forma que esta mudança na composição do material pode modular a sensibilidade à TMA. Deste modo, este é um estudo de interesse para a área de materiais e que pode contribuir para a obtenção de novos sensores químicos para a detecção de TMA.

Capítulo 2: Objetivos

2.1. Objetivos gerais

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência de diferentes grupos funcionais nas propriedades eletrônicas de pontos quânticos de grafeno visando a obtenção de sensores químicos por meio de uma abordagem teórico-experimental.

2.2. Objetivos específicos

- Prever, com base em cálculos DFT, por meio da construção de curvas de energia potencial e análise topológicas, o efeito da presença de grupos funcionais oxigenados sob a interação com a molécula de TMA
- Validar o método computacional por meio da resposta elétrica da exposição dos GQDs, com diferentes proporções de grupos oxigenados, à TMA
- Sintetizar e caracterizar GQDs, GQDs dopado com nitrogênio (N-GQDs) e co-dopado com nitrogênio e enxofre (N,S-GQDs) pelo método de pirólise
- Avaliar a sensibilidade dos GQDs para detecção óptica de TMA
- Explicar os resultados de detecção para o sensor óptico a base de GQDs, com base nas previsões computacionais

Capítulo 3: Fundamentação Teórica

Neste capítulo, serão apresentados alguns dos conceitos fundamentais utilizados para a compreensão dos resultados teóricos e experimentais obtidos neste trabalho. Primeiramente, será apresentada a definição do que são os GQDs, seguida de uma discussão sobre suas propriedades e, o seu potencial para aplicações em sensores químicos. Posteriormente, serão discutidos aspectos fundamentais sobre sensores químicos, métodos de estrutura eletrônica e análise das interações não covalentes.

3.1. Pontos quânticos de grafeno

O grafeno é um material do tipo bidimensional, formado por uma monocamada de átomos de carbono com hibridização sp^2 ligados entre si, em uma conformação do tipo favo de mel.^{31,32} Considerado impossível de existir, devido a fatores termodinâmicos, o grafeno foi obtido pela primeira vez em 2004 por Geim e Novoselov,³³ com o uso de uma fita adesiva (*scotch tape*).^{34,35} Diversos estudos posteriores demonstraram que esta estrutura permite que o grafeno apresente propriedades desejáveis para diversas aplicações, como no desenvolvimento de filmes condutores flexíveis, eletrodos, tintas condutoras, etc.³⁶ No entanto, o grafeno apresenta *bandgap* nulo, o que traz algumas limitações para a sua aplicação.³⁷ Alguns dispositivos eletrônicos, por exemplo, apresentam como requisito para seu funcionamento a existência de um *bandgap*.³⁸ Além disso, esta propriedade tem como consequência a ausência de propriedade fluorescente, o que traz algumas limitações para aplicações ópticas.^{39,40} Frente a isso, foram desenvolvidas algumas estratégias para introduzir um *bandgap* a este material. A introdução de grupos funcionais ao grafeno, é uma estratégia que permite alcançar este objetivo, pela obtenção de materiais como óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido. Outra estratégia foi reportada por Ponomarenko *et al.*⁴¹, pela síntese dos pontos quânticos de grafeno pela primeira vez em 2008, por meio redução em tamanho e funcionalização do grafeno.

Os GQDs são um tipo de material a base de grafeno, que apresentam dimensões laterais inferiores a 100 nm, contendo uma rede cristalina de

carbonos sp^2 e grupos funcionais em sua estrutura.^{42,43} O grafeno apresenta um raio do éxciton de Bohr infinito, de modo que fragmentos de grafeno, como o GQDs, irão apresentar efeitos de confinamento quântico.⁴⁴ Devido às dimensões do GQDs, os seus éxcitons estão confinados em três dimensões, de modo que o GQDs é classificado como uma estrutura de dimensão zero. Como consequência deste efeito, o GQDs apresenta *bandgap* diferente de zero, resultando em um material com propriedades fluorescentes.

Um aspecto interessante do efeito de confinamento quântico em GQDs, é que suas propriedades ópticas apresentam dependência com o tamanho de sua estrutura. Eda *et al.*⁴⁴ explicam este fato por meio de cálculos DFT, em que estes observaram que, partindo do benzeno até uma estrutura com 37 anéis aromáticos, há uma variação de *bandgap* na faixa de 7,0 a 2,0 eV, respectivamente. Consequentemente, a região de emissão de fluorescência do GQDs varia com o seu tamanho. Isso foi demonstrado experimentalmente por Kim *et al.*⁴⁵ como ilustrado na Figura 1, que mostra a dependência da região de emissão de fluorescência com o tamanho do GQD, medidos a partir da técnica de microscopia eletrônica de alta resolução.

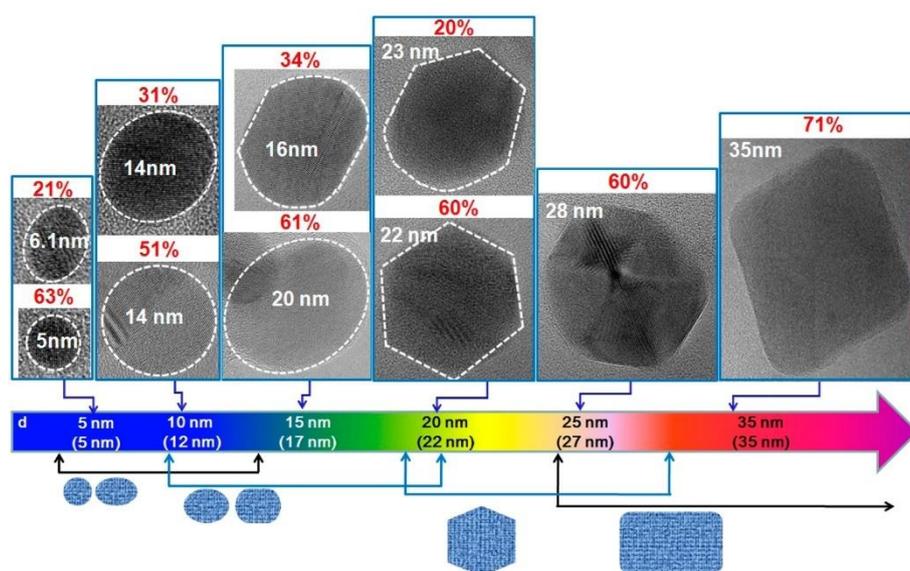


Figura 1: Relação entre o tamanho do GQDs e a sua faixa de emissão. Os valores em porcentagem indicam o quanto de cada forma está presente no material. Fonte: Kim *et al.*⁴⁵

Deste modo, o tamanho é um aspecto importante para compreender as propriedades ópticas deste material. A propriedade fluorescente também pode

ser explicada pelo fato desta ser uma estrutura funcionalizada, o que causa a introdução de carbonos sp^3 à sua rede cristalina. Conseqüentemente, há a formação de *clusters* sp^2 , isolados pelos carbonos sp^3 , que causam a localização de pares elétron-buraco.⁴⁴⁻⁴⁶ Esta maior localização facilita a taxa de recombinação entre os pares, em que estas recombinações originam transições no azul⁴⁶ e de emissões realizadas por estados induzidos por defeitos, associados à presença de funcionalizações, o que ocasiona um *redshift* das emissões (Figura 2).^{47,48}

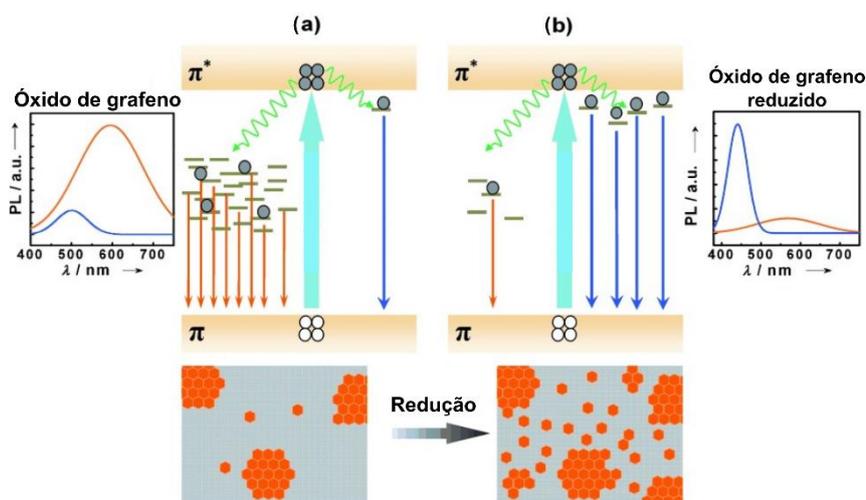


Figura 2: Emissão característica de um GO: (a) com menos carbonos sp^2 ; (b) com mais carbonos sp^2 , em que as regiões em laranja são os carbonos sp^2 . Adaptado de: Chien *et al.*⁴⁹

Estas transições são conhecidas como intrínsecas e extrínsecas, respectivamente, em que as transições eletrônicas que dão origem a emissão de luz são conhecidas como transições radiativas⁵⁰.

Deste modo, as funcionalizações empregadas na estrutura do GQDs é um fator importante para o estudo de suas propriedades ópticas. Os GQDs apresentam estrutura similar à estrutura do GO,⁴⁶ com grupos hidroxila, epóxi e carboxila⁵¹. Apesar de haver variações do modo em que estes grupos estão distribuídos, a depender da rota de síntese adotada,⁵² alguns padrões de distribuição são reportados na literatura. O modelo de GO mais conhecido e adotado é o de Lerf-Klinowski,⁵³ no qual os grupos hidroxila estão distribuídos na região basal e de borda, os grupamentos epóxi na região basal e os grupos carboxilas são mais abundantes na região de borda.⁵³⁻⁵⁷ Os grupos epóxi e hidroxila são reportados estando próximos entre si, interagindo via ligação de

hidrogênio, e presentes em ambos os lados da folha.⁵⁸ Em relação às propriedades de emissão, o grupo hidroxila é conhecido por contribuir para a ocorrência de emissões na região do azul.⁵⁹ Já os grupos carboxila e epóxi contribuem para emissões na região do verde, e suprimem parcialmente as regiões do tipo radiativa.^{60,61} Além da fluorescência, a presença de grupos funcionais oxigenados faz com que os GQDs apresentem banda na região do UV-Vis. Na região próxima à 230 nm, comumente obtém-se uma banda associada a transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e outra entre 270-390 nm, característica de transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$.⁶²⁻⁶⁴

Outra característica relevante para entender as propriedades ópticas do GQDs, é com relação ao tipo de borda presente no material. Isso porquê, além da dependência com o tamanho, as dimensões do GQDs introduzem a essa estrutura efeitos de borda, de modo que é relevante considerar o tipo de borda presente no material. Bordas com conformação do tipo *armchair* e *zig zag*, podem ser obtidas no GQDs, ou um híbrido entre os dois tipos,⁵² como ilustrados na Figura 3.

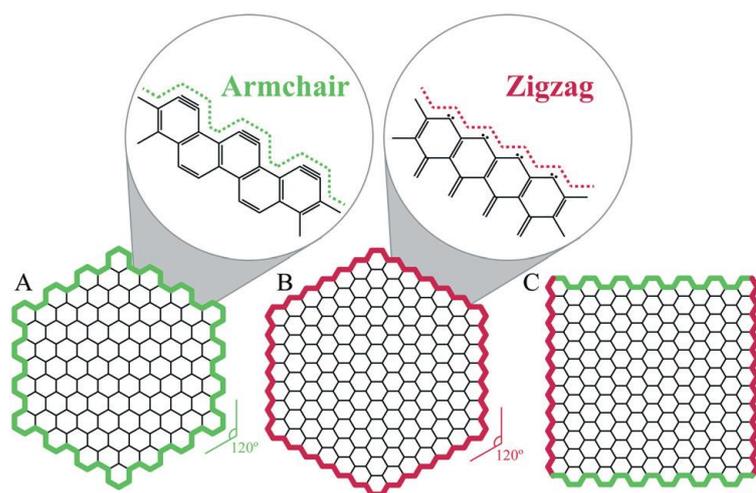


Figura 3: Estruturas de GQDs com bordas: (a) *armchair*, (b) *Zigzag*, e (c) *armchair* e *zigzag*

Em um estudo realizado por Li *et al.*⁶⁵ estes reportaram que valores de *bandgaps* maiores são obtidos em bordas do tipo *armchair*, se comparado a bordas *zigzag*, de modo que a borda também tem um papel importante na modulação do *bandgap*⁶⁶.

3.2. Sensores Químicos

Sensores químicos podem ser definidos como dispositivos que apresentam uma resposta analítica relacionada a uma informação química de interesse da amostra.⁶⁷ De modo geral, além do transdutor no caso de dispositivos sensoriais, sensores químicos apresentam como parte constituinte fundamental o material sensor (camada sensorial), que é responsável por interagir com o analito.⁶⁸ Essa interação pode ocorrer de forma covalente ou não-covalente, de modo que esta interação resulte em uma mudança de uma de suas propriedades.⁶⁹ Uma das vantagens de sensores que envolvem interações não-covalentes é a reversibilidade deste tipo de interação, possibilitando a reutilização do sensor.^{69,70} Além do tipo de interação, para o sensor atuar de forma adequada, o material sensor deve ter uma alta área superficial disponível para interação e sítios ativos adequados para estabelecer uma interação efetiva e seletiva com os analitos.⁶⁹ Dentre os tipos de sensores que podem ser obtidos, os sensores ópticos são sensores que, frente a interação entre sensor analito, têm como resposta uma alteração de alguma propriedade óptica do material.⁷¹

Sensores fluorescentes são um tipo de sensor óptico que têm sido alvo de considerável interesse, devido a sua alta sensibilidade e seletividade, facilidade de operação, rapidez de resposta, entre outros.^{72,73} Os pontos quânticos de grafeno são considerados excelentes candidatos para esta aplicação, devido a sua fotoestabilidade, solubilidade em água, biocompatibilidade, baixa toxicidade, e pela possibilidade de modulação de sua fluorescência.⁷⁴ Devido às propriedades ópticas dos GQDs, a detecção do analito pode ser feita com base em mudanças na propriedade de fluorescência do material, sem a necessidade de uma instrumentação cara e métodos de pré-tratamento de amostra complicados.⁷⁵ Uma das abordagens empregadas para sensores fluorescentes a base de GQDs é a obtenção de sensores que, ao interagirem com o analito, apresentam um *quenching* de sua fluorescência. Este tipo de mecanismo de detecção é conhecido como *turn-off*, em que sensores deste tipo se destacam pela simplicidade de operação, rapidez de resposta e baixo custo.⁷⁶

Deste modo, o procedimento de detecção se dá pelo contato entre o fluorofóro e o analito, em que mudanças na sua propriedade de emissão antes

e depois do contato são analisadas e associadas à detecção. No contexto de sensores ópticos para aminas voláteis, um dos modos possíveis para avaliar a sensibilidade do material a determinado analito, é pela adição de um *quencher* ao fluoróforo líquido, em que é feita a medida da fluorescência antes e depois da adição,^{77,78} ou pela obtenção de um sensor de gás, em que a detecção é feita pela exposição da camada sensorial ao analito gasoso.^{79,80} Zhang *et al.*,⁷⁷ por exemplo, sintetizaram carbon dots co-dopados com nitrogênio e enxofre, em que estes adicionaram a esta dispersão 0-80 mmol/L de amônia, obtendo um *quenching* parcial da fluorescência a cada adição. Deste modo, a medida da fluorescência pode ser adotada como um parâmetro de detecção para a obtenção de sensores.

Outros tipos de sensores que têm atraído considerável atenção são os sensores quimioresistivos, os quais são obtidos por meio de materiais capazes de alterar sua resistência elétrica com base no ambiente químico em que este é exposto.⁶⁸ Mais especificamente, este tipo de sensor se baseia nas alterações de resistência do material frente aos processos de adsorção e dessorção entre a superfície e o analito.⁸¹ Deste modo, a mudança de resistência é a medida adotada como referência neste tipo de sensor, em que esta é descrita como a razão entre a resistência elétrica na ausência e na presença do analito de interesse.⁶⁸ A magnitude desta razão pode então ser utilizada como um parâmetro para avaliar a sensibilidade do sensor ao analito, e também a sua seletividade.⁸² No contexto de sensores de gás, esses sensores têm atraído considerável atenção, devido a seu baixo custo de produção, simplicidade de construção, longo tempo de vida, rápido tempo de resposta e alta sensibilidade.^{83,84} A sua construção se baseia em um material sensor, em sua forma *bulk* ou depositado em um suporte, onde a interação analito-sensor irá ocorrer.⁸⁴ Um exemplo deste tipo de sistema pode ser observado na Figura 4, que ilustra um sensor de NO₂ desenvolvido por Shaik *et al.*⁸⁵ Os autores sintetizaram nanofolhas de grafeno dopados com nitrogênio, que foram depositados na superfície de eletrodos interdigitados de ouro, onde a medida elétrica é realizada, sob um suporte de alumina.

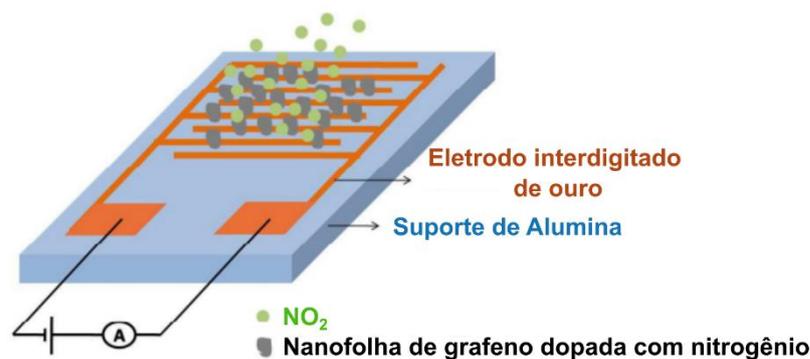


Figura 4: Sensor de gás para a detecção de NO_2 , e seus componentes. Adaptado de: Shaik et al.⁸⁵

Os GQDs apresentam algumas propriedades que os tornam bons candidatos para essa aplicação, como excelente mobilidade dos carregadores de carga, elevada área superficial, presença de funcionalizações para a interação com os analitos e facilidade de funcionalização.⁸¹ Singh *et al.*,⁸⁶ por exemplo, obtiveram um sensor quimioresistivo a base de nanotubos de carbono de paredes múltiplas para a detecção da molécula de trietilamina. Neste trabalho, o sensor apresentou alta sensibilidade e seletividade a trietilamina, com limite de detecção de 0,8 ppb, e com resposta seletiva à trietilamina mesmo na presença de elevada umidade relativa. Gavvani *et al.*⁸⁷ obtiveram um sensor de gás para a detecção de amônia a base de N,S-GQDs modificado com polianilina, em que eles obtiveram boa seletividade à NH_3 , com rápido tempo de resposta e resposta elétrica superior a diversos trabalhos reportados na literatura. Deste modo, o desenvolvimento de sensores elétricos para detecção de aminas voláteis é uma estratégia atrativa e que é capaz de trazer bons resultados.

3.3. Métodos de Estrutura Eletrônica

Para a discussão de fundamentos de química teórica, livros da área de química computacional foram utilizados.⁸⁸⁻⁹² Em se tratando de propriedades de partículas microscópicas, os conceitos da química quântica podem ser aplicados para a resolução de problemas de interesse da química, como no cálculo de propriedades termodinâmicas, determinação de propriedades geométricas, descrição de reações químicas, ligações químicas, entre outros. No caso das

propriedades de *quantum dots*, por exemplo, o efeito de confinamento quântico é elucidado com base em considerações da química quântica.

Para este fim, destaca-se a aplicação da equação de Schrödinger, em que sua forma independente do tempo, para a descrição de estados estacionários, pode ser descrita por

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

em que \hat{H} é o hamiltoniano do sistema, ψ a função de onda, autofunção do operador hamiltoniano, e E o autovalor que representa a energia total do sistema. Esta é uma equação considerada central para a química quântica, já que é capaz de fornecer todas as propriedades estacionárias do sistema. A forma do hamiltoniano apresentado irá depender do sistema que está sendo descrito. Considerando, de modo geral, um sistema com N elétrons e M núcleos, com massa M_A , o hamiltoniano \hat{H} pode ser descrito por:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \\ & + \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \end{aligned} \quad (2)$$

Seguindo a mesma ordem dos termos apresentados na Eq. 2, este hamiltoniano pode também ser apresentado de modo simplificado

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N \quad (3)$$

em que \hat{T}_N corresponde ao termo de energia cinética dos núcleos, \hat{T}_e à energia cinética dos elétrons, \hat{V}_{Ne} à energia potencial atrativa entre o núcleo e elétron, \hat{V}_e à energia potencial repulsiva entre elétrons e \hat{V}_N à energia potencial repulsiva entre núcleos.

Para a obtenção de soluções da equação de Schrödinger em sistemas moleculares, no entanto, tornam-se necessárias algumas aproximações. Uma aproximação possível de ser realizada sobre o hamiltoniano total é a

aproximação de Born-Oppenheimer, que se baseia em considerar o fato de que há uma grande diferença na massa dos elétrons em relação à massa dos núcleos. A partir desta ideia, é possível considerar que os elétrons se movem mais rapidamente do que os núcleos. Neste caso, o sistema pode ser descrito como um movimento de elétrons sob efeito de um campo de núcleos estacionários. Uma consequência desta consideração é que o termo de energia cinética será nulo, e a repulsão internuclear será constante, podendo ser somado aos auto valores do hamiltoniano final. A partir disso, obtém-se hamiltoniano eletrônico o \hat{H}_{ele} , descrito por

$$\hat{H}_{ele} = - \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (4)$$

Sob este regime de elétrons interagindo com núcleos fixos, a cada valor de posição R dos núcleos, obtém-se uma função de onda eletrônica (ψ_{ele}), de modo que a dependência entre esta função de onda e as coordenadas dos núcleos é do tipo paramétrica, em que é obtido a equação de Schrödinger na forma

$$\hat{H}_{ele} \psi_{ele}(r; R) = E_{ele}(R) \psi_{ele}(r; R) \quad (5)$$

em que $E_{ele}(R)$ é o autovalor energia eletrônica, podendo ser acrescido à constante de repulsão internuclear, para fornecer a energia total do sistema $E_{tot}(R)$, como mostrado na Eq. 6.

$$E_{tot}(R) = E_{ele}(R) + \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (6)$$

Com base nos desenvolvimentos apresentados, é possível, para um conjunto de coordenadas nucleares fixas, obter uma superfície de energia potencial (SEP), que irá descrever a energia potencial do sistema relativa ao movimento nuclear. Fixando um único parâmetro geométrico, como a distância entre os núcleos, é possível obter uma curva de energia potencial (CEP). Esta

curva apresenta distância internuclear de equilíbrio (r_e) que é definida como a distância em que a curva apresenta um menor valor de energia sendo a energia neste ponto a energia mínima desta interação. Em valores de distância inferiores a r_e , o aumento das repulsões provoca um aumento ao infinito de energia e em valores superiores a r_e a energia aumenta até atingir um valor equivalente à soma dos fragmentos isolados, em que se mantém constante enquanto r tende ao infinito. A diferença entre esta energia com $E(r \rightarrow \infty) - E(r_e)$ permite a obtenção da energia de dissociação (D_e) da interação descrita.

3.3.1. O Método de Hartree-Fock

Com base nesta aproximação de núcleos fixos, alguns métodos para a resolução da equação de Schrödinger foram propostos, dentre eles, a aproximação Hartree-Fock (HF). Para a descrição de sistemas moleculares, são definidas funções spin-orbitais (χ_i) descritas pelo produto da função orbital espacial e uma função de spin α e β . De modo a obter uma função de onda antissimétrica em relação à troca de coordenadas eletrônicas, e que obedece ao princípio de exclusão de Pauli, a função de onda pode ser descrita por um determinante de Slater para que sejam respeitadas essas condições, ou seja;

$$\psi_{HF} = \begin{vmatrix} \chi_i(1) & \chi_j(1) & \dots & \chi_k(1) \\ \chi_i(2) & \chi_j(2) & \ddots & \chi_k(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(N) & \chi_j(N) & \dots & \chi_k(N) \end{vmatrix} \quad (7)$$

Definindo-se ψ_{HF} desta forma, obtém-se uma descrição monodeterminantal da função de onda, contendo os spin-orbitais associados a um elétron. Essa função de onda deve ser ajustada de modo a obter o autovalor de energia mínima. Para isso, esse ajuste é feito por uma minimização variacional dos spin-orbitais, em que este método permite a obtenção dos spin-orbitais otimizados. Esses spin-orbitais são funções de um elétron, que compõem a equação de HF.

$$f_i \chi_i = \varepsilon \chi_i \quad (8)$$

em que f_i é o operador de Fock, que é definido, para o i -ésimo elétron em um sistema de M núcleos, por:

$$f_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v_i^{HF} \quad (9)$$

A Eq. 9 considera a repulsão intereletrônica como um potencial médio, ou seja, a repulsão que cada elétron sofre é tratada em relação a uma média dos outros elétrons, e não em relação ao somatório da repulsão individual entre cada elétron. A partir disso, a Eq. 8 é resolvida iterativamente até que seja atingida uma convergência, permitindo a construção do determinante de Slater com os spin-orbitais otimizados.

Uma formulação matricial para a resolução da Eq. 8 foi posteriormente apresentada por Roothaan⁹³, que propôs a resolução desta equação diferencial a partir de técnicas matriciais. Para isso, propôs-se a expansão das funções de onda em um conjunto de funções de base conhecidas, $g_\mu(r)$.

$$\chi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} g_\mu(r) \quad (10)$$

em que $C_{\mu i}$ são coeficientes a serem determinados variacionalmente e K o número de funções de base. É possível obter uma descrição matricial, pela substituição da Eq. 10 na equação de Hartree-Fock (Eq. 8) a equação:

$$f_i \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} g_\mu(r) = \varepsilon \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} g_\mu(r) \quad (11)$$

em que, ao multiplicar ambos os lados por $g_\mu^*(r)$ e integrando em relação às coordenadas eletrônicas, obtêm-se:

$$\sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \int dr_1 g_\mu^*(r) f_i g_\mu(r) = \varepsilon \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \int dr_1 g_\mu^*(r) g_\mu(r) \quad (12)$$

em que a partir dos termos obtidos na Eq. 12, é possível definir a matriz de superposição **S**

$$\mathbf{S} = \int dr_1 g_\mu^*(r) g_\mu(r) \quad (13)$$

Além disso, com base na Eq. 12, é possível definir a matriz de Fock, descrita por

$$\mathbf{F} = \int dr_1 g_\mu^*(r) f_i g_\mu(r) \quad (14)$$

Deste modo, a Eq. 12 pode ser expressa pela expressão matricial, em que esta equação é intitulada como equação de Roothan

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \quad (15)$$

em que ε é uma matriz diagonal contendo as energias orbitais ε_i . A matriz de Fock é uma representação matricial dos operadores de Fock, contendo o conjunto de bases. Já a matriz **C** é uma matriz quadrada $K \times K$ contendo os coeficientes de expansão $C_{\mu i}$.

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1K} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2K} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{K1} & C_{K2} & \cdots & C_{KK} \end{pmatrix} \quad (16)$$

Deste modo, é possível obter as energias dos orbitais ε_i e os orbitais moleculares pela resolução autoconsistente da equação de Roothan (Eq. 15).

A energia obtida a partir de um método de interação de configurações sob um conjunto de bases completa, por exemplo, permite a obtenção da energia exata do sistema. No entanto, para o método Hartree-Fock, computacionalmente o cálculo é limitado a um número finito de $\{g_\mu\}$. A diferença entre a energia exata,

mencionada anteriormente, e a energia obtida a partir do método HF é definida como a energia de correlação (E_{corr}), definida por

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (17)$$

Como descrito anteriormente na Eq. 9, a repulsão intereletrônica é tratada na aproximação HF considerando a interação de cada elétron com um potencial médio. Deste modo, o movimento de cada elétron não é correlacionado com o movimento de todos os outros, *i.e.*, não é considerada as repulsões individuais entre cada elétron. A não consideração deste efeito de correlação impõe uma diferença sob a energia E_{HF} obtida em relação à energia exata, como descrito na Eq. 17. Devido a isso, vale ressaltar a importância da escolha de um conjunto $\{g_{\mu}\}$ que apresente um número de termos suficientes para a adequada descrição dos orbitais moleculares e que apresentem uma boa relação entre custo computacional e precisão.

3.3.2. Bases Atômicas

Como apresentado anteriormente, o conjunto de funções de base a serem escolhidos para a descrição dos orbitais moleculares é essencial para a aproximação a um resultado exato da Eq. 15. Para a realização de cálculos de estrutura eletrônica, as funções do tipo Slater (STO) e as funções orbitais do tipo gaussiana (GTO) se destacam. As funções do tipo STO apresentam a forma

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (18)$$

em que N é uma constante de normalização e $Y_{l,m}$ uma função de harmônicos esféricos. Já as funções GTO, em coordenadas polares, são descritas por

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \quad (19)$$

Um dos critérios utilizados para a escolha destas funções é o quão eficiente esta é em descrever, com um menor número de termos, de forma

adequada os orbitais moleculares χ_i . Neste sentido, as funções de STO são superiores às funções GTO. Essa última apresenta um termo exponencial $e^{-\zeta r^2}$, que causam um decaimento muito rápido próximo ao núcleo, apresentando uma derivada igual a zero neste ponto, ao contrário das funções STO. No entanto, as funções gaussianas apresentam maior eficiência de resolução das integrais de dois elétrons, outro critério importante para a escolha de conjuntos de base. Uma maneira de se satisfizer aproximadamente ambos esses fatores é o uso de funções gaussianas contraídas (CGTO), que se aproximam de uma função de Slater pela combinação linear de funções gaussianas primitivas (PGTO) χ^{PGTO} :

$$\chi^{CGTO} = \sum_{i=1}^k a_i \chi_i^{PGTO} \quad (20)$$

Nesse sentido, a base mínima STO-3G, por exemplo, utiliza três funções gaussianas primitivas. No entanto, a base mínima apresenta pequena flexibilidade variacional, de modo que para uma descrição mais apropriada de alguns sistemas, é necessário o uso de funções maiores. As funções propostas por John Pople, por exemplo, apresentam uma proposta de valência dobrada, em que os orbitais do caroço, e os orbitais de valência internos e externos, são tratados de forma diferente. A base 6-31G, por exemplo, apresenta seis, três e uma PGTOs para os orbitais do caroço, internos e externos de valência, respectivamente. Essa função é composta por funções do tipo *s* e *p*. Essa base pode ser aprimorada pela adição de funções de polarização. Por meio desta abordagem, adiciona-se funções de maior momento angular aos átomos, dando origem à função 6-31G(d,p). Outro modo de aprimorar essa base para alguns fins, como descrição de interações não covalentes, é a inclusão de funções difusas. Estas funções são definidas por harmônicos esféricos multiplicados a funções gaussianas com expoente ζ pequeno.⁹⁴ Ao adicionar este tipo de função à base, obtém-se uma melhor descrição para os elétrons mais distantes do núcleo. Para a adição desse tipo de função em bases de Pople, utiliza-se um único termo “+” para a obtenção de uma base minimamente aumentada, em que funções *s* e *p* são adicionadas a todos os átomos, exceto o hidrogênio. É possível também a obtenção de uma base completamente aumentada, pelo uso do termo

“++”. Neste caso, funções difusas de mesma simetria, em relação a base original, são adicionadas a todos os átomos. Para sistemas grandes, como o QGDs, o uso de uma base minimamente aumentada apresenta a vantagem de apresentar um menor custo computacional, se comparado ao uso de uma função completamente aumentada, com a descrição satisfatória de algumas propriedades.^{95,96} Para a descrição de interações não covalentes, Papajak *et al.*⁹⁶ recomendam o uso de uma base minimamente aumentada.

3.3.3. Teoria do Funcional da Densidade

A teoria do funcional da densidade é um método que têm se destacado consideravelmente no contexto de cálculos de estrutura eletrônica e, mais especificamente, em estudos sobre materiais.^{97,98} Isto se deve a sua capacidade de descrever e prever propriedades do sistema e de modelar novos materiais.⁹⁹ Esta popularidade está atrelada ao fato de ser possível obter resultados satisfatórios para sistemas de tamanho moderado a grande, com um custo computacional inferior a de métodos como *coupled cluster* e teoria de perturbação. Para isso, a DFT se baseia em dois teoremas, propostos por Hohenberg e Kohn,^{100,101} em que o formalismo apresentado a seguir fundamentou-se em livros da área de química computacional.^{88,89,91}

O primeiro teorema afirma que o potencial externo, que compõe o hamiltoniano, é um funcional da densidade eletrônica $\rho(r)$. Esse hamiltoniano, frente às considerações da aproximação de Born-Oppenheimer, é composto pelos termos de \hat{T}_e , \hat{V}_{Ne} e \hat{V}_e . O operador \hat{V}_{Ne} apresenta um valor esperado que pode ser associado ao potencial externo ($v(r)$) do teorema. Além disso, a densidade eletrônica determina o valor de N (número de elétrons), de modo que se $\rho(r)$ determina N e $v(r)$, a densidade eletrônica determina todo o hamiltoniano, e conseqüentemente, a energia do estado fundamental pode ser obtida. A importância deste fato se destaca também com base no segundo teorema, em que, para uma densidade eletrônica exata do estado fundamental, é possível obter a energia mínima do sistema, variacionalmente.

Deste modo, com base nestas considerações, a energia, e os componentes da Eq. 4, podem ser tratados como funcionais da densidade eletrônica:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (21)$$

em que o termo de repulsão eletrônica depende de:

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{exc}[\rho] \quad (22)$$

em que $J[\rho]$, refere-se a um termo clássico de repulsão, descrito por:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1) \rho(r_2) dr_1 dr_2 \quad (23)$$

Já o $E_{exc}[\rho]$, refere-se a um termo não clássico, chamado de energia de troca e correlação. A primeira questão a ser desenvolvida a partir deste ponto é a obtenção desta densidade eletrônica exata que minimiza o valor de $E[\rho]$, o que não foi desenvolvido nestes teoremas. O formalismo para que isto seja possível foi desenvolvido a partir do método de Kohn e Sham (KS), em que eles propuseram um funcional de energia $E[\rho]$ que é minimizada a partir de uma densidade eletrônica do estado fundamental:

$$E[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + \int \rho(r)v(r) dr \quad (24)$$

em que o segundo e terceiro termo representam a repulsão entre elétrons e o potencial atrativo V_{Ne} , respectivamente. Já o termo $G[\rho]$ é o funcional universal, formado pelos termos:

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{exc}[\rho] \quad (25)$$

em que $T_s[\rho]$ é o termo de energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes. Este termo apresenta a mesma densidade eletrônica que um sistema de elétrons que interagem entre si. Já o termo $E_{exc}[\rho]$, pode ser descrito por:

$$E_{exc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (26)$$

que contém os termos repulsão eletrônica e um termo residual referente a diferença entre $T_s[\rho]$ e $T[\rho]$, em que $T[\rho]$ é a energia cinética exata do sistema de elétrons que interagem. A principal ideia do formalismo de KS, é utilizar esse sistema de elétrons não interagentes para a obtenção de um hamiltoniano constituído apenas pelo termo de energia cinética eletrônica e o potencial efetivo, determinado por $\rho(r)$.

Além do hamiltoniano, o formalismo KS propõem uma função de onda ψ^{KS} antissimetrizada formada por um determinante de Slater, constituído de N funções de onda de um elétron, para um sistema de N elétrons, φ_i^{KS} . Estes orbitais monoelétrônicos são obtidos a partir da resolução da equação de Schrödinger:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}\right)\varphi_i^{KS} = \varepsilon_i\varphi_i^{KS} \quad (27)$$

em que neste formalismo, pode-se realizar a minimização da energia, considerando um potencial efetivo que resulte em uma densidade eletrônica igual à densidade do estado fundamental:

$$\rho_s(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i^{KS}|^2 = \rho_0(r) \quad (28)$$

e com uso dessas funções de onda monoelétrônicas, a energia cinética do sistema não interagente pode ser obtida:

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^{*KS} \nabla^2 \varphi_i^{KS} dr \quad (29)$$

Já o potencial efetivo, que constitui a Eq. 27, pode ser determinado por:

$$v_{eff}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} + \frac{\delta E_{exc}}{\delta \rho(r)} \quad (30)$$

em que o ultimo termo define o potencial de troca e correlação ($v_{xc}(r)$). Deste modo, desenvolve-se um formalismo baseado em uma resolução autoconsistente, para a obtenção da densidade eletrônica do estado fundamental. No entanto, o termo de E_{exc} deve ser aproximado.

Uma primeira aproximação a ser considerada ao termo de troca e correlação é a aproximação de densidade local (LDA), que se baseia no modelo de gás de elétrons uniforme. Esta escolha foi feita para se aproximar do desenvolvimento já realizado por Slater, que demonstrou que o termo potencial de troca deve depender principalmente da densidade eletrônica. Nesse sentido, no caso da DFT, o formalismo LDA admite que a densidade $\rho(r)$ varia lentamente, de modo que termo E_{exc} pode ser definido por:

$$E_{exc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{exc}(\rho) dr \quad (31)$$

em que $\varepsilon_{exc}(\rho)$ indica a energia de troca e correlação por partícula de um sistema de gás de elétrons homogêneo com densidade eletrônica $\rho = \rho(r)$. O método LDA permite, com isso, separar os termos de troca e correlação, em que

$$\varepsilon_{exc} = \varepsilon_{ex} + \varepsilon_c \quad (32)$$

de modo que neste modelo, para o termo de troca, há uma expressão desenvolvida por Dirac, definida por:

$$\varepsilon_{ex}(\rho) = -C_x \rho(r)^{\frac{4}{3}} \quad (33)$$

em que $C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$. O termo de correlação não apresenta uma forma exata, de modo que aproximações para a sua descrição são necessárias. No caso em que há diferença na densidade de elétrons α e β , é utilizada a aproximação da

densidade de spin local (LSDA), em que seu termo de troca e correlação é definido por:

$$E_{exc}^{LSDA}[\rho] = 2^{\frac{1}{3}} C_x \int \left[(\rho^\alpha)^{\frac{4}{3}} + (\rho^\beta)^{\frac{4}{3}} \right] dr \quad (34)$$

Essa metodologia, no entanto, é aplicável para sistemas em que a densidade eletrônica varia de forma lenta, desconsiderando assim heterogeneidades do sistema. No caso de interações não covalentes, por exemplo, esta abordagem é inadequada para uma boa descrição, podendo superestimar a energia de interação.^{102,103} Um modo de aprimorar a descrição deste termo de troca e correlação se dá considerando-o como função de um gradiente da densidade de carga total (s), que indica a não homogeneidade da densidade eletrônica. Assim, é possível definir um funcional de troca, definindo-se uma função $F(s)$, em que a energia de troca pode ser definida por:

$$E_{ex}^{GGA} = -C_x \int \rho^{4/3}(r) F(s) dr \quad (35)$$

de modo que para um sistema homogêneo, $F(s) = 1$. O conjunto de funcionais que definem $F(s)$, e conseqüentemente definem o funcional de troca e correlação, são parte da aproximação do gradiente generalizado (GGA). Um exemplo de funcional do tipo GGA é o funcional proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE), recomendado para a descrição de propriedades do bulk do material.¹⁰⁴

De modo a aprimorar, em relação ao método GGA, a descrição do termo de troca e correlação, propôs-se os métodos do tipo meta GGA, que propõem a incluir aos termos do GGA uma densidade de energia cinética, descrita por:

$$\mathcal{T}(r) = \frac{\hbar}{2m} |\nabla\phi_i(r)|^2 \quad (36)$$

em que o termo E_{xc} passa a depender de $\rho(r)$, $\nabla\rho(r)$ e $\mathcal{T}(r)$. A estes funcionais meta GGA, pode ser realizada a inclusão de um termo de troca exato, oriundo

do método HF, o que dá origem aos funcionais meta GGA híbridos. Um exemplo deste tipo de funcional, aplicado neste trabalho, é o funcional híbrido meta-GGA de Minnessota M06-2X,¹⁰⁵ em que seu termo de troca pode ser descrito, de modo geral, como a combinação de um termo de troca do funcional PBE com um termo de troca da aproximação LSDA. Já o termo de troca e correlação híbrido é definido por Zhao e Truhlar (2008) como:

$$E_{xc}^{hib} = \frac{X}{100} E_X^{HF} + \left(1 - \frac{X}{100}\right) E_X^{DFT} + E_C^{DFT} \quad (37)$$

em que E_X^{DFT} e E_C^{DFT} são os termos de troca e correlação, respectivamente, do funcional DFT, E_X^{HF} o funcional de troca exato do HF. A definição de X define a porcentagem de HF incluída no funcional híbrido, em que para o M06-2X esse valor é de 54%. Com base nesta construção, Zhao e Truhlar (2008)¹⁰⁵ ressaltam que, além de se destacar para estudos de cinética, termoquímica e estados excitados, o funcional M06-2X apresenta boa descrição de interações não covalentes, devido à parametrização da energia de correlação na região de *midrange*, ou seja, entre as distâncias de 2,0 a 5,0 Å.

3.4. Interações não-covalentes e AIM

De modo a avaliar o efeito de grupos funcionais sobre a sensibilidade de um sensor a base de GQDs, serão estudadas neste trabalho as interações entre a molécula de TMA e sítios específicos das estruturas de GQDs. Em sensores, a interação entre o material e um analito pode resultar em uma reação química, formando ligações covalentes, ou pode ser dominada por interações não-covalentes, em que a formação destas interações gera respostas mensuráveis, como por exemplo, uma resposta óptica.¹⁰⁶ Em se tratando do design de materiais, estas interações podem apresentar um papel fundamental em sua modelagem.¹⁰⁷ A formação deste tipo de interação entre a TMA e os GQDs, e a comparação entre elas, será um dos focos deste trabalho.

Kollman (1977)¹⁰⁸ define interações não-covalentes como interações em que não há uma mudança nas ligações covalentes dos respectivos fragmentos, e no emparelhamento de elétrons dos mesmos. Hobza e Müller-Dethlefs

(2010)¹⁰⁹ definem estas interações como interações que não envolvem a formação de ligação covalente. Interações como as ligações de hidrogênio, interações de van der Waals (vdW), interações repulsivas, são definidas como não-covalentes.¹¹⁰ Uma análise destes tipos de interação pode contribuir para caracterizar a natureza das interações TMA...GQDs. Para tornar isto possível, é necessária uma análise que seja capaz de identificar quais os tipos de interações presentes em cada região de uma molécula e que permita comparar quantitativamente suas intensidades.

Uma teoria topológica que torna isto possível é a teoria AIM, que têm como principal característica o uso do termo de densidade eletrônica $\rho(r)$ para a descrição de propriedades do sistema, além de extrair informações específicas com base na densidade eletrônica.¹¹¹ O uso da densidade eletrônica neste sentido tem como fundamento teórico os teoremas de HK, descritos anteriormente. Na teoria AIM, a densidade eletrônica é definida como uma quantidade física definida no espaço tridimensional, que apresenta valores determinados em cada ponto do espaço.¹¹² Topologicamente, é possível observar que as regiões em que $\rho(r)$ apresenta valores máximos definem as posições dos núcleos. É possível utilizar a primeira derivada da densidade eletrônica para definir as regiões de máximo, de mínimo e pontos de sela. Essas regiões são conhecidas na teoria AIM como pontos críticos (*critical points* - CP), e podem ser definidos pelo gradiente do termo de densidade eletrônica, em que $\nabla\rho = 0$, nas regiões de ponto crítico. É possível diferenciar se o CP é de máximo ou mínimo com base no laplaciano ($\nabla^2\rho$) deste termo. As segundas derivadas do laplaciano em x , y e z podem ser distribuídas em uma matriz Hessiana (H_{CP}) que, após ser diagonalizada por transformação unitária, apresenta, quando calculada no ponto crítico, a forma

$$H_{CP} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2\rho}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2\rho}{\partial z'^2} \end{bmatrix} \quad (38)$$

sendo x' , y' e z' os eixos principais de curvatura do CP, e λ_1 , λ_2 e λ_3 os termos da diagonal matriz, definidos como as curvaturas (λ_i) da densidade eletrônica. Deste

modo, o laplaciano da densidade eletrônica é definido pela soma dos termos λ_i da diagonal da matriz,¹¹³ de modo que estes termos definem o sinal de $\nabla^2\rho$.

Para definir estes CPs, devemos considerar número de curvaturas não nulas (ω) e a soma dessas curvaturas (σ), em que ambos definem o tipo de CP obtido (ω, σ). CPs com $\omega < 3$ não são encontrados, devido à instabilidade frente a perturbações provocadas pelo movimento nuclear¹¹³. Com base nisso, é possível definir quatro tipos de ponto crítico: (i) (3, -3) que define um ponto crítico nuclear; (ii) (3, -1) que define um ponto crítico de ligação (*bond critical point* – BCP); (iii) (3, +1) que define um ponto crítico de anel; (iv) (3, +3) que define um ponto crítico de gaiola. O BCP é uma região de mínimo no caminho de ligação entre os máximos de densidade eletrônica, i.e, os núcleos. Este caminho de ligação (*Bond path* – BP) é definido como a linha de máxima densidade eletrônica conectando dois núcleos. Uma análise de ρ e $\nabla^2\rho$ no BCP permite identificar a natureza da interação, ligado pelo BP, em questão¹¹⁴. Quando $\nabla^2\rho < 0$, a densidade eletrônica é localmente concentrada, como observado para as ligações covalentes. Quando $\nabla^2\rho > 0$, a densidade eletrônica está “contraída” em cada núcleo interagente,¹¹⁵ como esperado pela definição de Kollman apresentada anteriormente para interações não-covalentes. Deste modo, torna-se possível diferenciar ligações covalentes e não covalentes. Em relação a este segundo tipo, é ainda possível diferenciar entre os tipos dessas interações. Quanto maior o valor de $\rho(r)$, mais forte a interação, de modo que valores $\rho(r)$ próximos de zero definem interações mais fracas, como as interações de vdW.¹¹⁶ Já as ligações de hidrogênio são definidas por valores de $\rho(r)$ entre 0,002-0,034 a.u.¹¹⁷ Deste modo, o termo $\nabla^2\rho$ é um termo importante para caracterizar o tipo de interação obtida, em que para ligações de hidrogênio este termo apresenta valores na faixa de 0,024-0,139 a.u.¹¹⁷

Outro modo de estudar os tipos de interações presentes nesta estrutura é pela obtenção de isosuperfícies que caracterizam visualmente o tipo de interação presente em cada região da estrutura. Isso é possível com base nos índices da análise de *non-covalent interactions* (NCI).¹¹⁸ Para isso, introduziu-se uma função chamada *reduced density gradient* (RDG), definida por:

$$RDG = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho|}{(\rho^{4/3})} \quad (39)$$

Para valores pequenos, próximos de zero, as interações não-covalentes são reveladas. Para distinguir entre os tipos de interações não covalentes, o índice NCI utiliza como base a densidade eletrônica e o sinal do segundo autovalor λ_2 da matriz Hessiana, o que permite diferenciar entre interações atrativas ($\lambda_2 < 0$) e interações repulsivas ($\lambda_2 > 0$). Deste modo, introduz-se a função $sign(\lambda_2)\rho$, ou seja, sinal de λ_2 multiplicado ao valor de densidade eletrônica, quantificado no BCP. Como dito anteriormente, o valor de ρ permite distinguir entre interação por ligação de hidrogênio e vdW, de modo que a função $sign(\lambda_2)\rho$ deve permitir o mesmo, além de diferenciar estes das interações repulsivas. Com isso, é possível plotar um gráfico bidimensional RDG x $sign(\lambda_2)\rho$, que irá apresentar os tipos de interação não covalentes presentes no sistema, como apresentado na Figura 5 para o dímero de água, dímero de metano e o biciclo[2,2,2]octano. Isosuperfícies podem também ser obtidas utilizando estas funções (Fig. 5), para uma visualização tridimensional das interações não covalentes presentes na estrutura. No caso de ligações de hidrogênio, por exemplo, estas podem ser observadas no gráfico bidimensional, como indicado pela seta na Figura 5, e pelas isosuperfícies 3D com base na coloração azul.

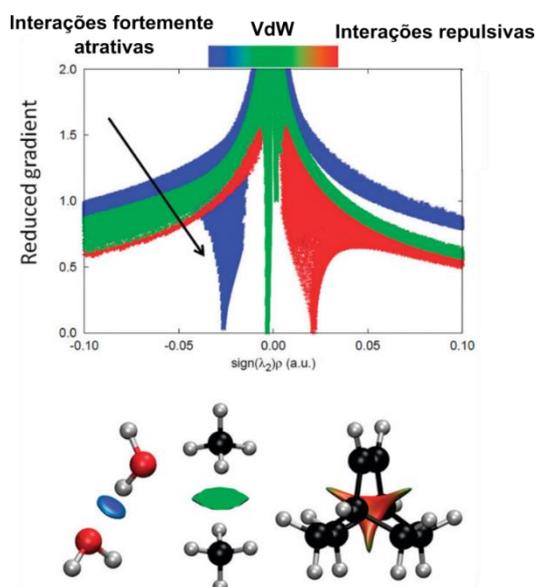


Figura 5: Representação bidimensional da relação RDG vs $sign(\lambda_2)\rho$ e isosuperfícies 3D. Adaptado de: Contreras-García *et al.*¹¹⁹

Capítulo 4: Materiais e métodos

Neste capítulo serão descritas as metodologias computacionais e experimentais adotadas neste trabalho. Os GQDs foram sintetizados pelo método de pirólise com base em artigos da literatura.^{62,120,121} Os GQDs sintetizados foram aplicados para a análise sensorial da TMA, em que este procedimento de detecção como sensor elétrico e sensor ótico foi também apresentado.

4.1. Metodologia computacional

Para a descrição da interação da TMA com os GQDs foram realizados cálculos computacionais para três estruturas de GQDs: uma contendo grupos hidroxila (GQDs-OH), outra com grupamentos epóxi (GQDs-Ep) e uma terceira contendo grupos carboxila (GQDs-COOH). Estas estruturas foram utilizadas para a construção das CEPs, através dos cálculos de *scan* rígido. A construção das curvas foram realizadas utilizando o funcional M06-2X¹⁰⁵ com a base 6-31+G(d,p), como implementado no *software* Gaussian09.¹²² Os *scans* foram realizados pela aproximação da TMA acima do plano do GQDs com o nitrogênio direcionado aos sítios do GQDs. Em todos os cálculos, variou-se a distância entre ambos os fragmentos em um intervalo de 1,70 a 7,50 Å. Em cada *scan*, 20 pontos adicionais de 0,05 Å próximos à distância internuclear de equilíbrio (r_e) foram realizados.

Para a escolha dos sítios de adsorção, foram selecionadas as três regiões de menor densidade eletrônica de cada GQDs com base no mapa de potencial eletrostático (MPE), obtidos pelo software Jmol.¹²³ Para explicar a diferença de interação em cada região, estudou-se a natureza de todas as interações avaliadas, em suas respectivas distâncias de equilíbrio. Para isso, utilizou-se os parâmetros de ρ e $\nabla^2\rho$, obtidos no BCP com base na teoria AIM, e o índice NCI, para a obtenção de isosuperfícies que caracterizem os tipos de interação obtidas em cada complexo. Esta análise foi realizada com uso do código Multiwfn 3.8.¹²⁴

4.2. Síntese dos GQDs

4.2.1. GQDs

Inicialmente, adicionou-se 1 g de ácido cítrico monohidratado P.A. (Neon) a um béquer de 10 mL. Em seguida, o sistema foi aquecido em banho de óleo a 200°C. Notou-se que, após 5 min, o ácido cítrico foi completamente liquefeito, levando a formação de um líquido incolor. Após 15 min de síntese, este líquido passou a apresentar coloração amarela, e por fim, após 30 min, uma coloração laranja, o que indica a formação de GQDs.⁶² Neste momento, o béquer foi removido do aquecimento, e o GQDs foi diluído em 20 mL de água ultrapura, sob forte agitação. Após homogeneização, o pH da dispersão obtida foi ajustado para 7, utilizando solução de NaOH ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich) 0,75 mol/L. Por fim, a dispersão foi filtrada usando filtro de seringa 0,20 μm . Todas as etapas realizadas após a remoção do aquecimento foram realizadas nas sínteses descritas a seguir.

4.2.2. N-GQDs

Para a obtenção dos N-GQDs, adicionou-se em um béquer de 10 mL, 0,5 g de ácido cítrico e 0,125 mL de etilenodiamina (Sigma-Aldrich). O béquer foi transferido para um banho de óleo a 180°C. Após 4 minutos observou-se a completa fusão do sólido. Após 25 minutos, o béquer foi removido do aquecimento, e a dispersão obtida apresentou coloração laranja.

4.2.3. N,S-GQDs

Para a obtenção dos N,S-GQDs, 0,5 g de ácido cítrico e 0,5 g de L-Cisteína P.A. (Êxodo Científica) foram adicionados a um béquer 10 mL. Este foi transferido para um banho de óleo a 240°C, e após 1 minuto observou-se que os sólidos foram completamente liquefeitos. Após um tempo total de síntese de 4 minutos, o béquer foi removido do aquecimento, e a dispersão obtida apresentou coloração laranja escuro.

4.3. Caracterização físico-química

As medidas de fluorescência foram realizadas no equipamento Varian Cary 50 (NS EL). O espectrofotômetro Shimadzu UV-1800 foi utilizado para as análises de UV-Vis. Os espectros de infravermelho foram obtidos no equipamento Bruker Vertex 70, em modo de reflectância total atenuada, sob resolução de 4 cm^{-1} , na região espectral entre 400 e 4000 cm^{-1} . Já as análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas no equipamento ESCALAB-MKII, empregando uma fonte de raios X de $1486,6\text{ eV}$. As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas utilizando o equipamento Q500 (TA Instruments). As amostras foram aquecidas partindo de temperatura ambiente até 800°C a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, sob fluxo de nitrogênio.

4.4. Determinação do valor de QY

De modo a obter o valor de QY característico para os GQDs sintetizados, utilizou-se o valor de QY de uma amostra referência, o sulfato de quinina (Sigma-Aldrich). Para isso, primeiramente, preparou-se 100 mL de uma solução de sulfato de quinina em H_2SO_4 (Qhemis) $0,1\text{ mol/L}$. Adquiriu-se os espectros de fluorescência e UV-Vis de todos os GQDs e do sulfato de quinina diluído, de modo que o valor da absorção estivesse abaixo de $0,1$ nos comprimentos de onda equivalentes aos comprimentos de onda de excitação utilizados nos GQDs. Os espectros obtidos foram então utilizados para o cálculo do QY, com base na Eq. 40:

$$\Phi = \phi_R \frac{I}{I_R} \frac{A_R}{A} \frac{n^2}{n_R^2} \quad (40)$$

em que I é a área integrada do espectro de fluorescência, A o valor de absorção no comprimento de onda de interesse, e n o índice de refração. Os termos com o subscrito “ R ” estão associados à referência, *i.e.*, o sulfato de quinina. Os QYs foram calculados utilizando λ_{Exc} escolhidos com base nos

valores de λ_{Exc} máximos do GQDs (390 nm), N-GQDs (350 nm) e N,S-GQDs (340 nm). Para o sulfato de quinina, o valor de QY tabelado (ϕ_R) é de 0,54.¹²⁵

4.5. Detecção de TMA

4.5.1. Sensor Elétrico

Para validar as previsões teóricas referentes à influência dos grupos funcionais oxigenados na detecção de TMA, avaliou-se a performance de três GQDs cedidos pelo grupo do Dr. Daniel Corrêa da Embrapa Instrumentação.⁶⁰ Os GQDs apresentam diferentes proporções de grupamentos funcionais: um com uma maior proporção de grupos hidroxila (GQDs-1), outro com uma maior proporção de grupos epóxi (GQDs-2) e outro com uma maior proporção de grupos carboxila (GQDs-3). Para avaliação da performance sensorial dos três GQDs, primeiramente foram preparados os eletrodos através da modificação de eletrodos interdigitados de ouro com 10 μ L das dispersões dos GQDs (5 mg/mL). Em seguida, os três eletrodos obtidos foram armazenados em dessecador.

As medidas elétricas foram iniciadas após acondicionar os sensores em uma câmara de gás,¹²⁶ por 5 minutos. Este tempo foi determinado como o mínimo necessário para haver estabilização da resposta elétrica dos sensores. A umidade relativa foi mantida em 50%, com uso de solução saturada de $Mg(NO_3)_2$. Os sensores foram expostos a diferentes concentrações de TMA (1 a 50 ppm) e, a variação da resistência dos sensores foi analisada, com uso de um analisador de impedância (Solartron SI 1260). Aplicou-se uma voltagem de corrente alternada de 75 mV em uma faixa frequência de 1Hz até 1 MHz. A resposta elétrica, R (%), foi definida pela relação entre a resistência na ausência da TMA (R_a) e na presença da TMA (R_g), em que essa relação pode ser definida pela Eq. 41:

$$R(\%) = \frac{R_a}{R_g} \times 100 \quad (41)$$

4.5.2. Sensor Óptico

Os GQDs sintetizados por pirólise do ácido cítrico foram avaliados quanto à sua performance para detecção fluorimétrica de TMA. Para isso, eles foram

inicialmente diluídos, de modo a permitir a obtenção de uma dispersão com uma banda de emissão máxima no espectro de fluorescência, *i.e.*, 240 a.u. para o GQDs, 975 a.u. para o N-GQDs e 990 a.u para o N,S-GQDs. As diluições empregadas foram: 750 μL de GQDs, 1,0 μL de N-GQDs e 0,5 μL de N,S-GQDs em 3,5 mL de água ultra pura. A estas dispersões, adicionou-se volumes de 0,5 - 40 μL de uma solução de TMA (5,92 mol/L). Os espectros de fluorescência foram obtidos para cada um dos volumes empregados e o λ_{Exc} utilizado para as medidas foi o λ_{Exc} máximo característico de cada amostra. Os espectros de fluorescência obtidos foram comparados com o espectro de fluorescência dos GQDs frente a adição de 40 μL de água ultrapura, para avaliar o efeito da diluição sobre o espectro final.

Estudou-se também o uso de fibras de celulose para a obtenção de sensor de gás para a detecção de TMA. Para isso, foram obtidas três fibras de celulose, em que estas foram imersas em N,S-GQDs sem diluição e com diluição em água ultrapura em proporção de 1:5 e 1:10, por 30 minutos. Para analisar a sensibilidade à TMA, utilizou-se uma placa de petri em poliestireno, adicionando-se 40 μL de TMA à placa de petri e as fibras com N,S-GQDs em outra, presas por uma fita adesiva. Uniu-se as duas placas, com auxílio de um parafilme nas laterais, para criar um sistema fechado, em que a fluorescência sob lâmpada UV foi avaliada antes e depois do contato com o gás de TMA por 5 minutos.

Capítulo 5: Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho. Primeiramente, será avaliado, com base nas CEPs construídas computacionalmente, o efeito da presença dos grupos hidroxila, epóxi e carboxila na interação dos GQDs com a TMA. Este resultado será comparado com resultados experimentais de detecção elétrica. A caracterização dos GQDs, N-GQDs e N,S-GQDs, bem como os testes preliminares para detecção óptica de TMA também serão apresentados.

5.1. Efeito do grupo funcional oxigenado

Ao se realizar a síntese de GQDs, a depender das condições experimentais adotadas, é possível obter GQDs com composições distintas. Facure *et al.*⁶⁰ sintetizaram via método hidrotermal três dispersões de GQDs com diferentes proporções de grupos funcionais oxigenados, alterando as condições de pH, temperatura de síntese e concentração de GO, utilizado como precursor. Nestes trabalhos, os autores observaram que esta diferença na composição provocou uma mudança na resposta óptica de três sensores a base de cada uma das dispersões em relação ao analito Fe^{3+} . Frente a isso, estudou-se nesse trabalho de que modo a diferença nas proporções dos grupos oxigenados pode afetar a sensibilidade de sensores químicos a base de GQDs à amina volátil TMA. Para prever a diferença na resposta destes sensores, e explicar os resultados experimentais que serão obtidos, construiu-se os modelos de GQDs: GQDs-OH, GQDs-Ep e GQDs-COOH, com base nas caracterizações realizadas por Facure *et al.*⁶⁰ Observou-se que as estruturas obtidas são de mínimo (Tabela A1). Para a escolha adequada dos sítios de adsorção, avaliou-se as regiões de menor densidade eletrônica de cada modelo, com base nos MPEs (Figura A1, do Apêndice). No caso dos GQDs-OH, destaca-se o grupo hidroxila com carga parcial positiva da região de borda (1) e o grupo hidroxila da região basal (2). Considerou-se também a interação com um carbono próximo aos grupos hidroxilas (3).

Na estrutura dos GQDs-Ep, observa-se a presença de carbonos mais positivos próximos aos grupos epóxi. Deste modo, avaliou-se a interação da TMA

com um carbono diretamente ligado a um grupo epóxi (4), próximo a um grupo epóxi (5) e mais distante dos grupos oxigenados (6), para avaliar o efeito da proximidade ao grupo. Por fim, para o GQDs-COOH, optou-se por avaliar a adsorção da TMA a um carbono vizinho a dois grupos carboxila (7), vizinho a um grupo carboxila (8) e em um grupo hidroxila (9), por cima da folha.

A Figura 6 ilustra os modelos utilizados, os sítios de adsorção investigados e as CEPs obtidas para cada um dos *scans* realizados. As aproximações da TMA com os GQDs nos nove *scans* e a relação entre distância e energia eletrônica dos *scans* podem ser visualizados na Figura A2 e Tabela A2 do apêndice, respectivamente.

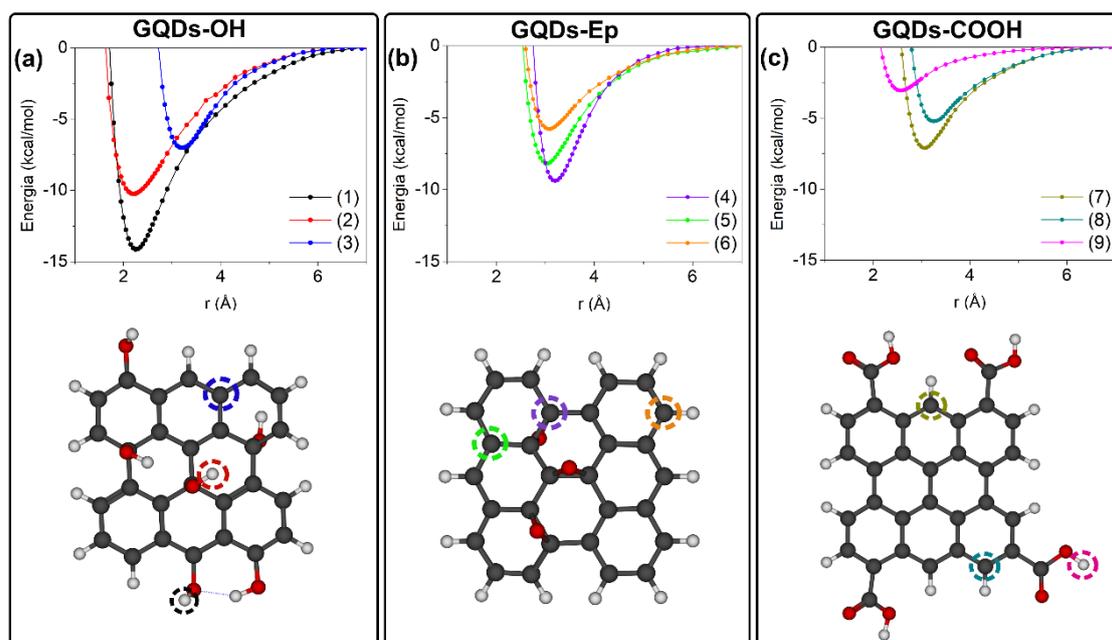


Figura 6: CEPs dos *scans* realizados nas estruturas: (a) GQDs-OH; (b) GQDs-Ep; (c) GQDs-COOH e modelos propostos para a simulação computacional

Com base nos *scans* obtidos, foi possível estimar os valores de D_e e r_e para as interações nos sítios de (1) a (9), conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Valores de r_e (Å) e D_e (kcal/mol), calculados no nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p), para os complexos (1)-(9).

Complexo	r_e	D_e
(1) GQDs-OH	2,25	14,13
(2) GQDs-OH	2,20	10,23

(3) GQDs-OH	3,20	7,00
(4) GQDs-Ep	3,20	9,38
(5) GQDs-Ep	3,05	8,19
(6) GQDs-Ep	3,10	5,78
(7) GQDs-COOH	3,05	7,09
(8) GQDs-COOH	3,30	5,19
(9) GQDs-COOH	2,55	3,04

É possível observar, com base nos valores de D_e , que a TMA apresenta interação mais intensa com os GQDs-OH, seguido dos GQDs-Ep e, GQDs-COOH. Nos casos em houve formação de ligação de hidrogênio (1, 2, 3 e 9), foram obtidos valores de r_e na faixa de 2,20 a 2,55 Å. Arunragasa *et al.*²⁷ reportaram um valor de r_e de 2,00 Å para a adsorção de NH₃ em um grupo hidroxila presente na borda dos GQDs. Para as adsorções com o átomo carbono os valores encontrados para as as distâncias r_e variam entre 3,05 e 3,30 Å, os quais estão em concordância com os apresentados por Menezes *et al.*²⁵ e Arunragasa *et al.*²⁷, que obtiveram para a aproximação de NH₃ e o carbono do GQDs valores de r_e de 3,15 Å e 3,20 Å, respectivamente. Deste modo, o *scan* rígido mostrou-se consistente para a determinação da distância média de interação entre o analito e os GQDs.

Com base nos complexos obtidos, foi possível utilizar a análise da natureza das interações presentes em cada uma das nove estruturas para entender a diferença de estabilidade entre os complexos formados. Em relação aos *scans* para a estrutura de GQDs-OH, os métodos de NCI e AIM foram utilizados, em que a Figura 7 ilustra as isosuperfícies obtidas pelo método NCI, calculadas na distância r_e .

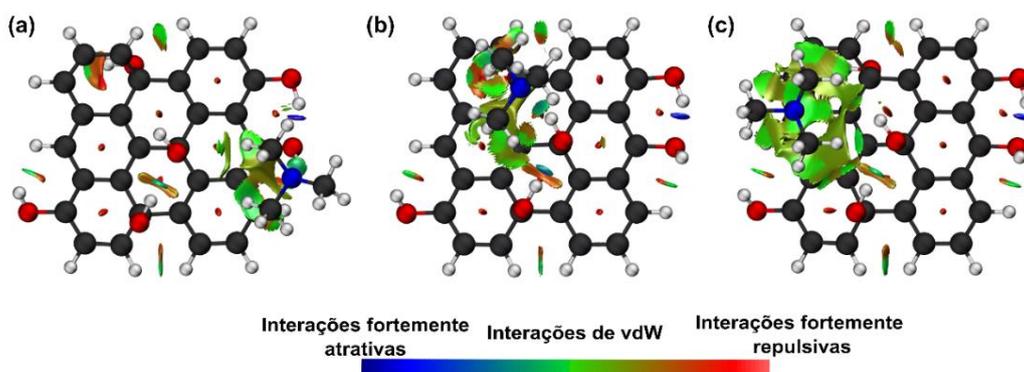


Figura 7: Isosuperfícies da interação entre a TMA e GQDs-OH nos sítios: (a) O-H da borda (1), (b) O-H basal (2), e (c) carbono (3). Valor de contorno = 0,50 a.u.

Tanto no caso da adsorção na hidroxila da borda (1), como na hidroxila basal (2), a interação apresenta contribuições de ligação de hidrogênio (em azul) entre a TMA e o grupo OH, e de vdW com os carbonos da folha. Para explicar a diferença de energia de 3,90 kcal/mol entre essas *scans*, comparou-se a energia da ligação de hidrogênio com a hidroxila da borda e da região basal. Para isso, utilizou-se os parâmetros topológicos ρ e $\nabla^2\rho$ da teoria AIM, considerando a relação linear entre a magnitude de ρ e a intensidade da interação.¹²⁷ Para quantificar ρ de forma adequada, as geometrias de GQDs-OH (1) e (2), a partir da estrutura na distância r_e (Tabela 1), foram otimizadas, e as coordenadas cartesianas das estruturas obtidas após a otimização estão apresentadas na Tabela A3. Observou-se que, frente a otimização, a TMA se aproximou à hidroxila de borda e basal, para uma distância de 1,96 e 2,01 Å, respectivamente. Com isso, obteve-se os BCPs e BPs de ambas as estruturas, conforme mostrado na Figura 8.

Os valores de ρ e $\nabla^2\rho$ foram calculados no ponto crítico obtido entre o nitrogênio da TMA e o hidrogênio da hidroxila basal e de borda. Observou-se que as interações com a hidroxila da borda e basal apresentaram valores de $\nabla^2\rho$ positivos de 0,077 e 0,072 a.u., respectivamente, com sinal e magnitude esperados para ligações de hidrogênio.¹¹⁷ Além disso, os valores para o parâmetro ρ de 0,031 a.u e 0,027 a.u., respectivamente. Esses resultados estão dentro da faixa esperada para ligações de hidrogênio.¹¹⁷ Com base na equação para cálculos de energia de ligação de hidrogênio proposta por Emamian *et al.*,¹²⁸ foi possível determinar que ambas as ligações de hidrogênio apresentam uma diferença de energia de ligação de 1,34 kcal/mol. Portanto, espera-se que

o grupo OH da borda estabilize mais o sistema, sendo este o sítio que promove a maior estabilização do complexo, dentre os avaliados. No entanto, é importante ressaltar que, devido à proximidade em energia de ambas as interações, é possível propor que ambas podem ser observadas, mas que a adsorção na hidroxila da borda é um pouco mais favorecida energeticamente. Deste modo, este resultado destaca o importante papel da ligação de hidrogênio para a sensibilidade de um sensor a base de QGDs para a detecção de TMA.

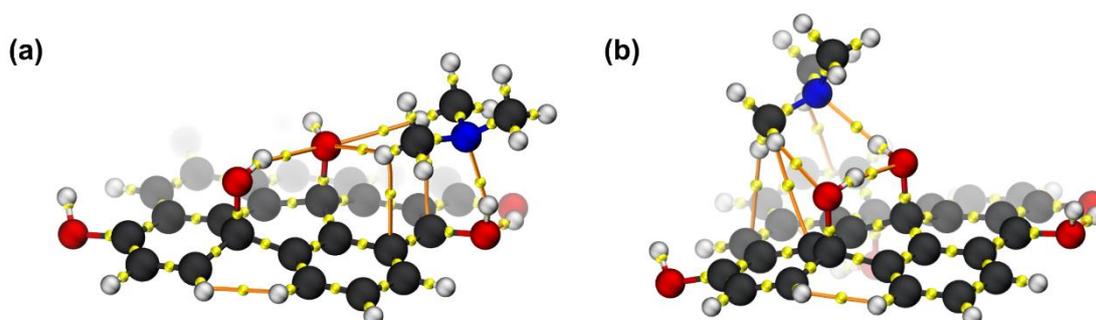


Figura 8: Pontos críticos (3,-1), em amarelo, e caminhos de ligação, em laranja, para as estruturas otimizadas considerando: (a) a interação em (1), e (b) a interação em (2).

No caso das estruturas de GQDs-Ep, observou-se que a interação da TMA com o carbono diretamente ligado ao grupo epóxi apresentou maior estabilização, seguido do carbono vizinho aos grupos epóxi e, do carbono mais distante aos grupos epóxi (Tabela 1). Esta tendência indica que a proximidade ao grupo epóxi está associada a uma maior estabilização do complexo formado. Este efeito também foi reportado por Prasert e Sutthibutpong,¹²⁹ que destacaram, teoricamente, que os sítios próximos ao grupo epóxi em uma estrutura de GO são os principais sítios de interação com ácido ascórbico, dopamina e ácido úrico. Para explicar o efeito da proximidade do grupo, avaliou-se a natureza das interações (4) - (6), e os resultados de NCI obtidos estão representados na Figura 9.

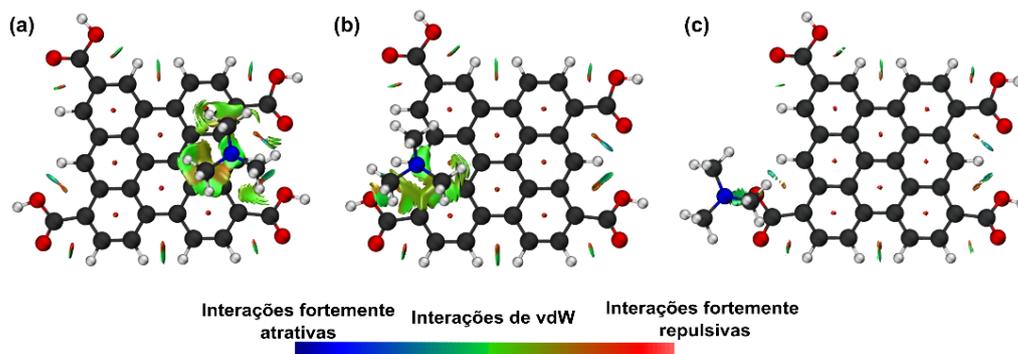


Figura 9: Isosuperfícies da interação entre a TMA e GQDs-Ep nos sítios: (a) carbono (4), (b) carbono (5), e (c) carbono (6). Valor de contorno = 0,50 a.u.

É possível observar que para todos os casos há contribuições de interação de vdW entre a TMA e os carbonos da folha. Além disso, para o caso das adsorções nos carbonos (4) e (5), é possível observar a presença de interações do tipo C-H \cdots O,¹³⁰ classificadas como ligações hidrogênio não convencionais,¹³¹ que contribui para o maior valor de D_e desses *scans*, em relação à adsorção em (6). No entanto, a energia dessa interação irá depender da distância da TMA ao grupo epóxi. É possível observar que na estrutura (5) (Figura 9b) uma das isosuperfícies apresenta menor volume, indicando menor densidade eletrônica na região internuclear. Para confirmar isso, calculou-se o valor de ρ e $\nabla^2\rho$ no ponto crítico formado entre o C-H da TMA e o grupo epóxi, como mostrado na Figura 10.

Observou-se que o CP₁ e CP₂ apresentaram valores de 0,011 e 0,014 a.u., enquanto os valores para CP₃ e CP₄ foram de 0,013 e 0,003 a.u., que estão entre os valores esperados para ligações de hidrogênio. Deste modo, valor de ρ em CP₄ é aproximadamente quatro vezes menor quando comparado aos outros três CPs, contribuindo para a maior estabilidade em (4). Além disso, como o carbono em (4) está diretamente ligado a um oxigênio, é possível propor que ocorra uma maior contribuição eletrostática entre TMA e este sítio. O MPE da estrutura GQDs-Ep (Figura A1, do Apêndice) mostra que este sítio é mais positivo do que o carbono (5), o que contribui para esta hipótese. Isto pode ser confirmado pela análise de decomposição de energia, que permite a obtenção quantitativa de um termo eletrostático, o que pode ser considerado para trabalhos futuros. Por fim, no caso do carbono (6), este não apresenta interações do tipo C-H \cdots O, o que contribui para a sua menor estabilidade. Além disso, a

tendência observada no MPE indica que este sítio é menos positivo que os sítios (4) e (5). Portanto, em estruturas que apresentam grupos epóxi, a interação da TMA com carbonos próximos a estes grupos é favorecida eletrostaticamente e pelo estabelecimento de ligações de hidrogênio fracas com o grupo epóxi.

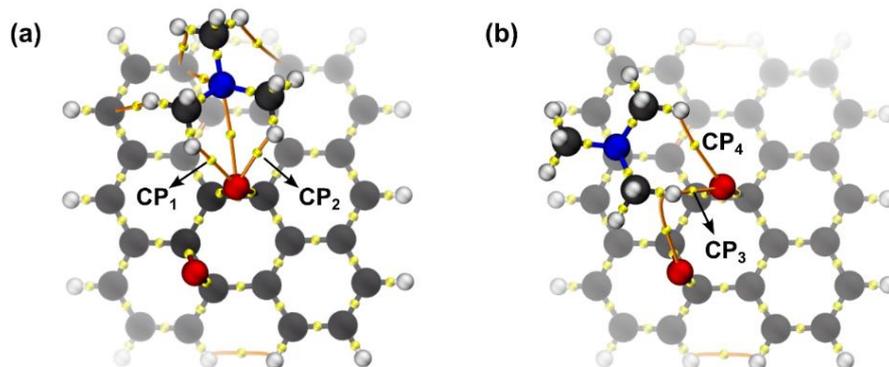


Figura 10: Pontos críticos (3,-1), em amarelo, e caminhos de ligação, em laranja, da interação entre GQDs-Ep e TMA no: (a) carbono (4), e (b) carbono (5).

A estrutura de GQDs-COOH apresentou as adsorções de menor energia dentre as estruturas de GQDs propostas teoricamente. Foi possível observar que a interação de maior D_e foi obtida com o carbono vizinho a ambos os grupos COOH, seguido do carbono vizinho a um dos grupos carboxila. No caso do grupo hidroxila, a aproximação da TMA acima do plano, resultou na menor estabilização dentre os *scans* avaliados para essa estrutura. Para compreender os resultados, analisou-se a natureza das interações na distância r_e das estruturas (7) - (9) com base nas suas isosuperfícies (Figura 11).

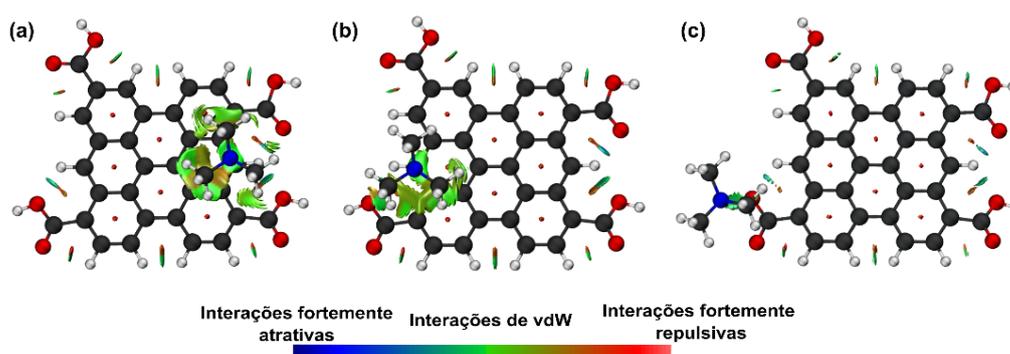


Figura 11: Isosuperfícies da interação entre a TMA e GQDs-COOH nos sítios: (a) carbono (7), (b) carbono (8), e (c) O-H em (9). Valor de contorno = 0,50 a.u.

É possível observar que, ao se aproximar a molécula de TMA ao carbono vizinho a dois grupos carboxilas, há contribuições por interação de vdW de ambos os grupos. Por outro lado, no *scan* (8), este efeito ocorre por contribuição de apenas um grupo carboxila. Deste modo, a adsorção em (7) apresenta maior estabilização do que (8), indicando que a proximidade ao grupo carboxila contribui para uma maior estabilização do complexo. Esta estabilização, no entanto, é menor do que as obtidas para as estruturas (4) e (5), do GQDs-Ep. Como observado na Figura A1 do apêndice, os sítios (4) e (5) apresentam caráter mais positivo que o sítio (8), o que pode indicar um menor fator eletrostático na interação em (8), contribuindo para uma menor estabilização. Para a adsorção ao grupo hidroxila em (9), algumas observações devem ser feitas. A aproximação perpendicular ao grupo hidroxila (Figura A3a) resulta em um *scan* com o menor valor de D_e dentro os obtidos. Apesar da análise NCI indicar a formação de ligação de hidrogênio, esta estabiliza pouco o sistema, se comparado à adsorção em (1) e (2). Isso pode ser associado à direcionalidade da aproximação da TMA ao grupo OH, que é um fator essencial para a energia da ligação de hidrogênio¹³². Caso essa interação fosse feita de forma que a TMA se aproxime do OH formando um ângulo de 140° (Figura A3b), o *scan* (10), o valor de D_e aumenta para um valor próximo a 10 kcal/mol, como ilustrado na Figura 12, superior aos valores obtidos para a estrutura de GQDs-Ep (Tabela 1). As coordenadas da interação em (10), na distância r_e , estão disponibilizadas na Tabela A4. Este resultado indica que, caso a aproximação como realizada em (10) prevaleça no sensor, *i.e.* em ângulos O-H...TMA maiores que 90°, este seria mais sensível do que um sensor com uma maior proporção de grupos epóxi. Logo, a diferença de sensibilidade entre esses sensores irá depender do modo em que a TMA se aproxima do grupo COOH.

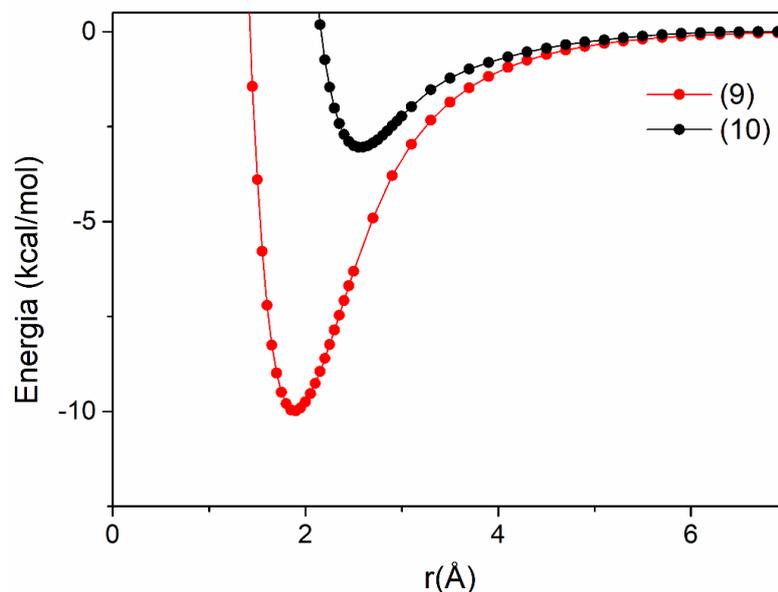


Figura 12: CEPs das interações dos scans (9) e (10), obtidas para a estrutura GQDs-COOH

Para confirmar de que modo a proporção entre os grupos funcionais oxigenados afeta a resposta sensorial de GQDs para detecção de TMA, medidas elétricas foram realizadas para amostras via método hidrotermal, apresentadas na seção 3.5.1 (GQDs 1-3). Como cada material obtido apresenta uma maior proporção de um dos grupos funcionais avaliados, a nomenclatura adotada para os sensores elétricos obtidos deste ponto em diante, será a mesma nomenclatura adotada para os modelos computacionais de GQDs, *i.e.*, com base no grupo majoritário presente em sua estrutura, conforme a Tabela 2.

Tabela 2: Grupo funcional presente em maior quantidade em cada estrutura e nomenclaturas adotadas para os sensores elétricos e dispersões obtidas por método hidrotermal

Grupo funcional principal	Sensor elétrico	GQDs Hidrotermal
OH	GQDs-OH	GQDs-1
COC	GQDs-Ep	GQDs-2
COOH	GQDs-COOH	GQDs-3

As respostas relativas (R%) encontradas após exposição de cada um dos GQDs a 50 ppm de TMA a temperatura ambiente estão apresentadas na Figura 13. As respostas sensoriais encontradas para os GQDs-OH, GQDs-Ep e GQDs-

COOH foram de 63, 25 e 16%, respectivamente. Ou seja, como esperado com base nos cálculos DFT, o material com maior proporção de grupos OH apresentou a maior sensibilidade à TMA, seguido dos GQDs com maior proporção de grupos epóxi. É possível concluir, portanto, que a presença do grupo hidroxila apresenta um papel crítico para a modulação da sensibilidade sensores baseados GQDs para detecção de TMA. Esse papel do grupo OH já foi destacado para outros analitos, como NO₂ e vapor d'água.^{133,134} Além disso, a maior resposta para os GQDs-Ep em relação aos GQDs-COOH indica que a adsorção (10), em um ângulo maior que 90°, é pouco favorecida, acarretando na diferença de sensibilidade observada entre ambos. Portanto, os resultados de sensores elétricos obtidos permitiram a validação dos cálculos DFT realizados neste trabalho. Além disso, observou-se também que o efeito da proporção de grupos oxigenados, possibilitou a modulação das respostas elétricas dos sensores.

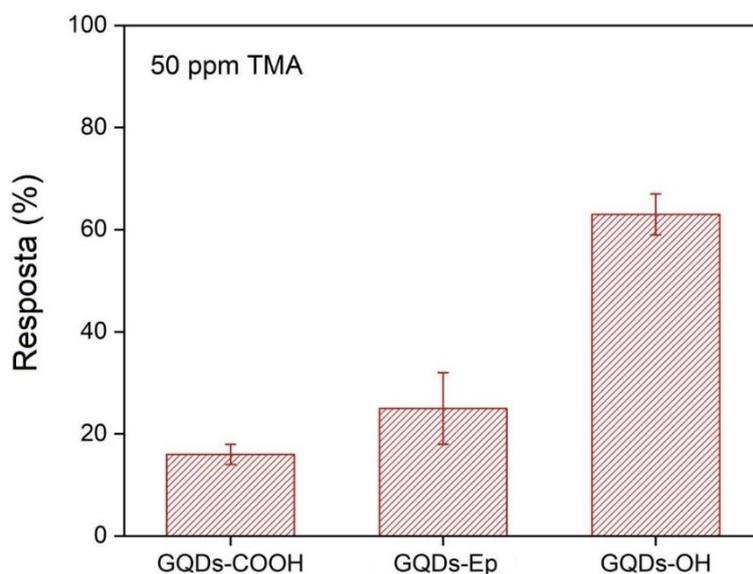


Figura 13: Respostas elétricas obtidas para o sensor GQDs-OH, GQDs-Ep e GQDs-COOH frente a 50 ppm de TMA

5.2. Avaliação da presença de dopantes nas propriedades ópticas de GQDs

Além de sua aplicação como sensor quimiorresistivo apresentada na seção anterior, os GQDs apresentam propriedades ópticas consideradas excelentes para aplicações em sensores fluorescentes, como discutido na seção

3.2, e têm sido amplamente estudados para este fim.⁹ Devido a este fato, considerou-se para este trabalho a obtenção de sensores fluorescentes a base de GQDs para a detecção de TMA. No entanto, o GQDs sem dopagem apresenta valores de QY relativamente baixos, o que afeta negativamente a sua atuação como sensor fluorescente.¹⁵ Modificações na composição podem contribuir para abranger as possibilidades de aplicação sensoriais deste material. A dopagem do GQDs é uma das estratégias que possibilitam a modulação de suas propriedades ópticas e aumento de sua sensibilidade frente a alguns analitos.^{135,136} Sensores fluorescentes a base de GQDs dopados apresentam alta sensibilidade, alta seletividade, rápido tempo de resposta e boa estabilidade.¹³⁶ O nitrogênio é um dos dopantes para GQDs mais utilizados,¹³⁷ e é considerado um elemento excelente para a dopagem em materiais a base de carbono, devido ao tamanho comparável aos átomos de carbono e maior sensibilidade possível de ser obtida ao ser inserida em materiais carbonáceos.¹³⁸ A codopagem de GQDs com nitrogênio e enxofre também é uma estratégia conhecida na literatura por promover um aumento das recombinações radiativas do material, e logo, aumentar o seu rendimento quântico, em relação ao material não dopado.¹³⁶ Além disso, essa estratégia também permite a obtenção de produtos com maior fotoestabilidade e sensibilidade a alguns analitos.¹³⁹

Deste modo foram sintetizados GQDs sem dopagem, dopado com nitrogênio e codopado com nitrogênio e enxofre para a obtenção de sensores ópticos. Estes produtos foram sintetizados pelo método da pirólise, que é um método já bem estabelecido na literatura para a obtenção de GQDs.^{62,140} Este é um método que, comparado a outros tipos de síntese de GQDs, se destaca por necessitar de uma menor instrumentação e por sua facilidade de realização.^{140,141} Os GQDs obtidos foram caracterizados de forma a tentar se determinar a composição dos materiais obtidos. Essa caracterização foi realizada para associar as propriedades ópticas e de detecção dos materiais sintetizados com as suas composições. Primeiramente, os materiais foram caracterizados pela técnica de XPS, em que a Figura 14 apresenta os espectros obtidos para os GQDs não dopados.

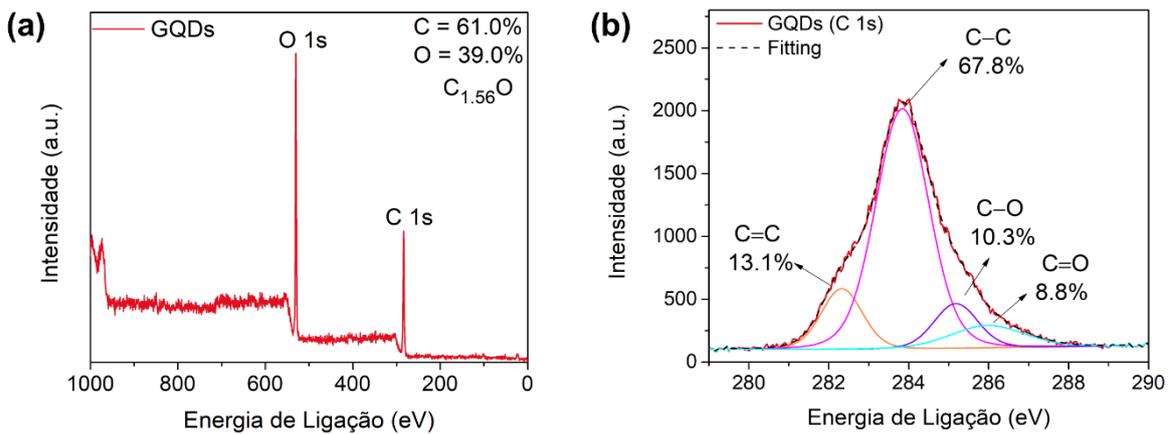


Figura 14: Espectros XPS para os GQDs: (a) espectro completo e (b) espectro de alta resolução para o C 1s.

Na Figura 14a, é possível observar a presença de um pico relativo ao C 1s em 281 eV, e outro pico em 529 eV característico de O 1s,¹⁴² em que a proporção entre C/O obtida foi de 1,56. A deconvolução da banda referente ao C 1s (Figura 14b) revela a presença de quatro bandas associadas às seguintes ligações: C-C, C=C, C-O e C=O, indicando a presença de grupos oxigenados na estrutura.¹⁴³

Foram também obtidos espectros de XPS para os N-GQDs e N,S-GQDs, conforme mostrado na Figura 15.

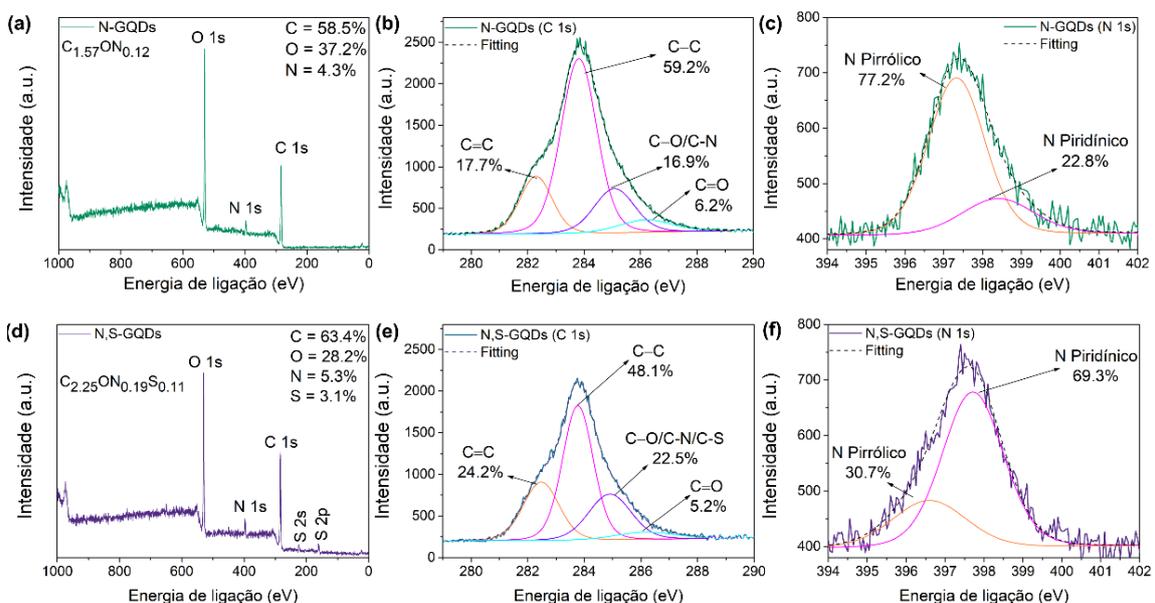


Figura 15: Espectros XPS para os N-GQDs: (a) espectro completo dos N-GQDs; (b) espectro em alta resolução para o C 1s dos N-GQDs; (c) espectro em alta resolução

para o N 1s dos N-GQDs. E os espectros XPS para os N,S-GQDs: (d) espectro completo dos N,S-GQDs; (e) espectro em alta resolução para o C 1s dos N,S-GQDs; (f) espectro em alta resolução para o N 1s dos N,S-GQDs.

A análise quantitativa a partir dos espectros de XPS revelaram que na amostra dopada apenas com nitrogênio (N-GQDs) a porcentagem de grupos oxigenados é apenas 1,8% menor que a observada para os GQDs não dopados e 9 % maior do que a encontrada para os N,S-GQDs. Deste modo, o maior tempo de síntese adotado para o N-GQDs e o uso do precursor etilenodiamina favoreceram uma maior introdução de grupos funcionais oxigenados. No caso do N,S-GQDs, a rota de síntese adotada permitiu a obtenção de um GQDs com conteúdo de grupos nitrogenados 1% maior que o N-GQDs obtido. A proporção de 5,3% de nitrogênio obtida para o N,S-GQDs foi aproximadamente igual à obtida por Zhang *et al.*¹⁴⁴ (5,2%), que também utilizaram ácido cítrico e L-Cisteína como precursores, sob temperatura de síntese de 240°C. No caso do trabalho de Yang *et al.*,¹⁴⁵ estes também obtiveram N-GQDs utilizando-se o ácido cítrico e etilenodiamina a 180°C. Sob estas condições, a porcentagem de átomos de N foi de 2,34%, inferior à obtida por Zhang *et al.*¹⁴⁴ Deste modo, é possível propor que a L-Cisteína foi capaz de produzir pontos quânticos com uma maior porcentagem de nitrogênio do que a etilenodiamina, assim como observado nos trabalhos mencionados.

Os espectros completos de ambos materiais (Figuras 15a,d) mostram a presença de bandas associadas a C 1s (283 eV) e N 1s (400 eV) e, no caso dos N,S-GQDs, também se observa das bandas relativas a S 2s (224 eV) S 2p (160 eV),^{146,147} confirmando a dopagem dos GQDs sintetizados. O espectro de alta resolução de C 1s para os N-GQDs (Figura 15b) e N,S-GQDs (Figura 15e) apresentaram bandas relativas às ligações C-C, C=C, C-O, C=O, C-N e, no caso dos N,S-GQDs, uma banda associada à ligação C-S.¹⁴⁸ Em ambas as estruturas, há a presença, no espectro N 1s, de bandas associadas a nitrogênio piridínico (398,4 eV no N-GQDs e 397,8 eV no N,S-GQDs)^{149,150} e pirrólico (397,2 eV no N-GQDs e 396,5 eV no N,S-GQDs)¹⁵¹. Pode-se ainda observar uma predominância de nitrogênios pirrólicos no N-GQDs, e piridínicos, no N,S-GQDs.

Apesar dos espectros de XPS comprovarem a funcionalização dos GQDs sintetizados, a técnica sozinha não permite concluir os tipos de grupo funcionais

presentes na estrutura. Deste modo, espectros FTIR de todos os GQDs foram adquiridos, conforme mostrado na Figura 16.

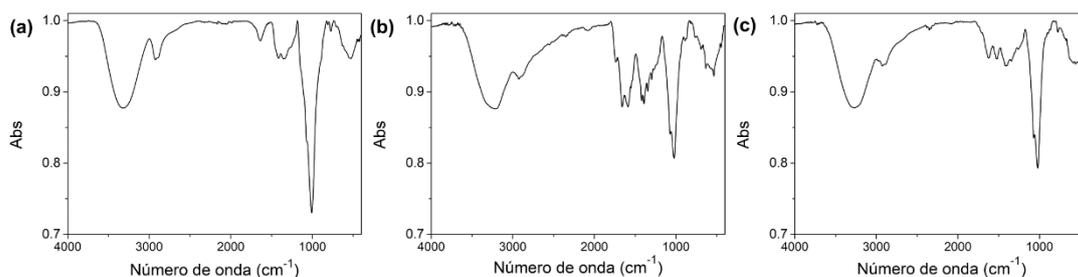


Figura 16: Espectros infravermelho por transformada de Fourier do: (a) GQDs; (b) N-GQDs; (c) N,S-GQDs

Nos espectros dos GQDs (Figura 16a), destaca-se a presença de uma banda larga próxima a 3300 cm^{-1} , associada ao estiramento do grupo O-H.¹⁵² Nos espectros dos N-GQDs (Figura 16b) e do N,S-GQDs (Figura 16c), observam-se bandas alargadas em 3230 cm^{-1} e 3270 cm^{-1} , respectivamente, referentes ao estiramento das ligações O-H e N-H, confirmando a presença de grupos amino e hidroxila.^{146,153} Destaca-se também nos três espectros a presença de uma banda intensa próxima a 1000 cm^{-1} , associada a deformação angular de grupo epóxi (C-O-C)^{62,154} e bandas associadas à ligação C-H em 2930 cm^{-1} e 1340 cm^{-1} .^{62,155} Para os três materiais, a banda na região de 1650 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento do grupo C=O.^{146,156} Observa-se também a presença de banda de estiramento C-N em 1400 cm^{-1} , nos espectros do N-GQDs e N,S-GQDs.¹⁴⁷ A dopagem com enxofre na estrutura de N,S-GQDs é observada pela banda em 634 cm^{-1} , relativa à ligação C-S.^{157,158} Em todas os materiais, portanto, é possível observar que há a presença de grupos hidroxila, carboxila e epóxi. Além disso, foi possível confirmar a inserção de grupos funcionais contendo nitrogênio e enxofre na estrutura do N-GQDs e N,S-GQDs.

Na tentativa de se estimar a proporção entre os grupos oxigenados presentes na estrutura dos GQDs não dopados, foi realizada análise termogravimétrica, conforme apresentado na Figura 17. Em 147°C pode-se observar a presença de um pico de baixa intensidade, associado à grupos hidroxila na região basal.⁶⁰ Além disso, pode-se observar eventos de perda de massa em 240°C e 298°C associados à presença de grupos epóxi e de grupos carboxila, respectivamente.^{159,160} O pico em 495°C pode ser atribuído à presença

de grupos OH localizados na região de borda do GQDs.^{60,160} O pico associado a evento perda de massa de maior intensidade foi em 298°C, associado à grupo carboxila, seguido do pico em 495°C, atribuído à grupo OH de borda. Com base nesta intensidade relativa entre os picos, é possível afirmar que o grupo carboxila é o grupo em maior quantidade presente na estrutura, seguido do grupo hidroxila da borda.

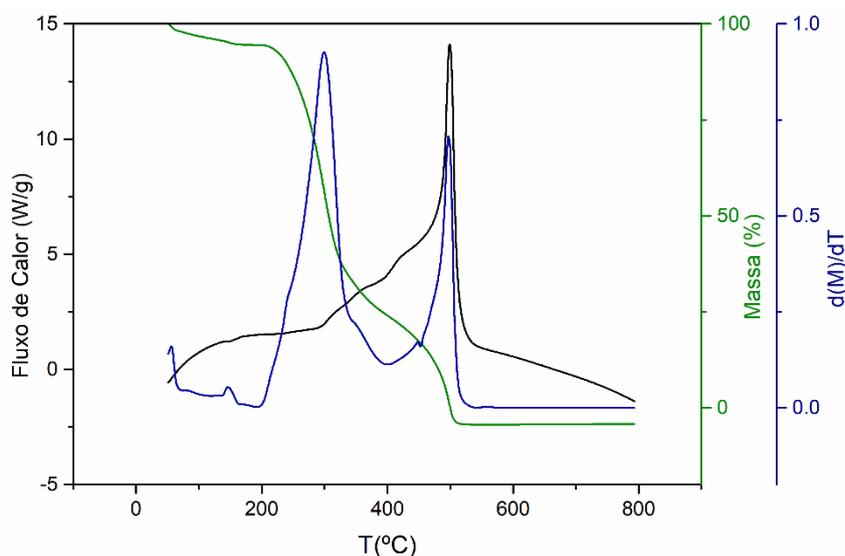


Figura 17: Curva de TGA (em verde) e DTG (em azul) do GQDs na faixa de 0-800°C

Após cada síntese, utilizou-se uma lâmpada UV (365 nm) para observar se o produto obtido apresenta propriedade fluorescente ou não, sendo o caso positivo um primeiro sinal de formação de pontos quânticos. No caso do GQDs, este apresenta bandas de transição no UV-Vis em 343, 283 e abaixo de 270 nm, e uma banda de emissão em 479 nm (λ_{Exc} máximo = 390 nm), condizente com a coloração verde apresentada sob lâmpada UV (Figura 18). Espectros de absorção e emissão também foram obtidos para todos os materiais sintetizados. O espectro no UV-Vis dos GQDs (Figura 18a) apresenta bandas de transição em 343, 283 e abaixo de 270 nm, associadas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ esperadas para o GQDs, como apresentado na seção 2.1. O espectro de emissão (Figura 18b) revela uma banda em 479 nm (λ_{Exc} máximo = 390 nm), condizente com a coloração verde apresentada sob lâmpada UV (*inset* Figura 18b). Resultados semelhantes já foram reportados na literatura para GQDs não dopados.^{152,161} Observou-se que o GQDs obtido apresenta emissão próximo ao

verde, o que pode ser relacionada à maior presença de grupos carboxila na estrutura, como observado pela análise termogravimétrica (Figura 17).^{60,162,163} O perfil de banda larga e dependente do λ_{Exc} obtido, foi também reportado por Rahimi *et al.*¹⁵², e pode estar associado a emissões de cluster sp^2 de diferentes tamanhos na estrutura.⁶²

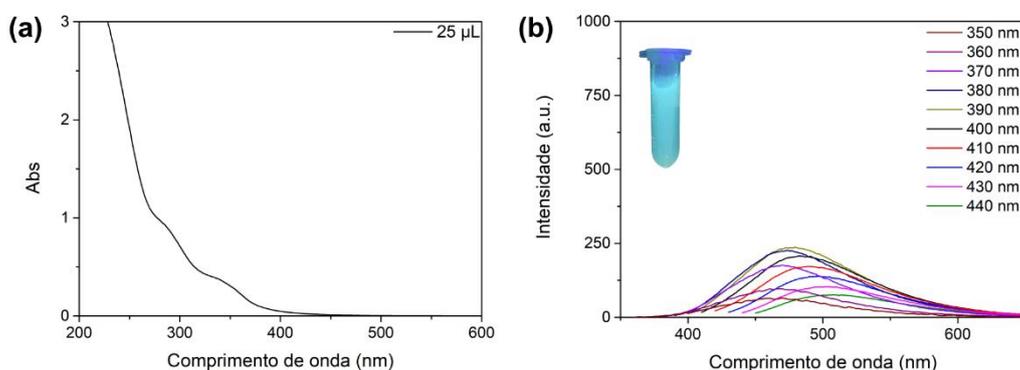


Figura 18: Espectros do GQDs de: (a) UV-Vis, e (b) Fluorescência, em que os insets representam a cor da dispersão sob lâmpada UV e os λ_{Exc} utilizados.

Os espectros UV-Vis e de fluorescência para os N-GQDs são apresentados na Figura 19.

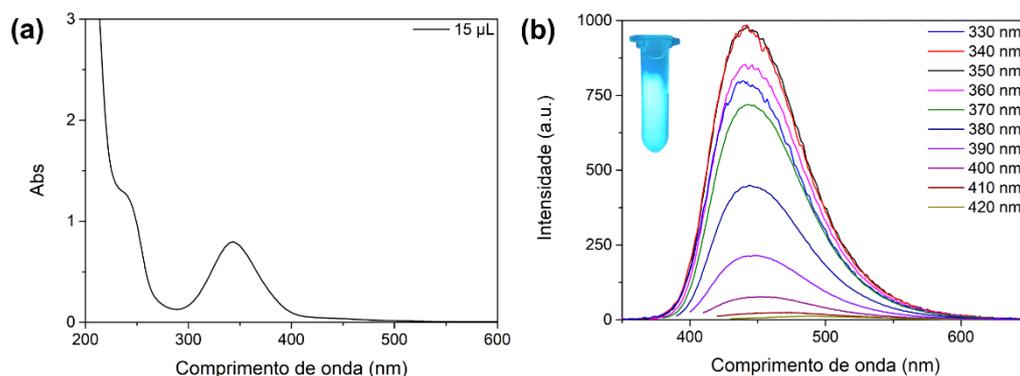


Figura 19: Espectros do N-GQDs de: (a) UV-Vis, e (b) Fluorescência, em que os insets representam a cor da dispersão sob lâmpada UV e os λ_{Exc} utilizados.

No espectro de UV-Vis (Figura 19a) destaca-se a presença de bandas em 342 nm e em 250 nm. As bandas de absorção abaixo de 270 nm podem ser atribuídas à transições $\pi \rightarrow \pi^*$, associadas aos sítios de carbono sp^2 e ligações C=N, já e as bandas acima de 270 nm estão geralmente associadas à transições envolvendo carbonos ligados a grupos oxigenados e ligações C-N.^{155,164} O

espectro de fluorescência dos N-GQDs (Figura 19b) apresenta uma banda de emissão próxima a 440 nm e comportamento independente do λ_{Exc} . Esse comportamento também foi observado por Naksen *et al.*¹⁶⁴ e pode estar associado a uma maior uniformidade nos tamanhos dos clusters sp^2 do material.¹⁶⁴

Os espectros UV-Vis e de fluorescência para os N,S-GQDs são ilustrados na Figura 20.

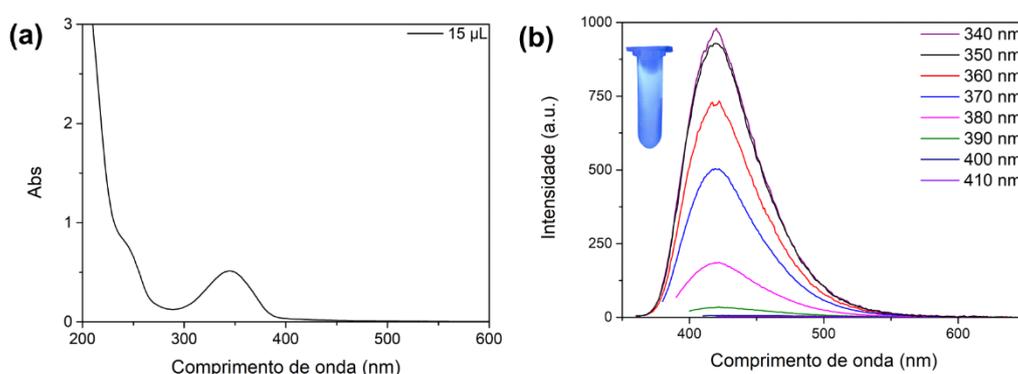


Figura 20: Espectros do N,S-GQDs de: (a) UV-Vis, e (b) Fluorescência, em que os insets representam a cor da dispersão sob lâmpada UV e os λ_{Exc} utilizados.

É possível observar que no espectro de absorção do N,S-GQDs (Figura 20a), a presença de bandas de absorção em 340 nm e em 250 nm, associada a transições $n \rightarrow \pi^*$ envolvendo estados de superfície e $\pi \rightarrow \pi^*$, associadas a Csp^2 , respectivamente. No espectro de emissão (Figura 20b), observa-se uma banda em 420 nm, com emissão no azul sob lâmpada UV (inset, Figura 20b). Além disso, é possível observar um comportamento fluorescente independente do λ_{Exc} , indicando uniformidade nos clusters sp^2 . Estas características estão concordantes com resultados reportados na literatura.^{153,157,165,166}

De modo a avaliar a capacidade de emissão de cada um dos GQDs sintetizados, obteve-se os espectros de fluorescência dos três produtos sob uma mesma diluição, *i.e.*, 1 μ L do GQDs em 3,5 mL de água. Esta análise permitiu comparar a intensidade de emissão relativa de todas as dispersões, apresentadas na Figura 21. Observou-se que o GQDs apresentou a menor intensidade dentre os produtos sintetizados. Além disso, foi possível observar que o produto codopado foi o que apresentou maior intensidade de emissão, com uma diferença de aproximadamente 220 a.u. para o N-GQDs.

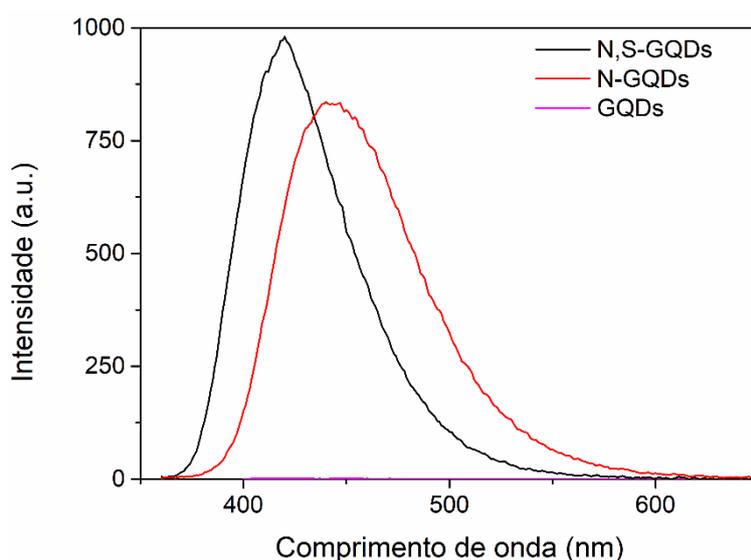


Figura 21: Espectros de fluorescência, sob mesma diluição, do N,S-GQDs (em preto), N-GQDs (em vermelho) e GQDs (em magenta)

Deste modo, os espectros apresentados na Figura 21 sugerem que a dopagem realizada promoveu uma maior capacidade de emissão ao material. Com o objetivo de comparar quantitativamente as propriedades fluorescentes dos materiais obtidos, o rendimento quântico de todas as amostras foi determinado. Os valores obtidos, assim como valores reportados na literatura estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Comparação dos valores de QY obtidos para GQDs, N-GQDs e N,S-GQDs, com valores apresentados na literatura.

	GQDs	N-GQDs	N,S-GQDs
Este Trabalho	3,9%	53,9%	71,9%
Outros Trabalhos	3,2% ¹⁶⁷ ; 2,0 - 8,9% ⁶⁰ , 9,0 ⁶²	46,0% ¹⁶⁸ ; 36,2% ¹⁶⁹ ; 64,2% ¹⁷⁰	71% ¹⁵⁷ ; 67% ¹²⁰

Como pode-se observar, os GQDs apresentam baixo valor de QY quando comparado aos GQDs dopados e aos trabalhos da literatura. Esse baixo valor pode estar associado à presença de uma maior concentração de grupos carboxila na estrutura do material, que, assim como o grupo epóxi, contribui para

a ocorrência de recombinações não-radiativas,^{60,61} como discutido na seção 3.1. Já no caso da estrutura N,S-GQDs, por exemplo, obteve-se um QY de 71,9%, maior valor de QY obtido neste trabalho e superior em quase 5% ao valor obtido para o N,S-GQDs de Chen *et al.*¹²⁰, que também apresentou o dopante nitrogenado piridínico como o principal. Além disso, o método adotado neste trabalho levou a obtenção de GQDs codopados com um QY aproximadamente equivalente ao reportado por Qu *et al.*,¹⁵⁷ que utilizaram o método hidrotermal, um método mais caro e que demanda mais tempo de síntese do que o adotado neste trabalho. Comportamento similar foi observado para o valor de QY dos N-GQDs, que foi 7,9% superior ao reportado por Su *et al.*,¹⁶⁸ que também utilizaram o método hidrotermal para a síntese dos pontos quânticos. Deste modo, é possível concluir que as funcionalizações foram realizadas de forma adequada, e que a dopagem, com base na Tabela 3 e na Figura 21, promoveu um aumento da propriedade de emissão do material, em relação ao GQDs sem dopagem.

No intuito de se ganhar maior compreensão sobre as propriedades ópticas dos materiais sintetizados, realizou-se um estudo do efeito do pH sob a emissão de cada amostra, e os resultados obtidos são apresentados na Figura 22.

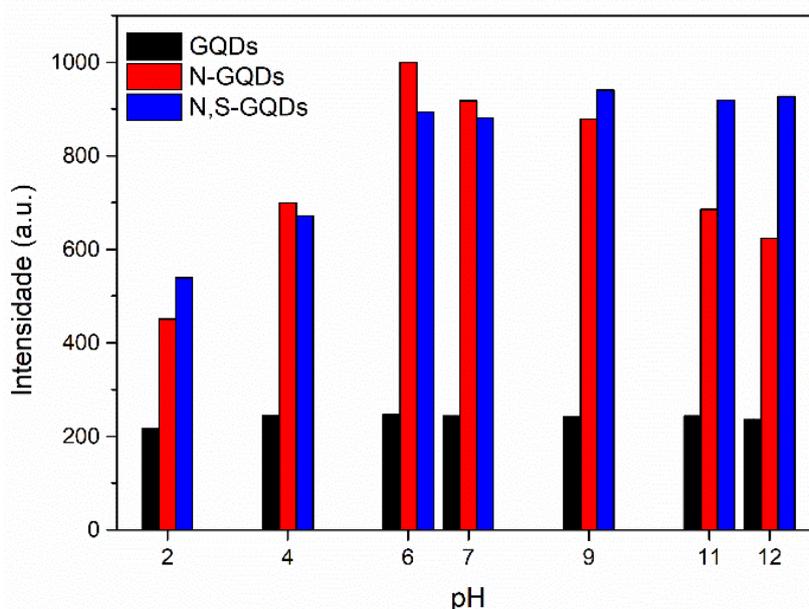


Figura 22: Emissão das dispersões GQDs (em preto), N-GQDs (vermelho) e N,S-GQDs (em azul) em diferentes pHs.

É possível observar que, no caso dos GQDs, foi obtido um comportamento aproximadamente independente do pH. Apesar de haver pouca diferença entre as emissões em pH 4-10, o maior valor de emissão dentre os pHs testados foi obtida para pH 6. Isto também foi observado por Facure *et al.*⁶⁰ para o GQDs-2, que associou este fato à maior presença de grupos carboxila na estrutura do GQDs. Para os N-GQDs, observou-se uma maior emissão também em pH 6, em que para valores de pH superiores a 6 ocorre uma diminuição da intensidade de emissão próximo a um decréscimo linear (Figura 23). O perfil inicialmente crescente de emissão para valores de pH entre 2 e 6, e então decrescente foi também observado por Naksen *et al.*¹⁶⁴ para N-GQDs. Essa tendência pode estar associada a processos de protonação e desprotonação dos grupos funcionais.^{145,171} Para os N,S-GQDs, observou-se que há um aumento da intensidade da emissão com o aumento do pH, em que essa intensidade se estabiliza a partir de pH 9. É possível observar em outros trabalhos da literatura^{172,173} este mesmo perfil. Yang *et al.*¹⁷⁴ associam este aumento em pHs alcalinos à desprotonação de grupos carboxila, formando uma camada de carga negativa na superfície do N,S-GQDs, o que causa a diminuição de processos de recombinação não-radiativa, causando o aumento da fluorescência.

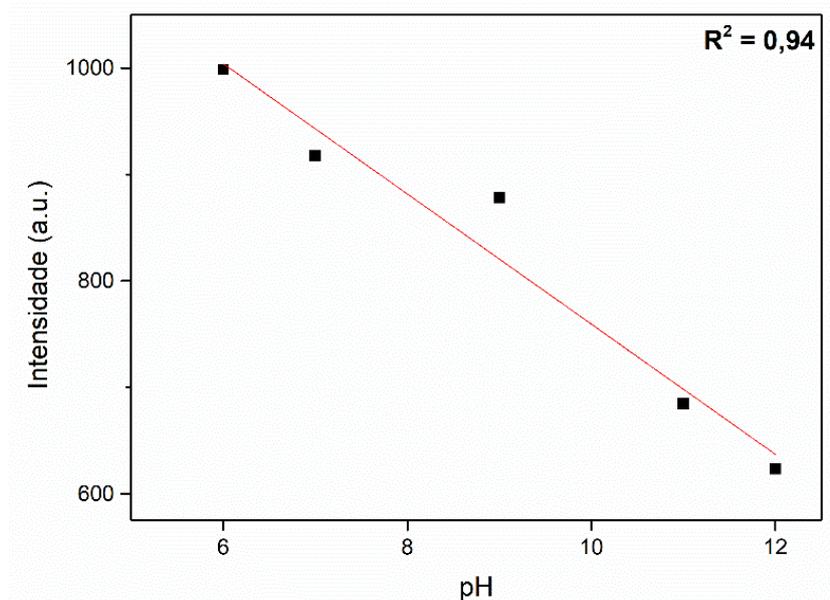


Figura 23: Fit linear do quenching parcial obtido para o N-GQDs entre os pHs 6-12

Em seguida, avaliou-se a resposta dos GQDs frente a adição de diferentes volumes de TMA de 0 a 40 μL (0-48 mmol/L). O comportamento observado para os GQDs não dopados é apresentado na Figura 24, em que a curva relacionada a adição de 40 μL de água (curva laranja), destacada na figura, representa o efeito da diluição sobre a intensidade da fluorescência.

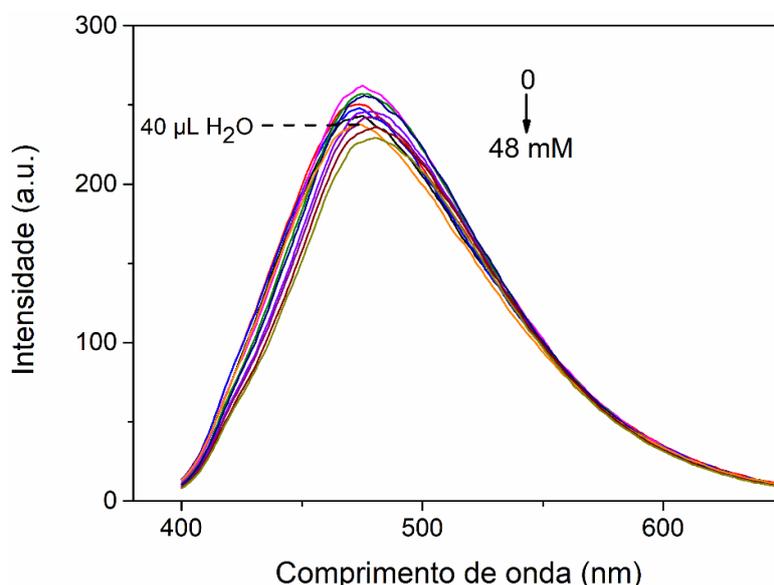


Figura 24: Variação da intensidade de emissão dos GQDs frente à presença da TMA em diferentes concentrações (de cima para baixo: 0; 0,6; 1,2; 1,8; 2,4; 6,0; 12; 18; 24; 36; 48 mmol/L)

É possível notar que o espectro de emissão dos GQDs apresenta pouca variação frente às adições de TMA. O perfil após a adição de 40 μL de TMA é próximo ao da adição de 40 μL de água. Deste modo, é possível afirmar que os GQDs sem dopagem não apresentam potencial para aplicação para detecção óptica desse analito. Este fato pode ser explicado pela relação entre os cálculos DFT e a caracterização realizada para este produto, apresentados. Como discutido, os GQDs obtidos apresentaram maior proporção de grupos carboxila em sua estrutura, seguido de grupos hidroxila de borda. Observou-se para o sensor elétrico que a estrutura com maior proporção de grupos carboxila apresentou a menor sensibilidade à TMA, o que foi explicado com base no fato de este grupo ser o que menos contribui para a estabilização do complexo GQDs...TMA. Dessa forma, é possível propor que a sua composição está diretamente associada à sua baixa sensibilidade à TMA.

É possível observar para os N-GQDs (Figura 25) um *quenching* do tipo *turn-off* na presença da TMA. Com a adição de 40 μL de TMA, a intensidade de fluorescência foi reduzida a 47% de seu valor inicial. Com a adição desse volume de TMA, o pH da dispersão de N-GQDs apresenta uma mudança de 6 para 11. Com base na Figura 22, é possível observar que, com o *quenching* em pH 11, a intensidade de emissão é reduzida para 687 a.u. Já com base na Figura 25, observa-se que a adição de 40 μL reduz a intensidade de emissão para um valor de 286 a.u. menor, se comparado à intensidade em pH 11 obtido na Figura 22, em que ambas as soluções estão sob mesma diluição. Portanto, o *quenching* observado na Figura 25 pode ser associado à presença da TMA e não somente à variação de pH do meio, o que permite concluir que o N-GQDs obtido apresenta certa sensibilidade para detecção deste analito.

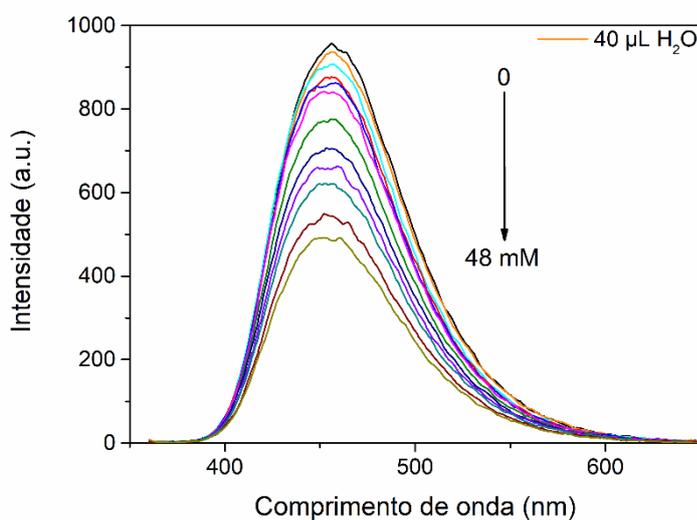


Figura 25: Variação da intensidade de emissão do N-GQDs frente a presença da TMA em diferentes concentrações (de cima para baixo: 0; 0,6; 1,2; 1,8; 2,4; 6,0; 12; 18; 24; 36; 48 mmol/L)

Para o caso do N,S-GQDs, é possível observar que com a adição de 48 mM de TMA, a intensidade da emissão diminuiu em 44,8%, de modo que um comportamento *turn-off* também foi observado para o N,S-GQDs (Figura 26). Com a adição deste volume de TMA, o pH também apresentou uma mudança de 6 para 11. Observou-se na Figura 22, que o aumento do pH do N,S-GQDs até 11 causa um aumento da sua propriedade emissiva. No entanto, na Figura 26, observou-se um comportamento de *quenching* da fluorescência, apesar do aumento de pH até 11. Portanto, o comportamento de emissão frente a adição

de TMA pode ser associado à interação do analito com o N,S-GQDs. Dessa forma, pode-se concluir que tanto os N-GQDs quanto os N,S-GQDs apresentaram sensibilidades próximas, em que obteve-se um *quenching* N,S-GQDs 2,1% maior que os N-GQDs. Deste modo, os testes preliminares apresentados indicam que a inserção de grupos nitrogenados e tiolados contribui para uma maior sensibilidade, se comparado ao GQDs, em relação à TMA.

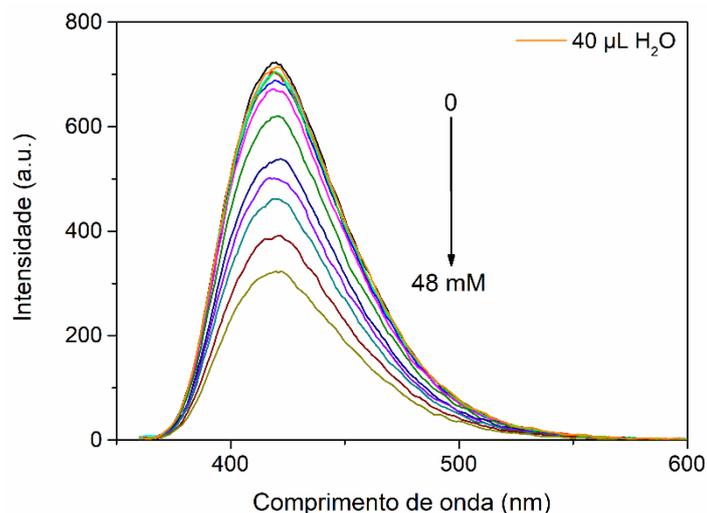


Figura 26: Variação da intensidade de emissão do N,S-GQDs frente a presença da TMA: (a) quenching obtido em diferentes concentrações de TMA (de cima para baixo: 0; 0,6; 1,2; 1,8; 2,4; 6,0; 12; 18; 24; 36; 48 mmol/L);

No entanto, o sistema de detecção em líquido empregado nos testes preliminares apresenta limitações em sua aplicação. A detecção de TMA como biomarcadores de doença, por exemplo, pode ser feita a partir do hálito do paciente, permitindo o diagnóstico de doenças renais, e de outras doenças, como a trimetilaminúria, em que o paciente também emite a TMA pelo suor.¹⁷⁵ Além disso, em alimentos como frutos do mar e peixe, a concentração do gás TMA aumenta com o processo de deterioração do alimento, podendo ser utilizado como parâmetro para avaliar se estes estão adequados para o consumo ou não.⁵ No caso da detecção da qualidade da carne do peixe, é importante que o sensor seja capaz de detectar esta molécula em uma faixa de concentração de 0-0,17 mM, permitindo a detecção do início do processo de deterioração da carne.⁶ Deste modo, as aplicações sensoriais de detecção de TMA envolvem, em grande parte, a sua detecção como gás. Portanto, visando a aplicabilidade dos materiais sintetizados para as aplicações mencionadas, por exemplo,

considerou-se a aplicação do N-GQDs e N,S-GQDs como sensor de gás, suportando ambos os pontos quânticos em um substrato polimérico. No contexto de detecção da TMA, é possível encontrar trabalhos na literatura que adotam essa abordagem, sendo o uso de fibras e filmes uma das possibilidades neste contexto.^{176,177} Uma das vantagens do uso de fibras, é que estas apresentam uma elevada área superficial, e mais sítios ativos para a interação com o analito, o que contribui para uma resposta mais rápida.¹⁷⁸

Deste modo, avaliou-se, em um teste preliminar, a sensibilidade à TMA de nanofibras de celulose modificadas com diferentes concentrações de N,S-GQDs. O parâmetro de detecção selecionado para este teste foi o *quenching* visual da fluorescência. Como pode ser observado na Figura 27, as fibras obtidas após imersão no N,S-GQDs, e secagem, apresentaram sob lâmpada UV caráter emissivo na região do azul. A emissão nesta faixa do espectro da luz era esperado para o N,S-GQDs, com base no espectro de fluorescência obtido (Figura 20). Com base na Figura 27, foi possível observar visualmente, o *quenching* da fluorescência dos N,S-GQDs para todos os filmes. Isto indica que este produto apresenta sensibilidade à TMA.

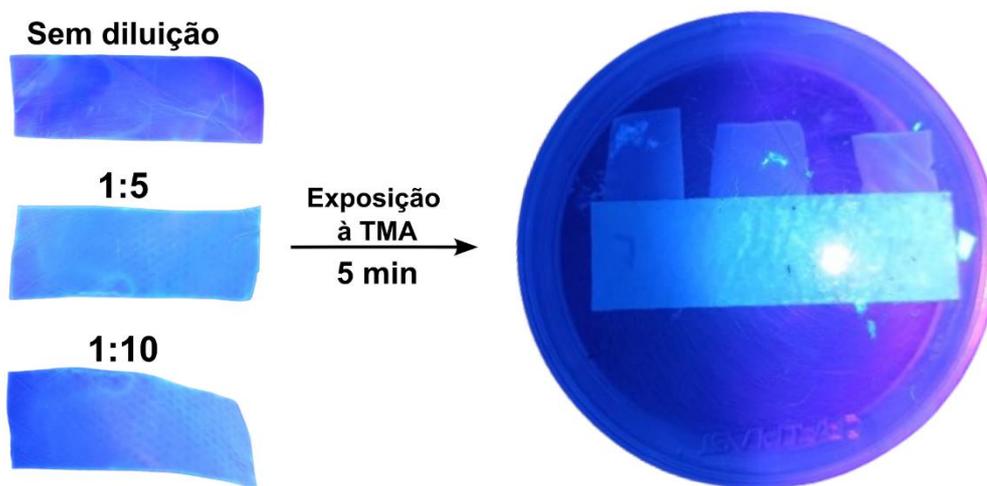


Figura 27: Fluorescência das fibras de celulose imersas em N,S-GQDs e *quenching* obtido, após exposição por 5 min à TMA, para o filme sem diluição e com diluição de 1:5 e 1:10 em água (da esquerda para a direita).

Portanto, os N,S-GQDs apresenta potencial para o uso como sensor óptico de TMA em que podem ser consideradas uma detecção visual ou com base nas mudanças de intensidade no espectro de fluorescência, por meio de

medidas de fluorescência sob os filmes obtidos. As condições de análise de detecção serão otimizadas em trabalhos futuros, assim como o uso do N-GQDs neste mesmo contexto.

Capítulo 5: Considerações Finais e Perspectivas

Neste trabalho, foram obtidos sensores químicos a base de GQDs, dopados e não dopado, para a detecção de TMA. Inicialmente, estudou-se computacionalmente, com base em cálculos DFT, análises de NCI e AIM, e experimentalmente, o efeito da proporção entre grupos funcionais oxigenados para a interação da TMA com os GQDs. Observou-se computacionalmente, e frente a resultados de detecção com uso de sensores elétricos baseados em GQDs com diferentes proporções de grupos oxigenados, que a presença do grupo hidroxila em maior proporção é mais capaz de aprimorar a sensibilidade do GQDs em relação à TMA. Além disso, ambas as abordagens permitiram concluir que o grupo carboxila, dentre os grupos funcionais avaliados, é o que menos contribui para a sensibilidade à TMA. Não há outros trabalhos na literatura que apresentem um estudo da interação sensor-analito entre a TMA e o GQDs, e que avalie o efeito das diferentes proporções de grupos oxigenados sob a interação entre ambos os fragmentos, o que se tornou possível pela abordagem teórico-experimental adotada. Deste modo, espera-se que este trabalho sirva de referência para a compreensão de resultados experimentais e contribua para o desenvolvimento de novos sensores a base de GQDs para a TMA.

Além do sensor elétrico, foram obtidos também sensores ópticos a base de GQDs, N-GQDs e N,S-GQDs. O método da pirólise adotado permitiu a obtenção de produtos com QY superior ao de métodos mais caros e que demandam mais tempo de síntese, como o método hidrotermal, por exemplo. Foi possível observar em testes preliminares em líquido, que o GQDs não apresentou sensibilidade à TMA. Este resultado foi possível de ser explicado com base na composição do GQDs obtido pela pirólise e pelo estudo computacional realizado. Observou-se também que a dopagem promoveu um aumento da sensibilidade, se comparado ao GQDs sem dopagem, à TMA. Deste modo, concluiu-se que os GQDs dopados apresentam potencial para aplicação como sensores de gás para a detecção de TMA. Um estudo computacional que explique esse aumento de sensibilidade, e como os diferentes tipos de dopantes nitrogenados e sulfurosos contribuem para a manipulação desta sensibilidade, similar ao que foi feito para o GQDs neste trabalho, é uma possibilidade de interesse na área de materiais para o desenvolvimento de novos sensores.

Foram realizados também testes em fibra de celulose com o N,S-GQDs, em que foi obtida uma boa homogeneidade. Na presença de TMA, um *quenching* pôde ser observado visualmente na presença de TMA. Este é um resultado promissor, pois pode possibilitar o uso deste produto como camada sensorial para algumas aplicações de interesse na área de detecção de TMA, como no controle de qualidade de alimentos e como biomarcador de algumas doenças, por exemplo. O N-GQDs, que apresentou sensibilidade à TMA próxima ao N,S-GQDs em líquido, também será analisado para aplicação como sensor de gás em fibras de celulose futuramente.

Referências bibliográficas

- (1) Davies, S. J.; Španěl, P.; Smith, D. Breath Analysis of Ammonia, Volatile Organic Compounds and Deuterated Water Vapor in Chronic Kidney Disease and During Dialysis. *Bioanalysis* **2014**, *6* (6), 843–857. <https://doi.org/10.4155/bio.14.26>.
- (2) Andre, R. S.; Ngo, Q. P.; Fugikawa-Santos, L.; Correa, D. S.; Swager, T. M. Wireless Tags with Hybrid Nanomaterials for Volatile Amine Detection. *ACS Sens* **2021**, *6* (6), 2457–2464. <https://doi.org/10.1021/acssensors.1c00812>.
- (3) Zhang, P.; Wu, T.; Cao, H.; Zhang, J.; James, T. D.; Sun, X. Fluorometric Detection of Volatile Amines Using an Indanonalkene Platform. *Organic Chemistry Frontiers* **2023**, *10* (6), 1393–1398. <https://doi.org/10.1039/d2qo02023h>.
- (4) Tang, Z.; Yang, J.; Yu, J.; Cui, B. A Colorimetric Sensor for Qualitative Discrimination and Quantitative Detection of Volatile Amines. *Sensors* **2010**, *10* (7), 6436–6476. <https://doi.org/10.3390/s100706463>.
- (5) Chen, E. X.; Fu, H. R.; Lin, R.; Tan, Y. X.; Zhang, J. Highly Selective and Sensitive Trimethylamine Gas Sensor Based on Cobalt Imidazolate Framework Material. *ACS Appl Mater Interfaces* **2014**, *6* (24), 22871–22875. <https://doi.org/10.1021/am5071317>.
- (6) Mitsubayashi, K.; Kubotera, Y.; Yano, K.; Hashimoto, Y.; Kon, T.; Nakakura, S.; Nishi, Y.; Endo, H. Trimethylamine Biosensor with Flavin-Containing Monooxygenase Type 3 (FMO3) for Fish-Freshness Analysis. In *Sensors and Actuators, B: Chemical*; 2004; Vol. 103, pp 463–467. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.05.006>.
- (7) Hu, T.; Chu, X.; Gao, F.; Dong, Y.; Sun, W.; Bai, L. Trimethylamine Sensing Properties of Graphene Quantum Dots/ α -Fe₂O₃ Composites. *J Solid State Chem* **2016**, *237*, 284–291. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.02.037>.
- (8) Sui, X.; Zhang, D.; Wang, J.; Tang, M.; Xia, H.; Wang, Z. Ppb-Level Detection of Trimethylamine as Biomarker in Exhaled Gas Based on MoO₃/V₂O₅ Hierarchical Heterostructure. *J Alloys Compd* **2023**, *968*, 172104. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172104>.
- (9) Andre, R. S.; Mercante, L. A.; Facure, M. H. M.; Sanfelice, R. C.; Fugikawa-Santos, L.; Swager, T. M.; Correa, D. S. Recent Progress in Amine Gas Sensors for Food Quality Monitoring: Novel Architectures for Sensing Materials and Systems. *ACS Sens* **2022**, *7* (8), 2104–2131. <https://doi.org/10.1021/acssensors.2c00639>.
- (10) Jiang, S.; Liu, Y. Gas Sensors for Volatile Compounds Analysis in Muscle Foods: A Review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2020**, *126*, 115877. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115877>.

- (11) Baptista, F. R.; Belhout, S. A.; Giordani, S.; Quinn, S. J. Recent Developments in Carbon Nanomaterial Sensors. *Chem Soc Rev* **2015**, *44* (13), 4433–4453. <https://doi.org/10.1039/C4CS00379A>.
- (12) Raya, I.; Kzar, H. H.; Mahmoud, Z. H.; Al Ayub Ahmed, A.; Ibatova, A. Z.; Kianfar, E. A Review of Gas Sensors Based on Carbon Nanomaterial. *Carbon Letters* **2022**, *32* (2), 339–364. <https://doi.org/10.1007/s42823-021-00276-9>.
- (13) Lim, J. H.; Park, J.; Ahn, J. H.; Jin, H. J.; Hong, S.; Park, T. H. A Peptide Receptor-Based Bioelectronic Nose for the Real-Time Determination of Seafood Quality. *Biosens Bioelectron* **2013**, *39* (1), 244–249. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2012.07.054>.
- (14) Danial, W. H.; Mohamed, N. A. S.; Majid, Z. A. Recent Advances on the Preparation and Application of Graphene Quantum Dots for Mercury Detection: A Systematic Review. *Carbon Letters* **2022**, *32* (1), 57–80. <https://doi.org/10.1007/s42823-021-00278-7>.
- (15) Li, G.; Liu, Z.; Gao, W.; Tang, B. Recent Advancement in Graphene Quantum Dots Based Fluorescent Sensor: Design, Construction and Bio-Medical Applications. *Coord Chem Rev* **2023**, *478*, 214966. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214966>.
- (16) Mahajan, M. R.; Patil, P. O. Design of Zero-Dimensional Graphene Quantum Dots Based Nanostructures for the Detection of Organophosphorus Pesticides in Food and Water: A Review. *Inorg Chem Commun* **2022**, *144*, 109883. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109883>.
- (17) Li, N.; Li, R.; Li, Z.; Yang, Y.; Wang, G.; Gu, Z. Pentaethylenehexamine and Histidine-Functionalized Graphene Quantum Dots for Ultrasensitive Fluorescence Detection of MicroRNA with Target and Molecular Beacon Double Cycle Amplification Strategy. *Sens Actuators B Chem* **2019**, *283*, 666–676. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.12.082>.
- (18) Ravi, P. V.; Subramaniam, V.; Saravanakumar, N.; Pattabiraman, A.; Pichumani, M. What Works and What Doesn't When Graphene Quantum Dots Are Functionalized for Contemporary Applications? *Coord Chem Rev* **2023**, *493*, 215270. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215270>.
- (19) Hai, X.; Feng, J.; Chen, X.; Wang, J. Tuning the Optical Properties of Graphene Quantum Dots for Biosensing and Bioimaging. *J Mater Chem B* **2018**, *6* (20), 3219–3234. <https://doi.org/10.1039/C8TB00428E>.
- (20) Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Springer, 2006.
- (21) Karami, M. H.; Abdouss, M.; Rahdar, A.; Pandey, S. Graphene Quantum Dots: Background, Synthesis Methods, and Applications as Nanocarrier in Drug Delivery and Cancer Treatment: An Updated Review. *Inorg Chem*

Commun **2024**, *161*, 112032.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112032>.

- (22) Ma, Y.; Chen, A. Y.; Xie, X. F.; Wang, X. Y.; Wang, D.; Wang, P.; Li, H. J.; Yang, J. H.; Li, Y. Doping Effect and Fluorescence Quenching Mechanism of N-Doped Graphene Quantum Dots in the Detection of Dopamine. *Talanta* **2019**, *196*, 563–571. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.001>.
- (23) Wu, H.; Li, J.-H.; Yang, W.-C.; Wen, T.; He, J.; Gao, Y.-Y.; Hao, G.-F.; Yang, W.-C. Nonmetal-Doped Quantum Dot-Based Fluorescence Sensing Facilitates the Monitoring of Environmental Contaminants. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* **2023**, *40*, e00218. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2023.e00218>.
- (24) Ngoc Anh, N. T.; Chang, P.-Y.; Doong, R.-A. Sulfur-Doped Graphene Quantum Dot-Based Paper Sensor for Highly Sensitive and Selective Detection of 4-Nitrophenol in Contaminated Water and Wastewater. *RSC Adv* **2019**, *9* (46), 26588–26597. <https://doi.org/10.1039/C9RA04414K>.
- (25) de Menezes, R. F.; Pirani, F.; Coletti, C.; de Macedo, L. G. M.; Gargano, R. Functionalized Graphene-Based Quantum Dots: Promising Adsorbents for CO, NO₂, SO₂, and NH₃ Pollutant Gases. *Mater Today Commun* **2022**, *31*, 103426. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103426>.
- (26) Sperger, T.; Sanhueza, I. A.; Schoenebeck, F. Computation and Experiment: A Powerful Combination to Understand and Predict Reactivities. *Acc Chem Res* **2016**, *49* (6), 1311–1319. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00068>.
- (27) Arunragsa, S.; Seekaew, Y.; Pon-On, W.; Wongchoosuk, C. Hydroxyl Edge-Functionalized Graphene Quantum Dots for Gas-Sensing Applications. *Diam Relat Mater* **2020**, *105*. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107790>.
- (28) Chen, J.; Peng, Q.; Peng, X.; Zhang, H.; Zeng, H. Probing and Manipulating Noncovalent Interactions in Functional Polymeric Systems. *Chem Rev* **2022**, *122* (18), 14594–14678. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00215>.
- (29) Louis, H.; Chukwuemeka, K.; Agwamba, E. C.; Abdullah, H. Y.; Pembere, A. M. S. Molecular Simulation of Cu, Ag, and Au-Decorated Si-Doped Graphene Quantum Dots (Si@QD) Nanostructured as Sensors for SO₂ Trapping. *J Mol Graph Model* **2023**, *124*. <https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2023.108551>.
- (30) Malik, Y.; Naseem, N.; Tariq, F.; Ayub, K.; Alsalhi, S. A.; Abdelmohsen, S. A. M.; Iqbal, J. Unveiling the Unique Properties of Carbon Nitride (C₆N₈) Monolayer as a Novel Flexible Sensor for Hydrogen Cyanide and Hydrogen Fluoride: A DFT Study. *Diam Relat Mater* **2024**, *143*, 110930. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.110930>.

- (31) Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. The Electronic Properties of Graphene. *Rev Mod Phys* **2009**, *81* (1), 109–162. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>.
- (32) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V.; Firsov, A. A. Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene. *Nature* **2005**, *438* (7065), 197–200. <https://doi.org/10.1038/nature04233>.
- (33) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science (1979)* **2004**, *306* (5696), 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
- (34) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *The Rise of Graphene*. www.nature.com/naturematerials.
- (35) Geim, A. K. Nobel Lecture: Random Walk to Graphene. *Rev Mod Phys* **2011**, *83* (3), 851–862. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.83.851>.
- (36) Nguyen, B. H.; Nguyen, V. H. Promising Applications of Graphene and Graphene-Based Nanostructures. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* **2016**, *7* (2), 023002. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/7/2/023002>.
- (37) Weiss, N. O.; Zhou, H.; Liao, L.; Liu, Y.; Jiang, S.; Huang, Y.; Duan, X. Graphene: An Emerging Electronic Material. *Advanced Materials* **2012**, *24* (43), 5782–5825. <https://doi.org/10.1002/adma.201201482>.
- (38) Novoselov, K. Mind the Gap. *Nat Mater* **2007**, *6* (10), 720–721. <https://doi.org/10.1038/nmat2006>.
- (39) Zheng, P.; Wu, N. Fluorescence and Sensing Applications of Graphene Oxide and Graphene Quantum Dots: A Review. *Chem Asian J* **2017**, *12* (18), 2343–2353. <https://doi.org/10.1002/asia.201700814>.
- (40) Thangadurai, T. D.; Manjubaashini, N.; Nataraj, D.; Gomes, V.; Lee, Y. I. A Review on Graphene Quantum Dots, an Emerging Luminescent Carbon Nanolights: Healthcare and Environmental Applications. *Materials Science and Engineering: B* **2022**, *278*, 115633. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115633>.
- (41) Ponomarenko, L. A.; Schedin, F.; Katsnelson, M. I.; Yang, R.; Hill, E. W.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. Chaotic Dirac Billiard in Graphene Quantum Dots. *Science (1979)* **2008**, *320* (5874), 356–358. <https://doi.org/10.1126/science.1154663>.
- (42) Tian, P.; Tang, L.; Teng, K. S.; Lau, S. P. Graphene Quantum Dots from Chemistry to Applications. *Materials Today Chemistry*. Elsevier Ltd December 1, 2018, pp 221–258. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.09.007>.

- (43) Kurniawan, D.; Weng, R.-J.; Chen, Y.-Y.; Rahardja, M. R.; Nanaricka, Z. C.; Chiang, W.-H. Recent Advances in the Graphene Quantum Dot-Based Biological and Environmental Sensors. *Sensors and Actuators Reports* **2022**, *4*, 100130. <https://doi.org/10.1016/j.snr.2022.100130>.
- (44) Bacon, M.; Bradley, S. J.; Nann, T. Graphene Quantum Dots. *Particle and Particle Systems Characterization*. Wiley-VCH Verlag 2014, pp 415–428. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201300252>.
- (45) Kim, S.; Hwang, S. W.; Kim, M.-K.; Shin, D. Y.; Shin, D. H.; Kim, C. O.; Yang, S. B.; Park, J. H.; Hwang, E.; Choi, S.-H.; Ko, G.; Sim, S.; Sone, C.; Choi, H. J.; Bae, S.; Hong, B. H. Anomalous Behaviors of Visible Luminescence from Graphene Quantum Dots: Interplay between Size and Shape. *ACS Nano* **2012**, *6* (9), 8203–8208. <https://doi.org/10.1021/nn302878r>.
- (46) Zhu, S.; Song, Y.; Zhao, X.; Shao, J.; Zhang, J.; Yang, B. The Photoluminescence Mechanism in Carbon Dots (Graphene Quantum Dots, Carbon Nanodots, and Polymer Dots): Current State and Future Perspective. *Nano Res* **2015**, *8* (2), 355–381. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0644-3>.
- (47) Yoon, H.; Park, M.; Kim, J.; Novak, T. G.; Lee, S.; Jeon, S. Toward Highly Efficient Luminescence in Graphene Quantum Dots for Optoelectronic Applications. *Chemical Physics Reviews* **2021**, *2* (3). <https://doi.org/10.1063/5.0049183>.
- (48) Eda, G.; Lin, Y. Y.; Mattevi, C.; Yamaguchi, H.; Chen, H. A.; Chen, I. S.; Chen, C. W.; Chhowalla, M. Blue Photoluminescence from Chemically Derived Graphene Oxide. *Advanced Materials* **2010**, *22* (4), 505–509. <https://doi.org/10.1002/adma.200901996>.
- (49) Chien, C.; Li, S.; Lai, W.; Yeh, Y.; Chen, H.; Chen, I.; Chen, L.; Chen, K.; Nemoto, T.; Isoda, S.; Chen, M.; Fujita, T.; Eda, G.; Yamaguchi, H.; Chhowalla, M.; Chen, C. Tunable Photoluminescence from Graphene Oxide. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (27), 6662–6666. <https://doi.org/10.1002/anie.201200474>.
- (50) Barman, M. K.; Patra, A. Current Status and Prospects on Chemical Structure Driven Photoluminescence Behaviour of Carbon Dots. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2018**, *37*, 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2018.08.001>.
- (51) Gao, W.; Alemany, L. B.; Ci, L.; Ajayan, P. M. New Insights into the Structure and Reduction of Graphite Oxide. *Nat Chem* **2009**, *1* (5), 403–408. <https://doi.org/10.1038/nchem.281>.
- (52) Facure, M. H. M.; Schneider, R.; Mercante, L. A.; Correa, D. S. A Review on Graphene Quantum Dots and Their Nanocomposites: From Laboratory Synthesis towards Agricultural and Environmental Applications. *Environ Sci Nano* **2020**, *7* (12), 3710–3734. <https://doi.org/10.1039/D0EN00787K>.

- (53) Lorf, A.; He, H.; Forster, M.; Klinowski, J. Structure of Graphite Oxide Revisited. *J Phys Chem B* **1998**, *102* (23), 4477–4482. <https://doi.org/10.1021/jp9731821>.
- (54) Liu, Z.; Nørgaard, K.; Overgaard, M. H.; Ceccato, M.; Mackenzie, D. M. A.; Stenger, N.; Stipp, S. L. S.; Hassenkam, T. Direct Observation of Oxygen Configuration on Individual Graphene Oxide Sheets. *Carbon N Y* **2018**, *127*, 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.100>.
- (55) Almeida de Mendonça, J. P.; Lima, A. H. de; Junqueira, G. M. A.; Quirino, W. G.; Legnani, C.; Maciel, I. O.; Sato, F. Structural and Vibrational Study of Graphene Oxide via Coronene Based Models: Theoretical and Experimental Results. *Mater Res Express* **2016**, *3* (5), 055020. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/5/055020>.
- (56) Lu, Y.; Huang, L.; Guo, Y.; Yang, X. Theoretical Insights into Origin of Graphene Oxide Acidity and Relating Behavior of Oxygen-Containing Groups in Water. *Carbon N Y* **2021**, *183*, 355–361. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.07.026>.
- (57) Mouhat, F.; Coudert, F.-X.; Bocquet, M.-L. Structure and Chemistry of Graphene Oxide in Liquid Water from First Principles. *Nat Commun* **2020**, *11* (1), 1566. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15381-y>.
- (58) Yan, J.-A.; Xian, L.; Chou, M. Y. Structural and Electronic Properties of Oxidized Graphene. *Phys Rev Lett* **2009**, *103* (8), 086802. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.086802>.
- (59) Zhu, S.; Song, Y.; Wang, J.; Wan, H.; Zhang, Y.; Ning, Y.; Yang, B. Photoluminescence Mechanism in Graphene Quantum Dots: Quantum Confinement Effect and Surface/Edge State. *Nano Today* **2017**, *13*, 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2016.12.006>.
- (60) Facure, M. H. M.; Schneider, R.; Mercante, L. A.; Correa, D. S. Rational Hydrothermal Synthesis of Graphene Quantum Dots with Optimized Luminescent Properties for Sensing Applications. *Mater Today Chem* **2022**, *23*. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100755>.
- (61) Zhu, S.; Zhang, J.; Tang, S.; Qiao, C.; Wang, L.; Wang, H.; Liu, X.; Li, B.; Li, Y.; Yu, W.; Wang, X.; Sun, H.; Yang, B. Surface Chemistry Routes to Modulate the Photoluminescence of Graphene Quantum Dots: From Fluorescence Mechanism to Up-Conversion Bioimaging Applications. *Adv Funct Mater* **2012**, *22* (22), 4732–4740. <https://doi.org/10.1002/adfm.201201499>.
- (62) Dong, Y.; Shao, J.; Chen, C.; Li, H.; Wang, R.; Chi, Y.; Lin, X.; Chen, G. Blue Luminescent Graphene Quantum Dots and Graphene Oxide Prepared by Tuning the Carbonization Degree of Citric Acid. *Carbon N Y* **2012**, *50* (12), 4738–4743. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.06.002>.

- (63) Rahimi, K.; Yazdani, A.; Ahmadi, M. Facile Preparation of Zinc Oxide Nanorods Surrounded by Graphene Quantum Dots Both Synthesized via Separate Pyrolysis Procedures for Photocatalyst Application. *Mater Res Bull* **2018**, *98*, 148–154. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.10.014>.
- (64) Xie, R.; Wang, Z.; Zhou, W.; Liu, Y.; Fan, L.; Li, Y.; Li, X. Graphene Quantum Dots as Smart Probes for Biosensing. *Analytical Methods* **2016**, *8* (20), 4001–4016. <https://doi.org/10.1039/C6AY00289G>.
- (65) Li, Y.; Shu, H.; Wang, S.; Wang, J. Electronic and Optical Properties of Graphene Quantum Dots: The Role of Many-Body Effects. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119* (9), 4983–4989. <https://doi.org/10.1021/jp506969r>.
- (66) Kurniawan, D.; Weng, R.-J.; Chen, Y.-Y.; Rahardja, M. R.; Nanaricka, Z. C.; Chiang, W.-H. Recent Advances in the Graphene Quantum Dot-Based Biological and Environmental Sensors. *Sensors and Actuators Reports* **2022**, *4*, 100130. <https://doi.org/10.1016/j.snr.2022.100130>.
- (67) Banica, F. G. *Chemical Sensors and Biosensors*; Wiley, 2012.
- (68) Andre, R. S.; Facure, M. H. M.; Pereira, T. S.; Migliorini, F. L.; Mercante, L.; Correa, D. S. Sensores Químicos Baseados Em Fibras Eletrofiadas. In *Eletrofição e nanofibras: fundamentos e aplicações*; Atena, 2023.
- (69) Meng, Z.; Stolz, R. M.; Mendecki, L.; Mirica, K. A. Electrically-Transduced Chemical Sensors Based on Two-Dimensional Nanomaterials. *Chem Rev* **2019**, *119* (1), 478–598. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00311>.
- (70) Liu, K.; Kang, Y.; Wang, Z.; Zhang, X. 25th Anniversary Article: Reversible and Adaptive Functional Supramolecular Materials: “Noncovalent Interaction” Matters. *Advanced Materials* **2013**, *25* (39), 5530–5548. <https://doi.org/10.1002/adma.201302015>.
- (71) Hulanicki, A.; Glab, S.; Ingman, F. Chemical Sensors: Definitions and Classification. *Pure and Applied Chemistry* **1991**, *63* (9), 1247–1250. <https://doi.org/10.1351/pac199163091247>.
- (72) de Silva, A. P.; Gunaratne, H. Q. N.; Gunnlaugsson, T.; Huxley, A. J. M.; McCoy, C. P.; Rademacher, J. T.; Rice, T. E. Signaling Recognition Events with Fluorescent Sensors and Switches. *Chem Rev* **1997**, *97* (5), 1515–1566. <https://doi.org/10.1021/cr960386p>.
- (73) Gao, M.; Tang, B. Z. Fluorescent Sensors Based on Aggregation-Induced Emission: Recent Advances and Perspectives. *ACS Sens* **2017**, *2* (10), 1382–1399. <https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00551>.
- (74) Wang, K.; Dong, J.; Sun, L.; Chen, H.; Wang, Y.; Wang, C.; Dong, L. Effects of Elemental Doping on the Photoluminescence Properties of Graphene Quantum Dots. *RSC Adv* **2016**, *6* (94), 91225–91232. <https://doi.org/10.1039/C6RA19673J>.

- (75) Zhou, S.; Xu, H.; Gan, W.; Yuan, Q. Graphene Quantum Dots: Recent Progress in Preparation and Fluorescence Sensing Applications. *RSC Adv* **2016**, 6 (112), 110775–110788. <https://doi.org/10.1039/C6RA24349E>.
- (76) He, H.; Sun, D.-W.; Wu, Z.; Pu, H.; Wei, Q. On-off-on Fluorescent Nanosensing: Materials, Detection Strategies and Recent Food Applications. *Trends Food Sci Technol* **2022**, 119, 243–256. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.11.029>.
- (77) Zhang, J.; Xu, Z.; Shi, C.; Yang, X. A Fluorescence Method Based on N, S-Doped Carbon Dots for Detection of Ammonia in Aquaculture Water and Freshness of Fish. *Sustainability* **2021**, 13 (15), 8255. <https://doi.org/10.3390/su13158255>.
- (78) Ganiga, M.; Cyriac, J. FRET Based Ammonia Sensor Using Carbon Dots. *Sens Actuators B Chem* **2016**, 225, 522–528. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.11.074>.
- (79) Li, Z.; Hou, S.; Zhang, H.; Song, Q.; Wang, S.; Guo, H. Recent Advances in Fluorescent and Colorimetric Sensing for Volatile Organic Amines and Biogenic Amines in Food. *Advanced Agrochem* **2023**, 2 (1), 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.aac.2023.02.001>.
- (80) Fu, Y.; Xu, W.; He, Q.; Cheng, J. Recent Progress in Thin Film Fluorescent Probe for Organic Amine Vapour. *Sci China Chem* **2016**, 59 (1), 3–15. <https://doi.org/10.1007/s11426-015-5498-3>.
- (81) Zhu, X.; Li, Y.; Cao, P.; Li, P.; Xing, X.; Yu, Y.; Guo, R.; Yang, H. Recent Advances of Graphene Quantum Dots in Chemiresistive Gas Sensors. *Nanomaterials* **2023**, 13 (21), 2880. <https://doi.org/10.3390/nano13212880>.
- (82) Wang, Z.; Zhu, L.; Sun, S.; Wang, J.; Yan, W. One-Dimensional Nanomaterials in Resistive Gas Sensor: From Material Design to Application. *Chemosensors* **2021**, 9 (8), 198. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9080198>.
- (83) Yang, T.; Liu, Y.; Wang, H.; Duo, Y.; Zhang, B.; Ge, Y.; Zhang, H.; Chen, W. Recent Advances in 0D Nanostructure-Functionalized Low-Dimensional Nanomaterials for Chemiresistive Gas Sensors. *J Mater Chem C Mater* **2020**, 8 (22), 7272–7299. <https://doi.org/10.1039/D0TC00387E>.
- (84) Neri, G. First Fifty Years of Chemoresistive Gas Sensors. *Chemosensors* **2015**, 3 (1), 1–20. <https://doi.org/10.3390/chemosensors3010001>.
- (85) Shaik, M.; Rao, V. K.; Gupta, M.; Murthy, K. S. R. C.; Jain, R. Chemiresistive Gas Sensor for the Sensitive Detection of Nitrogen Dioxide Based on Nitrogen Doped Graphene Nanosheets. *RSC Adv* **2016**, 6 (2), 1527–1534. <https://doi.org/10.1039/C5RA21184K>.

- (86) Singh, S.; Oum, W.; Kim, S. S.; Kim, H. W. Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes for Highly Stable Room Temperature and Humidity-Tolerant Triethylamine Sensing. *ACS Sens* **2023**, *8* (12), 4664–4675. <https://doi.org/10.1021/acssensors.3c01721>.
- (87) Gavgani, J. N.; Hasani, A.; Nouri, M.; Mahyari, M.; Salehi, A. Highly Sensitive and Flexible Ammonia Sensor Based on S and N Co-Doped Graphene Quantum Dots/Polyaniline Hybrid at Room Temperature. *Sens Actuators B Chem* **2016**, *229*, 239–248. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.086>.
- (88) Vianna, J.D.M; Fazzio, A.; Canuto, S.. Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos, 2nd ed.; *Livraria da Física*: São Paulo, **2018**.
- (89) Parr, R.G; Yang, W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules; *Oxford University Press*: New York, **1989**.
- (90) Castro, M.A.; Canuto, S. O Método de Hartree-Fock. In *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*; Morgon, N., Coutinho, K., Eds.; *Livraria da Física*: São Paulo, **2007**.
- (91) Duarte, H.A.; Rocha, W.R.. Teoria Do Funcional Da Densidade. In *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*; Morgon, N., Coutinho, K., Eds.; *Livraria da Física*: São Paulo, 2007.
- (92) Szabo, A.; Ostlund, N. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory; *Dover*: New York, **1982**.
- (93) Roothaan, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev Mod Phys.* **1951**, *23* (2), 69–89. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.23.69>.
- (94) Papajak, E.; Truhlar, D. G. Efficient Diffuse Basis Sets for Density Functional Theory. *J Chem Theory Comput* **2010**, *6* (3), 597–601. <https://doi.org/10.1021/ct900566x>.
- (95) Papajak, E.; Leverentz, H. R.; Zheng, J.; Truhlar, D. G. Efficient Diffuse Basis Sets: Cc-PV x Z+ and Maug-Cc-PV x Z. *J Chem Theory Comput* **2009**, *5* (5), 1197–1202. <https://doi.org/10.1021/ct800575z>.
- (96) Papajak, E.; Zheng, J.; Xu, X.; Leverentz, H. R.; Truhlar, D. G. Perspectives on Basis Sets Beautiful: Seasonal Plantings of Diffuse Basis Functions. *J Chem Theory Comput* **2011**, *7* (10), 3027–3034. <https://doi.org/10.1021/ct200106a>.
- (97) Singh, P.; Harbola, M. K. Density-Functional Theory of Material Design: Fundamentals and Applications-I. *Oxford Open Materials Science* **2020**, *1* (1). <https://doi.org/10.1093/oxfmat/itab018>.
- (98) Kaya, S.; Thakur, A.; Kumar, A. The Role of in Silico/DFT Investigations in Analyzing Dye Molecules for Enhanced Solar Cell Efficiency and Reduced

- Toxicity. *J Mol Graph Model* **2023**, *124*, 108536. <https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2023.108536>.
- (99) Makkar, P.; Ghosh, N. N. A Review on the Use of DFT for the Prediction of the Properties of Nanomaterials. *RSC Adv* **2021**, *11* (45), 27897–27924. <https://doi.org/10.1039/D1RA04876G>.
- (100) P. Hohenberg; W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **1964**, *136* (3B), B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- (101) W.Kohn; L.J.Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* **1965**, *140* (4A), A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- (102) Wang, Y.; Xu, Z.; Moe, Y. N. On the Performance of Local Density Approximation in Describing the Adsorption of Electron Donating/Accepting Molecules on Graphene. *Chem Phys* **2012**, *406*, 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.08.008>.
- (103) Fuchs, M.; Gonze, X. Accurate Density Functionals: Approaches Using the Adiabatic-Connection Fluctuation-Dissipation Theorem. *Phys Rev B* **2002**, *65* (23), 235109. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.235109>.
- (104) Vega, L.; Ruvireta, J.; Viñes, F.; Illas, F. Jacob's Ladder as Sketched by Escher: Assessing the Performance of Broadly Used Density Functionals on Transition Metal Surface Properties. *J Chem Theory Comput* **2018**, *14* (1), 395–403. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b01047>.
- (105) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-Class Functionals and 12 Other Functionals. *Theor Chem Acc* **2008**, *120* (1–3), 215–241. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>.
- (106) Butera, E.; Zammataro, A.; Pappalardo, A.; Trusso Sfrassetto, G. Supramolecular Sensing of Chemical Warfare Agents. *Chempluschem* **2021**, *86* (4), 681–695. <https://doi.org/10.1002/cplu.202100071>.
- (107) Mahmudov, K. T.; Kopylovich, M. N.; Guedes da Silva, M. F. C.; Pombeiro, A. J. L. Chalcogen Bonding in Synthesis, Catalysis and Design of Materials. *Dalton Transactions* **2017**, *46* (31), 10121–10138. <https://doi.org/10.1039/C7DT01685A>.
- (108) Kollman, P. A. Noncovalent Interactions. *Acc Chem Res* **1977**, *10* (10), 365–371. <https://doi.org/10.1021/ar50118a003>.
- (109) Hobza, P.; Müller-Dethlefs, K. *Non-Covalent Interactions: Theory and Experiment*; RSC Publishing, 2010.

- (110) Johnson, E. R.; Keinan, S.; Mori-Sánchez, P.; Contreras-García, J.; Cohen, A. J.; Yang, W. Revealing Noncovalent Interactions. *J Am Chem Soc* **2010**, *132* (18), 6498–6506. <https://doi.org/10.1021/ja100936w>.
- (111) Lane, J. R.; Contreras-García, J.; Piquemal, J.-P.; Miller, B. J.; Kjaergaard, H. G. Are Bond Critical Points Really Critical for Hydrogen Bonding? *J Chem Theory Comput* **2013**, *9* (8), 3263–3266. <https://doi.org/10.1021/ct400420r>.
- (112) Bader, R. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; International Series of Monographs on Chemistry, 1990.
- (113) Matta, C. F.; Boyd, R. J. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*; Wiley, 2007.
- (114) Grabowski, S. J. What Is the Covalency of Hydrogen Bonding? *Chem Rev* **2011**, *111* (4), 2597–2625. <https://doi.org/10.1021/cr800346f>.
- (115) KUMAR, P. S. V.; RAGHAVENDRA, V.; SUBRAMANIAN, V. Bader's Theory of Atoms in Molecules (AIM) and Its Applications to Chemical Bonding. *Journal of Chemical Sciences* **2016**, *128* (10), 1527–1536. <https://doi.org/10.1007/s12039-016-1172-3>.
- (116) Johnson, E. R.; Keinan, S.; Mori-Sánchez, P.; Contreras-García, J.; Cohen, A. J.; Yang, W. Revealing Noncovalent Interactions. *J Am Chem Soc* **2010**, *132* (18), 6498–6506. <https://doi.org/10.1021/ja100936w>.
- (117) Yar, M.; Hashmi, M. A.; Khan, A.; Ayub, K. Carbon Nitride 2-D Surface as a Highly Selective Electrochemical Sensor for V-Series Nerve Agents. *J Mol Liq* **2020**, *311*. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113357>.
- (118) Johnson, E. R.; Keinan, S.; Mori-Sánchez, P.; Contreras-García, J.; Cohen, A. J.; Yang, W. Revealing Noncovalent Interactions. *J Am Chem Soc* **2010**, *132* (18), 6498–6506. <https://doi.org/10.1021/ja100936w>.
- (119) Contreras-García, J.; Johnson, E. R.; Keinan, S.; Chaudret, R.; Piquemal, J.-P.; Beratan, D. N.; Yang, W. NCIPLOT: A Program for Plotting Noncovalent Interaction Regions. *J Chem Theory Comput* **2011**, *7* (3), 625–632. <https://doi.org/10.1021/ct100641a>.
- (120) Chen, C.; Zhao, D.; Hu, T.; Sun, J.; Yang, X. Highly Fluorescent Nitrogen and Sulfur Co-Doped Graphene Quantum Dots for an Inner Filter Effect-Based Cyanide Sensor. *Sens Actuators B Chem* **2017**, *241*, 779–788. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.11.010>.
- (121) Zhao, C.; Wang, K.; Cai, Q.; Tu, H.; Pan, L.; Yu, L. Signal-on Fluorescent Sensor Based on N-CQDs for the Detection of Glutathione in Human Serum and Pharmaceutical Preparation. *Prep Biochem Biotechnol* **2017**, *47* (8), 835–840. <https://doi.org/10.1080/10826068.2017.1342267>.
- (122) Gaussian 09; Revision D.01; M. J. Frisch; G. W. Trucks; H. B. Schlegel; G. E. Scuseria; M. A. Robb; J. R. Cheeseman; G. Scalmani; V. Barone; B.

- Mennucci; G. A. Petersson; H. Nakatsuji; M. Caricato; X. Li; H. P. Hratchian; A. F. Izmaylov; J. Bloino; G. Zheng; J. L. Sonnenberg; M. Hada; M. Ehara; K. Toyota; R. Fukuda; J. Hasegawa; M. Ishida; T. Nakajima; Y. Honda; O. Kitao; H. Nakai; T. Vreven; J. A. Montgomery, Jr.; J. E. Peralta; F. Ogliaro; M. Bearpark; J. J. Heyd; E. Brothers; K. N. Kudin; V. N. Staroverov; T. Keith; R. Kobayashi; J. Normand; K. Raghavachari; A. Rendell; J. C. Burant; S. S. Iyengar; J. Tomasi; M. Cossi; N. Rega; J. M. Millam; M. Klene; J. E. Knox; J. B. Cross; V. Bakken; C. Adamo; J. Jaramillo; R. Gomperts; R. E. Stratmann; O. Yazyev; A. J. Austin; R. Cammi; C. Pomelli; J. W. Ochterski; R. L. Martin; K. Morokuma; V. G. Zakrzewski; G. A. Voth; P. Salvador; J. J. Dannenberg; S. Dapprich; A. D. Daniels; O. Farkas; J. B. Foresman; J. V. Ortiz; J. Cioslowski; D. J. Fox. Gaussian, Inc. Wallingford CT 2013.
- (123) Jmol: An Open-Source Java Viewer for Chemical Structures in 3D. [Http://www.jmol.org/](http://www.jmol.org/).
- (124) Lu, T.; Chen, F. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer. *J Comput Chem* **2012**, *33* (5), 580–592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>.
- (125) Brouwer, A. M. Standards for Photoluminescence Quantum Yield Measurements in Solution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2011**, *83* (12), 2213–2228. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-10-09-31>.
- (126) Andre, R. S.; Pereira, J. C.; Mercante, L. A.; Locilento, D.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ZnO-Co₃O₄ Heterostructure Electrospun Nanofibers Modified with Poly(Sodium 4-Styrenesulfonate): Evaluation of Humidity Sensing Properties. *J Alloys Compd* **2018**, *767*, 1022–1029. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.132>.
- (127) Grabowski, S. J.; Alkorta, I.; Elguero, J. Complexes between Dihydrogen and Amine, Phosphine, and Arsine Derivatives. Hydrogen Bond versus Pnictogen Interaction. *J Phys Chem A* **2013**, *117* (15), 3243–3251. <https://doi.org/10.1021/jp4016933>.
- (128) Emamian, S.; Lu, T.; Kruse, H.; Emamian, H. Exploring Nature and Predicting Strength of Hydrogen Bonds: A Correlation Analysis Between Atoms-in-Molecules Descriptors, Binding Energies, and Energy Components of Symmetry-Adapted Perturbation Theory. *J Comput Chem* **2019**, *40* (32), 2868–2881. <https://doi.org/10.1002/jcc.26068>.
- (129) Prasert, K.; Sutthibutpong, T. Unveiling the Fundamental Mechanisms of Graphene Oxide Selectivity on the Ascorbic Acid, Dopamine, and Uric Acid by Density Functional Theory Calculations and Charge Population Analysis. *Sensors* **2021**, *21* (8). <https://doi.org/10.3390/s21082773>.
- (130) Koch, U.; Popelier, P. L. A. *Characterization of C-H-O Hydrogen Bonds on the Basis of the Charge Density*; 1995; Vol. 99. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.

- (131) Haase, L.; Dickerhoff, J.; Weisz, K. DNA–RNA Hybrid Quadruplexes Reveal Interactions That Favor RNA Parallel Topologies. *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24* (57), 15365–15371. <https://doi.org/10.1002/chem.201803367>.
- (132) Arunan, E.; Desiraju, G. R.; Klein, R. A.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D. C.; Crabtree, R. H.; Dannenberg, J. J.; Hobza, P.; Kjaergaard, H. G.; Legon, A. C.; Mennucci, B.; Nesbitt, D. J. Definition of the Hydrogen Bond (IUPAC Recommendations 2011). *Pure and Applied Chemistry* **2011**, *83* (8), 1637–1641. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-10-01-02>.
- (133) Choi, Y. R.; Yoon, Y. G.; Choi, K. S.; Kang, J. H.; Shim, Y. S.; Kim, Y. H.; Chang, H. J.; Lee, J. H.; Park, C. R.; Kim, S. Y.; Jang, H. W. Role of Oxygen Functional Groups in Graphene Oxide for Reversible Room-Temperature NO₂ Sensing. *Carbon N Y* **2015**, *91*, 178–187. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.04.082>.
- (134) Fatima, Q.; Haidry, A. A.; Yao, Z.; He, Y.; Li, Z.; Sun, L.; Xie, L. The Critical Role of Hydroxyl Groups in Water Vapor Sensing of Graphene Oxide. *Nanoscale Adv* **2019**, *1* (4), 1319–1330. <https://doi.org/10.1039/c8na00135a>.
- (135) Sohal, N.; Maity, B.; Basu, S. Recent Advances in Heteroatom-Doped Graphene Quantum Dots for Sensing Applications. *RSC Adv* **2021**, *11* (41), 25586–25615. <https://doi.org/10.1039/D1RA04248C>.
- (136) Li, B.; Wang, Y.; Huang, L.; Qu, H.; Han, Z.; Wang, Y.; Kipper, M. J.; Belfiore, L. A.; Tang, J. Review of Performance Improvement Strategies for Doped Graphene Quantum Dots for Fluorescence-Based Sensing. *Synthetic Metals*. Elsevier Ltd June 1, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116758>.
- (137) Li, M.; Chen, T.; Gooding, J. J.; Liu, J. Review of Carbon and Graphene Quantum Dots for Sensing. *ACS Sens* **2019**, *4* (7), 1732–1748. <https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00514>.
- (138) Wang, Y.; Shao, Y.; Matson, D. W.; Li, J.; Lin, Y. Nitrogen-Doped Graphene and Its Application in Electrochemical Biosensing. *ACS Nano* **2010**, *4* (4), 1790–1798. <https://doi.org/10.1021/nn100315s>.
- (139) Wu, H.; Li, J.-H.; Yang, W.-C.; Wen, T.; He, J.; Gao, Y.-Y.; Hao, G.-F.; Yang, W.-C. Nonmetal-Doped Quantum Dot-Based Fluorescence Sensing Facilitates the Monitoring of Environmental Contaminants. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* **2023**, *40*, e00218. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2023.e00218>.
- (140) Cui, Y.; Liu, L.; Shi, M.; Wang, Y.; Meng, X.; Chen, Y.; Huang, Q.; Liu, C. A Review of Advances in Graphene Quantum Dots: From Preparation and Modification Methods to Application. *C (Basel)* **2024**, *10* (1), 7. <https://doi.org/10.3390/c10010007>.

- (141) Huang, Y.; Wang, D.; Wei, Y.; Dong, X.; Yang, R.; Li, H.; Wei, M.; Yu, J.; Zhong, L.; Xu, Y. Advances in Synthesis of the Graphene Quantum Dots from Varied Raw Materials. *Arabian Journal of Chemistry* **2024**, *17* (2), 105533. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.105533>.
- (142) Ouyang, Z.; Lei, Y.; Chen, Y.; Zhang, Z.; Jiang, Z.; Hu, J.; Lin, Y. Preparation and Specific Capacitance Properties of Sulfur, Nitrogen Co-Doped Graphene Quantum Dots. *Nanoscale Res Lett* **2019**, *14* (1), 219. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3045-4>.
- (143) Shi, W.; Fan, H.; Ai, S.; Zhu, L. Preparation of Fluorescent Graphene Quantum Dots from Humic Acid for Bioimaging Application. *New Journal of Chemistry* **2015**, *39* (9), 7054–7059. <https://doi.org/10.1039/C5NJ00760G>.
- (144) Zhang, R.; Adsetts, J. R.; Nie, Y.; Sun, X.; Ding, Z. Electrochemiluminescence of Nitrogen- and Sulfur-Doped Graphene Quantum Dots. *Carbon N Y* **2018**, *129*, 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.091>.
- (145) Yang, Y.; Xiao, X.; Xing, X.; Wang, Z.; Zou, T.; Wang, Z.; Zhao, R.; Wang, Y. One-Pot Synthesis of N-Doped Graphene Quantum Dots as Highly Sensitive Fluorescent Sensor for Detection of Mercury Ions Water Solutions. *Mater Res Express* **2019**, *6* (9), 095615. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3006>.
- (146) Anh, N. T. N.; Chowdhury, A. D.; Doong, R. Highly Sensitive and Selective Detection of Mercury Ions Using N, S-Codoped Graphene Quantum Dots and Its Paper Strip Based Sensing Application in Wastewater. *Sens Actuators B Chem* **2017**, *252*, 1169–1178. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.07.177>.
- (147) Yang, T.; Cai, F.; Zhang, X.; Huang, Y. Nitrogen and Sulfur Codoped Graphene Quantum Dots as a New Fluorescent Probe for Au³⁺ Ions in Aqueous Media. *RSC Adv* **2015**, *5* (130), 107340–107347. <https://doi.org/10.1039/C5RA20060A>.
- (148) Dong, Y.; Pang, H.; Yang, H. Bin; Guo, C.; Shao, J.; Chi, Y.; Li, C. M.; Yu, T. Carbon-Based Dots Co-doped with Nitrogen and Sulfur for High Quantum Yield and Excitation-Independent Emission. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52* (30), 7800–7804. <https://doi.org/10.1002/anie.201301114>.
- (149) Jo, H.-G.; Kim, K.-H.; Ahn, H.-J. Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots Decorated on Platinum Catalysts for Improved Oxygen Reduction Reaction. *Appl Surf Sci* **2021**, *554*, 149594. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149594>.
- (150) Cai, Z.; Li, F.; Wu, P.; Ji, L.; Zhang, H.; Cai, C.; Gervasio, D. F. Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots at Low Temperature for Electrochemical Sensing Trinitrotoluene. *Anal Chem* **2015**, *87* (23), 11803–11811. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b03201>.

- (151) Shao, T.; Zhang, Q.; Li, J.; He, S.; Zhang, D.; Zhou, X. AgPt Hollow Nanodendrites Based on N Doping Graphene Quantum Dots for Enhanced Methanol Electrooxidation. *J Alloys Compd* **2021**, *882*, 160607. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160607>.
- (152) Rahimi, K.; Yazdani, A.; Ahmadirad, M. Facile Preparation of Zinc Oxide Nanorods Surrounded by Graphene Quantum Dots Both Synthesized via Separate Pyrolysis Procedures for Photocatalyst Application. *Mater Res Bull* **2018**, *98*, 148–154. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.10.014>.
- (153) Martins, E. C.; Santana, E. R.; Spinelli, A. Nitrogen and Sulfur Co-Doped Graphene Quantum Dot-Modified Electrode for Monitoring of Multivitamins in Energy Drinks. *Talanta* **2023**, *252*, 123836. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123836>.
- (154) Wu, P.; Qian, Y.; Du, P.; Zhang, H.; Cai, C. Facile Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene for Measuring the Releasing Process of Hydrogen Peroxide from Living Cells. *J Mater Chem* **2012**, *22* (13), 6402. <https://doi.org/10.1039/c2jm16929k>.
- (155) Lin, L.; Rong, M.; Lu, S.; Song, X.; Zhong, Y.; Yan, J.; Wang, Y.; Chen, X. A Facile Synthesis of Highly Luminescent Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots for the Detection of 2,4,6-Trinitrophenol in Aqueous Solution. *Nanoscale* **2015**, *7* (5), 1872–1878. <https://doi.org/10.1039/C4NR06365A>.
- (156) Naksen, P.; Boonruang, S.; Yuenyong, N.; Lee, H. L.; Ramachandran, P.; Anutrasakda, W.; Amatongchai, M.; Pancharee, S.; Jarujamrus, P. Sensitive Detection of Trace Level Cd (II) Triggered by Chelation Enhanced Fluorescence (CHEF) “Turn on”: Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots (N-GQDs) as Fluorometric Paper-Based Sensor. *Talanta* **2022**, *242*, 123305. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123305>.
- (157) Qu, D.; Zheng, M.; Du, P.; Zhou, Y.; Zhang, L.; Li, D.; Tan, H.; Zhao, Z.; Xie, Z.; Sun, Z. Highly Luminescent S, N Co-Doped Graphene Quantum Dots with Broad Visible Absorption Bands for Visible Light Photocatalysts. *Nanoscale* **2013**, *5* (24), 12272. <https://doi.org/10.1039/c3nr04402e>.
- (158) Zhang, B.-X.; Gao, H.; Li, X.-L. Synthesis and Optical Properties of Nitrogen and Sulfur Co-Doped Graphene Quantum Dots. *New J. Chem.* **2014**, *38* (9), 4615–4621. <https://doi.org/10.1039/C4NJ00965G>.
- (159) Sengupta, I.; Chakraborty, S.; Talukdar, M.; Pal, S. K.; Chakraborty, S. Thermal Reduction of Graphene Oxide: How Temperature Influences Purity. *J Mater Res* **2018**, *33* (23), 4113–4122. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.338>.
- (160) Rajender, G.; Goswami, U.; Giri, P. K. Solvent Dependent Synthesis of Edge-Controlled Graphene Quantum Dots with High Photoluminescence Quantum Yield and Their Application in Confocal Imaging of Cancer Cells.

- (161) Mehta, J.; Bhardwaj, N.; Bhardwaj, S. K.; Tuteja, S. K.; Vinayak, P.; Paul, A. K.; Kim, K.-H.; Deep, A. Graphene Quantum Dot Modified Screen Printed Immunosensor for the Determination of Parathion. *Anal Biochem* **2017**, *523*, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2017.01.026>.
- (162) Zhu, S.; Shao, J.; Song, Y.; Zhao, X.; Du, J.; Wang, L.; Wang, H.; Zhang, K.; Zhang, J.; Yang, B. Investigating the Surface State of Graphene Quantum Dots. *Nanoscale* **2015**, *7* (17), 7927–7933. <https://doi.org/10.1039/C5NR01178G>.
- (163) Hai, X.; Wang, Y.; Hao, X.; Chen, X.; Wang, J. Folic Acid Encapsulated Graphene Quantum Dots for Ratiometric PH Sensing and Specific Multicolor Imaging in Living Cells. *Sens Actuators B Chem* **2018**, *268*, 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.04.090>.
- (164) Naksen, P.; Boonruang, S.; Yuenyong, N.; Lee, H. L.; Ramachandran, P.; Anutrasakda, W.; Amatatongchai, M.; Pencharee, S.; Jarujamrus, P. Sensitive Detection of Trace Level Cd (II) Triggered by Chelation Enhanced Fluorescence (CHEF) “Turn on”: Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots (N-GQDs) as Fluorometric Paper-Based Sensor. *Talanta* **2022**, *242*. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123305>.
- (165) Chen, C.; Zhao, D.; Hu, T.; Sun, J.; Yang, X. Highly Fluorescent Nitrogen and Sulfur Co-Doped Graphene Quantum Dots for an Inner Filter Effect-Based Cyanide Sensor. *Sens Actuators B Chem* **2017**, *241*, 779–788. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.11.010>.
- (166) Xia, C.; Hai, X.; Chen, X.-W.; Wang, J.-H. Simultaneously Fabrication of Free and Solidified N, S-Doped Graphene Quantum Dots via a Facile Solvent-Free Synthesis Route for Fluorescent Detection. *Talanta* **2017**, *168*, 269–278. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.03.040>.
- (167) Yang, F.; Zhao, M.; Zheng, B.; Xiao, D.; Wu, L.; Guo, Y. Influence of PH on the Fluorescence Properties of Graphene Quantum Dots Using Ozonation Pre-Oxide Hydrothermal Synthesis. *J Mater Chem* **2012**, *22* (48), 25471. <https://doi.org/10.1039/c2jm35471c>.
- (168) Su, J.; Zhang, X.; Tong, X.; Wang, X.; Yang, P.; Yao, F.; Guo, R.; Yuan, C. Preparation of Graphene Quantum Dots with High Quantum Yield by a Facile One-Step Method and Applications for Cell Imaging. *Mater Lett* **2020**, *271*, 127806. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127806>.
- (169) Awalludin, A. S.; Ramachandran, P.; Jarujamrus, P.; Lee, H. L. Hydrothermal Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots as a Fluorescent Probe to Detect Mercury (II) Ions in an Aqueous Sample. *Emergent Mater* **2022**, *5* (1), 133–143. <https://doi.org/10.1007/s42247-022-00365-z>.

- (170) Sheng, L.; Huangfu, B.; Xu, Q.; Tian, W.; Li, Z.; Meng, A.; Tan, S. A Highly Selective and Sensitive Fluorescent Probe for Detecting Cr(VI) and Cell Imaging Based on Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots. *J Alloys Compd* **2020**, *820*, 153191. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153191>.
- (171) Shi, B.; Zhang, L.; Lan, C.; Zhao, J.; Su, Y.; Zhao, S. One-Pot Green Synthesis of Oxygen-Rich Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots and Their Potential Application in PH-Sensitive Photoluminescence and Detection of Mercury(II) Ions. *Talanta* **2015**, *142*, 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.04.059>.
- (172) Anh, N. T. N.; Chowdhury, A. D.; Doong, R. Highly Sensitive and Selective Detection of Mercury Ions Using N, S-Codoped Graphene Quantum Dots and Its Paper Strip Based Sensing Application in Wastewater. *Sens Actuators B Chem* **2017**, *252*, 1169–1178. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.07.177>.
- (173) Yang, T.; Cai, F.; Zhang, X.; Huang, Y. Nitrogen and Sulfur Codoped Graphene Quantum Dots as a New Fluorescent Probe for Au³⁺ Ions in Aqueous Media. *RSC Adv* **2015**, *5* (130), 107340–107347. <https://doi.org/10.1039/C5RA20060A>.
- (174) Yang, Y.; Zou, T.; Wang, Z.; Xing, X.; Peng, S.; Zhao, R.; Zhang, X.; Wang, Y. The Fluorescent Quenching Mechanism of N and S Co-Doped Graphene Quantum Dots with Fe³⁺ and Hg²⁺ Ions and Their Application as a Novel Fluorescent Sensor. *Nanomaterials* **2019**, *9* (5), 738. <https://doi.org/10.3390/nano9050738>.
- (175) Sui, X.; Zhang, D.; Wang, J.; Tang, M.; Xia, H.; Wang, Z. Ppb-Level Detection of Trimethylamine as Biomarker in Exhaled Gas Based on MoO₃/V₂O₅ Hierarchical Heterostructure. *J Alloys Compd* **2023**, *968*, 172104. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172104>.
- (176) Prao boon, N.; Siriket, S.; Taokaenchan, N.; Kuimalee, S.; Phaisansuthichol, S.; Pookmanee, P.; Satienerakul, S. Paper-Based Electrochemiluminescence Device for the Rapid Estimation of Trimethylamine in Fish via the Quenching Effect of Thioglycolic Acid-Capped Cadmium Selenide Quantum Dots. *Food Chem* **2022**, *366*, 130590. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130590>.
- (177) Lai, F.; Yang, J.; Huang, R.; Wang, Z.; Tang, J.; Zhang, M.; Miao, R.; Fang, Y. Nondestructive Evaluation of Fish Freshness through Nanometer-Thick Fluorescence-Based Amine-Sensing Films. *ACS Appl Nano Mater* **2021**, *4* (3), 2575–2582. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c03217>.
- (178) Balakrishnan, T.; Ang, W. L.; Mahmoudi, E. Highly Sensitive Fluorescent Nitrobenzene Gas Sensing by Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots Embedded in ZIF-8 Nanocomposite. *Materials Science and Engineering: B* **2024**, *304*, 117377. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2024.117377>.

Apêndice

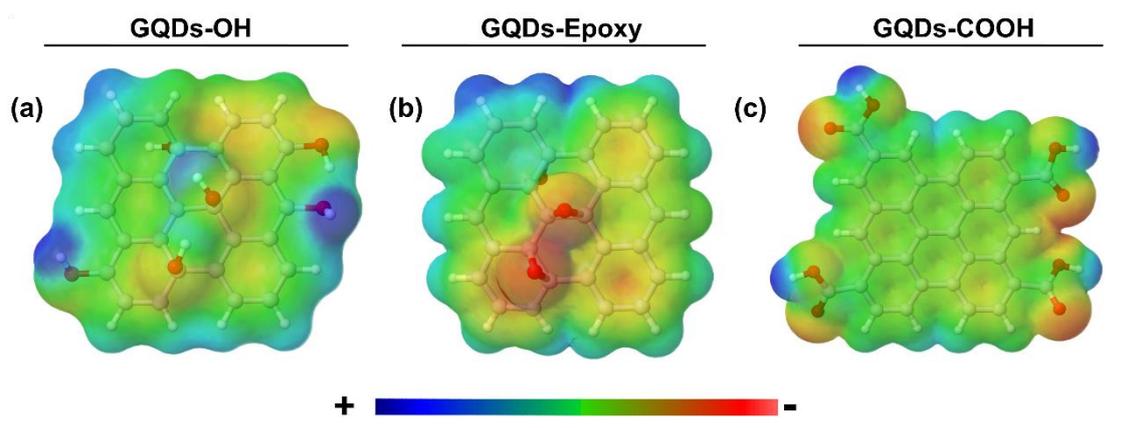


Figura A1: MPEs das estruturas: (a) GQDs-OH, (b) GQD-Ep, e (c) GQDs-COOH

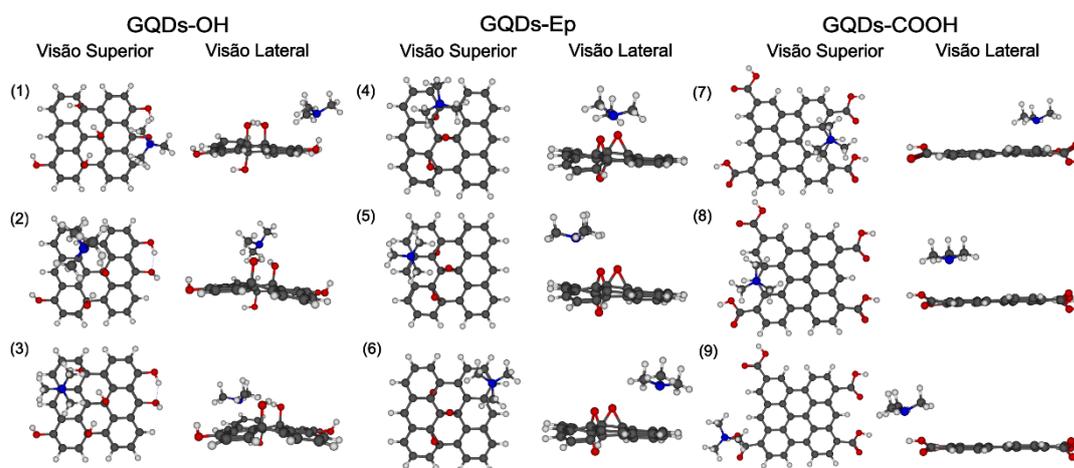


Figura A2: Visão superior e lateral dos scans (1) - (9).

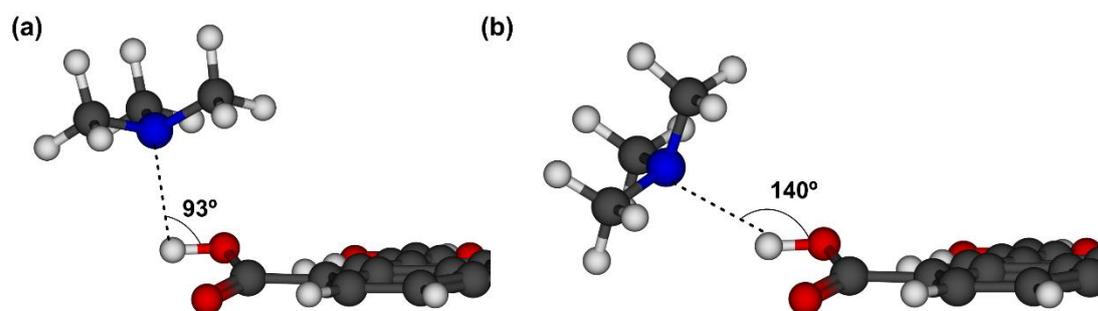


Figura A3: Aproximação da TMA ao GQDs-COOH: (a) scan (9), e (b) scan (10).

Tabela A1: Coordenadas cartesianas, menor valor de frequência de cada otimização e valores de energia eletrônica das estruturas GQDs-OH, GQDs-Ep, GQDs-COOH e TMA.

GQDs-OH Menor Freq. = 25.43 cm ⁻¹				GQDs-Ep Menor Freq. = 45.67 cm ⁻¹			
E = -1527.84989925 a.u.				E = - 1300.51789533 a.u.			
6	-4.199629000	-2.116161000	-0.516388000	6	-3.606477000	3.045255000	-0.308286000
6	-4.377533000	-0.747659000	-0.395818000	6	-2.409414000	3.710446000	-0.146470000
6	-3.252461000	0.102135000	-0.226474000	6	-1.182070000	3.001965000	0.004810000
6	-2.967187000	-2.734169000	-0.365477000	6	-3.654487000	1.642753000	-0.332164000
6	-1.833002000	-1.975750000	0.239845000	6	-2.473705000	0.910802000	-0.171288000
6	-1.950571000	-0.492369000	-0.054793000	6	-1.251058000	1.574295000	0.001633000
6	-0.442378000	-2.529420000	-0.099226000	6	-2.507769000	-0.593149000	-0.275394000
6	-0.270705000	-3.911258000	-0.325201000	6	-3.778108000	-1.318938000	-0.051419000
6	1.009302000	2.348513000	-0.443464000	6	-3.753429000	-2.657926000	-0.201049000
6	0.675699000	-1.700610000	-0.019222000	6	-1.256488000	-1.372808000	-0.067726000
6	2.002403000	-2.242175000	-0.129692000	6	-1.309817000	-2.848448000	0.190369000
6	2.139647000	-3.644534000	-0.345054000	6	-2.564579000	-3.437555000	0.297384000
6	-2.246602000	2.348513000	-0.035703000	6	1.271427000	2.954793000	0.077777000
6	-3.362923000	1.507187000	-0.182160000	6	0.057178000	3.668422000	0.118406000
6	-0.830507000	0.343977000	0.006039000	6	-0.007928000	0.819858000	0.343638000
6	-0.951915000	1.742413000	-0.051076000	6	1.287805000	1.519216000	0.105836000
6	0.522173000	-0.251101000	0.391617000	6	-0.026911000	-0.653739000	0.417523000
6	1.713531000	0.618925000	0.009944000	6	1.265534000	-1.431109000	0.301755000
6	3.114231000	-1.399085000	-0.011800000	6	-0.081748000	-3.524235000	0.136939000
6	3.015784000	0.013987000	-0.024453000	6	1.167096000	-2.885608000	-0.030468000
6	-2.346836000	3.764003000	0.217785000	6	2.527400000	3.620370000	-0.032489000
6	-1.213473000	4.407495000	0.758495000	6	3.706113000	2.916132000	-0.259522000
6	0.048032000	3.846454000	0.709633000	6	3.706505000	1.514522000	-0.186273000
6	0.217804000	2.677311000	-0.224191000	6	2.497949000	0.818948000	-0.050689000
6	1.570952000	2.002252000	-0.152180000	6	2.544614000	-0.681435000	0.021327000
6	2.697954000	2.813057000	-0.315660000	6	3.616560000	-1.431172000	-0.664060000
6	4.138243000	0.884220000	-0.151844000	6	2.335953000	-3.522931000	-0.425919000
6	3.976028000	2.248102000	-0.291890000	6	3.501559000	-2.782817000	-0.787502000
8	-5.670540000	-0.183139000	-0.555152000	1	-2.380773000	4.799298000	-0.137210000
1	-5.788270000	0.420827000	0.189686000	1	-4.528130000	3.614146000	-0.427727000
8	4.406111000	-2.021843000	-0.019000000	1	-4.602747000	1.142161000	-0.483498000
1	4.460623000	-2.546140000	0.791813000	1	0.079831000	4.755654000	0.076594000
8	5.435933000	0.386731000	-0.174159000	1	-4.717932000	-0.782920000	-0.070020000
1	5.346439000	-0.583265000	-0.130581000	1	-4.706029000	-3.171305000	0.342203000
8	-1.920275000	-2.149226000	1.729539000	1	-2.636463000	-4.512966000	0.444908000
1	-1.209242000	-1.587868000	2.084179000	1	-0.101238000	-4.613493000	0.091417000
8	0.512596000	-0.303465000	1.879600000	1	2.310626000	-4.594653000	-0.611674000
1	0.305947000	0.605931000	2.146393000	1	4.642950000	0.974154000	-0.263325000
8	0.176692000	3.189137000	-1.623279000	1	2.533806000	4.709536000	-0.027301000
1	-0.687997000	3.624984000	-1.668610000	1	4.650393000	3.454125000	-0.240145000
1	-2.902788000	-3.811029000	-0.463174000	1	4.468363000	-0.903395000	-1.074892000
1	-5.073763000	-2.717950000	-0.781025000	1	4.322574000	-3.332950000	-1.249460000
1	-1.132326000	-4.565332000	-0.367692000	8	-1.685829000	-1.047778000	-1.393868000
1	1.128739000	-5.517454000	-0.615999000	8	-0.151600000	0.090920000	1.616729000
1	3.131465000	-4.069317000	-0.477631000	8	2.204246000	-1.167247000	1.334326000
1	4.870634000	2.858101000	-0.412434000				
1	2.560526000	3.876896000	-0.482155000				
1	0.920328000	4.329544000	1.140104000				
1	-1.346453000	5.376707000	1.251153000				
1	-3.336140000	4.208039000	0.317625000				
1	-4.348224000	1.970509000	-0.251593000				
GQDs-COOH Menor Freq. = 7.94 cm ⁻¹				TMA Menor Freq. = 255.13 cm ⁻¹			
E = -1829.18348393 a.u.				E = -174.389774581 a.u.			
6	-3.052902000	-3.613418000	-0.212857000	7	0.000005000	0.000013000	-0.387380000
6	-3.660318000	-2.389992000	-0.080747000	6	1.137068000	0.781663000	0.062654000
6	-2.858294000	-1.195791000	-0.009630000	1	1.058266000	1.803245000	-0.319460000
6	-1.652102000	-3.737588000	-0.198061000	1	2.062631000	0.342395000	-0.319746000
6	-0.834760000	-2.635525000	-0.046696000	1	1.204850000	0.828007000	1.167195000
6	-1.428202000	-1.330547000	-0.001104000	6	-1.245482000	0.593894000	0.062651000
6	0.625418000	-2.771037000	0.048636000	1	-1.327788000	1.615162000	-0.319553000
6	1.225935000	-4.005258000	0.197922000	1	-1.319627000	0.629155000	1.167201000

6	2.624189000	-4.142787000	0.209584000	1	-2.090790000	0.014949000	-0.319649000
6	1.447604000	-1.596247000	0.004047000	6	0.108408000	-1.375549000	0.062645000
6	2.885363000	-1.730735000	0.013172000	1	1.032565000	-1.818065000	-0.319418000
6	3.452069000	-3.054669000	0.082948000	1	-0.734743000	-1.957532000	-0.319798000
6	-2.637070000	1.237734000	0.006121000	1	0.114635000	-1.457450000	1.167187000
6	-3.422750000	0.082580000	-0.005610000				
6	-0.613083000	-0.176707000	0.005789000				
6	-1.203183000	1.110693000	0.011563000				
6	0.842201000	-0.315745000	-0.005136000				
6	1.651333000	0.838553000	-0.013855000				
6	3.660696000	-0.569463000	0.003028000				
6	3.073989000	0.697451000	-0.011179000				
6	-3.218723000	2.559253000	0.008231000				
6	-2.394069000	3.659594000	0.009525000				
6	-0.995664000	3.528409000	0.003145000				
6	-0.384244000	2.291225000	0.001753000				
6	1.080220000	2.154061000	-0.006059000				
6	1.918110000	3.249663000	-0.007502000				
6	3.896077000	1.856909000	-0.013111000				
6	3.327326000	3.102319000	-0.012837000				
1	-3.676487000	-4.494872000	-0.317628000				
1	-1.229558000	-4.728184000	-0.311129000				
1	-4.493164000	0.189700000	-0.017440000				
1	0.627481000	-4.900640000	0.309505000				
1	3.072725000	-5.125528000	0.307049000				
1	4.739481000	-0.633100000	0.013637000				
1	4.977698000	1.758114000	-0.013962000				
1	-0.406879000	4.436797000	-0.002132000				
1	-2.828357000	4.651725000	0.012290000				
1	1.524537000	4.257381000	-0.002913000				
6	-4.690878000	2.790985000	0.006086000				
8	-5.565388000	1.953657000	-0.035322000				
8	-5.006138000	4.105785000	0.055208000				
1	-5.973642000	4.153246000	0.044213000				
6	4.906446000	-3.394799000	0.042727000				
8	5.356058000	-4.449070000	0.429436000				
8	5.702680000	-2.457366000	-0.509119000				
1	6.602233000	-2.820736000	-0.499262000				
6	-5.155173000	-2.438852000	-0.042549000				
8	-5.803301000	-3.340278000	-0.523302000				
8	-5.732073000	-1.424681000	0.622593000				
1	-6.691366000	-1.560548000	0.578562000				
6	4.232091000	4.285036000	-0.014560000				
8	5.438700000	4.228244000	-0.017320000				
8	3.564594000	5.456458000	-0.012625000				
1	4.228331000	6.162827000	-0.013884000				

Tabela A2: Valores de energia eletrônica em cada etapa dos *scans* realizados de (1) a (9)

GQDs-OH					
(1)		(2)		(3)	
r (Å)	E (kcal/mol)	r (Å)	E (kcal/mol)	r (Å)	E (kcal/mol)
7.1	4.796E-14	7.1	-3.908E-14	7.1	-0.1369
6.9	-0.005472	6.9	0.01745	6.9	-0.04023
6.7	-0.05854	6.7	0.01736	6.7	-4.450E-06
6.5	-0.1443	6.5	-9.663E-04	6.5	-0.005150
6.3	-0.2491	6.3	-0.03567	6.3	-0.04335
6.1	-0.3753	6.1	-0.09558	6.1	-0.1327
5.9	-0.5448	5.9	-0.1846	5.9	-0.2417
5.7	-0.7694	5.7	-0.3001	5.7	-0.3265
5.5	-1.043	5.5	-0.4448	5.5	-0.4919
5.3	-1.350	5.3	-0.6454	5.3	-0.7304
5.1	-1.681	5.1	-0.8869	5.1	-0.9867
4.9	-2.035	4.9	-1.149	4.9	-1.244
4.7	-2.431	4.7	-1.408	4.7	-1.595

4.5	-2.888	4.5	-1.688	4.5	-1.986
4.3	-3.430	4.3	-2.048	4.3	-2.470
4.1	-4.031	4.1	-2.690	4.1	-3.176
3.9	-4.689	3.9	-3.268	3.9	-4.072
3.7	-5.426	3.7	-3.663	3.8	-4.565
3.5	-6.256	3.5	-4.638	3.75	-4.825
3.3	-7.256	3.3	-5.390	3.7	-5.092
3.1	-8.447	3.1	-6.298	3.65	-5.356
2.9	-9.911	2.9	-7.387	3.6	-5.617
2.8	-10.73	2.8	-7.979	3.55	-5.882
2.7	-11.56	2.75	-8.262	3.5	-6.150
2.65	-11.98	2.7	-8.531	3.45	-6.406
2.6	-12.39	2.65	-8.789	3.4	-6.628
2.55	-12.79	2.6	-9.036	3.35	-6.802
2.5	-13.16	2.55	-9.270	3.3	-6.921
2.45	-13.48	2.5	-9.488	3.25	-6.987
2.4	-13.76	2.45	-9.686	3.2	-7.004
2.35	-13.97	2.4	-9.860	3.15	-6.967
2.3	-14.10	2.35	-10.01	3.1	-6.854
2.25	-14.13	2.3	-10.13	3.05	-6.628
2.2	-14.04	2.25	-10.20	3	-6.252
2.15	-13.80	2.2	-10.23	2.95	-5.700
2.1	-13.38	2.15	-10.19	2.9	-4.951
2.05	-12.77	2.1	-10.07	2.85	-3.976
2	-11.91	2.05	-9.847	2.8	-2.737
1.95	-10.78	2	-9.500	2.7	0.7423
1.9	-9.332	1.95	-9.011		
1.85	-7.512	1.9	-8.358		
1.8	-5.263	1.85	-7.511		
1.75	-2.523	1.8	-6.444		
1.7	0.7839				

GQDs-Ep

(4)		(5)		(6)	
r (Å)	E (kcal/mol)	r (Å)	E (kcal/mol)	r (Å)	E (kcal/mol)
7.1	0.000	7.1	-0.02290	7.1	-0.005076
6.9	-0.001186	6.9	-0.07169	6.9	-0.02632
6.7	-0.004989	6.7	-0.1327	6.7	-0.06108
6.5	-0.01338	6.5	-0.2000	6.5	-0.1044
6.3	-0.04276	6.3	-0.2678	6.3	-0.1620
6.1	-0.08590	6.1	-0.3453	6.1	-0.2406
5.9	-0.1128	5.9	-0.4184	5.9	-0.3369
5.7	-0.1633	5.7	-0.4970	5.7	-0.4422
5.5	-0.3012	5.5	-0.6024	5.5	-0.5650
5.3	-0.5173	5.3	-0.8090	5.3	-0.7451
5.1	-0.7461	5.1	-1.042	5.1	-0.9777
4.9	-1.059	4.9	-1.342	4.9	-1.224
4.7	-1.515	4.7	-1.739	4.7	-1.519
4.5	-1.995	4.5	-2.213	4.5	-1.865
4.3	-2.644	4.3	-2.715	4.3	-2.225
4.1	-3.580	4.1	-3.339	4.1	-2.667
3.9	-4.833	3.9	-4.122	3.9	-3.167
3.8	-5.568	3.7	-5.074	3.7	-3.828
3.75	-5.938	3.6	-5.604	3.6	-4.178
3.7	-6.311	3.55	-5.891	3.55	-4.380

3.65	-6.700	3.5	-6.188	3.5	-4.589
3.6	-7.112	3.45	-6.485	3.45	-4.793
3.55	-7.537	3.4	-6.765	3.4	-4.985
3.5	-7.951	3.35	-7.027	3.35	-5.161
3.45	-8.337	3.3	-7.278	3.3	-5.323
3.4	-8.677	3.25	-7.523	3.25	-5.475
3.35	-8.959	3.2	-7.755	3.2	-5.611
3.3	-9.182	3.15	-7.959	3.15	-5.720
3.25	-9.338	3.1	-8.113	3.1	-5.781
3.2	-9.388	3.05	-8.191	3.05	-5.774
3.15	-9.343	3	-8.174	3	-5.693
3.1	-9.146	2.95	-8.015	2.95	-5.532
3.05	-8.759	2.9	-7.778	2.9	-5.279
3	-8.142	2.85	-7.414	2.85	-4.912
2.95	-7.256	2.8	-6.897	2.8	-4.401
2.9	-6.060	2.75	-6.180	2.75	-3.707
2.85	-4.515	2.7	-5.224	2.7	-2.796
2.8	-2.571	2.65	-3.995	2.65	-1.649
2.7	2.789	2.6	-2.467	2.6	-0.2326
2.5	22.00	2.5	1.679	2.5	3.592
				2.3	16.96
GQDs-COOH					
	(7)	(8)	(9)		
<i>r</i> (Å)	<i>E</i> (kcal/mol)	<i>r</i> (Å)	<i>E</i> (kcal/mol)	<i>r</i> (Å)	<i>E</i> (kcal/mol)
7.1	-0.009519	7.1	-0.003828	7.1	0.002999
6.9	-3.553E-15	6.9	-0.01094	6.9	0.004863
6.7	-0.001493	6.7	-0.02857	6.7	0.004286
6.5	-0.02188	6.5	-0.06094	6.5	-4.204E-04
6.3	-0.07179	6.3	-0.1167	6.3	-0.01019
6.1	-0.1574	6.1	-0.1989	6.1	-0.02528
5.9	-0.2717	5.9	-0.3021	5.9	-0.04772
5.7	-0.4086	5.7	-0.4289	5.7	-0.07756
5.5	-0.5942	5.5	-0.5979	5.5	-0.1120
5.3	-0.8300	5.3	-0.7925	5.3	-0.1559
5.1	-1.080	5.1	-1.026	5.1	-0.2116
4.9	-1.370	4.9	-1.289	4.9	-0.2678
4.7	-1.725	4.7	-1.580	4.7	-0.3409
4.5	-2.094	4.5	-1.937	4.5	-0.4333
4.3	-2.506	4.3	-2.285	4.3	-0.5317
4.1	-2.996	4.1	-2.734	4.1	-0.6627
3.9	-3.658	3.9	-3.291	3.9	-0.8100
3.7	-4.415	3.8	-3.588	3.7	-0.9855
3.6	-4.884	3.75	-3.745	3.5	-1.223
3.55	-5.159	3.7	-3.909	3.3	-1.529
3.5	-5.442	3.65	-4.083	3.1	-1.973
3.45	-5.713	3.6	-4.273	2.9	-2.485
3.4	-5.960	3.55	-4.481	3	-2.227
3.35	-6.187	3.5	-4.694	2.95	-2.355
3.3	-6.408	3.45	-4.884	2.9	-2.485
3.25	-6.625	3.4	-5.031	2.85	-2.613
3.2	-6.826	3.35	-5.134	2.8	-2.734
3.15	-6.986	3.3	-5.194	2.75	-2.843
3.1	-7.082	3.25	-5.212	2.7	-2.933
3.05	-7.095	3.2	-5.182	2.65	-3.002

3	-7.021	3.15	-5.079	2.6	-3.041
2.95	-6.854	3.1	-4.872	2.55	-3.045
2.9	-6.570	3.05	-4.537	2.5	-3.001
2.85	-6.140	3	-4.054	2.45	-2.896
2.8	-5.524	2.95	-3.405	2.4	-2.708
2.75	-4.689	2.9	-2.570	2.35	-2.421
2.7	-3.603	2.85	-1.514	2.3	-2.013
2.65	-2.230	2.8	-0.1900	2.25	-1.462
2.6	-0.5284	2.7	3.471	2.2	-0.7390
2.5	4.084	2.5	16.29	2.15	0.1887
				2.1	1.367
				2.05	2.837
				2	4.655
				1.9	9.602
				1.7	27.08

Tabela A3: Coordenadas cartesianas da otimização, a partir da distância r_e , das estruturas (1) e (2)

GQDs-OH (1) – Otimizado			
E = -1702.27062640 a.u			
6	-3.985724363	-3.144761887	-0.435395823
6	-4.535241363	-1.933394887	-0.047342823
6	-2.622014363	-3.335631887	-0.599668823
1	-4.674562363	-3.964541887	-0.657928823
6	-3.709559363	-0.783510887	0.062505177
8	-5.940573363	-1.810407887	0.110739177
6	-2.284547363	-0.933381887	-0.093650823
6	-4.224174363	0.497832113	0.348299177
6	-1.669409363	-2.318376887	-0.067894823
1	-2.256621363	-4.302425887	-0.923033823
6	-0.276378363	-2.359011887	-0.707895823
8	-1.396304363	-2.661501887	1.372652177
6	-1.483560363	0.213838113	-0.099418823
6	0.267452637	-3.590759887	-1.121772823
6	0.525050637	-1.215689887	-0.713309823
6	1.606025637	-3.669091887	-1.507826823
1	-0.335989363	-4.489150887	-1.086800823
6	2.428490637	-2.552975887	-1.497688823
1	2.018217637	-4.632975887	-1.814505823
6	1.907536637	-1.287877887	-1.098080823
6	0.031956637	0.060344113	-0.069337823
6	2.715580637	-0.144299887	-1.030521823
1	3.470671637	-2.619205887	-1.798070823
6	-3.409610363	1.640835113	0.423431177
6	-2.027778363	1.495932113	0.084446177
6	-3.875114363	2.916305113	0.905635177
1	-5.293531363	0.618084113	0.527559177
6	-1.261522363	2.774273113	-0.149448823
6	0.793986637	1.301325113	-0.503243823
8	0.378238637	-0.129469887	1.381416177
6	2.181460637	1.153075113	-0.833611823
6	0.214835637	2.573981113	-0.417887823
8	4.124144637	-0.321193887	-1.181524823
6	2.950595637	2.343996113	-0.991788823
6	-2.900665363	3.845753113	1.325842177
1	-4.906115363	3.002130113	1.245278177
6	-1.570944363	3.735813113	0.967314177
1	-3.209916363	4.671191113	1.975858177
1	-0.815304363	4.439888113	1.303009177
8	-1.755696363	3.363997113	-1.424742823
6	0.995043637	3.713465113	-0.628554823

6	2.364546637	3.590070113	-0.889941823
1	0.519860637	4.689117113	-0.598740823
8	4.301276637	2.279589113	-1.297645823
1	2.993438637	4.465200113	-1.049586823
1	-6.073275363	-1.363548887	0.956759177
1	4.390673637	-0.700822887	-0.316613823
1	4.511182637	1.322233113	-1.341553823
1	-0.851881363	-1.924812887	1.698836177
1	-0.051865363	0.619154113	1.825191177
1	-2.699928363	3.497288113	-1.250699823
7	4.171412637	-1.053761887	1.597742177
6	3.172680179	-2.067795239	1.881796149
6	5.452473637	-1.402481887	2.166538177
6	3.727270297	0.249659109	2.056302031
1	3.441232417	-3.002870242	1.382430515
1	3.090478805	-2.244115209	2.972167559
1	2.199916683	-1.744175348	1.501200630
1	6.194897101	-0.643118617	1.905719412
1	5.411735297	-1.478244540	3.270792753
1	5.784683738	-2.366652219	1.771714807
1	3.727153502	0.301209563	3.162691721
1	2.714497825	0.434969233	1.687756851
1	4.388098496	1.027150458	1.662999646
GQDs-OH (2) – Otimizado			
E = -1702.25857330			
6	3.580331000	2.914543000	-0.930883000
6	3.918029000	1.582551000	-1.115347000
6	2.312476000	3.332282000	-0.561749000
1	4.355048000	3.661477000	-1.124560000
6	2.923726000	0.575841000	-1.004757000
8	5.232295000	1.236662000	-1.524299000
6	1.597484000	0.946146000	-0.577128000
6	3.199351000	-0.786442000	-1.246386000
6	1.315882000	2.345409000	-0.056223000
1	2.138654000	4.386891000	-0.380081000
6	-0.153665000	2.743296000	-0.263560000
8	1.451156000	2.322594000	1.446290000
6	0.604834000	-0.041352000	-0.519330000
6	-0.518463000	4.100871000	-0.369053000
6	-1.142095000	1.764510000	-0.173559000
6	-1.863294000	4.462816000	-0.330465000
1	0.244955000	4.863505000	-0.457387000
6	-2.864621000	3.511867000	-0.183744000
1	-2.137381000	5.516883000	-0.413652000
6	-2.529470000	2.128023000	-0.099625000
6	-0.759022000	0.317221000	0.078887000
6	-3.502237000	1.135652000	0.070925000
1	-3.910947000	3.807187000	-0.182768000
6	2.226165000	-1.792199000	-1.103489000
6	0.881307000	-1.385050000	-0.828321000
6	2.537757000	-3.197756000	-1.126644000
1	4.210668000	-1.088541000	-1.522020000
6	-0.186057000	-2.428900000	-1.042948000
6	-1.868250000	-0.664758000	-0.285116000
8	-0.598141000	0.244034000	1.545373000
6	-3.229437000	-0.244904000	-0.099420000
6	-1.581198000	-1.982348000	-0.659509000
8	-4.854118000	1.575751000	0.260989000
6	-4.241656000	-1.244435000	-0.191290000
6	1.568706000	-4.098026000	-0.632027000
1	3.573909000	-3.506204000	-1.254755000
6	0.255520000	-3.729814000	-0.427909000
1	1.883494000	-5.113981000	-0.370691000
1	-0.477257000	-4.407061000	-0.000005000
8	-0.304933000	-2.635879000	-2.515954000
6	-2.611679000	-2.918468000	-0.789207000
6	-3.932845000	-2.548049000	-0.524540000

1	-2.374707000	-3.922784000	-1.125987000
8	-5.581157000	-0.934439000	0.012922000
1	-4.752309000	-3.260727000	-0.610919000
1	5.513497000	0.521247000	-0.938746000
1	-4.874255000	2.031866000	1.113340000
1	-5.610397000	0.031554000	0.142204000
1	0.735933000	1.732648000	1.747566000
1	0.024328000	-0.485790000	1.736439000
1	0.586051000	-2.919339000	-2.769833000
7	1.571776633	-1.229511253	2.804043705
6	1.583552809	-2.680756653	2.817970670
6	2.796271078	-0.690273955	2.241679665
6	1.287696006	-0.661580420	4.109121344
1	1.736561436	-3.052595046	1.801015390
1	0.618402994	-3.055648294	3.169813952
1	2.379020362	-3.072394894	3.481752614
1	2.968605446	-1.133499960	1.256944586
1	3.658826510	-0.918477326	2.897956366
1	2.706145491	0.391441778	2.108856757
1	0.319647171	-1.020203246	4.469846619
1	1.245502790	0.428149550	4.028127954
1	2.062018218	-0.929855869	4.854244825

Tabela A4: Coordenadas cartesianas, na distância r_e , do *scan* (10) realizado para estrutura GQDs-COOH

GQDs-COOH (10)			
6	2.982729000	-4.182213000	0.072512000
6	3.909200000	-3.151169000	0.062744000
6	3.449373000	-1.789559000	0.025519000
6	1.613771000	-3.932446000	-0.039407000
6	1.114451000	-2.634571000	-0.156709000
6	2.031665000	-1.538703000	-0.081428000
6	-0.311478000	-2.376458000	-0.332536000
6	-1.221651000	-3.413843000	-0.543514000
6	-2.590023000	-3.174091000	-0.658900000
6	-0.797054000	-1.030843000	-0.309607000
6	-2.221871000	-0.774682000	-0.423704000
6	-3.117701000	-1.893837000	-0.568705000
6	3.876189000	0.624948000	0.153339000
6	4.324152000	-0.701604000	0.145234000
6	1.550611000	-0.203486000	-0.090430000
6	2.459938000	0.886083000	0.022830000
6	0.125525000	0.048129000	-0.195036000
6	-0.349071000	1.381909000	-0.202196000
6	-2.655642000	0.556028000	-0.430411000
6	-1.758896000	1.627681000	-0.324630000
6	4.785907000	1.737884000	0.278474000
6	4.273715000	3.028960000	0.258283000
6	2.905992000	3.273677000	0.135014000
6	1.981036000	2.236303000	0.019800000
6	0.547605000	2.492782000	-0.102003000
6	0.025399000	3.783580000	-0.124482000
6	-2.238530000	2.959367000	-0.342423000
6	-1.360541000	4.022578000	-0.243412000
1	3.350438000	-5.205080000	0.156458000
1	0.935164000	-4.783600000	-0.029307000
1	5.387559000	-0.877813000	0.248257000
1	-0.872679000	-4.441568000	-0.626305000
1	-3.282296000	-4.001953000	-0.812342000
1	-3.714168000	0.780167000	-0.524393000
1	-3.308002000	3.154328000	-0.434622000
1	2.571320000	4.309619000	0.135614000
1	4.957078000	3.870967000	0.350140000
1	0.680432000	4.647945000	-0.050731000

6	6.250638000	1.563446000	0.446411000
8	6.860929000	0.521112000	0.630680000
8	6.925057000	2.756456000	0.384523000
1	7.862103000	2.513934000	0.529443000
6	-4.604376000	-1.842442000	-0.653883000
8	-5.289087000	-2.749890000	-1.096065000
8	-5.179558000	-0.709256000	-0.151839000
1	-6.142925000	-0.850082000	-0.265950000
6	5.333844000	-3.591836000	0.123053000
8	5.695304000	-4.636517000	0.636933000
8	6.206344000	-2.753791000	-0.498912000
1	7.091256000	-3.155661000	-0.372625000
6	-1.923681000	5.399284000	-0.268439000
8	-3.106179000	5.668664000	-0.369540000
8	-0.962082000	6.363481000	-0.164308000
1	-1.446009000	7.214314000	-0.192391000
7	-7.726446000	-0.991904000	0.774411000
6	-7.377794000	-1.551453000	2.069791000
6	-8.337873000	0.319436000	0.914039000
6	-8.582845000	-1.895128000	0.023696000
1	-8.077232000	-2.862173000	-0.111255000
1	-8.789820000	-1.472642000	-0.970290000
1	-9.559740000	-2.084827000	0.527135000
1	-8.265926000	-1.717935000	2.723326000
1	-6.691356000	-0.872595000	2.596401000
1	-6.870477000	-2.517659000	1.934090000
1	-9.296620000	0.292349000	1.483140000
1	-7.650071000	0.997161000	1.440097000
1	-8.545022000	0.741791000	-0.079833000