



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

WANDSON DOS SANTOS DE ALMEIDA

**PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO DOPADOS COM
NITROGÊNIO E ENXOFRE APLICADOS COMO SENSOR DE
RADIÇÃO IONIZANTE**

***CARBON QUANTUM DOTS DOPED WITH NITROGEN AND
SULFUR APPLIED AS IONIZING RADIATION SENSOR***

WANDSON DOS SANTOS DE ALMEIDA





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO DOPADOS COM
NITROGÊNIO E ENXOFRE APLICADOS COMO SENSOR DE
RADIAÇÃO IONIZANTE**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Eliana Midori Sussuchi

Co-orientadora Prof^a. Dr^a. Susana Oliveira de Souza

***CARBON QUANTUM DOTS DOPED WITH NITROGEN AND
SULFUR APPLIED AS IONIZING RADIATION SENSOR***

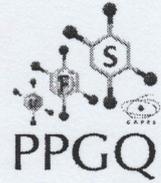
Doctorate thesis presented to the Graduate Program in Chemistry of the Federal University of Sergipe to obtain Ph. D. in Chemistry.



FICHA CATALOGRÁFICA

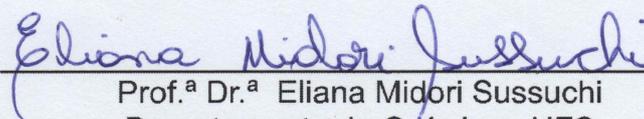


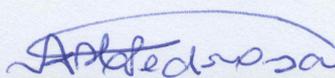
SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ

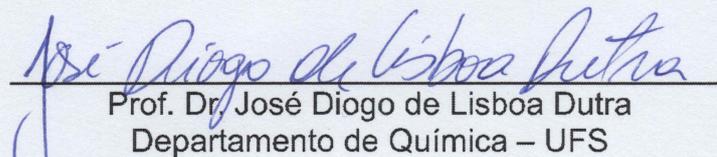


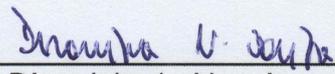
FOLHA DE APROVAÇÃO

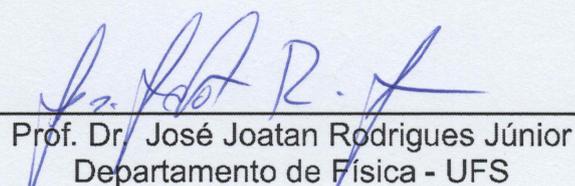
Membros da Comissão Julgadora da Tese de Doutorado de Wandson dos Santos de Almeida apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 28/02/2024.


Prof.^a Dr.^a Eliana Midori Sussuchi
Departamento de Química - UFS


Prof.^a Dr.^a Anne Michele Garrido Pedrosa de Souza
Departamento de Química - UFS


Prof. Dr. José Diogo de Lisboa Dutra
Departamento de Química - UFS


Prof.^a Dr.^a Divanizia do Nascimento Souza
Departamento de Física - UFS


Prof. Dr. José Joatan Rodrigues Júnior
Departamento de Física - UFS

RESUMO

Os pontos quânticos de carbono (CDs) são nanomateriais com propriedades únicas, tais como fotoluminescência (FL), solubilidade em água, biocompatibilidade e baixa toxicidade. Essas características fazem dos CDs materiais promissores para diversas aplicações, incluindo a detecção de radiação ionizante. Nesta pesquisa foram sintetizados CDs dopados com nitrogênio (N-CDs) e CDs dopados com nitrogênio e enxofre (N,S-CDs) por via de síntese hidrotérmica, caracterizados e aplicados como sensores fluorimétricos para quantificar radiação de raios X e raios gama (γ). Os N-CDs e N,S-CDs apresentaram morfologias esféricas com diâmetro de 3,1 nm e 3,0 nm, respectivamente. Além disso, exibiram FL independente da excitação, com emissão azul para os N-CDs e vermelha para os N,S-CDs. Ambos os CDs demonstraram afinidade química a íons de Fe^{3+} com diminuição da FL. Os N,S-CDs exibiram rendimento quântico de 5%, enquanto os N-CDs apresentou rendimento quântico de 95,0%. Em presença da solução Fricke, os N-CDs mostraram-se sensíveis à radiação. Sob condições otimizadas e irradiados com raios gama, apresentaram sensibilidade de $-40,0 \pm 7,6 \text{ Gy}^{-1}$ para doses inferiores a 2,5 Gy e de $-12,7 \pm 0,7 \text{ Gy}^{-1}$ para doses entre 5,0 e 30,0 Gy, com dose-resposta linear para ambos os intervalos. No intervalo de 0,0 a 100,0 Gy irradiado com raios X, observou-se três regiões lineares com diferentes sensibilidades. Entre 0,0 e 3,0 Gy, o R^2 e o coeficiente de sensibilidade foram 0,994 e $-40,7 \pm 1,7 \text{ Gy}^{-1}$, respectivamente. Entre 5,0 e 30,0 Gy, o coeficiente de sensibilidade foi de $-26,5 \pm 0,8 \text{ Gy}^{-1}$, e para 30,0 e 100,0 Gy, uma sensibilidade de $-15,9 \pm 0,5 \text{ Gy}^{-1}$, sem observar saturação de dose nesta faixa. A dose mínima calculada foi de 0,23 Gy, apresentando excelente limite de detecção e elevada estabilidade para longos períodos de armazenamento. As suspensões de N,S-CDs com íons Fe^{2+} também se mostraram sensíveis à radiação ionizante. A intensidade FL aumentou com o incremento da dose de radiação. A sensibilidade dos N,S-CDs foi de $0,37 \pm 0,02 \text{ Gy}^{-1}$ para doses entre 2,5 e 24,0 Gy. A adição de íons Fe^{3+} ou H_2O_2 na suspensão Fe^{2+} -N,S-CDs provocou a redução da fluorescência, processo inverso à irradiação com raios gama.

Palavras-chave: Sensor Fluorimétrico, Raios Gama, Raios X, Dosímetro Fricke, Dosimetria Fotoluminescente

ABSTRACT

Carbon quantum dots (CDs) are nanomaterials with unique properties such as photoluminescence (PL), water solubility, biocompatibility, and low toxicity. These characteristics make CDs promising materials for various applications, including ionizing radiation detection. In this research, nitrogen-doped CDs (N-CDs) and nitrogen- and sulfur-doped CDs (N,S-CDs) were synthesized via hydrothermal synthesis, characterized, and applied as fluorimetric sensors to measure X-ray and gamma-ray (γ) radiation. N-CDs and N,S-CDs exhibited spherical morphologies with diameters of 3.1 nm and 3.0 nm, respectively. Additionally, they showed PL independent of excitation wavelength, with blue emission for N-CDs and red emission for N,S-CDs. Both CDs demonstrated sensitivity to Fe^{3+} ions with PL quenching. N,S-CDs exhibited a quantum efficiency of 5%, while N-CDs showed a quantum efficiency of 95.0%. When mixed with the Fricke solution, N-CDs proved to be radiation-sensitive. Under optimized conditions and gamma-ray irradiation, they displayed sensitivities of $-40,0 \pm 7,6 \text{ Gy}^{-1}$ for doses below 2.5 Gy and $12.7 \pm 0.7 \text{ Gy}^{-1}$ for doses between 5.0 and 30.0 Gy, with a linear dose-response for both intervals. For the X-ray irradiation range of 0.0 to 100.0 Gy, three linear regions with different sensitivities were observed. Between 0.0 and 3.0 Gy, the R^2 and sensitivity coefficient were 0.994 and $-40.7 \pm 1.7 \text{ Gy}^{-1}$, respectively. Between 5.0 and 30.0 Gy, the sensitivity coefficient was $-26.5 \pm 0.8 \text{ Gy}^{-1}$, and for 30.0 and 100.0 Gy, a sensitivity of $-15.9 \pm 0.5 \text{ Gy}^{-1}$ was noted, without observing dose saturation in this range. The calculated minimum dose was 0.23 Gy, exhibiting an excellent detection limit and stability over extended storage periods. Suspensions of N,S-CQDs with Fe^{2+} ions also proved sensitive to ionizing radiation. FL intensity increased with escalating radiation doses. The sensitivity of N,S-CDs was $0.37 \pm 0.02 \text{ Gy}^{-1}$ for doses between 2.5 and 24.0 Gy. The addition of Fe^{3+} ions or H_2O_2 to the Fe^{2+} -N,S-CD suspension led to fluorescence reduction, the inverse process of gamma-ray irradiation.

Keywords: Fluorimetric Sensor, Gamma Rays, X-rays, Fricke Dosimeter, Photoluminescent Dosimetry

PRODUÇÃO CIENTÍFICA 2020-2024

Artigos publicados

Carbon Dots based Tissue Equivalent Dosimeter as an Ionizing Radiation Sensor.

CHEMISTRY-A EUROPEAN JOURNAL, v.03, p.1 - 7, 2024

ALMEIDA, W. S.; ABEGÃO, L. M. G.; ALVES, A. V. S.; SILVA, J. O. S.; SOUZA, S. O.; D'ERRICO, F.; SUSSUCHI, E. M.

Nitrogen-Doped Carbon Dots as Ionizing Radiation Sensors in X-ray Dosimetry

ACS Applied Nano Materials, v.7 (10) 11942 – 11951, 2024

DOS SANTOS, W. A.; LIMA, L. S.; ABEGÃO, L. M. G.; ANDRADE, F. A.; SILVEIRA M. A. L.; SOUZA, S. O.; D'ERRICO, F.; SUSSUCHI, E. M.

Simultaneous determination of carbendazim and carbaryl pesticides in water bodies samples using a new voltammetric sensor based on Moringa oleifera biochar. CHEMOSPHERE, v.347, p.140707, 2024

SILVA, J. O. S.; DOS SANTOS, J. F.; GRANJA, H. S.; ALMEIDA, W. S.; LOESER, T. F.L.; FREITAS, L. S.; BERGAMINI, M. F.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H.; SUSSUCHI, E. M.

Development of a selective graphene quantum dots based electrochemical sensor for the determination of estrone in different water matrices and synthetic urine.

ELECTROANALYSIS, v.35, p.e202200563, 2023

DOS SANTOS, J. F.; DE OLIVEIRA S. S., JONATAS; MACEDO, J. F.; JÚNIOR, J. C. S.; ALMEIDA, W. S.; SUSSUCHI, E. M.

Radiochromic Fricke gels with eriochrome cyanine R for radiotherapy dosimetry

RADIATION PHYSICS AND CHEMISTRY, v. 191, p. 109830, 2021

ALMEIDA, W. S.; SILVA A. A. V; OLIVEIRA, W. F; SILVEIRA, M. A. L.; SOUZA, S. O.; D'ERRICO, F.; SUSSUCHI, E. M.

Desenvolvimento de cabine de luz UVC para desinfecção de máscaras médicas n. 95. Revista interdisciplinar de pesquisa e inovação. REVISTA INTERDISCIPLINAR DE PESQUISA E INOVAÇÃO, v. 7, p. 18-30, 2020.

SOUZA, S. O.; PRAZERES, C. L. S.; VIEIRA, J. S.; ALMEIDA, W. S.; SARMENTO, A. S. C.; CRUZ, P. V. D.; RODRIGUES JUNIOR, J. J.; OLIVEIRA, E. N.; ATTIE, M. R. P.; SILVA JUNIOR, W. M.

Trabalhos Apresentados

Determination of carbendazim and carbaryl in environmental samples using a *Moringa oleifera* biochar-based electrochemical sensor. XXV Meeting of the Portuguese Electrochemical Society, Coimbra, Portugal, 2023

ALMEIDA, W. S.; SILVA, J. O. S.; MACEDO, J. F.; FREITAS, L. S.; BERGAMINI, M. F.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H.; SUSSUCHI, E. M.

***Eichhornia crassipes* modified carbon paste electrode for green hydrogen evolution reactions.** XXV Meeting of the Portuguese Electrochemical Society, Coimbra, Portugal, 2023

ALMEIDA, W.S.; MONTEIRO, M. D. S.; SANTOS, M. V. Q.; WISNIEWSKI JUNIOR, A.; SUSUCHI, E. M.

Electrocatalytic reaction of hydrogen evolution from *Eichhornia crassipes* and bovine manure biochar. XXV Meeting of the Portuguese Electrochemical Society, Coimbra, Portugal, 2023

MONTEIRO, M. D. S.; SANTOS, M. V. Q.; ALMEIDA, W. S.; SANTOS, J. F.; WISNIEWSKI JUNIOR, A.; SUSSUCHI, E. M.

Desenvolvimento de materiais adsorptivos para metais pesados utilizando a biomassa *ingá-cipó* (*inga edulis*), IX Escola de Química, 2023

LUCAS DOS SANTOS LIMA, WANDSON DOS S. DE ALMEIDA, JOSÉ F. DOS SANTOS, LUIZ GABRIEL BRAGA SANTOS, LUIZ PEREIRA DA COSTA, ELIANA MIDORI SUSSUCHI.

Electrocatalytic reaction of hydrogen evolution from electrodes modified with Carbon dots Of *Moringa oleifera*. 46ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira da Química, 2023

SANTOS, M. V. Q.; MONTEIRO, M. D. S.; ALMEIDA, W. S.; SANTOS, J. F.; WISNIEWSKI JUNIOR, A.;

Eletrodo modificado com *Eichhornia crassipes* para reações de evolução de hidrogênio verde. 46ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira da Química, 2023

MONTEIRO, M. D. S.; SANTOS, M. V. Q.; ALMEIDA, WANDSON S.; SANTOS, J. F.; C. CARREGOSA, J.; SUSSUCHI, E. M.; WISNIEWSKI JUNIOR, A.

Eletrodo poroso de esterco bovino para reações de geração de hidrogênio verde, 2023. IX Escola de Química, 2023

MONTEIRO, M. D. S.; SANTOS, M. V. Q.; ALMEIDA, W. S.; SANTOS, J. F.; M, S. T.; C. CARREGOSA, J.; SUSSUCHI, E. M.; WISNIEWSKI JUNIOR, A.

Graphene quantum dots-based electrochemical sensor for efficient estrone detection in various samples, XXV Meeting of the Portuguese Electrochemical Society, 2023

SANTOS, J. F.; SILVA, J. O. S.; MACEDO, J. F.; SANTOS, J. C.; ALMEIDA, W. S.; SUSSUCHI, E. M.

Pontos quânticos de carbono dopados com N aplicado em dosimetria de raios X e raios gama, 2023. IX Escola de Química, 2023.

ALMEIDA, W. S.; ANDRADE, F. A.; SOUZA, S.O.; DERRICO, F.; SUSSUCHI, E. M.

PVA-GTA Fricke-gel dosimeter doped with L-threonine. Encontro de Física do Norte e Nordeste (EFNNE), 2023

BARROS, J. S.; CONCEICAO, L.; ALMEIDA, W. S.; ALENCAR, M.; SUSUCHI, E. M.; SOUZA, S.O.; D'ERRICO, F.; RODRIGUES JR, J.

Reação eletrocatalítica de geração do hidrogênio verde utilizando eletrodos modificados com biocarvão de esterco bovino. IX Escola de Química, 2023

MONTEIRO, M. D. S.; SANTOS, M. V. Q.; ALMEIDA, W. S.; SANTOS, J. F.; C. CARREGOSA, J.; SUSSUCHI, E. M.; WISNIEWSKI JUNIOR, A.

Reações de evolução de hidrogênio verde utilizando biocarvão de esterco bovino e [Ni(DFC)₂](PF₆)₂. IX Escola de Química, 2023

SANTOS, L. S.; MONTEIRO, M. D. S.; SANTOS, M. V. Q.; ALMEIDA, W. S.; SANTOS, T. M.; WISNIEWSKI JUNIOR, A.; SUSSUCHI, E. M.

Low-diffusion PVA-GTA Fricke gel with silver nanoparticles In: Latin America Optics and Photonics Conference, 2022, Recife. Washington: Optica Publishing Group, p.W4A.40, 2022.

ALVES, A. V. S.; ALMEIDA, W. S. ; SUSSUCHI, E. M.; SOUZA, S. O.; D'ERRICO, F.; ODRIGUES JUNIOR, J. J.

PVA-GTA Fricke-gel dosimeter doped with L-threonine In: Latin America Optics and Photonics Conference, 2022, Recife. Washington: Optica Publishing Group, p.W4A.47, 2022.

CONCEIÇÃO, L.C.S.S.; ARAGÃO, V.S.; ALMEIDA, W.S.; ALENCAR, M.A.R.C.; SOUZA, S.O.; D'ERRICO, F.; SUSSUCHI, E.M.; RODRIGUES, J.J.

Desenvolvimento de dosímetro Fricke-gel PVA-GTA dopados com aminoácido. XXVI Congresso Brasileiro e do IX e do Congresso Latino-Americano de Física Médica, 2022

CONCEICAO, L. C. S. S.; ARAGAO, V. S.; ALMEIDA, W. S.; ALENCAR, M. A. R. C.; SOUZA, S. O.; DERRICO, F.; SUSUCHI, E. M.; RODRIGUES JUNIOR, J. J.

Development of a Graphene Quantum Dots based-electrochemical sensor for estrone determination in water and synthetic urine. 45^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira da Química, 2022

SANTOS, J. F.; SILVA, J. O. S.; MACEDO, J. F.; SANTOS JUNIOR, J. C.; ALMEIDA, W. S.; SUSSUCHI, E. M.

Novel fluorescent Fricke dosimeter based on carbon dots. 45^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira da Química, 2022.

ALMEIDA, W. S.; SILVA, A. V. A.; SOUZA, S. O.; DERRICO, F.; SUSUCHI, E. M.

Simultaneous determination of carbendazim and carbaryl using a biochar modified electrode from Moringa oleifera pods husks. 45^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira da Química, 2022.

SILVA, J. O. S.; SANTOS, J. F.; GRANJA, H. S.; ALMEIDA, W. S.; LOESER, T. F. L.; FREITAS, L. S.; BERGAMINI, M. F.; MARCOLINO JUNIOR, L. H.; SUSUCHI, E. M.

Desenvolvimento de Eletrodos Modificados com Biocarvão de Moringa para Determinação Simultânea de Carbendazim e Carbaril. III Reunião Bienal da Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica – SBEE, 2022

SILVA, J. O. S.; SANTOS, J. F.; GRANJA, H. S.; AMEIDA, W. S.; LOESER, T. F. L.; FREITAS, L. S.; BERGAMINI, M. F., MARCOLINO-JUNIOR, L. H.; SUSSUCHI, E. M.

Simultaneous Detection of Carbamate Pesticides Using an Easy-to-prepare Electrode Modified with Moringa Oleifera Biochar. 20th ENQA - Brazilian Meeting on

Analytical Chemistry and 8th CIAQA - Congresso Ibero-Americano de Química Analítica, 2022.

SILVA, J. O. S.; SANTOS, J. F.; GRANJA, H. S.; AMEIDA, W. S.; LOESER, T. F. L.; FREITAS, L. S.; BERGAMINI, M. F., MARCOLINO-JUNIOR, L. H.; SUSSUCHI, E. M.

Novel low-diffusion pva-gta fricke gel with silver nanoparticles. First Latin-American Congress on Solid State Dosimetry and Radiation Measurements, 2021

ALVES, A. V. S.; ALMEIDA, W. S.; SUSSUCHI, E. M.; DERRICO, F.; SOUZA, S. O.; RODRIGUES JUNIOR, J. J.

Radiochromic Fricke Gels With Cyanine Eriochrome for Radiotherapy Dosimetry. First Latin-American Congress on Solid State Dosimetry and Radiation Measurements, 2021

ALMEIDA, W. S.; ALVES, ANDERSON VINICIUS SILVA; LALIC, S. S.; DERRICO, F.; SUSSUCHI, E. M.

Development of Fricke Gel Chemical Dosimeter with Eriochrome Cyanine R Sensitivity to Gamma Photons and X-rays with High dose of Saturation. 43^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira da Química, 2020.

ALMEIDA, W. S.; OLIVEIRA, W. F.; SILVA, A. V. A.; SOUZA, S. O.; DERRICO, F.; SUSSUCHI, E. M.

Participação em Projeto

Desenvolver eletrodos sustentáveis de alta eficiência baseados em biocarvão alimentados por energia solar para produção de hidrogênio verde a partir da hidrólise de água como combustível renovável utilizando energia solar- Programa H2 Brasil, Câmara de Comércio e Indústria Brasil-Alemanha do Rio de Janeiro AHK-RIO

MICHAEL D. S. MONTEIRO, MARCOS V. Q. DOS SANTOS, WANDSON SANTOS DE ALMEIDA, JOSÉ FELIPE DOS SANTOS, TARCÍSIO M. SANTOS, ALBERTO W. JUNIOR, ELIANA M. SUSSUCHI

Professor Voluntário

Departamento: Química/UFS

Disciplina: Química I - Período: (2021.1 – 2023.2)

Artigos Submetido

Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) biochar and reduced graphene oxide for the adsorption of chromium (VI) in aqueous media

Revista - Ciência e Natura.

LUCAS DOS S. LIMA, MÉRCIA V. S. SANT'ANNA, MICHAEL D. S. MONTEIRO, WANDSON DOS S. DE ALMEIDA, JOSÉ F. DOS SANTOS, ALBERTO W. JR., JEFFERSON A. FREITAS, ELIANA M. SUSSUCHI

Cattle manure biochar-based electrode applied in electrocatalytic green hydrogen evolution reactions

Chemistry -A European Journal

MICHAEL D. S. MONTEIRO, MARCOS V. Q. DOS SANTOS, LUCAS SILVA SANTOS, WANDSON SANTOS DE ALMEIDA, JOSÉ FELIPE DOS SANTOS, TARCÍSIO M. SANTOS, ALBERTO W. JUNIOR, ELIANA M. SUSSUCHI

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema estrutural da nanopartícula de CDs contendo um núcleo de carbono estabilizado por grupos de superfície.	3
Figura 2. Esquema representativo para obtenção de CDs por métodos de síntese <i>bottom up</i> e <i>top down</i>	5
Figura 3. Diagrama de Jablonski representativo mostrando as possíveis transições radiativas e não radiativas.	6
Figura 4. Esquema representativo do mecanismo de FL em CDs governado pelo efeito do confinamento quântico.....	8
Figura 5. Esquema representativo do efeito da dopagem de CDs por nitrogênio e enxofre no comprimento de onda de emissão da fluorescência.	13
Figura 6. (a) Acelerador linear de raios X; (b) Dosímetro eletrônico; (c) Contador Geiger; (d) Dosímetro OSL; (e) Gel radiocrômico.	18
Figura 7. Representação esquemática da síntese para obtenção do N-CDs..	29
Figura 8. Representação esquemática da síntese para obtenção do N,S-CDs.	31
Figura 9. Suspensão aquosa de N-CDs exposta em: (a) Luz ambiente; (b) Luz UV (365 nm), à esquerda cubeta de quartzo contendo água ultrapura e à direita cubeta de quartzo contendo suspensão aquosa de N-CDs.....	34
Figura 10. Espectros de FTIR dos precursores, ácido cítrico, melamina e do N-CDs na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} em pastilha de KBr.	35
Figura 11. (a) Espectros de XPS do N-CDs em pó com intervalo de varredura de 0 a 1200 eV; (b - d) Picos deconvoluídos de C1s, N1s e O1s, respectivamente.	37
Figura 12. (a – b) Imagens de TEM para os N-CDs, dispersos em grade de cobre revestida de carbono.....	39

Figura 13. Histograma de distribuição de tamanho dos N-CDs.	40
Figura 14. Espectro de absorção eletrônico da suspensão aquosa de N-CDs, 2,0 mg mL ⁻¹	41
Figura 15. Espectros de FL da suspensão aquosa contendo 10,0 mg mL ⁻¹ de N-CDs em pH 2,0.	42
Figura 16. Espectros de emissão das suspensões aquosas de N-CDs, preparadas com 10,0 mg mL ⁻¹ , excitadas em 330 nm.	43
Figura 17. Espectros de emissão dos N-CDs em suspensão aquosa, com 5,0; 10,0, 20,0 60,0 e 80 mg mL ⁻¹ , excitados em 330 nm.	45
Figura 18. (a) Espectros FL de N-CDs na presença de íons Fe ²⁺ e Fe ³⁺ ; (b) Ajuste linear para a faixa de concentração de 0,0 a 1,0 mmol L ⁻¹ de íons Fe ³⁺	47
Figura 19. Protótipo SOFIA contendo Cs-137, usado para irradiação da suspensão de carbon dots com íons Fe ²⁺	48
Figura 20. Curvas dose-resposta das suspensões aquosas de Fe ²⁺ -N-CDs com 8,0 mmol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , e (a) 2,5; (b) 5,0; (c) 10,0; (d) 20,0 mg mL ⁻¹ de N-CDS, com 1,0 mmol L ⁻¹ de Fe ²⁺ , irradiada com fótons de raios gama.	49
Figura 21. Esquema de irradiação do dosímetro com fótons de raios gama. .	50
Figura 22. Curvas dose-resposta das suspensões aquosas de Fe ²⁺ -N-CDs com 8,0 mmol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , com (a) 0,5; (b) 1,0; (c) 1,5; (d) 2,0 mmol L ⁻¹ de Fe ²⁺ , com 10,0 mg mL ⁻¹ de N-CDs, irradiada com fótons de raios gama.	52
Figura 23. (a) Variação da intensidade da FL das suspensões Fe ²⁺ -N-CDs; (b) Curva dose-resposta da variação da FL no intervalo de 0,0 a 30,0 Gy.	55
Figura 24. Representação da saturação de superfície das nanopartículas de N-CDs por íons Fe ³⁺	57

- Figura 25.** Espectros de absorção eletrônica das suspensões aquosas de Fe²⁺N-CDs e sua respectiva dose-resposta, irradiadas com fótons de raios gama no intervalo de 0,0 a 30,0 Gy. 58
- Figura 26.** Esquema de irradiação da suspensão Fe²⁺-N-CDs com acelerador linear..... 59
- Figura 27.** Dose-resposta da suspensão Fe²⁺-N-CDs irradiada com acelerador linear (fótons de raios X). 60
- Figura 28.** Esquema representativo da supressão da FL após-irradiação da suspensão Fe²⁺-N-CDs com fótons de raios X..... 62
- Figura 29.** Dose-resposta da suspensão Fe²⁺-N-CDs irradiada com acelerador linear (fótons de raios X) analisado por espectroscopia de absorção eletrônica UV-Vis..... 63
- Figura 30.** Variação da intensidade na FL da suspensão Fe²⁺-N-CDs não irradiada, mantida a 25 °C durante 15 dias. 65
- Figura 31.** Imagens da suspensão aquosa de N,S-CDs (a) Em luz ambiente; (b) Exposta a luz com comprimento de onda de 365 nm. 69
- Figura 32.** Espectros de emissão de FL da suspensão aquosa do N,S-CDs, em meio ácido, sintetizados nas temperaturas de (a)180; (b) 200; (c) 210 °C. 70
- Figura 33.** Espectros de FL da suspensão aquosa de N,S-CDs, preparada com 4,0 mmol L⁻¹ ácido sulfúrico, pH 2,4, excitadas com diferentes comprimentos de onda..... 71
- Figura 34.** Espectros de FTIR do precursor, ácido 2,5-diaminobenzeno sulfônico e do N,S-CDs na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹, em pastilha de KBr. 72
- Figura 35.** (a) Espectros de XPS do N,S-CDs em pó, com intervalo de varredura de 0 a 1200 eV; (b - e) Picos deconvoluídos de C1s, N1s, O1s e S2p, respectivamente..... 73

Figura 36. (a) Imagem de TEM em escala de 50 nm; (b) Imagem de TEM de alta resolução em escala de 5 nm para os N,S-CDs, dispersos em grade de cobre revestida de carbono.....	75
Figura 37. Histograma de distribuição de tamanho dos N,S-CDs.	76
Figura 38. Espectro de absorção eletrônica da suspensão aquosa de N,S-CDs em 4,0 mmol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄	77
Figura 39. (a - c) Ajuste linear para FL com a variação da concentração de N,S-CDs; (d - e) Ajuste linear para FL com a variação da concentração do par Fe ²⁺ e Fe ³⁺	78
Figura 40. (a) Espectros de emissão da suspensão aquosa de Fe ²⁺ -N,S-CDs pós-irradiação com fótons de raios gama; (b) Ajuste linear da dose-resposta para o intervalo de 0,0 a 24,0 Gy.	81
Figura 41. Curvas dose-resposta das suspensões aquosas de Fe ²⁺ -N,S-CDs com 4,0 mmol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , irradiadas com raios gama.....	83
Figura 42. Curvas dose-resposta das suspensões aquosas de Fe ²⁺ -N,SCDs com 4,0 mmol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ irradiadas com raios gama	85
Figura 43. (a) Espectros de FL da suspensão em presença dos íons Fe ²⁺ e Fe ³⁺ com 4,0 mmol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ ; (b) Resposta da FL em função da concentração de Fe ³⁺	88
Figura 44. (a) Espectros de FL da suspensão N,S-CDs em presença de H ₂ O ₂ com 4,0 mmol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ ; (b) Resposta da FL em função da concentração de H ₂ O ₂	89
Figura 45. (a) Espectros de FL da suspensão em presença dos íons Fe ²⁺ e H ₂ O ₂ com 4,0 mmol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ ; (b) Resposta da FL em função da concentração de H ₂ O ₂	91
Figura 46. (a) Espectros de FL da suspensão em presença dos íons Fe ³⁺ e H ₂ O ₂ com 4,0 mmol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ ; (b) Resposta da FL em função da concentração de H ₂ O ₂	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Métodos de síntese usados para obtenção de CDs por abordagens <i>bottom up</i> e <i>top down</i>	4
Tabela 2. Reagentes utilizados e suas respectivas procedências e purezas. .	25
Tabela 3. Intervalo de concentração de N-CDs na suspensão aquosa de Fe ²⁺ -N-CDs, com 1,0 mmol L ⁻¹ de Fe ²⁺ e 8,0 mmol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄	51
Tabela 4. Intervalo de concentração de íons Fe ²⁺ nas suspensões aquosas de Fe ²⁺ -N-CDs, com 10,0 mg mL ⁻¹ de N-CDs e 8,0 mmol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , irradiadas com fótons de raios gama.	53
Tabela 5. Concentrações otimizadas de íons Fe ²⁺ e N-CDs para compor o dosímetro fluorescente Fe ²⁺ -N-CDs.	55
Tabela 6. Análise comparativa dos parâmetros obtidos da suspensão Fe ²⁺ -N-CDs sob condições otimizadas e irradiada com fótons de raios X e raios gama.	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CDs - Carbon Dots

ΦFL - Rendimento quântico de Fotoluminescência

HOMO - Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia

LUMO - Orbital Molecular não Ocupado de Menor Energia

N-CDs – Carbon Dots Dopados com Nitrogênio

N,S-CDs - Carbon Dots Dopados com Nitrogênio e Enxofre

N – Nitrogênio

S – Enxofre

TLD - Dosímetros Termoluminescentes

OSLD - Dosímetros Luminescentes Opticamente Estimulados

FG - Fricke Gel

3D – Tridimensional

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

TC – Tomografia Computadorizada

UV-Vis – Ultravioleta Visível

FGAX – Fricke Gel com Alaranjado de Xilenol

MAGIC - Metacrilato, Ácido Ascórbico, e Gelatina Iniciada por Cobre

PVA – Álcool Polivinílico

HUSE – Hospital de Urgência de Sergipe

FTIR – Infravermelho por Transformada de Fourier

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X

LCNT – Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia

NEREES - Núcleo de Energias Renováveis e Eficiência Energética de Sergipe

CLQM - Laboratórios de Química Multiusuários

pH – Potencial Hidrogeniônico

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão

Gy – Gray

DMSO – Dimetilsulfóxido

DMD – Dose Mínima Detectável

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO	2
1.1.1	<i>Pontos Quânticos de Carbono Dopados com Nitrogênio (N)</i>	9
1.1.2	<i>Pontos Quânticos de Carbono Dopados com Nitrogênio e Enxofre (N,S)</i>	11
1.2	APLICAÇÕES DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO DOPADOS COM NITROGÊNIO E ENXOFRE (N, S)	13
1.3	DOSÍMETRO FRICKE.....	16
2	OBJETIVOS	22
2.1	OBJETIVO GERAL	23
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3	MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1	REAGENTES UTILIZADOS.....	25
3.2	IRRADIAÇÃO COM RAIOS GAMA (γ).....	25
3.3	IRRADIAÇÃO COM ACELERADOR LINEAR (RAIOS X)	26
3.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	26
3.4.1	<i>Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)</i> .	26
3.4.2	<i>Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)</i>	26
3.4.3	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)</i>	27
3.4.4	<i>Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do Ultravioleta-Visível</i>	27
3.4.5	<i>Espectroscopia de Emissão de Fotoluminescência (FL)</i>	27
3.4.6	<i>Rendimento quântico (Φ_{FL})</i>	28
3.5	SÍNTESE E PREPARO DE AMOSTRAS	28
3.5.1	<i>Síntese do N-CDs</i>	28
3.5.2	<i>Preparo da suspensão de N-CDs</i>	29
3.5.3	<i>Preparo da Suspensão Aquosa do Fe²⁺-N-CDs Para Irradiação</i> ...	30
3.5.4	<i>Síntese do N,S-CDs</i>	31
3.5.5	<i>Preparo da Suspensão Aquosa de N,S-CDs</i>	32
3.5.6	<i>Preparo da Suspensão Aquosa Fe²⁺-N,S-CDs Para Irradiação</i>	32

4	PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO DOPADOS COM NITROGÊNIO (N-CDS)	33
4.1	SÍNTESE DOS N-CDS.....	34
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO N-CDS.....	35
4.2.1	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	35
4.2.2	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)	36
4.2.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	38
4.2.4	Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do Ultravioleta-Visível 41	
4.2.5	Espectroscopia de Fotoluminescência	42
4.2.6	Rendimento quântico (Φ_{FL})	46
4.2.7	Sensor Fluorimétrico de N-CDs para íons Fe^{3+}	46
4.2.8	Otimização dos Parâmetros do Sensor Fluorimétrico N-CDs com Irradiação Com Raios Gama	48
4.2.9	Condições Otimizadas e Irradiação com Raios Gama	54
5	PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO DOPADOS COM NITROGÊNIO E ENXOFRE (N,S-CDS)	67
5.1	SÍNTESE DO N,S-CDS	68
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO N,S-CDS.....	69
5.2.1	Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)	69
5.2.2	<i>Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	72
5.2.3	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)	73
5.2.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	75
5.2.5	Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do Ultravioleta-Visível 76	
5.3	SENSOR FLUORIMÉTRICO DE N,S-CDS PARA ÍONS Fe^{3+}	78
5.4	IRRADIAÇÃO DA SUSPENSÃO DE Fe^{2+} -N,S-CDS COM RAIOS GAMA	80
5.4.1	<i>Efeito da Concentração dos N,S-Cds Irradiação com Raios Gama</i> 83	
5.4.2	<i>Efeito da Concentração de Fe^{2+} Irradiação com Raios Gama</i>	85
5.5	INVESTIGAÇÃO DO MECANISMO DE INTERAÇÃO DA SUSPENSÃO Fe^{2+} -N,S-CDS COM Fe^{3+} E H_2O_2	86

6	CONCLUSÕES.....	94
7	REFERÊNCIAS.....	96

O futuro pertence àqueles que acreditam na beleza de seus sonhos.

Eleanor Roosevelt

AGRADECIMENTOS

Em Deus encontrei tudo: refúgio, paz, força, perseverança, amor e felicidade, e a Ele toda gratidão!

A minha orientadora, Profa. Dra. Eliana Midori Sussuchi, devo-lhes uma imensa gratidão pelo carinho, orientação e suporte prestado em todos os níveis de minha formação acadêmica. Obrigado por acreditar em mim!

À minha coorientadora, Profa. Dra. Susana Oliveira de Souza agradeço ao acolhimento como aluno e orientação prestada desde a iniciação científica.

Aos meus pais amados, Maria Valença e Rosivaldo de Almeida, aos meus maravilhosos irmãos e irmãs, Rosiana, Simone, Antônio, Edna, Edvânia, Rosana, Karina, Paulo e Gustavo, um especial agradecimento a Rosilda por ser minha âncora em dias bons e ruins e às vezes meu anjo da guarda.

Aos meus cunhados, especialmente Ronieric, agradeço pelo acolhimento em sua casa, demonstração de confiança e carinho.

Aos meus sobrinhos e sobrinhas que são lindos e incríveis, um especial obrigado à Yasmin, pelo tempo que moramos juntos e sempre me mostrou o forte laço de família.

Aos meus grandes amigos e amigas, Me. Lucas, Dra. Mércia, José Felipe, Me. José Carlos, Me. Erica, agradeço pelas contribuições científicas, mas principalmente por compartilharem suas vidas comigo. Vocês me fizeram aproveitar a jornada e crescer como ser humano e pesquisador. A vocês o meu mais caloroso abraço.

Aos meus amigos colegas e professores do LCNT, agradeço por terem contribuído significativamente na minha formação e proporcionado vários bons momentos de conversas, café e parcerias. Dr. Anderson, Me. Jontas, Vinícius Gomes, Me. Michael, Marcos, Lara, Juliana, Prof. Dr. Joatan.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química – UFS; ao Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia pela excelente infraestrutura ofertada em todo o desenvolvimento da pesquisa; ao Condomínio de Laboratórios de Química Multiusuários – UFS pelas análises de Fotoluminescência; ao LNNano/CNPEM pela utilização do XPS; ao Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da Universidade Federal de Goiás (LabMic/UFG) pelas análises de TEM; ao Laboratório de Radiação UFS pela disponibilização da fonte gama; ao Hospital de Urgência de Sergipe pela disponibilização do acelerador linear; à CAPES; ao Programa de Inovação em Hidrogênio Verde (iH2Brasil) realizado pela Aliança Brasil-Alemanha e o Ministério de Minas e Energia; e à PETROBRAS. Sou grato a todos pelo suporte à pesquisa.

1 INTRODUÇÃO

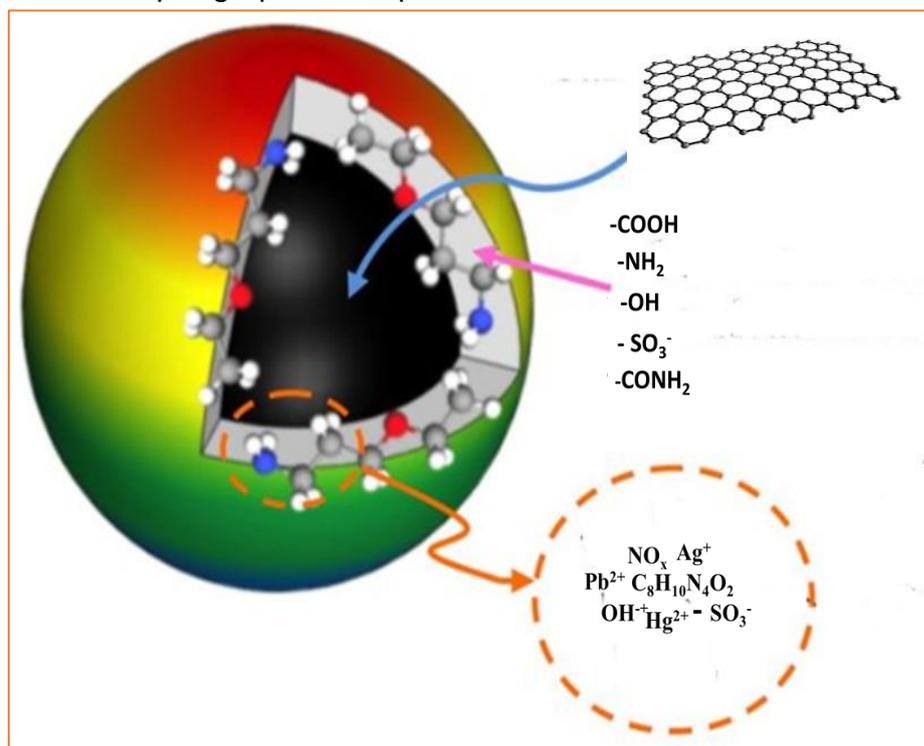
1.1 Pontos Quânticos de Carbono

Os nanomateriais possuem pelo menos uma dimensão na faixa de tamanho nanométrica (10^{-9} m), abaixo do tamanho crítico, capaz de alterar algumas de suas propriedades. Exemplos incluem nanopartículas compostas por metais como prata, ouro e ferro, e estruturas *core-shell*, como os *quantum dots*. O termo *core-shell* refere-se à organização desses nanomateriais em que uma parte central (*core*) é envolvida por uma camada externa (*shell*), proporcionando propriedades distintas e otimizadas. Os pontos quânticos de carbono, CDs (acrônimo do inglês "*carbon quantum dots*"), são nanomateriais à base de carbono e são componentes fundamentais dos nanotubos de carbono, grafeno, entre outros [1].

Os CDs foram descobertos acidentalmente por Xu *et al.* (2004), durante a purificação de nanotubos de carbono [2]. Geralmente, são definidos como nanopartículas constituídas por uma região central de átomos de carbono sp^2 , chamada de núcleo, o qual pode apresentar características amorfa ou cristalina, com formato quase esférico e tamanhos inferiores a 10 nm, acompanhados por alguma forma de passivação de superfície [3]. Apresentam uma porcentagem de oxigênio e/ou nitrogênio em sua superfície como grupos funcionais (OH, COOH, CO, NH₂, CONH₂), tornando-os solúveis em água e estabelecendo uma relação direta com sua alta biocompatibilidade [4]. Além disso, os CDs exibem propriedades interessantes como alta estabilidade térmica, boa condutividade elétrica, seletividade na detecção do analito de interesse, fotoluminescência sintonizável, rotas sintéticas simples e podem ser obtidos a partir de materiais verdes [5–7]. Novas rotas de síntese e diferentes precursores têm sido introduzidos na obtenção desses nanomateriais fluorescentes à base de carbono [1].

Na Figura 1, a estrutura dos CDs é ilustrada de forma representativa. Geralmente, essa estrutura consiste em um pequeno núcleo de nanopartículas de carbono sp^2 ligado a moléculas de passivação de superfície. A coroa de passivação corresponde a uma região limítrofe do núcleo e pode ser composta por diversos grupos químicos com potencial para interagir com diferentes substâncias quando em contato.

Figura 1. Esquema estrutural da nanopartícula de CDs contendo um núcleo de carbono estabilizado por grupos de superfície.



Fonte: Figura adaptada da referência [8].

Os CDs podem ser obtidos por dois tipos de abordagens: a agregação de unidades moleculares e a fragmentação de materiais cujos precursores excedem a faixa dimensional típica dessas nanopartículas [9,10]. Essas abordagens são comumente denominadas *bottom-up* e *top-down*, respectivamente.

Na abordagem *bottom-up*, a produção dos CDs ocorre mediante a carbonização de pequenos precursores orgânicos, nos quais as unidades menores reagem para gerar unidades maiores e assim ocorre a formação das nanopartículas. A carbonização dos precursores pode ser realizada por meio de tratamentos de micro-ondas, ultrassonicação, hidrotérmicos ou solvotérmicos [11].

Nas rotas sintéticas *top-down*, os precursores apresentam estruturas de carbono expandidas ou nanoestruturadas, como grafite amorfo, que, por meio de algum tipo de tratamento, são fragmentadas em dimensões menores, na escala nano, e funcionalizadas superficialmente, conferindo assim as propriedades ópticas características dos CDs. Um exemplo é a oxidação do grafite em um ambiente

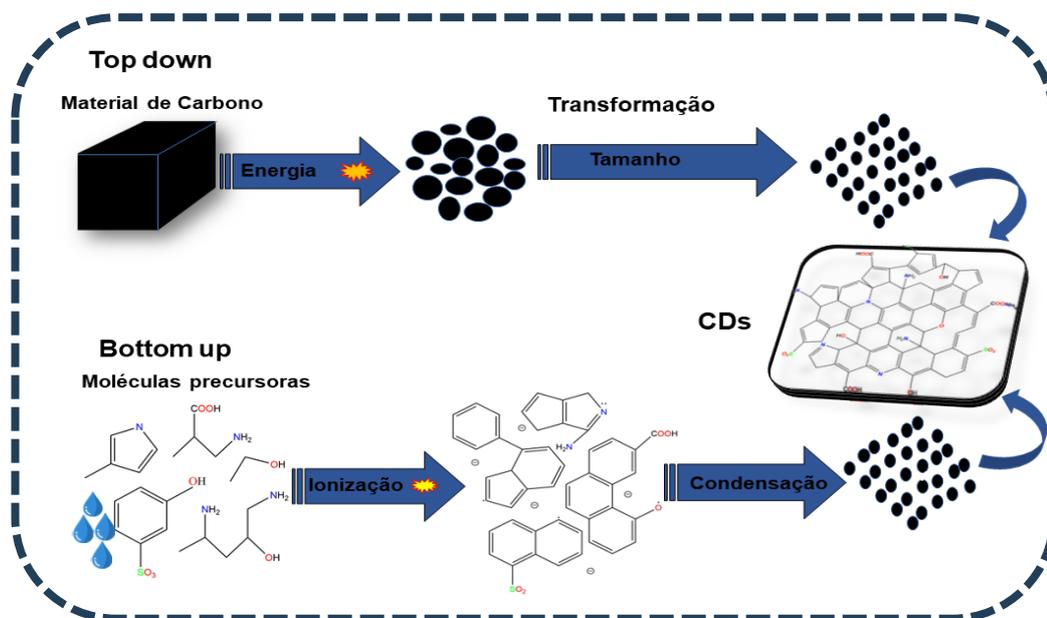
altamente ácido [12]. As rotas sintéticas *top-down* geralmente são complexas e demandam um tempo de síntese prolongado; além disso, frequentemente resultam em CDs com baixa rendimento quântico. No entanto, essa abordagem é justificada pela obtenção de um maior controle estrutural e pela pureza dos produtos finais [13]. Dentre essas abordagens, a *bottom-up* é a mais amplamente utilizada na preparação de CDs

Na Tabela 1, são apresentadas rotas de síntese de CDs utilizando as abordagens *bottom-up* e *top-down*, incluindo alguns precursores [13]. A Figura 2 ilustra o esquema de obtenção de CDs por meio dessas duas abordagens, apresentando diferentes rotas sintética.

Tabela 1. Métodos de síntese usados para obtenção de CDs por abordagens *bottom up* e *top down*.

<i>Bottom up</i>		<i>Top down</i>	
Método	Reagentes	Método	Reagentes
Hidrotermal	Histidina e NaOH	Eletroquímica	Nanotubos de carbono
Micro-ondas assistida	Ácido cítrico e ureia	Oxidação Química	Carboidratos
Ultrassom	Carbono ativo e H ₂ O ₂	Ablação a laser	Pó de grafite
Pirólise	Alginato de sódio	Tratamento Ultrassônica	Ácido ascórbico e NH ₃

Figura 2. Esquema representativo para obtenção de CDs por métodos de síntese *bottom up* e *top down*.

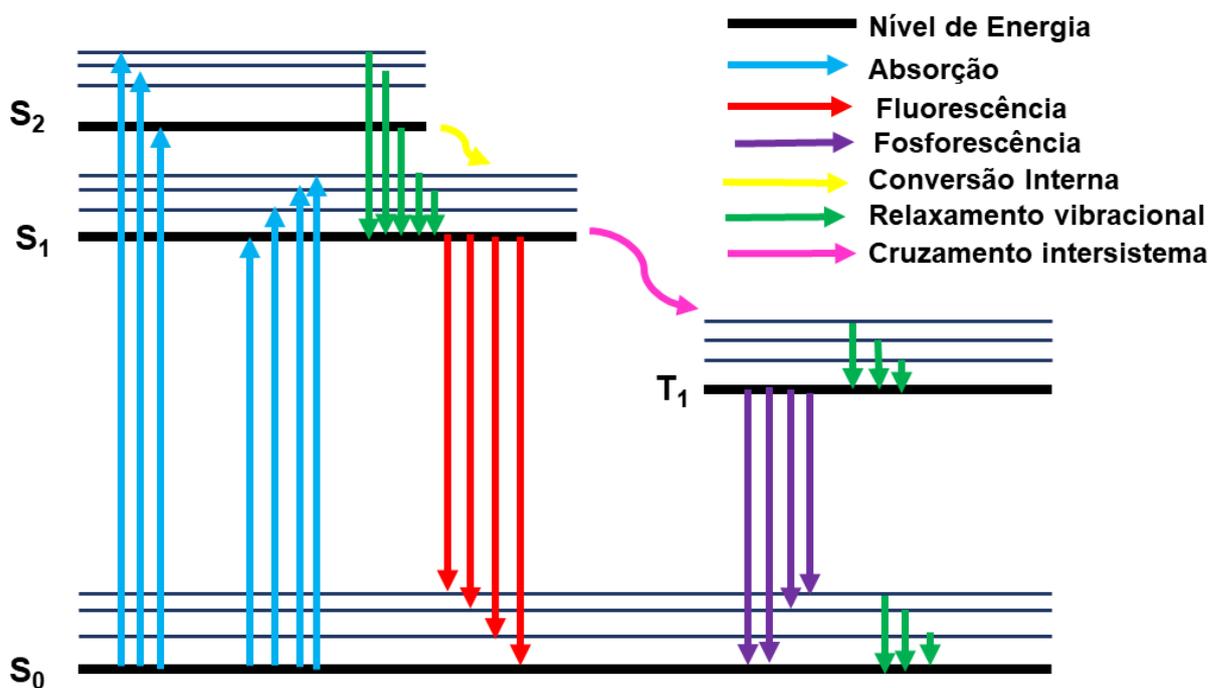


Fonte: Figura adaptada da referência [14].

Uma das principais características de todos os CDs é a emissão fluorescente, que é a capacidade de um material emitir luz após ser excitado por luz incidente. A emissão da fotoluminescência (FL) pode ser afetada pelo tamanho da nanopartícula, presença de grupos de superfície, interação com o solvente e pelo comprimento de onda da luz de excitação [15].

O mecanismo de fluorescência em um contexto geral pode ser simplificado representado como um processo em que fótons são absorvidos por moléculas no estado fundamental, promovendo-as para estado eletrônico excitado, com emissão de luz ao retornarem ao estado de menor energia [16]. De maneira geral, a intensidade da FL emitida por um material está diretamente relacionada à proporção relativa das taxas de emissão radiativa (liberação de fótons de luz durante o retorno ao estado fundamental) e não radiativa (retorno ao estado fundamental sem emissão de luz). A eficiência da fluorescência, portanto, depende do equilíbrio entre esses dois processos de recombinação. A Figura 3 apresenta um esquema representativo de Perrin-Jablonski da fotoexcitação para materiais com propriedades fotoluminescentes.

Figura 3. Diagrama de Jablonski representativo mostrando as possíveis transições radiativas e não radiativas.



Fonte: Figura adaptada da referência [17].

Na excitação, a transição eletrônica ocorre de um estado singleto fundamental (S_0) para um estado singleto excitado de menor energia (S_1). No processo de relaxamento radiativo, ocorre a emissão de luz fluorescente, quando o elétron no estado excitado retorna ao seu estado inicial. Essa transição eletrônica é conhecida como transição singleto-singleto [18,19].

No próprio estado singleto excitado, as moléculas podem perder energia por meio de processos de conversão interna ou cruzamento intersistema [20]. Na conversão interna por relaxamento vibracional ocorre um processo não radiativo de recombinação. Nesse processo, os átomos, que estão no estado excitado, retornam ao estado fundamental, utilizando os subníveis vibracionais intermediários, sem emissão de luz. Esse mecanismo é caracterizado pela perda de energia dos átomos excitados através da vibração, resultando em um retorno ao estado eletrônico inferior de forma não radiativa. No processo de cruzamento intersistema, a molécula no estado S_1 pode sofrer uma conversão de spin para o primeiro estado tripleto T_1 . O

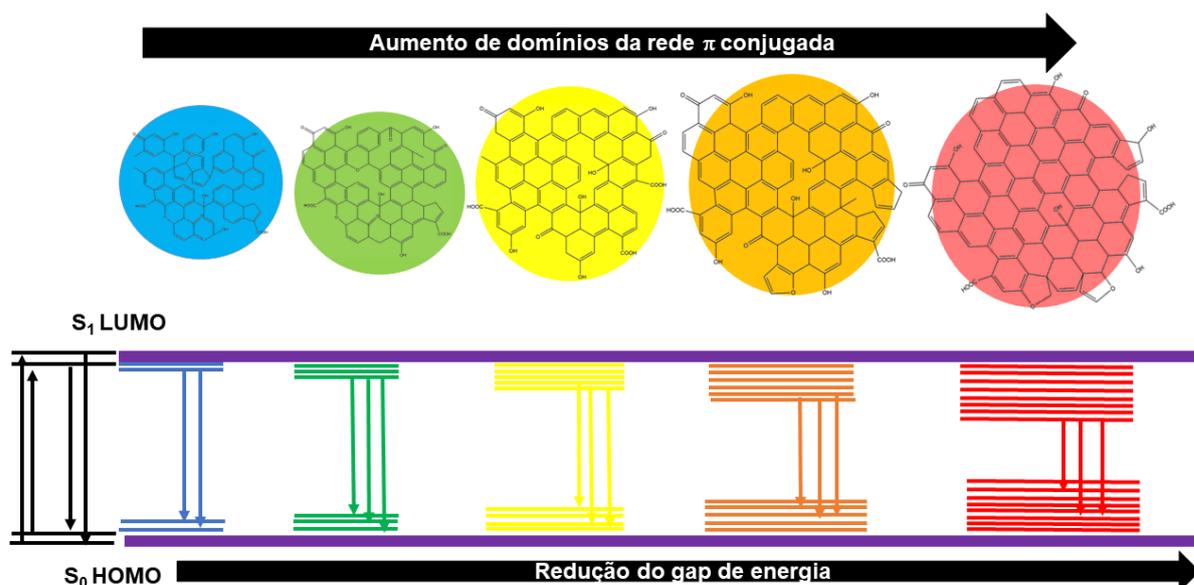
decaimento radiativo do estado tripleto para o singlete fundamental resulta na fosforescência. [20].

O mecanismo de FL dos CDs pode ser influenciado pela relação entre o núcleo e os grupos químicos de superfície, resultando no comprimento de onda da emissão fotoluminescente que depende da profundidade e da distribuição das diversas armadilhas de energia na superfície[21]. Quando a presença de grandes domínios π - π conjugados é muito superior à existência de grupos circundantes na superfície dos CDs, o *band gap* dos domínios π - π conjugados torna-se o principal centro de FL do núcleo de carbono. Assim, a cor de emissão dos CDs pode ser ajustada controlando o tamanho do núcleo [22,23].

Os solventes desempenham um papel crucial no processo de desidratação e carbonização dos precursores durante a síntese, influenciando diretamente a formação de domínios π - π conjugados resultando em diferentes tamanhos de CDs. Portanto, o tamanho dos domínios π - π conjugados pode ser modulado pelo uso de diferentes solventes durante a preparação [24]. Esses domínios também podem ser alterados ajustando a razão molar dos precursores e a temperatura da reação [25].

Devido sua natureza semicondutora, os CDs apresentam uma variação no *gap* de energia à medida que o tamanho do núcleo aumenta. Assim, a diferença de *gap* de energia entre os orbitais moleculares ocupados de maior energia (*HOMO*) e os orbitais moleculares não ocupados de menor energia (*LUMO*) são afetados pelo efeito de confinamento quântico, isto é, quando as dimensões do material são comparáveis ao comprimento de onda de Broglie das partículas, como elétrons [26,27]. Conseqüentemente, quanto maior o tamanho da partícula, menor será a energia de excitação e, por conseguinte, maior comprimento de onda de emissão, conforme representado na Figura 4.

Figura 4. Esquema representativo do mecanismo de FL em CDs governado pelo efeito do confinamento quântico.



Fonte: Autoria própria.

O efeito de confinamento quântico e os estados de defeitos de superfície são frequentemente utilizados em conjunto para explicar as propriedades de FL dos CDs. O mecanismo de FL originado dos estados de defeitos de superfície refere-se a uma região que contorna o núcleo de carbono. Essa região limítrofe contém vários grupos químicos derivados de carbonos híbridos sp^2 e sp^3 , outros grupos funcionais de superfície ou ligações pendentes [28]. Quanto maior o grau de oxidação da superfície dos CDs, mais defeitos de superfície e locais de emissão serão formados, resultando na emissão de luz deslocada para comprimentos de onda de menor energia na região visível [29,30].

O estado de superfície é decorrente da sinergia dos grupos químicos de superfície e o núcleo de carbono ligados entre si. Entre eles, alguns grupos podem atuar como estado de ativação de FL ou estado neutro sob uma determinada condição. Os grupos funcionais, por serem distintos, têm diferentes níveis de energia, podendo ou não doar elétrons e, desta forma, podem produzir uma série de armadilhas de emissão, resultando em uma gama diversificada de emissões de luz com múltiplas bandas espectrais, e também afetar a rendimento quântico dos CDs

[31,32]. Grupos funcionais com alto poder doador de elétrons geram mais níveis de energia, tornando possível o ajuste do comprimento de onda de emissão dos CDs.

Os CDs constituídos principalmente por carbono (C) e oxigênio (O), geralmente apresentam FL na faixa azul com baixa rendimento quântico (Φ_{FL}). Esse parâmetro refere-se à medida de eficiência de conversão da luz absorvida em luz emitida. Para aprimorar a eficiência luminosa de emissão, muitos CDs demandam dopagem ou funcionalização da superfície.

A dopagem dos CDs com outros elementos químicos envolve a inserção de átomos dopantes no núcleo de carbono, criando novos níveis de energia e alterando o *band gap* original. Na superfície, essa dopagem pode modificar as propriedades físico-químicas e causar alterações nos defeitos estruturais no núcleo de carbono, por meio da inserção de grupos funcionais e interações entre átomos de carbono e seus vizinhos [33]. Tais estados de superfície podem diminuir ou eliminar os estados de energia originais, melhorar o rendimento de recombinação radiativa, aumentar o Φ_{FL} e resultar em emissão de FL independente do comprimento de excitação.

Elementos como nitrogênio, enxofre, boro, fósforo e íons metálicos podem influenciar no *band gap* e a densidade local de elétrons dos CDs, potencializando seu Φ_{FL} e o comprimento de onda de emissão. A presença de diversos grupos funcionais na superfície dos CDs permite a formação de diversas armadilhas emissivas entre os níveis eletrônicos ligantes e antiligantes em transições $\pi - \pi^*$ de C=C. Portanto, a mudança no comprimento de onda de excitação pode afetar a quantidade armadilhas emissivas formadas pelo estado de superfície. Assim, o mecanismo de FL é controlado tanto pelos efeitos de tamanho quanto pelos defeitos de superfície [34,35].

1.1.1 Pontos Quânticos de Carbono Dopados com Nitrogênio (N)

O átomo de nitrogênio (N), possui raio atômico de 56 pm, próximo ao do átomo de carbono (C) com 67 pm. Essa semelhança, contribui em sua incorporação à estrutura do núcleo dos *carbon dots* que são constituídos principalmente por carbonos sp^2 . O átomo de nitrogênio é caracterizado como portador de carga negativa e doador de elétrons [36,37]. A dopagem com nitrogênio impacta nas propriedades de emissão

dos CDs, provocando um deslocamento para o vermelho no comprimento de onda de emissão e aumentando seu rendimento quântico [38,39].

A dopagem de CDs com fonte de nitrogênio pode resultar na formação dessas nanopartículas com superfície rica em grupos amino. Tais grupos podem atuar como doadores de elétrons, contribuindo para um maior grau de conjugação nos sistemas π , facilitando a transição eletrônica do estado fundamental para o estado singlete excitado, resultando em um Φ FL elevado [40,41].

O rendimento quântico de CDs dopados com nitrogênio (N-CDs) e não dopados foi investigado por Nguyen *et al.* (2022). Eles utilizaram glicose e amônia como precursores. Variando as concentrações de amônia como fonte de nitrogênio, observou-se um aumento significativo nas propriedades de emissão, atingindo Φ FL de 9,6%, em comparação com CDs derivados de glicose sem dopagem com nitrogênio, que apresentam Φ FL inferior a 1,0% [42]. Os comprimentos de onda máximos relacionados aos CDs dopados com nitrogênio deslocaram-se para o vermelho em comparação aos não dopados, indicando que a dopagem promoveu ligações C–N/C=N de nitrogênio gráfico.

Os CDs com emissão azul, contendo nitrogênio como grupos de superfície com Φ FL de 73,1%, foram obtidos para detecção de 2,4,6-trinitrotolueno em concentrações de até 30 nmol L⁻¹ [43]. A utilização de citrato de amônio e etilenodiamina como fontes de carbono e nitrogênio produziu CDs dopados com nitrogênio, apresentando Φ FL elevada de 66,8% e sensibilidade para a quantificação de Hg²⁺, na faixa de 10 nmol L⁻¹ a 20 μ mol L⁻¹ [44]. CDs dopados com N podem ser passivados por grupos -NH₂, que são doadores de elétrons, resultando em um único nível de energia e melhoria na recombinação radiativa de elétrons e lacunas aprisionadas na superfície, proporcionando alta eficiência de emissão [45].

A dopagem com N nos CDs pode ocorrer de três formas: distribuída na superfície como grupo amina ou amida nas bordas, no núcleo como heteroátomo de anel pirrólico, e nitrogênio gráfico [46–48].

1.1.2 Pontos Quânticos de Carbono Dopados com Nitrogênio e Enxofre (N,S)

Devido à sua dificuldade de incorporação no núcleo carbonáceo, o enxofre (S), normalmente exerce um efeito significativo no comprimento de onda de emissão da fluorescência ao ser utilizado como dopante em nanopartículas de CDs [46]. Sua inserção na estrutura das nanopartículas de CDs pode apresentar-se na forma de tiol, sulfeto de hidrogênio ou ácido sulfônico [49].

A dopagem simultânea com N e S pode resultar em uma estrutura eletrônica única, devido à combinação energética entre esses elementos. O raio atômico e a disponibilidade de elétrons de valência do N e do S contribuem para formar novas ligações com o carbono presente na estrutura dos CDs. A presença desses elementos pode aumentar a probabilidade de transição eletrônica do estado fundamental para o estado excitado, adicionando estados defeituosos e níveis de energia, provocando uma mudança no *band gap* e aumento no rendimento quântico dos CDs dopados com nitrogênio e enxofre (N,S-CDs).

Dong *et al.* (2013) sintetizaram CDs dopados com N e S por meio de um tratamento hidrotérmico em uma única etapa. O ácido cítrico foi utilizado como fonte de carbono, e a L-cisteína forneceu nitrogênio e enxofre. Os N,S-CDs preparados exibiram um Φ_{FL} de 73,0%, com emissão independente do comprimento de excitação, resultante da sinergia dos átomos dopados com nitrogênio e enxofre [50].

O alto Φ_{FL} foi atribuída à presença de uma grande quantidade de estados de superfície, provenientes da recombinação radiativa dos pares elétrons/buracos na superfície dos CDs, originados dos átomos de nitrogênio e enxofre. O átomo de enxofre contribui sinergicamente com o átomo de nitrogênio, que atua como doador de elétrons, acelerando a transição de radiação associada aos estados de superfície do nitrogênio, resultando em uma fluorescência dominada por grupos funcionais contendo nitrogênio [46].

Os pontos quânticos de grafeno dopados com enxofre apresentaram comprimento de onda de emissão independente de excitação, com um Φ_{FL} de 11,5%. A independência do comprimento de excitação foi justificada pela distribuição uniforme de tamanho e pelos estados de defeitos de superfície. O aumento na dopagem com enxofre e o tempo de síntese contribuíram para o incremento na

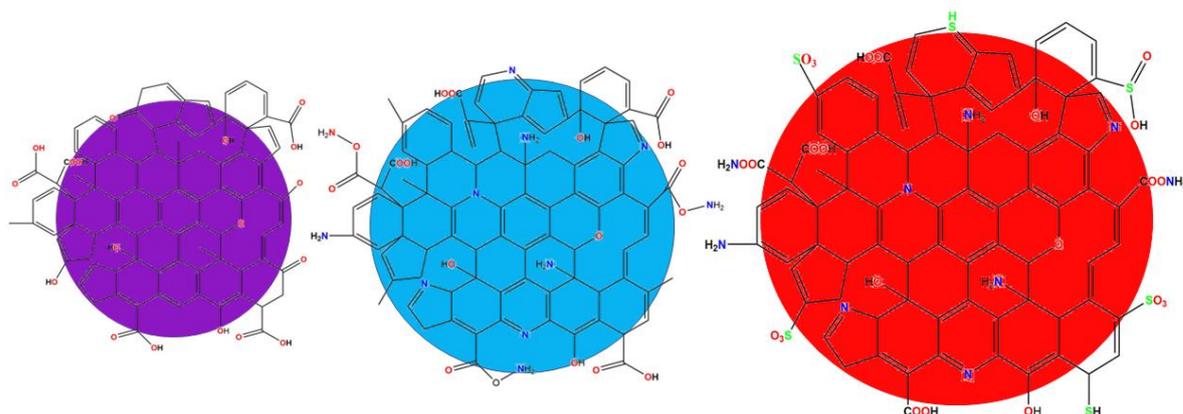
fluorescência e na Φ FL, decorrente dos estados defeituosos gerados na estrutura, criando níveis de energia adicionais e transições eletrônicas em comparação com os pontos quânticos de grafeno não dopados [51].

Karangarh *et al.* (2018) investigaram os efeitos da dopagem com enxofre em pontos quânticos de grafeno, para ajuste de FL e aumento do rendimento quântico. As nanopartículas sintetizadas apresentaram Φ FL próximo a 50,0% [52]. Os comprimentos de onda máximos de emissão para nanopartículas semelhantes indicaram que a FL foi dependente do comprimento de excitação, um efeito atribuído ao tamanho e à localização do par elétron/buraco nos aglomerados de carbono sp^2 isolados. O nível de energia observado em 392 nm referente aos estados de superfície mostrou claramente a presença de um defeito causado pelo enxofre na estrutura das nanopartículas, causando emissão de FL em comprimento de onda de alta energia. Tais transições puderam ser atribuídas à alta concentração de S, contribuindo na formação de defeitos de superfície.

Guo *et al.* (2016) sintetizaram N,S-CDs multicoloridos com emissão ajustável do azul ao vermelho, excitados em um mesmo comprimento de onda, variando a proporção dos derivados de politiofeno e o teor de nitrogênio. O aumento de nitrogênio e a introdução da estrutura de amônio quaternário são as principais razões para as cores de emissão ajustáveis [53]. Miao *et al.* (2017) sintetizaram, por rota de síntese hidrotermal usando ácido cítrico e tiouréia como precursores, amostras de N,S-CDs que exibiram forte emissão vermelha. Seus espectros de infravermelho por transformada de Fourier ilustraram a presença de bandas de estiramentos vibracionais características de ácido carboxílico e tiocianato, os quais exibiram forte sensibilidade à presença de íons Fe^{3+} [49].

Outros grupos funcionais como tiofeno, anel pirrólico e -SCN podem ser introduzidos nos CDs pela dopagem dos elementos N e S e afetar significativamente o comprimento de onda de emissão, com deslocamento para o vermelho, cujo efeito é esquematizado na Figura 5.

Figura 5. Esquema representativo do efeito da dopagem de CDs por nitrogênio e enxofre no comprimento de onda de emissão da fluorescência.



Fonte: Autoria própria.

A obtenção de CDs com emissão na faixa vermelha e excitação em comprimentos de onda de menor energia representa um desafio significativo, mas oferece um potencial considerável em diversas aplicações, especialmente na área de bioimagem. Essa perspectiva se baseia na menor dispersão da luz e no maior poder de penetração associados a comprimentos de onda mais longos.

1.2 Aplicações de Pontos Quânticos de Carbono Dopados com Nitrogênio e Enxofre (N, S)

Nos últimos anos, diversos estudos foram conduzidos utilizando nanopartículas de *carbon dots* (CDs), impulsionados pela sua facilidade de obtenção, diversidade de métodos sintéticos, propriedades distintas e ampla aplicabilidade em diversas áreas[54–58]. Essas nanopartículas têm sido empregadas como sondas fluorescentes para a determinação e remoção de íons pesados como Hg^{2+} [59,60], [61], a detecção de íons Pb^{2+} [62–64], bem como outros metais o pesados, incluindo Cr^{6+} [65–67], Cu^{2+} [68,69], Ag^+ [70–72] e Co^{2+} [73–75].

As aplicações dos CDs não se restringem apenas à detecção e quantificação de íons metálicos. Eles têm sido empregados como biossensores eletroquímicos para quantificar adrenalina, proteínas, ácido desoxirribonucleico [76–78]. Também é

relatado seu uso na rastreabilidade de alimentos e medicamentos. Esses CDs podem ser incorporados nas embalagens ou diretamente nos produtos para autenticação e rastreamento.

Os CDs dopados com íons de cobre, flúor, nitrogênio, enxofre, e outros precursores, são sintetizados para finalidades médicas, explorados como marcadores fluorescentes em imagens celulares e aplicações de diagnóstico médico. Sua baixa toxicidade e capacidade de serem funcionalizados para atingir especificamente certas células ou biomoléculas os tornaram promissores para aplicações biomédicas com destaque para a produção de bioimagem, atuando como biomarcadores e permitindo a quantificação de espécies presentes em células animais [79–82].

A detecção e quantificação de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} são realizadas eficientemente por sondas fluorescentes à base de CDs. Estudos demonstraram que essas nanopartículas derivadas de dopamina possibilitam a detecção de Fe^{2+} em células [83]. Utilizando CDs produzidos com histidina, Shah *et al.* (2019) alcançaram a quantificação de Fe^{2+} em amostras ambientais com valores abaixo de $0,2 \text{ nmol L}^{-1}$ em amostras de água [84]. Sondas fluorescentes à base de CDs dopados com enxofre têm apresentado detecção simultânea para íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ [85].

Estudos investigaram íons férricos em amostras complexas, onde CDs dopados com N, utilizando melamina e ácido cítrico, demonstraram alta seletividade para íons Fe^{3+} [86]. CDs obtidos a partir de biocarbono de gergelim preto permitiram a quantificação de íons de Fe^{3+} e ácido ascórbico, evidenciando a influência da concentração de íons Fe^{3+} na intensidade da fluorescência, que era restabelecida proporcionalmente à concentração com a adição de ácido ascórbico [87]. Vários trabalhos relataram aplicações de CDs na produção de bioimagens e detecção intracelular de Fe^{3+} [88–92].

Atualmente, já se tem relatos de estudos que investigaram a capacidade de nanopartículas de *quantum dots* atuarem como sensores de radiação de raios X e raios gama. Oliveira *et al.* (2021) investigaram a aplicação de resinas poliméricas dopadas com quantum dots (QDs) de CdSe/ZnS como dosímetros de raios X [93]. Os resultados mostraram que a intensidade de FL dos QDs diminuiu com o aumento da dose. Para Murray *et al.* (2023), a queda da FL nos QDs de CdSe/ZnS suspensos em

tolueno é devido à degradação das nanopartículas causadas pela irradiação gama [94].

Farahmandzadeh *et al.* (2023) aplicaram QDs de CdTe/ZnS como sensores de fluorescência para detecção de raios gama. Os resultados mostraram que a intensidade de FL dos QDs aumentou com o aumento da dose absorvida [95]. Assar *et al.* (2023) também investigaram os efeitos da radiação gama para o mesmo tipo de QDs, e observaram que a irradiação gama pode causar fotobranqueamento das nanopartículas, levando a uma diminuição na intensidade de FL [96].

Em geral, os trabalhos apresentados demonstram o potencial dos QDs para aplicações em detecção de radiação ionizante. Entretanto, esses nanomateriais apresentam em sua composição a presença de metais pesados, tornando-os tóxico para os seres humanos. Podem ser instáveis à luz, calor ou outros estímulos. Isso pode levar a uma redução na eficiência ou até mesmo à destruição dos QDs.

Neste trabalho, tem-se como objetivo a aplicação das propriedades de interação dos CDs com íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , para a detecção e quantificação de radiação ionizante, como fótons de raios X e raios gama (γ). Isso será realizado por meio da mensuração da dose absorvida por uma suspensão aquosa inicialmente contendo N-CDs e N,S-CDs, em combinação com a solução Fricke composta por íons Fe^{2+} e ácido sulfúrico, os quais, sob os efeitos da radiação, serão oxidados a íons Fe^{3+} . Dessa forma, espera-se que a alteração no estado de oxidação dos íons Fe^{2+} resulte em mudanças na intensidade da fluorescência dos CDs, proporcionando uma resposta proporcional à dose absorvida.

1.3 Dosímetro Fricke

Em 1927, Fricke e Morse propuseram um estudo para quantificar a dose de radiação em uma solução aquosa contendo cloreto de sódio, ácido sulfúrico e sulfato amoniacal de Fe(II). A solução, inicialmente contendo íons Fe^{2+} , ao ser exposta a um feixe de radiação ionizante, foi oxidada a íons Fe^{3+} [97]. A quantidade de Fe^{3+} produzida depende da energia absorvida pela solução. Especificamente, a mudança na concentração de íons Fe^{3+} está relacionada à dose de radiação, ou seja, à energia cedida ao meio por unidade de massa da solução exposta à radiação, o que pode ser expresso pela Equação (1). A dose média, D , da solução de Fricke é dada por uma mudança na absorvância em 304 nm, Δ_{abs} .

$$[D] = \frac{\Delta_{abs}}{\epsilon G \rho L} \quad \text{Equação (1)}$$

Em que ϵ é o coeficiente de extinção molar ($217,41 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$), D é a dose, G é o rendimento químico de íons Fe^{3+} ($1,617 \times 10^{-6} \text{ mol J}^{-1}$), ρ é a densidade da solução Fricke ($1,026 \text{ kg L}^{-1}$) e L , o comprimento do caminho óptico da cubeta [98,99].

A reação química que ocorre no dosímetro Fricke é fundamentada na decomposição da água, na qual espécies radicalares são produzidas pela quebra homolítica da água quando atingida por elétrons em alta velocidade durante o processo de irradiação (Equação 2). O oxigênio (O_2) presente no ambiente, ou solubilizado durante o preparo do dosímetro Fricke, é consumido ao reagir com os radicais formados durante a deposição da dose, produzindo radicais hidroperóxidos (Equação 3). Esses radicais desencadeiam várias reações subsequentes, incluindo a oxidação dos íons Fe^{2+} [99] (Equação 4 – 8).



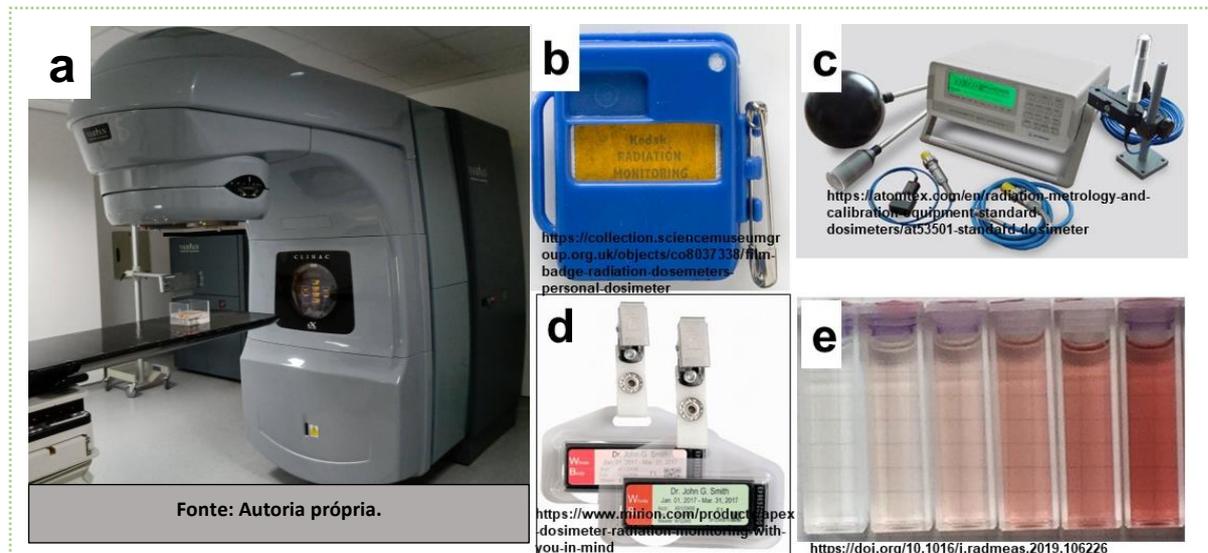


A concentração de íons Fe^{3+} produzidos é diretamente proporcional à dose de radiação absorvida, contanto que as concentrações de íons Fe^{2+} e de oxigênio não sejam expressivamente consumidas na matriz [100].

Com a expansão da aplicação em larga escala da radioterapia moderna, surgiu a necessidade de um maior controle na determinação da dose absorvida ou exposição diante dos diversos tipos de radiação, tanto para a exposição do paciente quanto para os profissionais que trabalham na área [101,102]. Portanto, foram desenvolvidos diversos tipos de dosímetros, que são instrumentos usados para quantificar doses de radiação.

O volume sensível desses dosímetros é exposto a uma dose de irradiação com o objetivo de mapear e quantificar a dose cedida, permitindo a análise da uniformidade da dose absorvida. Alguns exemplos desses dosímetros incluem câmeras de ionização, diodos semicondutores, filmes radiográficos, dosímetros termoluminescentes (TLD) e dosímetros luminescentes opticamente estimulados (OSLD), géis poliméricos e os géis Fricke (FG) [103–105]. Na Figura 6 (a) é mostrado um acelerador linear utilizado na terapia de raios X. Na Figura 6 (b – c) são mostrados alguns tipos de dosímetros.

Figura 6. (a) Acelerador linear de raios X; (b) Dosímetro eletrônico; (c) Contador Geiger; (d) Dosímetro OSL; (e) Gel radiocrômico.



Um dosímetro ideal deve ser descartável no lixo comum ou reutilizável, atóxico, ter resposta independente da taxa de dose, da energia, do tipo de feixe e ser estável, além de possuir ótima sensibilidade e reprodutibilidade. Além disso, o material deve ter densidade próxima à do tecido mole do corpo humano (aproximadamente $1,0 \text{ g cm}^{-3}$) e ser tecido equivalente, ou seja, apresentar número atômico efetivo (Z_{eff}) próximo a 7,42. Dessa forma, a quantidade de energia absorvida da radiação pelo dosímetro é similar à dose absorvida pelo tecido mole do corpo humano.

A partir da dosimetria tridimensional (3D), os procedimentos de controle de qualidade da radioterapia podem tornar-se mais simples e confiáveis. Os dosímetros de géis são sintetizados a partir de substâncias químicas cuja composição final apresenta sensibilidade à radiação, podendo, em seu processo, promover uma polimerização ou alteração no estado de oxidação de algumas das espécies presentes em função da dose de radiação absorvida.

Gore *et al.* (1984) foram os pioneiros em incorporar a solução Fricke em uma matriz de gelatina e analisar por RMN [98]. Eles demonstraram que a distribuição espacial da dose no FG não se mantinha estável devido à difusão de íons dentro da matriz.

A adição de um agente quelante, como o alaranjado de xilenol em uma matriz FG, diminui a difusão de íons Fe^{3+} formados pós-irradiação [106–108], além de registrar a distribuição da dose de irradiação em três dimensões, permitindo que a dose absorvida pudesse ser avaliada por tomografia computadorizada (TC) ou espectrofotometria de absorção eletrônica ultravioleta visível (UV-Vis). Dosímetros do tipo Fricke gel possuem Z_{eff} e densidade próximos ao tecido mole do corpo humano, tornando-os vantajosos para uso clínico [109,110]. A técnica de dosimetria 3D é promissora para a radioterapia e baseia-se em matrizes de tecido equivalentes na forma de gel. O FG com alaranjado de xilenol (FGAX), amplamente discutido na literatura, representa uma das classes de dosímetros em gel, mas ainda apresenta limitações quanto à sua aplicação no uso clínico.

Novas classes de géis dosímetros passaram a ser desenvolvidas, como os géis poliméricos e o gel de Metacrilato, Ácido Ascórbico, e Gelatina Iniciada por Cobre (MAGIC). Os géis poliméricos têm seu princípio baseado na polimerização induzida pela radiação [111–113]. Eles têm uma desvantagem significativa ao exigir um ambiente livre de gás oxigênio durante a fabricação, armazenamento e uso. Outro problema desses géis é a presença de radicais como intermediários da reação, tornando-os extremamente sensíveis à presença de oxigênio, o qual atua como inibidor da reação, causando baixa estabilidade. Alguns são tóxicos ou não são tecidos equivalentes.

O dosímetro de gel MAGIC propõe eliminar a sensibilidade ao oxigênio [114,115]. O complexo de Cu^{2+} com ácido ascórbico captura o oxigênio solubilizado durante o preparo do dosímetro, utilizando-o para gerar os radicais livres que iniciam a reação de polimerização. Assim, o O_2 livre é removido do gel, evitando a polimerização em cadeia. Dessa forma, a polimerização dos monômeros ocorre apenas pela transferência de um elétron fornecido pelo complexo formado, eliminando o problema da inibição da polimerização.

Agentes gelificantes como agarose, Pluronic F-127, gelatina e álcool polivinílico (PVA) foram investigados para solucionar o problema da difusão [116–121]. A gelatina, usada na preparação da matriz de Fricke géis, apresenta vantagens em relação à agarose por dissolver-se em baixa temperatura (~ 40 °C), enquanto a agarose e PVA solubilizam em temperatura superior a 80 °C. A síntese de FG com

PVA necessita de resfriamento à temperatura próxima de 10 °C, resultando em uma maior solubilidade de oxigênio na matriz, além de proporcionar um gel translúcido. A presença de O₂ e translucidez na matriz do FG são propriedades cruciais para a dose-resposta e a realização de análises por absorção óptica.

Dosímetros com propriedades fluorescentes têm recebido atenção nos últimos anos. Feizi *et al.* (2018) desenvolveram um sensor fluorimétrico de fótons de raios gama utilizando um nanocompósito de QDs em polimetilmetacrilato. A quantificação da dose absorvida foi avaliada pela geração de fotocorrente induzida pela radiação em um detector equipado com contato ôhmico [122]. Observou-se que a resposta da taxa de dose do nanocompósito é linear para a faixa de 40 – 140 mGy min⁻¹.

Zhao *et al.* (2008) estudaram a transferência de energia de ressonância de fluorescência em compósitos poliméricos conjugados contendo compostos de iodo e moléculas fluorescentes [123]. Esse compósito foi usado para detecção de radiação de fótons de raios gama. A energia absorvida pelo composto de iodo é transferida para o polímero e posteriormente transferida para a molécula fluorescente com *band gap* menor que o do polímero. O compósito mostrou-se sensível à radiação gama para doses a partir de 5 Gy, com resposta linear no intervalo de 0 a 120 Gy.

Os dosímetros de gel fluorescente têm recebido significativa atenção devido à alta sensibilidade e boa seletividade [124]. São desenvolvidos pela incorporação de moléculas fluorescentes à matriz do gel, respondendo à dose absorvida de radiação ionizante. Esses géis ao serem irradiados formam espécies radiculares de oxigênio, que reagem com as moléculas fluorescentes do gel, formando moléculas com FL superior às moléculas de partida. Sandwall *et al.* (2018) investigaram um dosímetro radiofluorogênico utilizando ácido cumarina-3-carboxílico, que reage com o produto da radiólise, formando ácido 7-hidroxicumarina com emissão azul após excitação por luz ultravioleta próxima ao visível. Relataram independência da dose-resposta em relação à energia e ao tipo de feixe [125].

Um sensor nanogel à base de poliácridamida foi desenvolvido para medição colorimétrica de doses de radiação ionizante. O sensor apresentou dose-resposta linear e reprodutibilidade na faixa de dose de 0-20 Gy, sendo também utilizado para detectar doses de radiação em células tumorais irradiadas com raios X. Devido ao seu

tamanho em nanoescala e ao potencial zeta positivo, o dosímetro de nanogel mostrou-se adequado para quantificar doses intracelulares, oferecendo assim um caminho para terapia direcionada [126].

Conhecidas as propriedades de interação, fotoluminescência, solubilidade e estabilidade dos CDs, essas nanopartículas podem apresentar potencial como agentes modificantes na matriz de Fricke géis. Interações químicas podem ocorrer com espécies radicalares ou íons Fe^{3+} formados pós-irradiação, proporcionando maior estabilidade das informações de dose. Dessa forma, é possível obter um sensor de radiação ionizante 3D com potencial aplicação em radioterapia e planejamento de dose.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Esse trabalho tem como objetivo sintetizar pontos quânticos de carbono dopados com nitrogênio (N-CDs) e enxofre (N,S-CDs), para serem usados como sensores fluorimétricos para quantificar doses de radiação ionizante, como fótons de raios X e fótons de raios gama.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar os pontos quânticos de carbono dopados com nitrogênio (N-CDs) e enxofre (N,S-CDs) por síntese hidrotermal;
- Elucidar as características químicas e morfológicas dos CDs por técnicas de caracterização;
- Investigar o comportamento da FL em diferentes pH, concentração dos CDs, presença do par de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} e comprimento de onda de excitação;
- Otimizar as concentrações das nanopartículas de CDs e íons Fe^{2+} para serem usadas como dosímetro;
- Obter a dose-resposta para cada solução Fricke com CDs irradiadas com fótons de raios X e raios gama;
- Avaliar a faixa de dose útil da suspensão dos CDs com íons Fe^{2+} em condições otimizadas;
- Avaliar a estabilidade química da suspensão pré-irradiação; e
- Obter um dosímetro Fricke em matriz de gel com N,S-CDs para avaliação dosimétrica tridimensional.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados nas sínteses dos N-CDs, N,S-CDs e no preparo da solução Fricke estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Reagentes utilizados e suas respectivas procedências e purezas.

Reagentes	Fórmula molecular	Fabricante	Pureza (%)
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	Neon	99
Melamina	$C_3H_6N_6$	Sigma-Aldrich	99
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Quimex	95
Sulfato amoniacal de Fe(II)	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 7 H_2O$	Sigma-Aldrich	98
Sulfato amoniacal de Fe(III)	$Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$	Merck	99
Água ultrapura	H_2O	Milli-Q®	-
Ácido 2,5-diaminobenzenossulfônico	$C_6H_8N_2O_3S$	Sigma-Aldrich	97
Brometo de potássio	KBr	Dinâmica	99
Álcool isopropílico	C_3H_8O	ACS Científic	99,5
Etanol	C_2H_6O	Neon	99,8
Dimetilsulfóxido	$(CH_3)_2SO$	Dinâmica	99,9
Rodamina	$C_{27}H_{29}ClN_2O_3$	-	-
Purina – 7b	$C_{22}H_9N_7F_3$	-	-

3.2 Irradiação com raios gama (γ)

A irradiação com fótons gama foi realizada em um irradiador protótipo denominado SOFIA, disponível no Laboratório de Radiações da Universidade Federal de Sergipe [127]. Para irradiar as amostras, usou-se a fonte com taxas de dose de $2,00 \text{ Gy h}^{-1}$. A irradiação foi feita na cubeta com proteção usando folha de alumínio para evitar exposição à luz ambiente.

3.3 Irradiação com Acelerador Linear (Raios X)

A avaliação da sensibilidade foi realizada após a irradiação da suspensão Fe²⁺-N-CDs em um acelerador linear Siemens com taxa de dose 2,00 Gy min⁻¹ (120 Gy h⁻¹) e energia máxima do feixe 6 MeV, no centro de radioterapia do Hospital de Urgência de Sergipe (HUSE). O intervalo de doses utilizado foi de 0,0 a 100,0 Gy. Para isso, os falconetes de vidros âmbar foram submersos com 1,0 cm de água dentro de uma cuba de material acrílico transparente. A irradiação foi realizada com distância fonte-superfície de 98,5 cm e campo de 15x15 cm². A profundidade de acúmulo foi de 1,5 cm, região de equilíbrio eletrônico. A dose administrada foi medida diretamente no LINAC, simulando um tratamento isocêntrico.

3.4 Técnicas de Caracterização

3.4.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)

Nesse estudo aplicaram-se as técnicas de caracterização, para elucidação das propriedades estruturais e físico-químicas do N-CDs e do N,S-CDs. Para caracterização de grupos funcionais dos CDs, utilizou-se a espectroscopia vibracional na região do infravermelho, do inglês, *Fourier Transform Infrared* (FTIR). Os espectros FTIR foram coletados na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹ e brometo de potássio (KBr) foi usado como agente dispersante. O equipamento utilizado foi o Spectrum Two FTIR da Perkin Elmer, disponibilizado pelo Núcleo de Energias Renováveis e Eficiência Energética de Sergipe (NEREES).

3.4.2 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)

Para adquirir informações sobre a química de superfície, foram obtidos espectros de fotoelétrons de raios X, do inglês, *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS), utilizando o espectrômetro Thermo Scientific, modelo K-Alpha, com radiação Al-K α monocromática padrão. Os espectros de XPS foram obtidos com uma resolução de 1,0 eV, enquanto os espectros de alta resolução foram capturados com uma

resolução de 0,1 eV. As varreduras de pesquisa abrangeram a faixa de energia de 0 a 1200 eV, e varreduras detalhadas foram registradas para as regiões C1s, N1s, O1s e S2p. A análise dos dados foi conduzida utilizando o software Thermo Advantage (versão 5.9929). Essa metodologia permitiu uma investigação abrangente das características químicas das amostras de CDs, fornecendo informações valiosas para a compreensão das propriedades das nanopartículas em estudo. As análises foram realizadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) – Campinas/SP.

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Para obtenção das imagens de microscopia eletrônica de transmissão, acrônimo do inglês, *Transmission Electron Microscopy* (TEM), a suspensão de N-CDs foi diluída com água ultrapura e dispersada usando um limpador ultrassônico. Uma alíquota da amostra foi então depositada sobre uma grade de cobre revestida de carbono (grade de cobre de malha 400). Após secagem ao ar à temperatura ambiente, a amostra foi analisada utilizando um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEM-2100 de Jeol, Tóquio, Japão disponibilizado pelo Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da Universidade Federal de Goiás (LabMic/UFG).

3.4.4 Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do Ultravioleta-Visível

Os espectros de absorção eletrônica foram obtidos em um equipamento UV-Visible Spectrophotometer CARY 100 Scan, disponibilizado pelo Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT). As leituras foram feitas no intervalo de 190 a 800 nm, em cubetas de quartzo à temperatura ambiente. Uma cubeta com água foi tomada como referência durante as medidas.

3.4.5 Espectroscopia de Emissão de Fotoluminescência (FL)

Os espectros de emissão de FL foram obtidos em um equipamento espectrofluorímetro de modelo FP-8600, da marca Jasco, disponibilizado pelo Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM). Foi utilizada uma cubeta de quartzo com quatro lados transparentes, caminho óptico de 10 mm e volume de

3,50 mL. O intervalo de comprimentos de onda para obtenção dos espectros foi de 300 a 700 nm, com excitação em 330 nm para o N-CDs e 520 nm para o N,S-CDs. Para obtenção dos espectros das suspensões pós-irradiação, o tempo médio entre término da irradiação e a análise de FL foi de 1 hora.

3.4.6 Rendimento quântico (Φ_{FL})

A rendimento quântico de FL dos CDs (Φ_{FL}) foram obtidos usando um espectrofotômetro Shimadzu UV-VIS 1800 e um espectrofluorímetro Hitachi F-7000, que foram usados para adquirir os espectros de absorbância e emissão, respectivamente. O Φ_{FL} foi registrado à temperatura ambiente usando o mesmo tipo de cubeta nas medições de espectros de FL. Neste trabalho, usamos um composto como referência para aplicar o método de Brouwer [128]. O Φ_{FL} para o N-CDs foi determinada em relação a um derivado de purina, comumente chamado de composto 7b solubilizado em dimetilsulfóxido, com FL = 99% [129]. Para os N,S-CDs a Φ_{FL} foi determinada usando a Rodamina 590 em etanol com Φ_{FL} = 90% como referência comparativa [130]. Devido aos CDs apresentarem comprimento de onda máximo em regiões bastante distintas, foram necessários a utilização de dois composto com emissão de FL em comprimentos de onda similares aos dos CDs.

Os espectros de absorção e FL foram obtidos para quatro soluções com concentrações crescentes, garantindo uma absorbância abaixo de 0,1 para evitar o fenômeno de reabsorção. Todos os espectros foram adquiridos à temperatura ambiente, com valores de absorbância variando de 0,01 a 0,1.

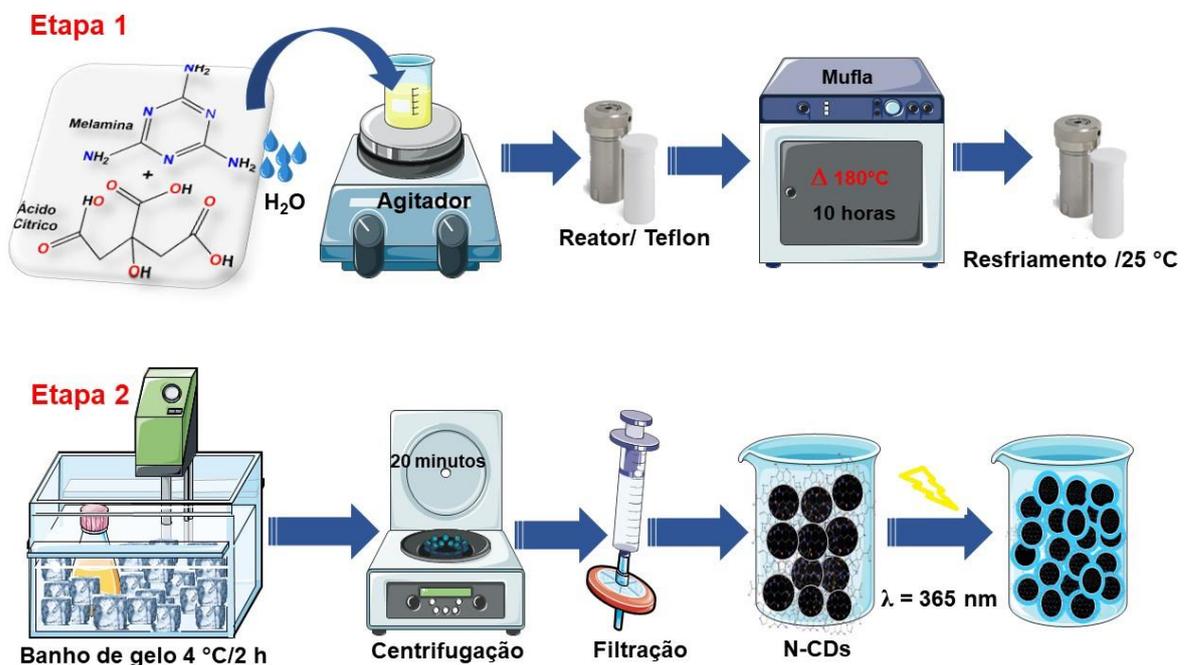
3.5 Síntese e preparo de amostras

3.5.1 Síntese do N-CDs

A obtenção do N-CDs foi baseada em uma metodologia descrita em trabalhos da literatura [86,131], porém alguns parâmetros foram modificados, como quantidade de reagentes, temperatura, tempo reacional e etapa final de filtração. As sínteses foram realizadas nas temperaturas de 180, 200 e 220 °C durante 10 horas. Em um

béquer de 50 mL foram dissolvidos 1,050 g de ácido cítrico em 15,0 mL de água ultrapura previamente aquecida (40 °C). No recipiente à base de teflon foram adicionados 0,630 g de melamina com 35,0 mL de água também aquecida (40 °C), mantendo-se sob agitação durante 10 minutos. Em seguida foi adicionada ao recipiente contendo a melamina a solução de ácido cítrico. O recipiente de teflon foi inserido no reator de aço e levado à estufa, o qual foi mantido em aquecimento. O esquema de síntese é mostrado na Figura 7. Para a filtração, a suspensão foi arrefecida à temperatura ambiente seguida de banho de gelo, centrifugada a 4.000 rpm durante 20 minutos e posteriormente filtrada com filtro de porosidade 0,22 µm. A suspensão foi armazenada em recipiente âmbar e refrigerada a 4 °C para evitar possíveis reações fotoquímicas ou degradação térmica.

Figura 7. Representação esquemática da síntese para obtenção do N-CDs.



Fonte: Autoria própria.

3.5.2 Preparo da suspensão de N-CDs

Inicialmente foram realizados estudos em meio aquoso para obtenção de informações a respeito dos fatores que podem alterar a emissão da FL do N-CDs. Portanto, foi investigado o comprimento de onda máximo de excitação e emissão, o

efeito da concentração e a influência do pH. Para o estudo de pH, dispersou-se a suspensão aquosa de N-CDs em balões volumétricos de 50,0 mL. Inicialmente foram adicionados aproximadamente 20,0 mL de água ultrapura ao balão. Em seguida, adicionou-se o ácido sulfúrico, cujos volumes para este estudo variaram de 10,0 a 50,0 μL . Após a acidificação com ácido sulfúrico, adicionou-se a massa da suspensão de N-CDs. Quando necessário, fez-se o uso da solução de hidróxido de sódio 1,0 mol L^{-1} para ajuste do pH de interesse, cuja faixa estudada foi de 1,0 a 7,1.

A influência da concentração foi avaliada dispersando a suspensão de N-CDs em balões volumétricos de 10,0 mL, utilizando uma solução com 8,0 mmol L^{-1} de H_2SO_4 . As concentrações finais do N-CDs foram 5,0; 10,0; 20,0; 40,0; 60,0 e 80,0 mg mL^{-1} . Para estudo do comprimento de onda de excitação máxima, usou-se a concentração de 10,0 mg mL^{-1} . O pH da suspensão aferido foi de 2,0.

Soluções estoques de íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e suspensão aquosa de N-CDs contendo 2,0 mmol L^{-1} e 0,50 g, respectivamente, foram preparadas em balões volumétricos de 50,0 mL acidificadas com 8,0 mmol L^{-1} de ácido sulfúrico para estudo de sensibilidade do N-CDs frente aos íons ferro.

3.5.3 Preparo da Suspensão Aquosa do Fe^{2+} -N-CDs Para Irradiação

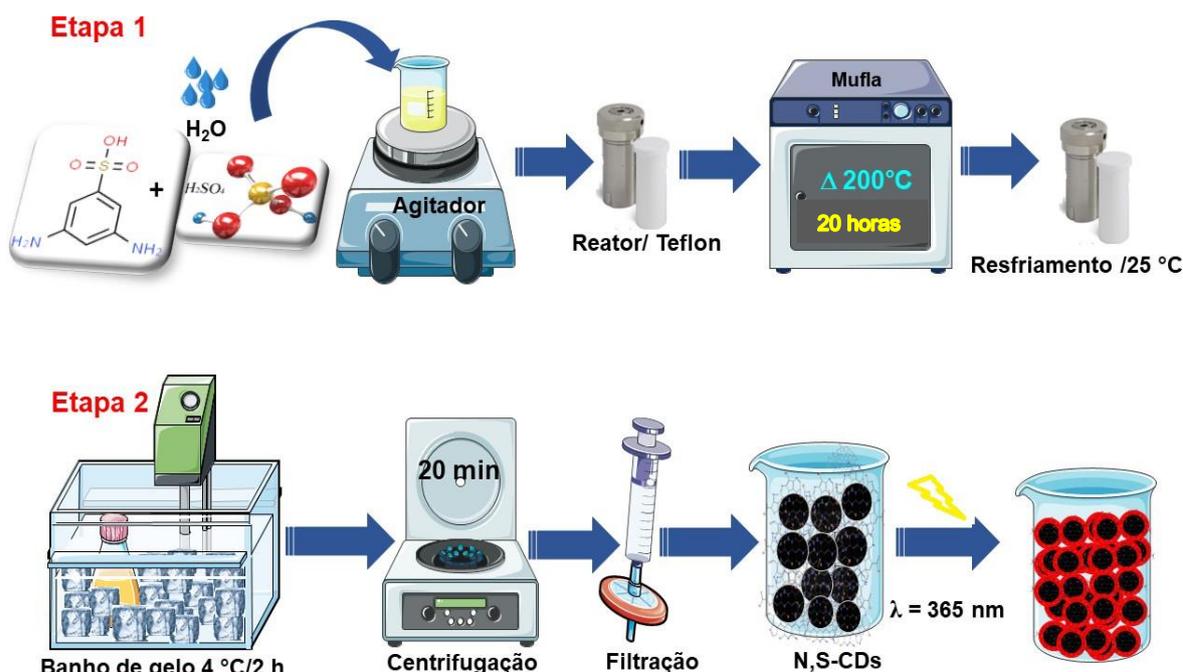
O preparo da suspensão aquosa do Fe^{2+} -N-CDs foi realizado em um balão volumétrico de 50,0 mL. Inicialmente foram adicionados, aproximadamente, 20,0 mL de água ultrapura ao balão, seguida da adição do ácido sulfúrico e posterior adição das massas da suspensão de N-CDs e do sal de Fe^{2+} e, finalizada com ajuste do volume.

A composição final da suspensão aquosa Fe^{2+} -N-CDs para o estudo de otimização continha 8,0 mmol L^{-1} H_2SO_4 , variando a concentração de N-CDs no intervalo de 2,5 a 20,0 mg mL^{-1} e a concentração de Fe^{2+} de 0,5 a 2,0 mmol L^{-1} . Uma quantidade de 3,9 mL da suspensão Fe^{2+} -N-CDs foi vertida em cada cubeta de quartzo. As cubetas foram vedadas e protegidas da luz e irradiadas com fótons de raios gama no intervalo de 0,0 a 10,0 Gy. O tempo após-irradiação e a leitura de fluorescência foi de 1 hora.

3.5.4 Síntese do N,S-CDs

Em um balão volumétrico foi preparada uma solução com $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico. Para isso, foram dissolvidos $12,6 \mu\text{L}$ de H_2SO_4 (95%) em um volume final de $50,0 \text{ mL}$ de água ultrapura. Parte dessa solução foi utilizada como solvente da reação. Uma alíquota de $15,0 \text{ mL}$ da solução acidificada foi transferida para o recipiente teflon seguido da adição de $0,180 \text{ g}$ de ácido 2,5-diaminobenzenossulfônico (DBS). A mistura foi homogeneizada por 5 minutos em ultrassom. Em seguida, o recipiente foi adicionado ao reator e levado à mufla previamente aquecida. A síntese do N,S-CDs foi realizada nas temperaturas de 180 , 200 e $210 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 horas. O esquema de síntese é mostrado na Figura 8. Para a filtração, a suspensão foi arrefecida à temperatura ambiente seguida de banho de gelo e centrifugada a 4.000 rpm durante 20 minutos e posteriormente filtrada com filtro de porosidade $0,22 \mu\text{m}$. A suspensão foi armazenada em recipiente âmbar e refrigerada a $4 \text{ }^\circ\text{C}$ para posteriores estudos.

Figura 8. Representação esquemática da síntese para obtenção do N,S-CDs.



Fonte: Autoria própria.

3.5.5 Preparo da Suspensão Aquosa de N,S-CDs

O estudo do comportamento da FL do N,S-CDs foi realizado com a dispersão das nanopartículas em solução aquosa com $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico. Foram investigados o comprimento de onda de excitação, emissão e absorção, a resposta da FL em presença do par de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} e a resposta à dose de radiação gama.

Para o ensaio de sensibilidade do N,S-CDs com os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , soluções estoques com $0,5$ a $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} e suspensão de N,S-CDs com $20,0$ a $80,0 \text{ mg mL}^{-1}$ foram preparadas em balões volumétricos de $50,0 \text{ mL}$. Um volume fixo de $1,5 \text{ mL}$ da suspensão N,S-CDs foi colocado em cubetas de quartzo e foi variado o volume da solução contendo os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , mantendo-se constante a quantidade de íons na solução. O volume total contendo as duas soluções foi de $3,0 \text{ mL}$. O tempo entre o preparo e a leitura de fluorescência foi de 30 minutos.

3.5.6 Preparo da Suspensão Aquosa Fe^{2+} -N,S-CDs Para Irradiação

Em um balão volumétrico de $50,0 \text{ mL}$ foram adicionados $20,0 \text{ mL}$ de água ultrapura e $12,6 \mu\text{L}$ do ácido sulfúrico ($95,0\%$). Em seguida, adicionou-se $2,500 \text{ g}$ da suspensão de N,S-CDs e $0,0588 \text{ g}$ de sulfato amoniacal de ferro(II), finalizando com ajuste do volume.

A composição final da suspensão Fe^{2+} -N,S-CDs apresentou $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , $50,0 \text{ mg mL}^{-1}$ de N-CDs e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} . Uma quantidade de $3,9 \text{ mL}$ da suspensão aquosa foi transferida para cubetas de quartzo, que foram vedadas e protegidas da luz com folha de alumínio. Em seguida, as cubetas foram levadas para o laboratório de irradiação para serem irradiadas com fótons de raios gama. As irradiações foram feitas em duplicata e o intervalo de dose investigado foi de $0,0$ a $24,0 \text{ Gy}$. O tempo após-irradiação e a leitura de fluorescência foi de 1 hora.

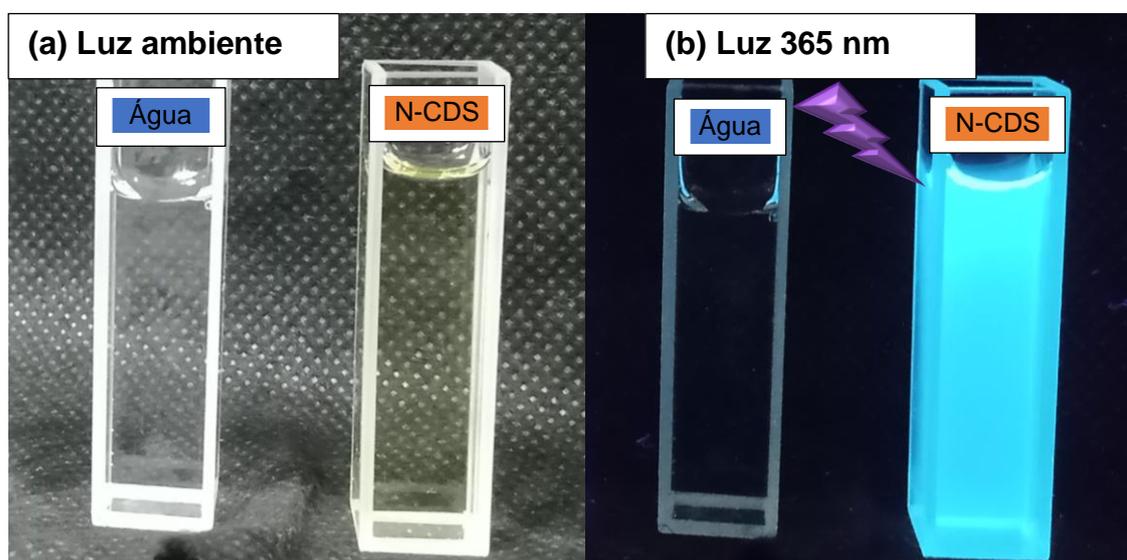
4 PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO DOPADOS COM NITROGÊNIO (N-CDs)

4.1 Síntese dos N-CDs

O método de síntese hidrotérmico *bottom-up* foi utilizado para obter os N-CDs. Os produtos da reação incluíram o sólido e a suspensão aquosa, que foram separados por centrifugação e filtração. Neste trabalho, apenas a suspensão foi utilizada para caracterização e aplicação como sensor fluorimétrico, pois usando esta mesma metodologia de síntese e os mesmos reagentes é relatado na literatura a formação de nitreto de carbono, sólido pouco solúvel em meio aquoso [132].

As intensidades de fluorescência dos N-CDs sintetizados nas temperaturas de 180, 200 e 220 °C foram avaliadas qualitativamente. Para isso, uma alíquota de 100,0 µL da suspensão de N-CD foi dispersa em 3,4 mL de água ultrapura em uma cubeta de quartzo e exposta à luz ultravioleta de 365 nm de uma lâmpada de mercúrio. Os N-CDs que apresentaram maior intensidade foram sintetizados a 180 °C. A suspensão aquosa de N-CDs apresenta uma cor amarela sob luz ambiente (Figura 9a) e emite fluorescência azul quando exposta à luz UV, como mostrado na Figura 9b.

Figura 9. Suspensão aquosa de N-CDs exposta em: (a) Luz ambiente; (b) Luz UV (365 nm), à esquerda cubeta de quartzo contendo água ultrapura e à direita cubeta de quartzo contendo suspensão aquosa de N-CDs.



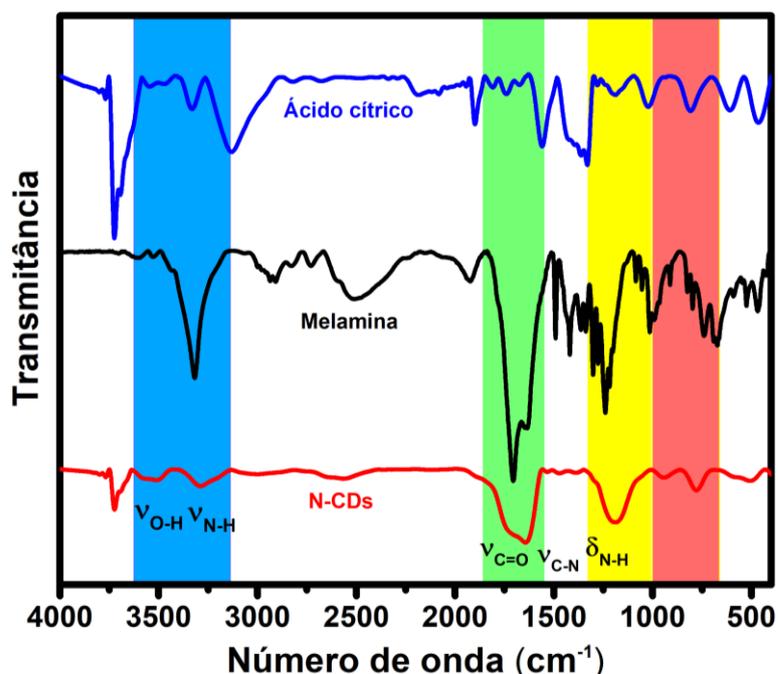
Fonte: Autoria própria.

4.2 Caracterização do N-CDs

4.2.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizados para investigar as bandas dos grupos funcionais presentes nos precursores dos N-CDs sintetizados. Na Figura 10, apresentam-se os espectros vibracionais de FTIR do ácido cítrico, melamina e dos N-CDs. Observou-se a presença de bandas de estiramentos e deformações das ligações características de grupos funcionais de superfície das nanopartículas, igualmente evidenciadas nos espectros dos precursores e a formação de novas ligações após a síntese. As análises foram conduzidas na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , destacando-se os principais grupos funcionais presentes nas estruturas dos N-CDs.

Figura 10. Espectros de FTIR dos precursores, ácido cítrico, melamina e do N-CDs na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} em pastilha de KBr.



A banda na região de 3730 cm^{-1} está relacionada ao de estiramento O-H (H_2O) livre, enquanto as bandas em 3540 e 3297 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos das ligações O-H e N-H, provenientes do ácido cítrico e da melamina, respectivamente

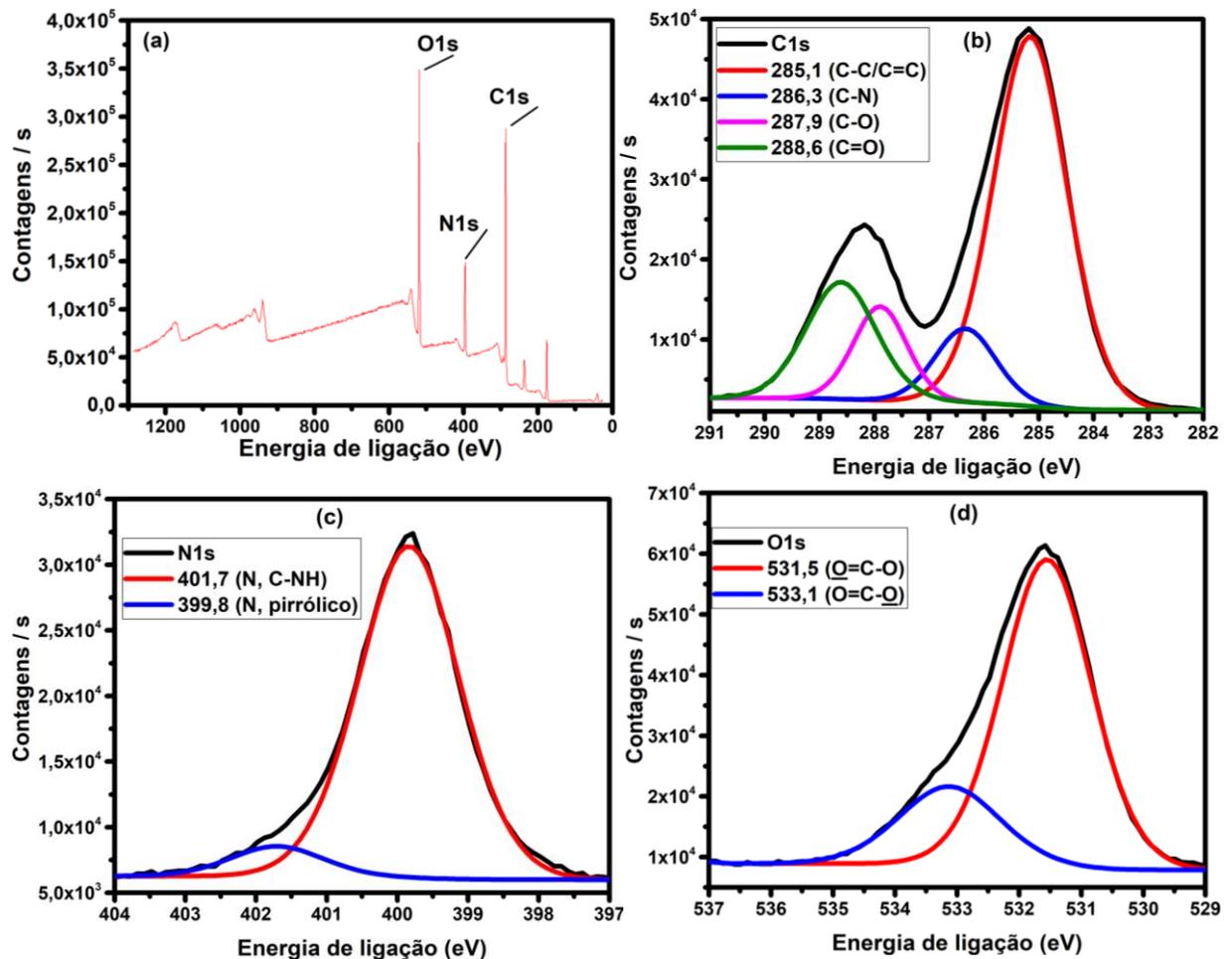
[133]. As bandas características em 1732 e 1640 cm^{-1} estão associadas ao estiramento da ligação C=O e à deformação no plano do grupo (CONH) do grupo amida. As bandas em 1531, 1467 e 1394 cm^{-1} correspondem aos estiramentos das ligações C-N de amins terciárias do anel 1,2,5-triazina e a banda em 1187 cm^{-1} é atribuída à deformação de C-OH [134–136]. Esses resultados confirmam que a melamina contribuiu de maneira significativa para a inserção de átomos de nitrogênio na estrutura dos CDs durante o processo de carbonização e obtenção das nanopartículas.

4.2.2 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) é uma técnica valiosa para a caracterização de materiais, proporcionando informações detalhadas sobre sua composição química superficial. Baseada na interação de raios X com a amostra, o XPS analisa os fotoelétrons emitidos, cuja energia está relacionada às diferentes camadas atômicas; isso permite identificar os elementos presentes na amostra bem como os correspondentes estados de oxidação. Essa abordagem contribui significativamente para compreender a estrutura e propriedades superficiais dos pontos quânticos de carbono, a qual foi empregada na caracterização dos N-CDs sintetizados.

Os resultados de XPS dos N-CDs são relatados na Figura 11 (a - d). A ampla varredura do espectro XPS dos N-CDs mostra a presença de três picos em 287,4, 401,1 e 532,8 eV, normalmente atribuídos às energias de ligação de C1s, N1s e O1s, respectivamente.

Figura 11. (a) Espectros de XPS do N-CDs em pó com intervalo de varredura de 0 a 1200 eV; (b - d) Picos deconvoluídos de C1s, N1s e O1s, respectivamente.



O espectro C1s de nível central dos N-CDs pode ser deconvoluido em quatro picos distintos: 285,1 eV, atribuido à ligação (C-C/C=C); 286,3 eV, correspondente à ligação (C-N); 287,9 eV, atribuido à ligação (C-O); e 288,6 eV, correspondente a ligação (C=O) (Figura 11b) [137]. Na Figura 11 (c), o espectro N1s de alta resolução foi decomposto em dois picos: 399,8 eV, atribuido à presença de N pirrólico na estrutura gráfica, e 401,7 eV, correspondente a N em grupos funcionais (C-NH) na superfície das nanopartículas [138]. Estes resultados validam a substancial contribuição da melamina para a incorporação de átomos de nitrogênio na estrutura dos N-CDs durante os estágios de carbonização e dopagem das nanopartículas.

Os dados de XPS para o espectro O1s (Figura 11d) foram deconvoluidos em dois picos centrados em 531,5 eV e 533,1 eV, associados às ligações O=C-O e O=C-O, respectivamente, e podem ser correlacionados aos ácidos carboxílicos presentes

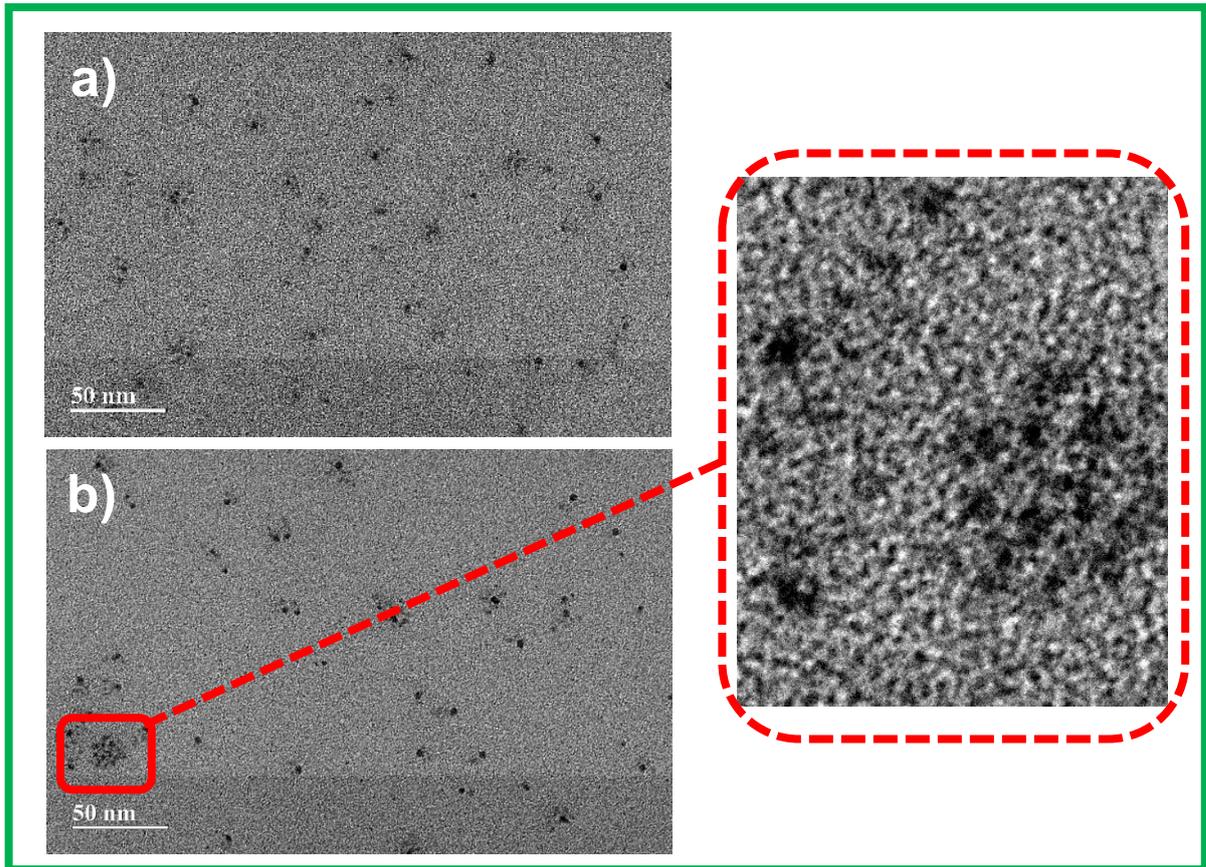
nos grupos superficiais dos N-CDs. A análise de XPS também forneceu a composição elementar de carbono, nitrogênio e oxigênio nos N-CDs, revelando percentuais de 64,21% de carbono, 12,92% de nitrogênio e 22,86% de oxigênio. Este resultado é consistente com as expectativas, dado que os núcleos dos pontos quânticos de carbono são predominantemente compostos por carbono grafítico, constituindo a maior massa da nanopartícula e presente na superfície na forma de grupos funcionais. A baixa proporção de nitrogênio em relação aos demais sugere sua presença no núcleo grafítico na forma de nitrogênio pirrólico, atuando como dopante e predominantemente presente nos grupos superficiais. Quanto ao oxigênio, a sua abundância é justificada pela elevada quantidade presente no precursor de partida, o ácido cítrico, e pela síntese realizada em meio aquoso, favorecendo a formação de grupos superficiais oxigenados.

Considerando os resultados obtidos na análise de FTIR que evidenciou a presença de grupos nitrogenados e oxigenados na superfície das nanopartículas, e a análise de XPS que revelou o pico mais intenso para energias de ligação de C-C/C=C (Figura 11b), maior intensidade do pico para o nitrogênio de ligação do tipo C-NH (Figura 11c), e para o oxigênio, maior intensidade de C=O (Figura 11d) e seus respectivos percentuais atômicos, podemos afirmar que ambas as técnicas utilizadas estão em concordância.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

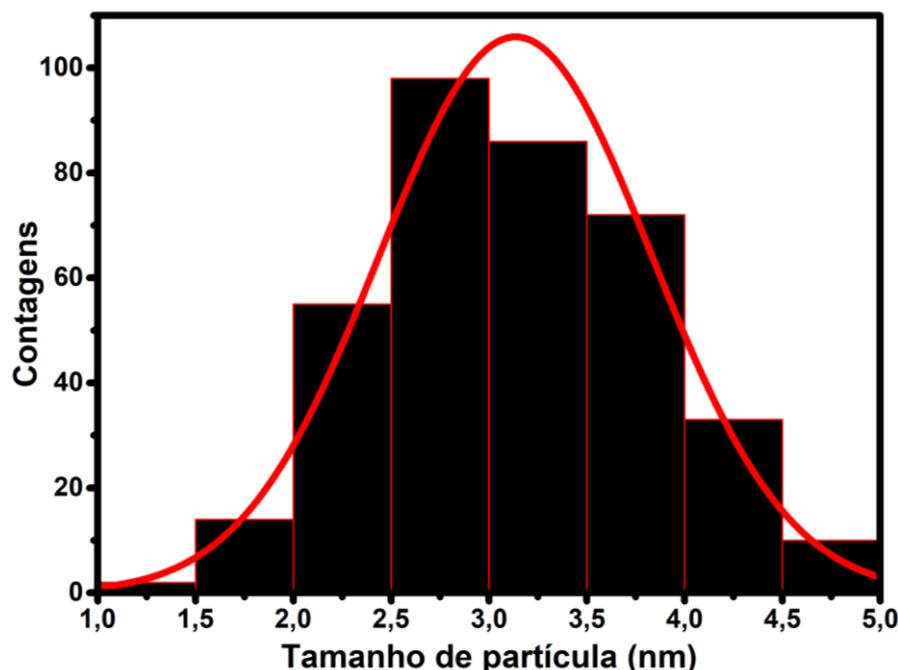
A microscopia eletrônica de transmissão desempenha um papel crucial na análise de materiais em escala nanométrica, oferecendo uma técnica de imagem de alta resolução que fornece informações valiosas sobre as características estruturais e morfológicas. A formação dos N-CDs foi confirmada com a análise de microscopia eletrônica de transmissão, as imagens obtidas na escala de 50 nm são mostradas na Figura 12 (a – b).

Figura 12. (a – b) Imagens de TEM para os N-CDs, dispersos em grade de cobre revestida de carbono.



As imagens de TEM (Figura 12a - b) forneceram evidências de uma boa dispersão das nanopartículas. Ao ampliarmos uma região específica da Figura 12b, observamos que essas nanopartículas exibiram morfologias quase esféricas. O diâmetro foi calculado para 370 nanopartículas utilizando o software *ImageJ*. A análise revelou um diâmetro médio de $3,1 \pm 0,6$ nm (Figura 13).

Figura 13. Histograma de distribuição de tamanho dos N-CDs.



Liu *et al.* (2016) conduziram a síntese de CDs dopados com nitrogênio, utilizando ácido cítrico e melamina como precursores em diferentes temperaturas (220, 240 e 260 °C). As análises de microscopia eletrônica de alta resolução revelaram que as nanopartículas apresentaram diâmetros médios dependentes da temperatura de síntese e variaram de 2,0 a 5,5 nm, exibindo estruturas morfológicas altamente cristalinas [86].

Ji *et al.* (2022) replicaram a obtenção dessas mesmas nanopartículas de N-CDs, utilizando ácido cítrico e melamina, mas em uma temperatura mais baixa, 170 °C, e em um período relativamente curto. Nesse caso, as nanopartículas apresentaram um diâmetro médio de 2,2 nm [139].

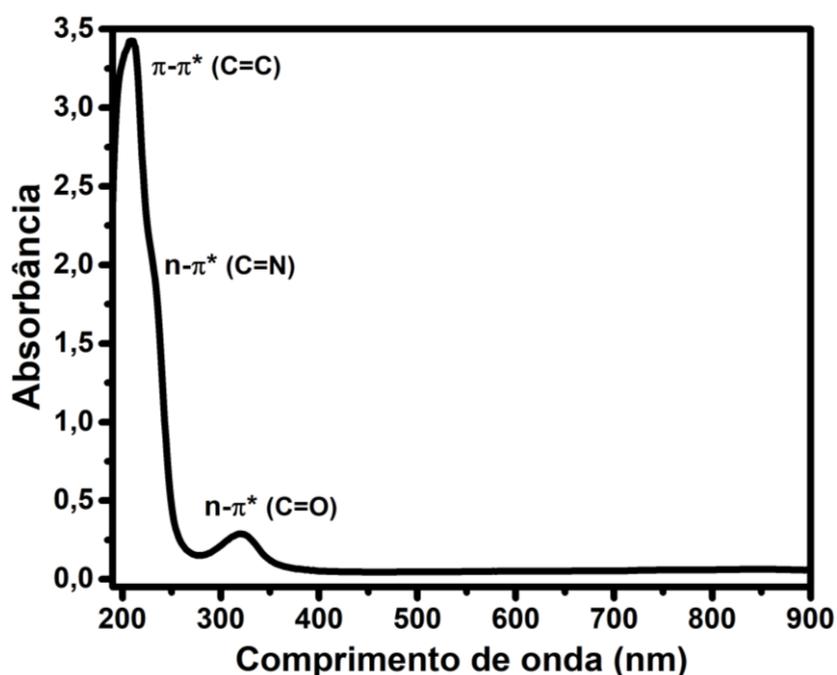
Iqbal *et al.* (2018) obtiveram as nanopartículas de N-CDs com um diâmetro hidrodinâmico médio inferior a 3,0 nm, medida por meio da técnica de espalhamento dinâmico da luz. Os N-CDs foram preparados com diferentes proporções de ácido cítrico anidro e melamina a uma temperatura de síntese de 180 °C durante 5 horas.

Assim, foi evidenciado que fatores como temperatura, a relação de proporção molar entre ácido cítrico e melamina, e o tempo de síntese tiveram um impacto relativamente pequeno no tamanho das nanopartículas ao obter *carbon dots* dopados com nitrogênio [140].

4.2.4 Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do Ultravioleta-Visível

Na Figura 14 é apresentado o espectro de absorção eletrônico UV-Vis de uma alíquota de 3,0 mL de suspensão de N-CDs, preparada com uma concentração de 2,0 mg mL⁻¹. Observa-se a presença de três bandas correspondentes a transições eletrônicas de diferentes grupos químicos, nos comprimentos de onda de 200, 230 e 320 nm.

Figura 14. Espectro de absorção eletrônico da suspensão aquosa de N-CDs, 2,0 mg mL⁻¹.



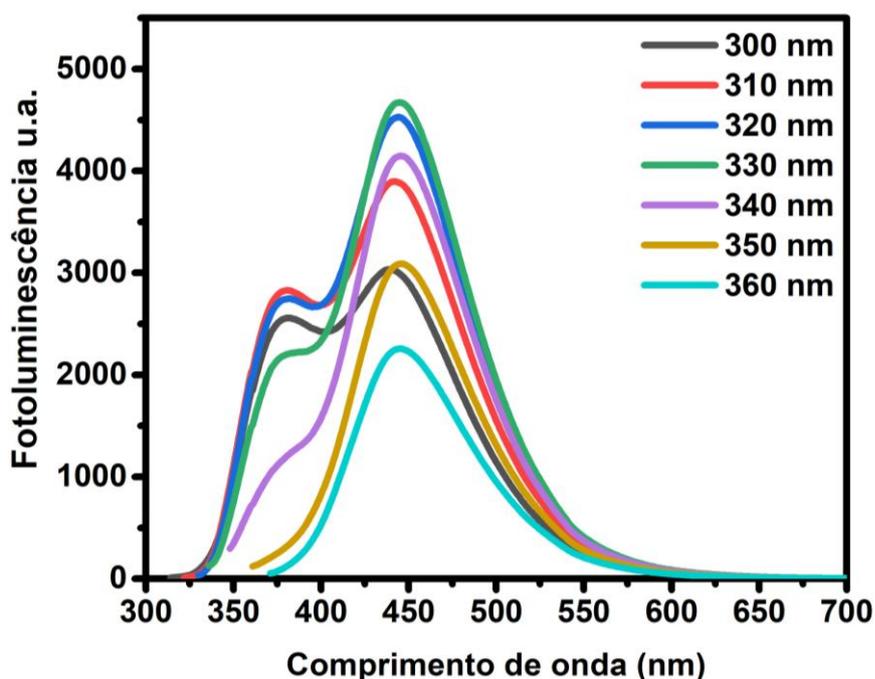
A banda de absorção em 200 nm é atribuída às transições $\pi - \pi^*$ das ligações C=C, característica dos domínios aromáticos sp^2 do núcleo de carbono [141]. As bandas em 230 e 320 nm estão associadas às transições $n - \pi^*$ das ligações e C=N e C=O, respectivamente, originárias dos grupos de superfície. Esta estrutura também contém átomos de nitrogênio incorporados no núcleo gráfico e nos grupos de superfície. As propriedades ópticas de FL também foram investigadas para obter informações sobre a origem da fluorescência dos N-CDs sintetizados neste trabalho.

4.2.5 Espectroscopia de Fotoluminescência

A espectroscopia de fotoluminescência é uma técnica amplamente utilizada para investigar as propriedades ópticas e estruturais de materiais. Ela se baseia na emissão de luz por uma amostra após a absorção de energia. Quando aplicada à análise de CDs, a espectroscopia FL revela características distintas da emissão de luz, como intensidade, largura de banda espectral, tempo de vida do estado excitado e efeitos de superfície. Esses aspectos são cruciais para compreender e otimizar as propriedades fotoluminescentes e aplica-los com as melhores condições.

Na Figura 15 são apresentados os espectros de emissão de FL do N-CDs disperso em água ultrapura, contendo ácido sulfúrico ($8,0 \text{ mol L}^{-1}$) pH 2,0, excitados com diferentes comprimentos de onda, no intervalo de 300 a 360 nm.

Figura 15. Espectros de FL da suspensão aquosa contendo $10,0 \text{ mg mL}^{-1}$ de N-CDs em pH 2,0.



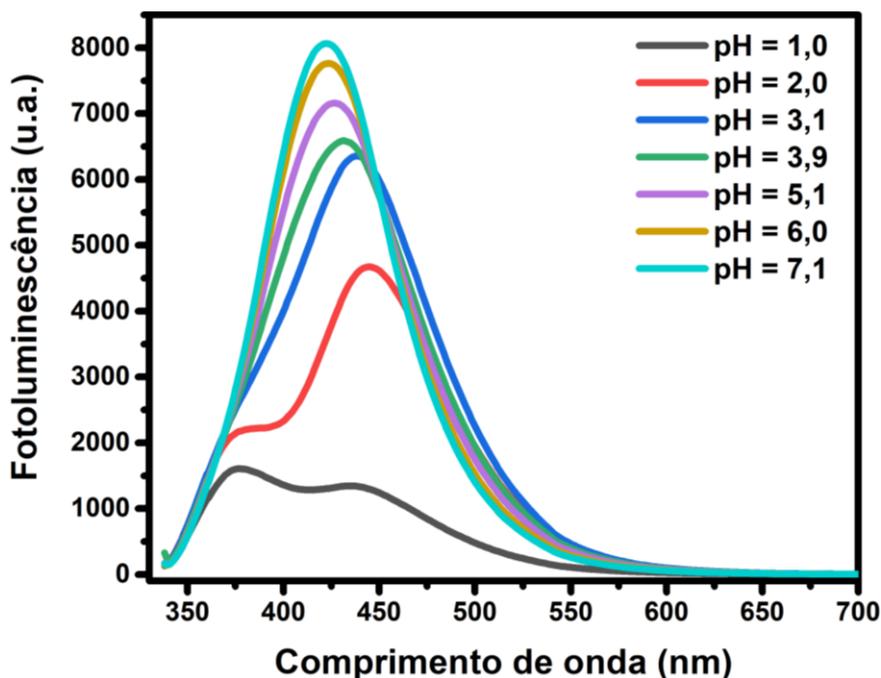
A excitação da suspensão aquosa de N-CDs com diferentes comprimentos de onda não alterou o comprimento de onda máximo da emissão, que permaneceu em 444 nm (Figura 15). Tal comportamento mostra que os N-CDs apresentam FL independente do comprimento de onda de excitação, semelhante a outras nanopartículas de carbono luminescentes. Portanto, é sugerido que a origem da FL

nos N-CDs é oriunda dos níveis de energia dos estados de superfícies, onde estados de energia únicos são formados pela passivação completa e uniforme de grupos amino [142,143]. Também vale ressaltar que há um aumento na intensidade da FL com o aumento do comprimento de onda de excitação até 330 nm, seguido por uma diminuição para comprimentos de onda mais elevados. Assim, o comprimento de onda de excitação adotado foi 330 nm e será usado para as demais análises.

Comparando a excitação em 310 nm com a excitação em 360 nm percebe-se a supressão da banda de emissão em 375 nm. À medida que o comprimento de onda de excitação aumenta de 310 nm para 330 nm, a banda de emissão em 444 nm torna-se única e mais intensa. Este efeito é decorrente das diferentes lacunas de energia que são geradas na formação das nanopartículas de CDs, e conseqüentemente, ocorrem variações nos comprimentos de onda de emissão [144].

Na Figura 16 são mostrados os espectros de emissão de FL da suspensão aquosa dos N-CDs preparadas em diferentes valores de pH, na faixa de 1,0 a 7,1.

Figura 16. Espectros de emissão das suspensões aquosas de N-CDs, preparadas com $10,0 \text{ mg mL}^{-1}$, excitadas em 330 nm.



Em pH inferior a 2,0, os espectros de FL dos N-CDs apresentam baixa intensidade de fluorescência, que está atribuída à protonação dos grupos de superfície, especialmente os grupos amino ($-\text{NH}_2$) e carboxilato ($-\text{COO}^-$) [145–148]. Entretanto, sofrem um aumento expressivo à medida que o pH aumenta de 2,0 para 3,1 e apresentam um incremento gradual com a elevação do pH.

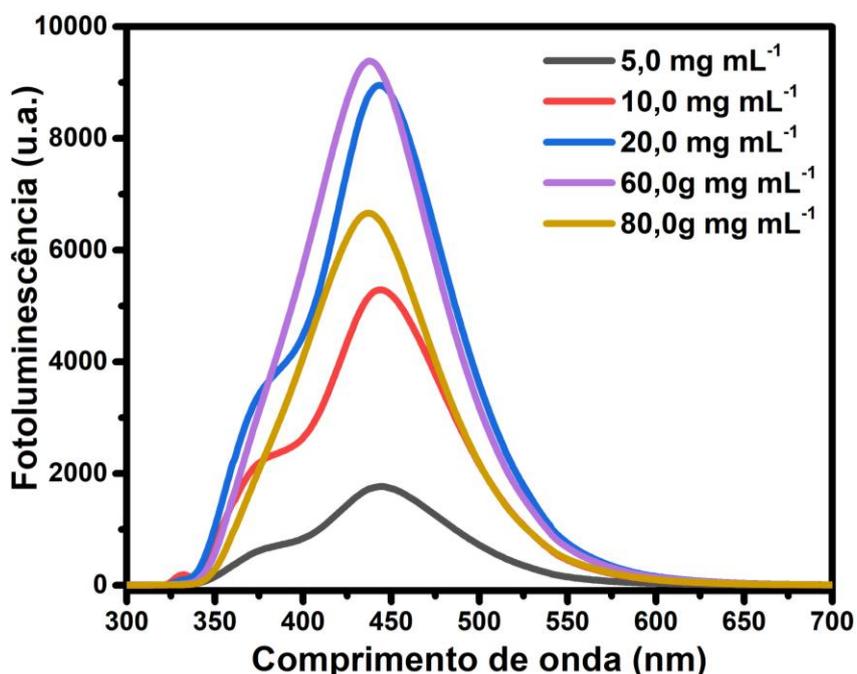
Essa característica química das nanopartículas de N-CDs está de acordo com os resultados obtidos nas análises de FTIR e XPS, que indicaram a presença de grupos funcionais nitrogenados. Desta forma, a alta concentração de íons H^+ pode induzir mudanças nas cargas dos grupos de superfície e promover a agregação de nanopartículas. Assim, a protonação-desprotonação dos CDs pode alterar os níveis de energia envolvidos, facilitando ou dificultando a recombinação do par elétron/buraco no processo de emissão da FL [149].

A fotoluminescência dos CDs é influenciada pela variação dos íons H^+ e OH^- na solução; portanto, há uma forte dependência do pH. A banda de emissão em 375 nm diminui a intensidade com o aumento do pH, indicando que a protonação-desprotonação dos grupos de superfície é responsável pela geração de novos estados de energia acessíveis à excitação com luz de comprimento de onda de 330 nm. Comumente, são relatadas sínteses de CDs sensíveis à variação de íons H^+ , incluindo seu uso como sonda fluorescente de pH [150–153].

Wang *et al.* (2019), utilizando o ácido aminobenzóico na síntese de CDs dopados com nitrogênio, identificaram a formação do sal de amônio ($-\text{NH}_3^+$) em pH ácido, indicando que a passivação do grupo amino pode ser suscetível à alta concentração de íons H^+ presente no meio e, conseqüentemente, à diminuição da FL [154]. A protonação dos grupos de ácido carboxílicos em soluções muito ácidas pode causar agregação dos N-CDs e também provocar a diminuição da FL [155].

Na Figura 17, são apresentados os espectros de emissão da suspensão aquosa de N-CDs preparadas em diferentes concentrações. Foi observado o aumento na intensidade da FL com o aumento da concentração de N-CDs de 5,0 a 40,0 mg mL^{-1} , entretanto, o espectro de emissão que corresponde à concentração de 40,0 mg mL^{-1} foi omitido devido à saturação na intensidade apresentada, não sendo mensurável pelo equipamento utilizado durante as análises.

Figura 17. Espectros de emissão dos N-CDs em suspensão aquosa, com 5,0; 10,0, 20,0 60,0 e 80 mg mL⁻¹, excitados em 330 nm.



Em concentrações superiores a 40,0 mg mL⁻¹ foi observada a diminuição da intensidade da FL, provocada pelo efeito do filtro interno, em que a redução da intensidade da FL é resultado da alta concentração da amostra. Nesse processo, a luz emitida pelas nanopartículas fluorescentes pode ser interceptada e absorvida por outras nanopartículas antes de atingir o detector [156,157]. Neste caso, a eficiência da emissão de fluorescência pode ser afetada, influenciando a quantidade de luz emitida em comparação com a luz absorvida.

Portanto, é indispensável otimizar alguns parâmetros como comprimento de onda de excitação e emissão, pH e concentração das nanopartículas, para desta forma, garantir que o resultado da interação das nanopartículas com o analito a ser quantificado seja o único processo capaz de provocar a diminuição ou o aumento da FL. Assim, essas informações serão levadas em consideração na aplicação dos N-CDs para quantificação de dose absorvida em uma solução aquosa, assegurando que qualquer variação da FL seja apenas contribuição dos efeitos causados pela dose. Portanto, serão utilizadas em experimentos posteriores, o comprimento de onda de excitação e emissão de 330 nm e 444 nm, respectivamente, faixa de pH entre 2,0 e 3,0 e concentração entre 5,0 e 20,0 mg mL⁻¹ de N-CDs.

4.2.6 Rendimento quântico (Φ_{FL})

A medição do Φ_{FL} foi realizado utilizando o método referenciado, no qual um composto cujo Φ_{FL} é tomado como referência é utilizado para determinar o Φ_{FL} de outro material, empregando a Equação (9) [158].

$$\Phi_{FL} = \Phi_{FL}^{ref} \times \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_f} F(\lambda)}{\int_{\lambda_0}^{\lambda_f} F_{ref}(\lambda)} \times \frac{f_{ref}}{f} \times \frac{n^2}{n_{ref}^2} \quad \text{Equação (9)}$$

Em que o subscrito “ref” indica que o parâmetro está associado ao composto de referência; $F(\lambda)$ é a faixa de emissão global integrada $\lambda_0 \rightarrow \lambda_f$; f é um parâmetro que quantifica a absorção de radiação eletromagnética pelo composto, definido como $f = 1 - 10^{-A(\lambda_{exc})}$, em que $A(\lambda_{exc})$ é a absorbância da amostra no comprimento de onda de excitação; n é o índice de refração do solvente $n_{(DMSO)} = 1,4241$ e $n_{(H_2O)} = 1,3333$.

Os N-CDs exibiram um rendimento quântico de 95,0% com uma incerteza associada de $\pm 10,0\%$. O alta Φ_{FL} pode ser justificado pelos seguintes fatores, a escolha de tempo da síntese, temperatura e reagentes usados para obtenção de uma eficiente dopagem das nanopartículas de CDs. O nitrogênio introduziu níveis de energia adicionais, promovendo transições eletrônicas eficientes para a emissão de luz. A síntese controlada resultou em CDs de tamanho uniforme, reduzindo o impacto de diferentes tamanhos de partículas e a formação de partículas não emissivas. A análise detalhada de propriedades, incluindo espectroscopia de absorção e emissão, suportam a observação do alto rendimento quântico obtida para as nanopartículas de N-CDs.

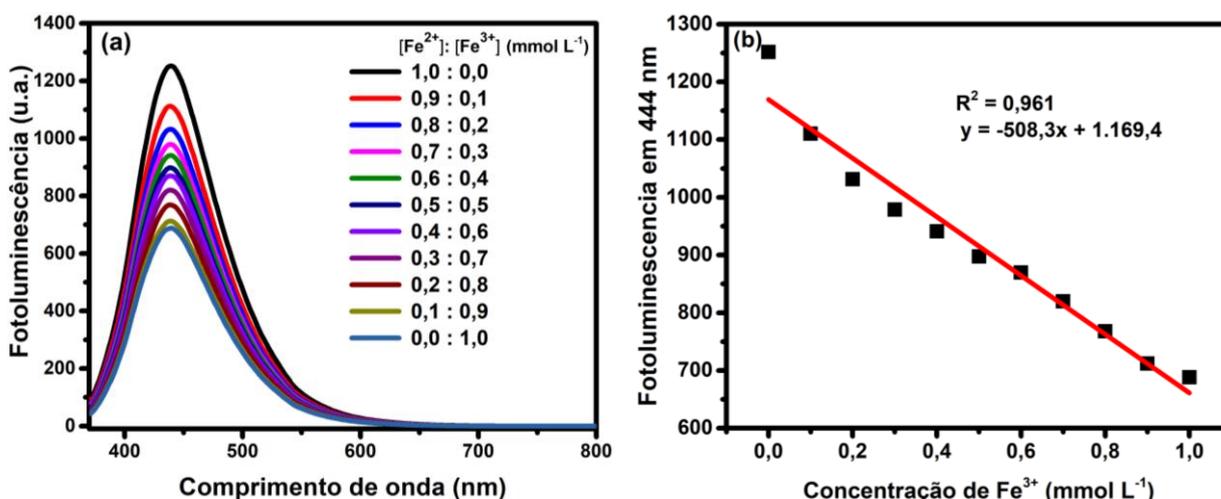
4.2.7 Sensor Fluorimétrico de N-CDs para íons Fe^{3+}

A utilização de CDs como sensores fluorimétricos é amplamente relatada devido às suas propriedades únicas e a versatilidade em aplicações sensoriais. Neste contexto, este trabalho visa explorar o potencial dos N-CDs como sensor fluorimétrico seletivo para íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} utilizando uma metodologia similar ao método da variação contínua. Para isso, a suspensão de N-CDs foi misturada com íons Fe^{2+} e Fe^{3+} variando as concentrações desses íons de 0 a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Esta investigação

tem como finalidade a obtenção de informações prévias quanto ao comportamento da FL da suspensão de N-CDs quando a concentração de Fe^{2+} diminui à medida que a concentração de Fe^{3+} aumenta, pois, este processo simula o que ocorre na solução Fricke ao ser exposta à radiação ionizante.

Na Figura 18 (a) são apresentados os espectros de FL ao investigar a variação da concentração de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} com o N-CDs. A Figura 18 (b) reporta o ajuste linear dos pontos obtidos da resposta da FL com a variação da concentração dos íons.

Figura 18. (a) Espectros FL de N-CDs na presença de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} ; (b) Ajuste linear para a faixa de concentração de 0,0 a 1,0 mmol L^{-1} de íons Fe^{3+} .



Foi observado que a adição de 0,1 mmol L^{-1} de íons Fe^{3+} causa um efeito significativo na redução da intensidade da FL, diminuindo gradualmente com adição de íons Fe^{3+} (Figura 18 a). O ajuste linear obtido foi de $R^2 = 0,961$, indicando uma boa linearidade na resposta da fotoluminescência dentro da faixa de concentração investigada (Figura 18 b).

A concentração inicial de 1,0 mmol L^{-1} de Fe^{2+} foi usada com base em estudos com dosímetros Fricke gel [159–161]. Portanto, ao compreender o comportamento da FL dos N-CDs com a variação da concentração de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , espera-se observar semelhança desses resultados com os experimentos a serem realizados com fótons de raios gama e fótons de raios X.

4.2.8 Otimização dos Parâmetros do Sensor Fluorimétrico N-CDs com Irradiação Com Raios Gama

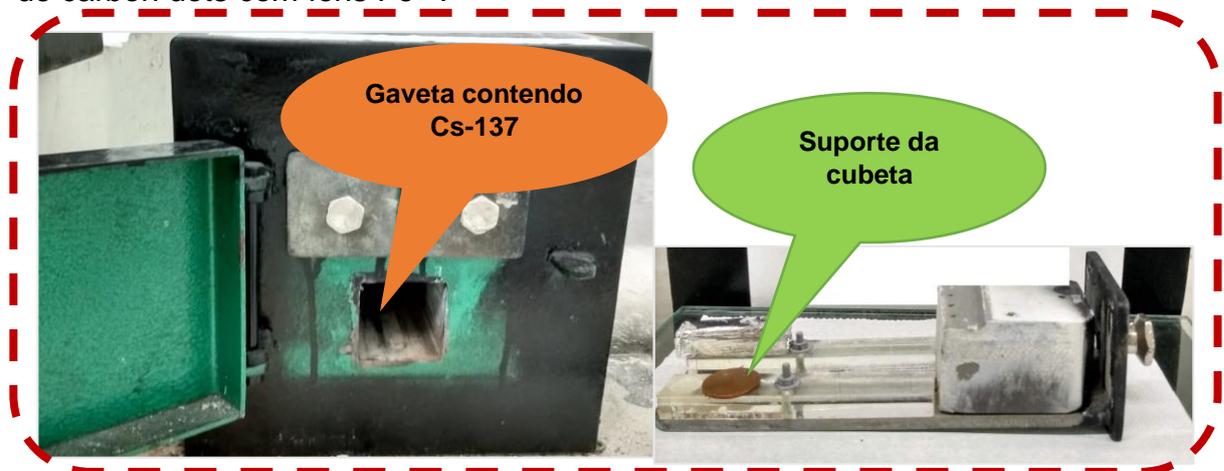
4.2.8.1 Efeito da Concentração do N-CDs

O estudo de otimização das concentrações de N-CDs e íons Fe^{2+} foi realizado com a irradiação da suspensão Fe^{2+} -N-CDs no protótipo SOFIA (Figura 19). O irradiador SOFIA possui taxas de dose diferentes, que variam conforme a quantidade de sementes de Cs-137 dispostas em cada gaveta. O processo de decaimento do Cs-137 é mostrado na Equação (10).



Uma pequena fração (5%) dos radionuclídeos decaem em nuclídeo de Ba-137 estável, emitindo partículas beta (β) com energia igual a 1,174 MeV. Os outros 95% correspondem ao decaimento em Ba-137 metaestável e partículas β com energia de 0,512 MeV. Os radionuclídeos metaestáveis de Ba-137 emitem fótons gama (γ) com energia de 0,662 MeV [162].

Figura 19. Protótipo SOFIA contendo Cs-137, usado para irradiação da suspensão de carbon dots com íons Fe^{2+} .



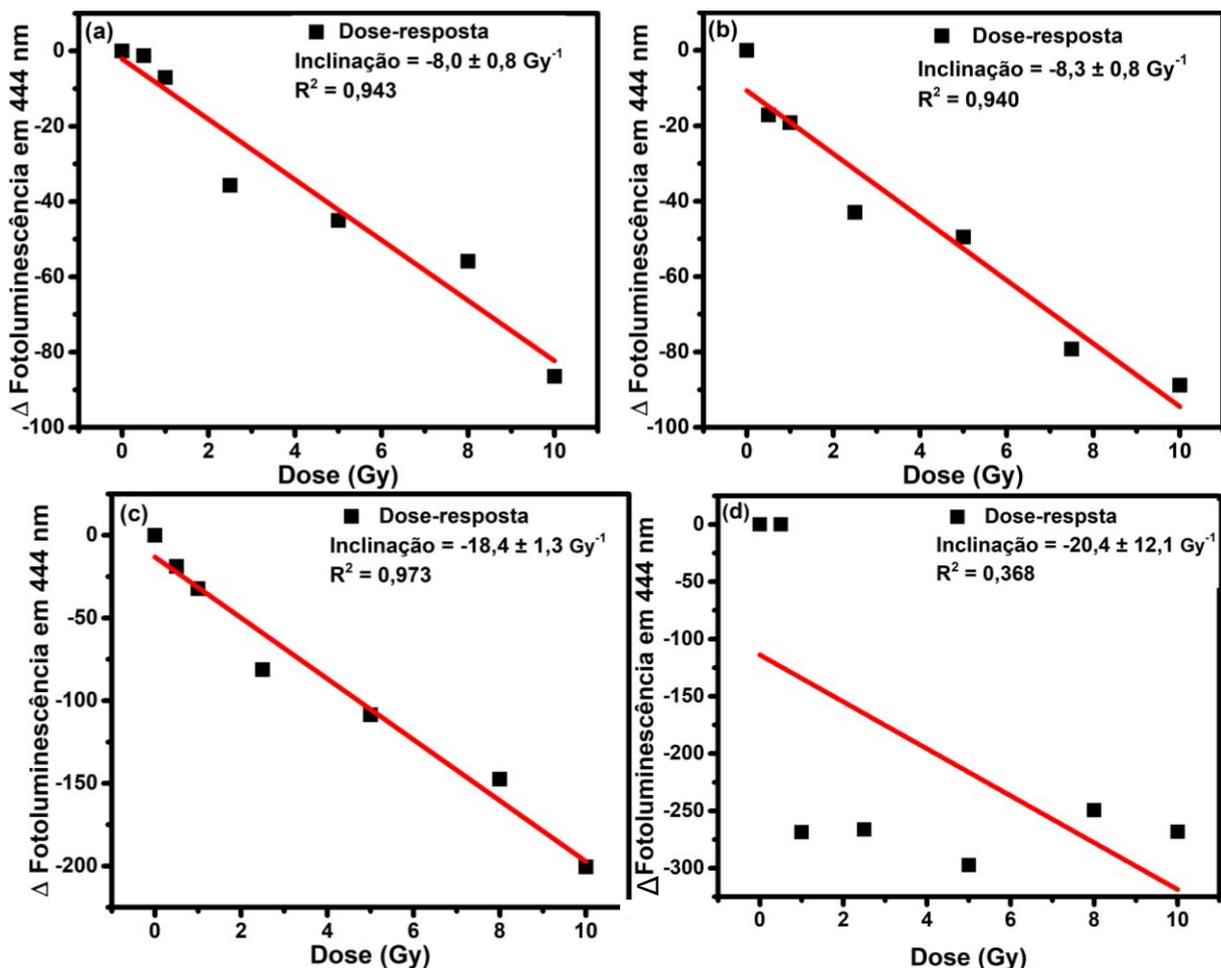
Fonte: Autoria própria.

A suspensão contendo o N-CDs e Fe^{2+} foi preparada com $8,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . O pH da suspensão foi aferido e apresentou valor médio de 2,1. Mesmo não correspondendo ao pH que proporciona maior intensidade de FL do N-CDs, este foi

escolhido para garantir estabilidade dos íons Fe^{2+} pré e pós-irradiação, pois soluções aquosas contendo íons Fe^{2+} em baixas concentrações e $\text{pH} < 4,0$, mantém-se estável, em razão da cinética de auto oxidação tornar-se muito pequena [163].

O primeiro parâmetro investigado foi a concentração do N-CDs, mantendo-se a concentração dos íons Fe^{2+} ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$). As suspensões Fe^{2+} -N-CDs foram irradiadas no intervalo de 0,0 a 10,0 Gy. Com o ajuste linear, avaliou-se o coeficiente linear, (R^2) e o coeficiente angular, este possui relação direta com a sensibilidade do dosímetro e pode ser expresso na unidade de Gy^{-1} . As curvas dose-resposta foram obtidas usando a variação da intensidade da FL no comprimento de onda máximo da suspensão Fe^{2+} -N-CDs antes e depois da irradiação (Figura 20 a – d).

Figura 20. Curvas dose-resposta das suspensões aquosas de Fe^{2+} -N-CDs com $8,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , e (a) 2,5; (b) 5,0; (c) 10,0; (d) 20,0 mg mL^{-1} de N-CDS, com $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} , irradiada com fótons de raios gama.

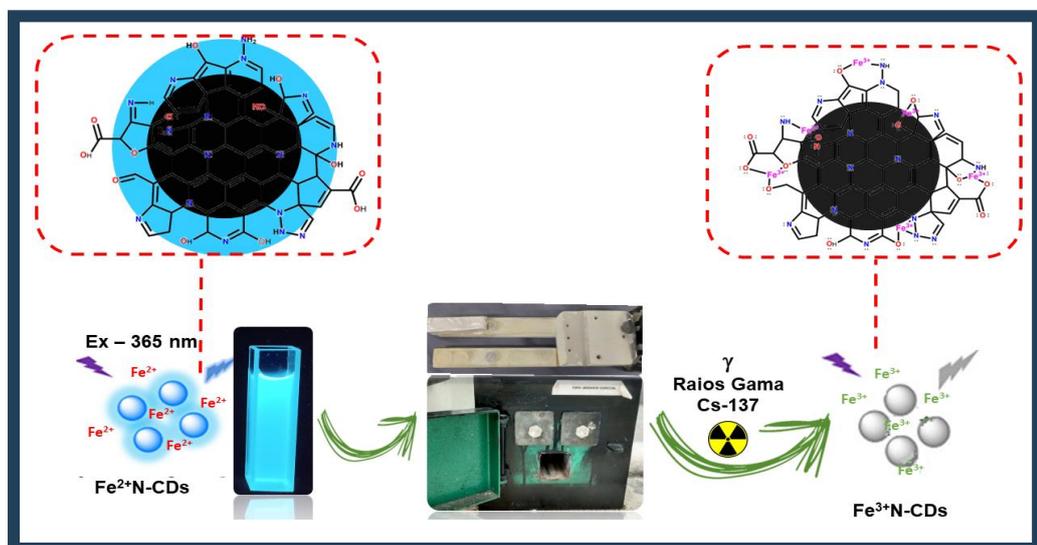


Os valores, expressos em escala negativa, indicam que as intensidades da FL são superiores antes da absorção da irradiação diminuindo progressivamente à medida que a dose aumenta. Dessa forma, a diferença entre a FL final e inicial ($FL - FL_0$) tende a diminuir proporcionalmente à dose absorvida. Nas concentrações de 2,5, 5,0 e 10,0 mg mL^{-1} de N-CDs (Figura 20a – c), a linearidade dose-resposta é mantida, com valores de R^2 de 0,943, 0,940 e 0,973, respectivamente. A suspensão aquosa que apresentou maior inclinação, mantendo a linearidade foi a suspensão contendo 10,0 mg mL^{-1} de N-CDs, com sensibilidade de $-18,4 \pm 1,3 \text{ Gy}^{-1}$. Para a concentração de 20,0 mg mL^{-1} da suspensão do N-CDs (Figura 20d), a dose de 0,5 Gy não afetou a intensidade da FL, entretanto a dose de 1,0 Gy e as demais provocaram quase o mesmo efeito na diminuição da intensidade, resultando em um ajuste linear com R^2 de 0,368.

Este resultado pode ser atribuído à instabilidade da suspensão que, duas horas após o preparo, apresentou alteração de cor e, em períodos mais longos, resultou na formação de um precipitado amarelo. Esta instabilidade tornou-se perceptível mais rapidamente com concentrações ainda mais elevadas de N-CDs, não sendo possível o estudo com concentrações maiores de N-CDs.

Na Figura 21 é mostrada a representação da irradiação da suspensão aquosa de Fe^{2+} -N-CDs com fótons de raios gama e a diminuição da FL pós-irradiação.

Figura 21. Esquema de irradiação do dosímetro com fótons de raios gama.



Fonte: Autoria Própria.

A Figura 21 apresenta o processo em que ocorre na suspensão Fe²⁺-N-CDs após a exposição aos fótons de raios gama. Nesta representação, parte da FL das nanopartículas de N-CDs é diminuída, devido à oxidação dos íons Fe²⁺ e a interação dos N-CDs com os íons Fe³⁺ formados pós-irradiação.

Na Tabela 3 são apresentadas as concentrações dos N-CDs investigadas e irradiadas com fótons de raios gama, com seus respectivos coeficientes lineares e angulares.

Tabela 3. Intervalo de concentração de N-CDs na suspensão aquosa de Fe²⁺-N-CDs, com 1,0 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 8,0 mmol L⁻¹ de H₂SO₄.

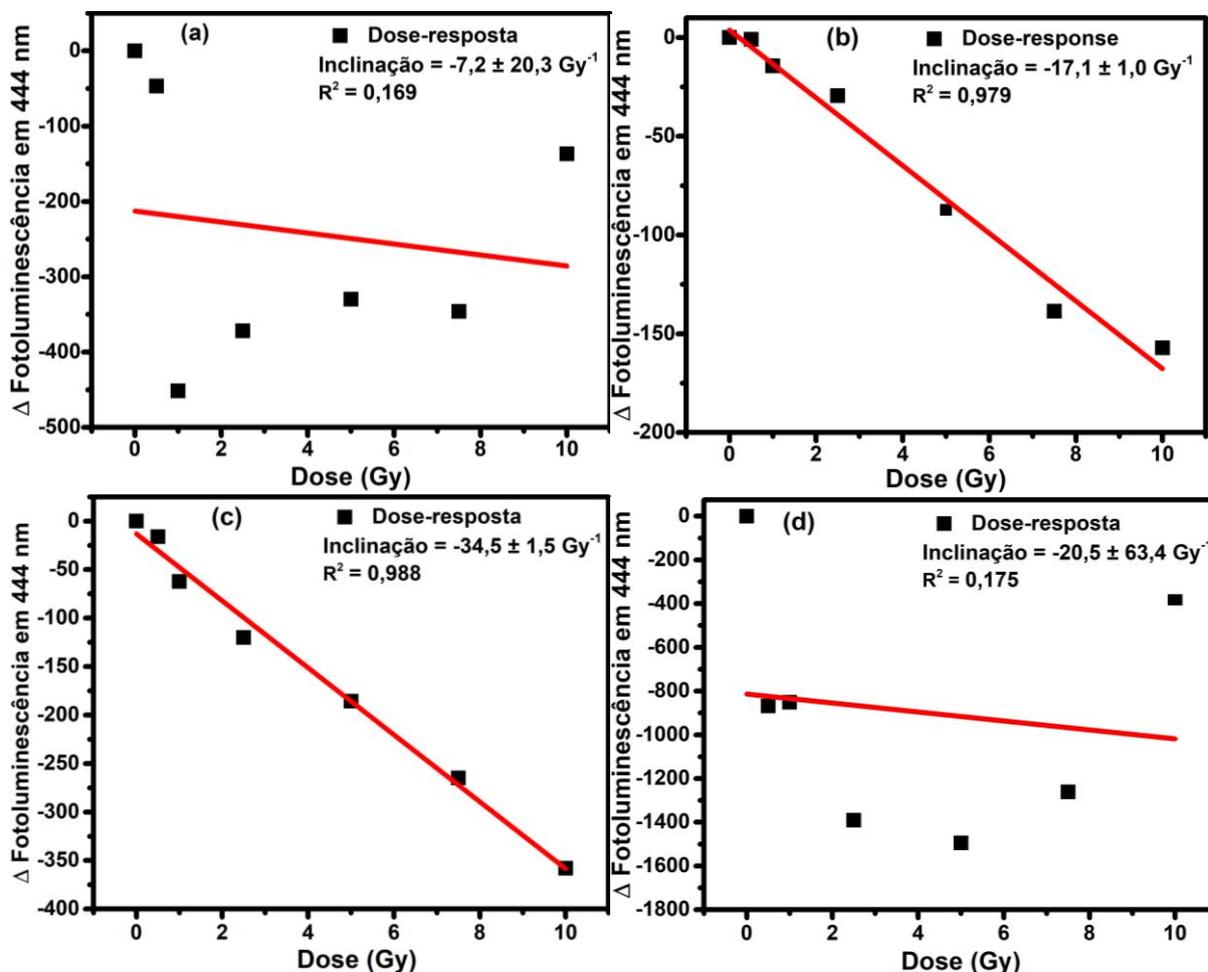
N-CDs (mg mL ⁻¹)	R ²	Coefficiente de inclinação (Gy ⁻¹)
2,5	0,943	-8,0 ± 0,9
5,0	0,940	-8,4 ± 0,9
10,0	0,973	-18,4 ± 1,3
20,0	0,368	-20,4 ± 12,1

A concentração 20,0 mg mL⁻¹ de N-CDs não apresentou linearidade para essa faixa de dose. Porém, todas as soluções responderam à irradiação com fótons de raios gama. Os valores em destaque representam os parâmetros da dose-resposta que apresentaram melhores resultados à respectiva concentração do N-CDs.

4.2.8.2 *Efeito da Concentração dos Ions Fe²⁺*

O segundo parâmetro investigado foi a concentração dos íons Fe²⁺ na suspensão aquosa de Fe²⁺-N-CDs, mantendo-se a concentração N-CDs constante (10,0 mg mL⁻¹). As curvas dose-resposta das suspensões irradiadas são mostradas na Figura 22 (a – d).

Figura 22. Curvas dose-resposta das suspensões aquosas de Fe^{2+} -N-CDs com $8,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , com (a) $0,5$; (b) $1,0$; (c) $1,5$; (d) $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} , com $10,0 \text{ mg mL}^{-1}$ de N-CDs, irradiada com fótons de raios gama.



A curva dose-resposta para a concentração de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} mostra diminuição da FL pós-irradiação para doses menores que $3,0 \text{ Gy}$, seguida de recuperação de intensidade para doses mais altas (Figura 22a). Este resultado mostra que a baixa concentração de íons Fe^{2+} na suspensão de N-CDs pode ser significativamente consumida quando exposta a pequenas doses de radiação gama, tornando-a um reagente limitante de reação para este sistema. O coeficiente de linearidade foi mantido para as concentrações de $1,0$ e $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} (Figura 22b - c), com $R^2 = 0,979$ e $0,988$ respectivamente, com melhor sensibilidade dose-resposta de $-34,5 \pm 1,5 \text{ Gy}^{-1}$ para concentração de $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} . Entretanto, a suspensão de Fe^{2+} -N-CDs contendo $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} não apresentou comportamento linear para a faixa de dose avaliada. A suspensão apresentou um

decréscimo na FL até a dose de 3,0 Gy. Para doses superiores apresentou aumento na intensidade da FL (Figura 22d). Este comportamento pode estar associado ao aumento da carga superficial positiva das nanopartículas com o aumento da concentração de íons Fe^{2+} inicialmente presentes na suspensão. Isto resulta numa diminuição do efeito de auto absorção da radiação emitida entre os pontos de carbono e um aumento significativo na intensidade da fotoluminescência. Este fenômeno foi investigado e elucidado por Pu *et al.*, 2021 ao estudar os mecanismos de fotoluminescência de CDs na presença de íons Fe^{3+} [164].

Na Tabela 4 são apresentados os valores dos coeficientes lineares e de inclinação e as respectivas concentrações dos íons Fe^{2+} das suspensões aquosas irradiadas. Os valores em destaque representam os parâmetros da dose-resposta que apresentaram melhores resultados à respectiva concentração de íons Fe^{2+} .

Tabela 4. Intervalo de concentração de íons Fe^{2+} nas suspensões aquosas de Fe^{2+} -N-CDs, com $10,0 \text{ mg mL}^{-1}$ de N-CDs e $8,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , irradiadas com fótons de raios gama.

Fe^{2+} (mmol L^{-1})	R^2	Coefficiente de inclinação (Gy^{-1})
0,5	0,169	$-7,2 \pm 20,3$
1,0	0,979	$-17,1 \pm 1,0$
1,5	0,988	$-34,5 \pm 1,5$
2,0	0,175	$-20,5 \pm 63,4$

Neste estudo, as concentrações de íons Fe^{2+} e N-CDs foram otimizadas para garantir melhor sensibilidade. Os parâmetros de interesse compreendem a faixa de dose de 0,0 a 10,0 Gy e faixa de concentração de 2,5 a 20,0 mg mL^{-1} de N-CDs e 0,5 a 2,0 mmol L^{-1} de Fe^{2+} .

Estudos disponíveis na literatura investigaram os parâmetros que atribuem as melhores características para dosímetros do tipo Fricke. Para isso, foram avaliados o efeito de concentração dos reagentes, o tipo de matriz, o método de síntese e o

armazenamento. Pietrovisk *et al.* (2022) estudaram a melhor composição para o dosímetro radiocrômico Fricke-AX-Pluronic F-127 [165]. Condições otimizadas foram exploradas no desenvolvimento do dosímetro Fricke para uso em dosimetria de irradiação de sangue [166], e em dosímetro Fricke gel de álcool polivinílico-iodo reutilizável [167].

Marralle *et al.* (2014) investigaram o efeito da concentração de íons Fe^{2+} em um dosímetro Fricke. Nesse estudo, foi relatado que o aumento em 5 vezes da concentração de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ aumentou a sensibilidade em aproximadamente 80%, mas decresce para maiores valores [159].

Portanto, neste estudo, investigamos a composição ideal da suspensão de Fe^{2+} -N-CDs. Sob condições otimizadas, foi elaborada uma composição com propriedades dosimétricas melhoradas, alcançar maior estabilidade, melhor sensibilidade e uma resposta linear à dose para uma ampla faixa de doses, irradiadas com fótons de raios gama e raios X.

4.2.9 Condições Otimizadas e Irradiação com Raios Gama

Dosímetros com alta sensibilidade permitem a quantificação de doses baixa de radiação, permitindo sua aplicação como dosímetro pessoal ou em calibração de equipamentos radioterápicos. Em geral, materiais mais sensíveis à radiação ionizante podem ser melhorados modificando o tipo e a razão de precursores, quantidade de dopante, temperatura e método de síntese [168–170].

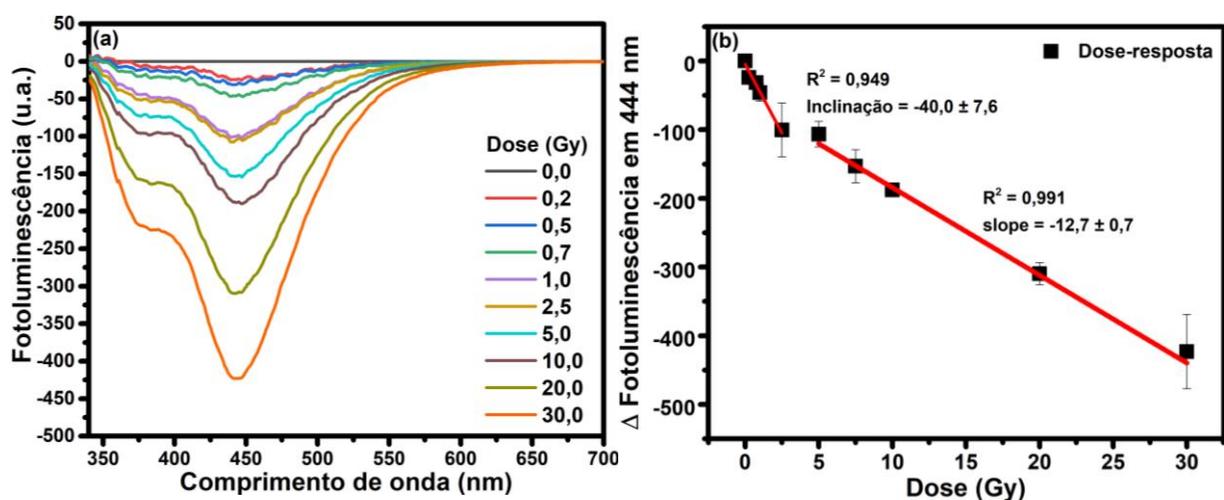
Neste trabalho, as concentrações dos N-CDs e Fe^{2+} foram avaliadas para obtenção da composição que garanta melhor sensibilidade e dependência linear da FL com a dose absorvida. Na Tabela 5 estão descritas as concentrações otimizadas da suspensão do N-CDs e da solução de íons Fe^{2+} para compor o dosímetro Fe^{2+} -N-CDs.

Tabela 5. Concentrações otimizadas de íons Fe^{2+} e N-CDs para compor o dosímetro fluorescente Fe^{2+} -N-CDs.

Reagentes	Concentração
$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,5 mmol L ⁻¹
N-CDs	10,0 mg mL ⁻¹
H_2SO_4	8,0 mmol L ⁻¹

Na Figura 23 (a), são exibidos os espectros de emissão das suspensões Fe^{2+} -N-CDs, preparadas sob condições otimizadas. As soluções foram submetidas a irradiação no intervalo de 0,0 a 30,0 Gy. Os espectros apresentados refletem a variação da intensidade fotoluminescente pós-irradiação. A resposta à dose é detalhada na Figura 23 (b).

Figura 23. (a) Variação da intensidade da FL das suspensões Fe^{2+} -N-CDs; (b) Curva dose-resposta da variação da FL no intervalo de 0,0 a 30,0 Gy.



O ajuste linear da dose-reposta na Figura 23(b) revelou a existência de duas regiões com sensibilidades distintas, para doses inferiores a 2,5 Gy o R^2 foi de 0,949

com um coeficiente de inclinação igual a $-40,0 \pm 0,7 \text{ Gy}^{-1}$, indicando uma notável sensibilidade a baixas doses. Na faixa de dose entre 5,0 e 30,0 Gy, observou-se um $R^2 = 0,991$ e um coeficiente de inclinação de $-12,7 \pm 0,7 \text{ Gy}^{-1}$.

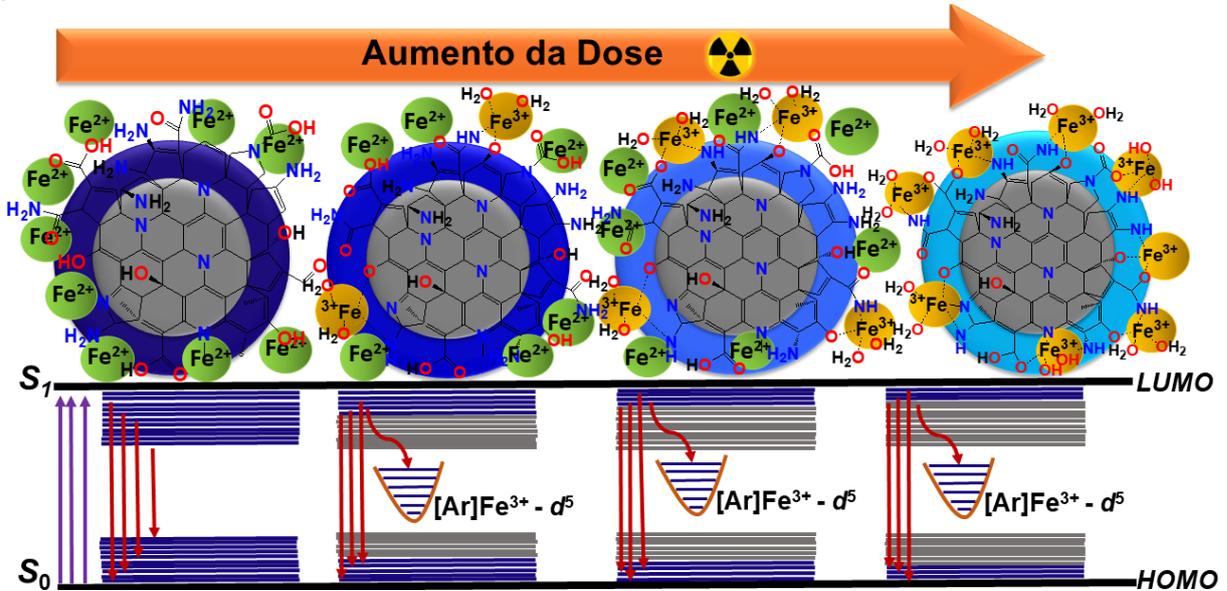
Este comportamento pode estar associado à quantidade de íons Fe^{3+} formados com a dose absorvida pela suspensão aquosa. Em doses baixas, a concentração de Fe^{3+} é significativamente inferior à concentração de N-CDs, resultando em uma competição negligenciável entre os prótons H^+ da solução e os íons Fe^{3+} formados pós-irradiação com os grupos de superfície nos N-CDs. Em doses mais elevadas, os sítios de coordenação na superfície do N-CDs começam a ser massivamente ocupados por íons Fe^{3+} , resultando em uma competição intensificada entre a desprotonação dos grupos funcionais de superfície.

A diminuição da FL pode ser atribuída às interações de coordenação entre grupos nitrogenados e os grupos contendo oxigênio presentes na superfície do N-CDs com os íons Fe^{3+} , resultado da transferência de elétrons entre os CDs e orbitais d não preenchidos do íon Fe^{3+} [171,172].

Uma outra hipótese é que um maior número de íons Fe^{3+} pode complexar com uma única nanopartícula de N-CDs em doses mais altas, o que leva à recombinação elétron-buraco não radiativa provocando uma diminuição significativa com o aumento de íons Fe^{3+} complexados em sua superfície, como mostrado na Figura 24. Em baixas concentrações de íons Fe^{3+} um número considerável de estados emissivos localizados entre os orbitais HOMO e LUMO das nanopartículas podem ser desativados, conforme indicado no esquema representativo mostrado na Figura 8.

À medida que a dose aumenta, mais íons Fe^{3+} podem complexar com os sítios de coordenação na superfície das nanopartículas de N-CDs. Esse aumento na complexação pode resultar em uma influência menos significativa na desativação do FL e no retorno do elétron do estado excitado (S_1) para um dos orbitais não ligantes do íon complexo, sem emitir luz fluorescente [173].

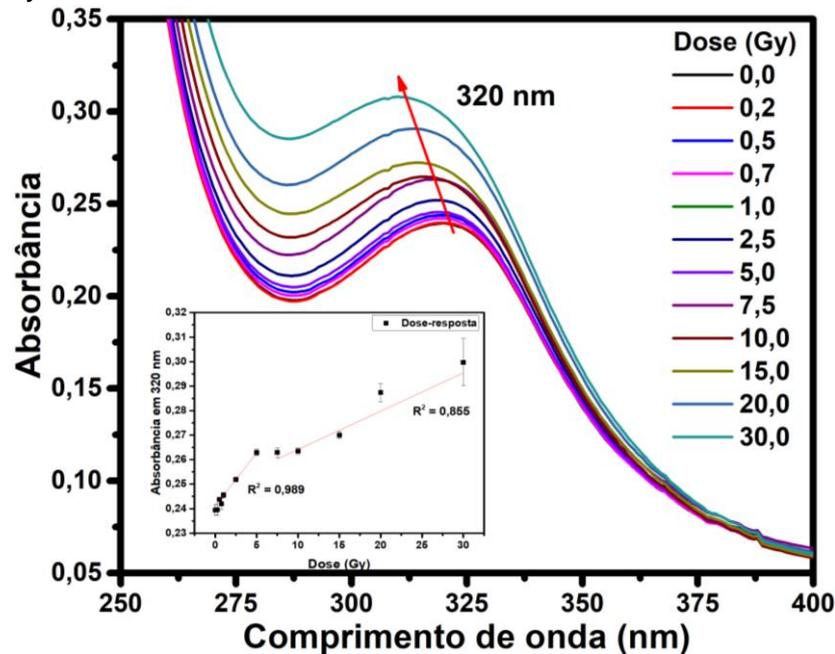
Figura 24. Representação da saturação de superfície das nanopartículas de N-CDs por íons Fe^{3+} .



Fonte: Autoria própria.

Outro indicativo de complexação com os íons Fe^{3+} , que leva ao decaimento não radiativo por uma extinção estática é a alteração no espectro de absorção da suspensão pós-irradiação. Para investigar isso, foram coletados os espectros de absorção eletrônica das suspensões, revelando um aumento na absorbância com deslocamento do comprimento de onda máximo de 320 para 310 nm com o aumento da dose absorvida. A Figura 25 apresenta os espectros de absorção eletrônica das suspensões irradiadas de 0,0 a 30,0 Gy.

Figura 25. Espectros de absorção eletrônica das suspensões aquosas de Fe^{2+} -N-CDs e sua respectiva dose-resposta, irradiadas com fótons de raios gama no intervalo de 0,0 a 30,0 Gy.



A extinção estática ocorre durante a interação do supressor com os CDs, formando um complexo não fluorescente que, após absorver a luz, retorna ao estado fundamental sem a emissão de fóton [20]. O aumento na concentração do supressor resulta tipicamente em alterações nos espectros de absorbância sem impacto no tempo de vida da fluorescência [157].

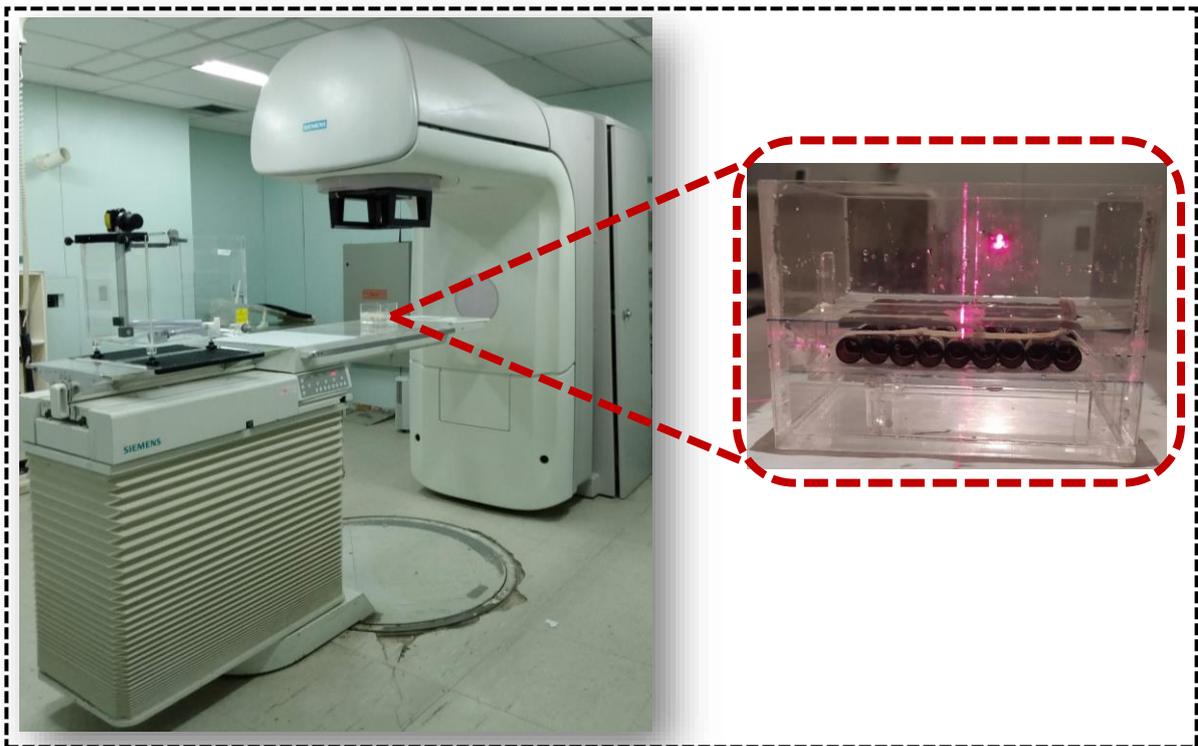
Após a irradiação com fótons de raios gama, decidimos explorar os efeitos da irradiação com fótons de raios X. Este novo enfoque nos permitirá avaliar o comportamento FL da suspensão Fe^{2+} -N-CDs em um contexto diferente. Outros parâmetros também serão avaliados, como o intervalo de dose útil, e o limite de detecção para esse dosímetro.

4.2.9.1 Irradiação com Acelerador Linear (Fótons de Raios X)

A faixa de dose na qual um dosímetro apresenta uma resposta linear à exposição à radiação ionizante é crucial para assegurar a confiabilidade desse dispositivo como instrumento de quantificação de radiação ionizante. Para avaliar

essa faixa de dose-resposta linear, a suspensão Fe^{2+} -N-CDs foi submetida à irradiação com fótons de raios X em um acelerador linear hospitalar do Hospital de Urgência de Sergipe, conforme ilustrado na Figura 26. Os flaconetes âmbar contendo a suspensão foram irradiados submersos a 1,0 cm de água para garantir o equilíbrio eletrônico deposição máxima de dose. As suspensões com dose a partir de 10,0 Gy foram irradiadas de maneira fracionada e acumulativa, com doses de 5,0 Gy para evitar sobrecarga no acelerador.

Figura 26. Esquema de irradiação da suspensão Fe^{2+} -N-CDs com acelerador linear.

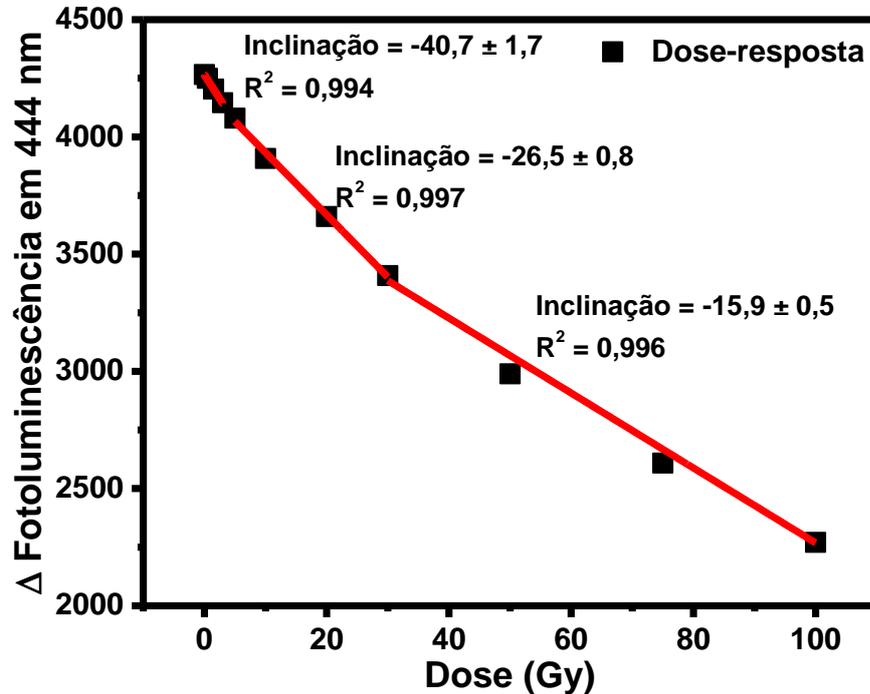


Fonte: Autoria própria.

A partir dos espectros de fotoluminescência das suspensões, coletados uma hora após a irradiação, foi possível construir o gráfico da variação da intensidade da fotoluminescência em relação à dose absorvida, abrangendo o intervalo de 0,0 a 100,0 Gy, como ilustrado na Figura 27. Foi observado a diminuição na fotoluminescência à medida que a dose aumenta em todo o intervalo de doses. Devido a faixa de dose ser maior em relação à irradiação com fótons de raios gama, o ajuste

linear revelou a presença de três regiões com inclinações distintas, entretanto para o mesmo intervalo, 0,0 a 30,0 Gy, o comportamento demonstrou similaridade entre ambos experimentos.

Figura 27. Dose-resposta da suspensão Fe^{2+} -N-CDs irradiada com acelerador linear (fótons de raios X).



A Figura 27 apresenta o primeiro intervalo com doses de 0,0 a 5,0 Gy (baixas doses), com valor de R^2 e coeficiente de inclinação de 0,994 e $-40,7 \pm 1,7 \text{ Gy}^{-1}$, respectivamente. No segundo intervalo, entre 5,0 e 30,0 Gy (médias doses), e no terceiro intervalo, entre 30,0 e 100,0 Gy (altas doses), a linearidade foi mantida, porém houve uma redução no coeficiente de inclinação, sendo $-26,5 \pm 0,8 \text{ Gy}^{-1}$ para médias doses e $-15,9 \pm 0,5 \text{ Gy}^{-1}$ para altas doses. Importante destacar que não foi observada a dose de saturação para esta composição de suspensão Fe^{2+} -N-CDs irradiada neste intervalo de dose.

Em uma análise comparativa entre a suspensão irradiada com fótons de raios gama e fótons de raios X, para o intervalo de baixas doses, ambos os coeficientes de inclinação se mostraram próximos. Entretanto, suas respectivas incertezas

apresentaram uma diferença de quatro vezes maior para irradiação com fótons de raios gama, esses resultados são expressos na Tabela 6.

Tabela 6. Análise comparativa dos parâmetros obtidos da suspensão Fe²⁺-N-CDs sob condições otimizadas e irradiada com fótons de raios X e raios gama.

Fótons de raios X			Fótons de raios gama		
Intervalo de dose (Gy)	R ²	Coeficiente de inclinação (Gy ⁻¹)	Intervalo de dose (Gy)	R ²	Coeficiente de inclinação (Gy ⁻¹)
0,0 – 5,0	0,994	-40,0 ± 1,7	0,0 – 5,0	0,949	-40,0 ± 7,6
5,0 – 30,0	0,997	-26,5 ± 0,8	10,0 – 30,0	0,991	-12,7 ± 0,7
30,0 – 100,0	0,996	-15,9 ± 0,5	-	-	-

Foi observado uma diferença de aproximadamente 50% no coeficiente de inclinação referente ao segundo intervalo de dose para a suspensão irradiada com fótons de raios X e fótons de raios gama, que pode ser justificada pelo controle de alguns parâmetros, como campo de irradiação, uso de *build-up* e equilíbrio eletrônico, que foram aplicados durante a irradiação com fótons de raios X e calibração do acelerador linear que é usado no tratamento de paciente em terapia de radiação.

A suspensão Fe²⁺-NCD apresenta alta dose de saturação, e se mostra promissor para estudos com a radioterapia *Flash*. Diferente da radioterapia convencional, a radioterapia *Flash* é uma nova modalidade de radioterapia que aplica uma dose elevada de radiação ionizante em um período de tempo muito curto, na ordem de milissegundos. Essa alta taxa de dose leva a um efeito biológico diferente da radioterapia convencional, com menor dano ao tecido saudável adjacente ao tumor [174,175].

A radioterapia *Flash* ainda está em fase de desenvolvimento, mas tem o potencial de revolucionar o tratamento do câncer, tornando-o mais eficaz e seguro, pois os pacientes poderão ser tratados com uma dose única, porém, suficiente para erradicar as células tumorais que englobe todo o volume [176]. Portanto, é necessário

que o dosímetro tenha uma dose de saturação alta capaz de fornecer informação quanto aos efeitos da dose causados pós-irradiação.

Na Figura 28, é apresentado o mecanismo da supressão da FL causada nos N-CDs pós-irradiação com fótons de raios X. A suspensão Fe^{2+} -N-CDs ao ser exposta à luz ultravioleta emite luz fluorescente na faixa do comprimento de onda azul. No entanto, sua intensidade é reduzida após exposição à radiação com fótons de raios X. Esse fenômeno decorre da oxidação dos íons Fe^{2+} para íons Fe^{3+} , que interagem com os grupos de superfície das nanopartículas de N-CDs.

Figura 28. Esquema representativo da supressão da FL após-irradiação da suspensão Fe^{2+} -N-CDs com fótons de raios X.

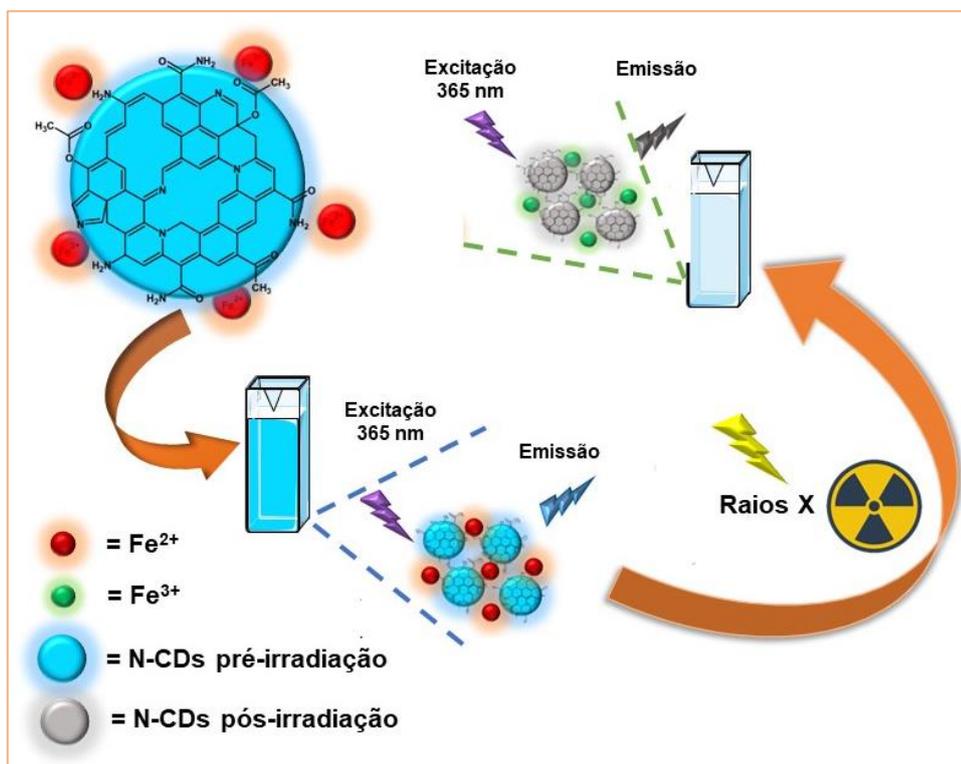
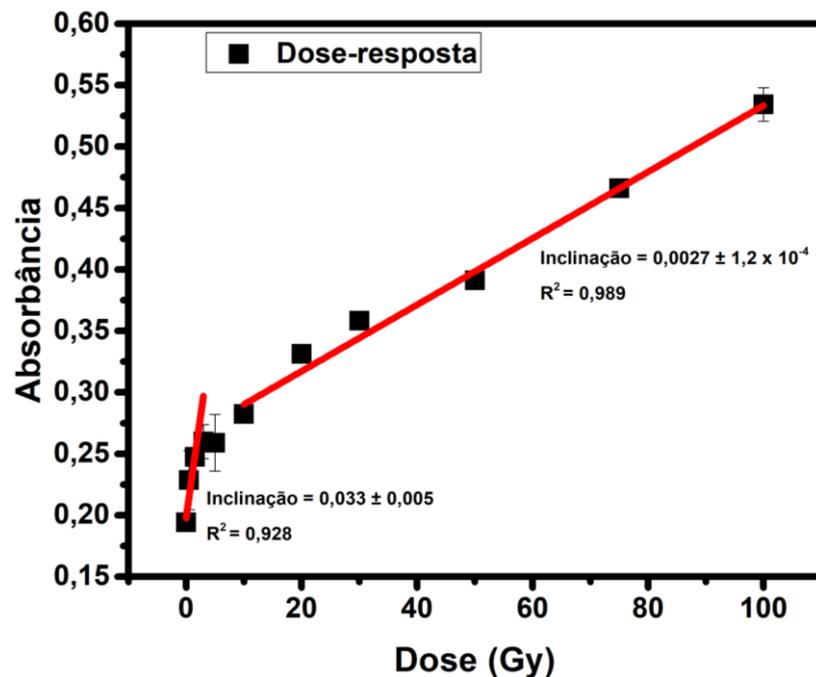


Figura adaptada da referência [177].

Na Figura 29 é apresentada a dose-resposta da suspensão Fe^{2+} -N-CDs irradiada com fótons de raios X e analisada por espectroscopia de absorção eletrônica UV-Vis. Este resultado assemelha-se ao observado na Figura 24, onde a suspensão

foi irradiada com fótons de raios gama. Evidencia-se um comportamento linear em duas regiões, contudo, destaca-se um coeficiente de inclinação consideravelmente superior no primeiro intervalo de doses, alcançando $0,033 \pm 0,005 \text{ Gy}^{-1}$.

Figura 29. Dose-resposta da suspensão Fe^{2+} -N-CDs irradiada com acelerador linear (fótons de raios X) analisado por espectroscopia de absorção eletrônica UV-Vis.



Apesar de não ser o enfoque central deste trabalho, a aplicação da espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-Vis revela a viabilidade de empregar múltiplas técnicas para a quantificação de radiação ionizante utilizando a suspensão de Fe^{2+} -N-CDs. Esta descoberta, especialmente eficaz para doses inferiores a 5,0 Gy, sugere possibilidades futuras na concepção de um dosímetro capaz de quantificar doses de radiação por duas ou mais técnicas, conferindo-lhe maior eficiência e aplicabilidade.

Outro parâmetro crucial a ser considerado é a dose mínima detectável (DMD), uma quantificação de grande importância para avaliar a sensibilidade e precisão de um dosímetro. A DMD representa a menor dose de radiação mensurável que o dispositivo é capaz de detectar com segurança. Conhecer tanto a dose mínima detectável quanto a dose de saturação é essencial para determinar a faixa de dose

útil de um dosímetro na dosimetria prática. A DMD pode ser calculada usando a Equação (11) [178].

$$DMD = \frac{3\sigma}{s} \quad \text{Equação (11)}$$

Nessa equação, σ representa o desvio padrão da intensidade da fluorescência de um dosímetro não irradiado, e s é o coeficiente de inclinação da curva da fotoluminescência dependente da dose. No cálculo da DMD, foi utilizada a inclinação do ajuste linear para o intervalo de baixas doses da suspensão irradiada com fótons de raios X (Figura 23). O valor calculado para a DMD foi de 0,23 Gy.

Estudos já publicados avaliaram a DMD para o dosímetro Fricke em diferentes composições incorporados em matriz de PVA. Marini *et al.* (2017) estudaram o dosímetro Fricke para aplicação em radioterapia e obtiveram DMD de 0,10 Gy [179]. Almeida *et al.* (2022) avaliaram a DMD para o dosímetro Fricke para quantificação de radiação gama e raios X e obtiveram uma DMD de 0,67 Gy [100]. Gallo *et al.* (2020) investigou a influência da temperatura no dosímetro Fricke gel radiocrômico e relataram em um estudo anterior, que a DMD para esse dosímetro foi de 0,30 Gy [180].

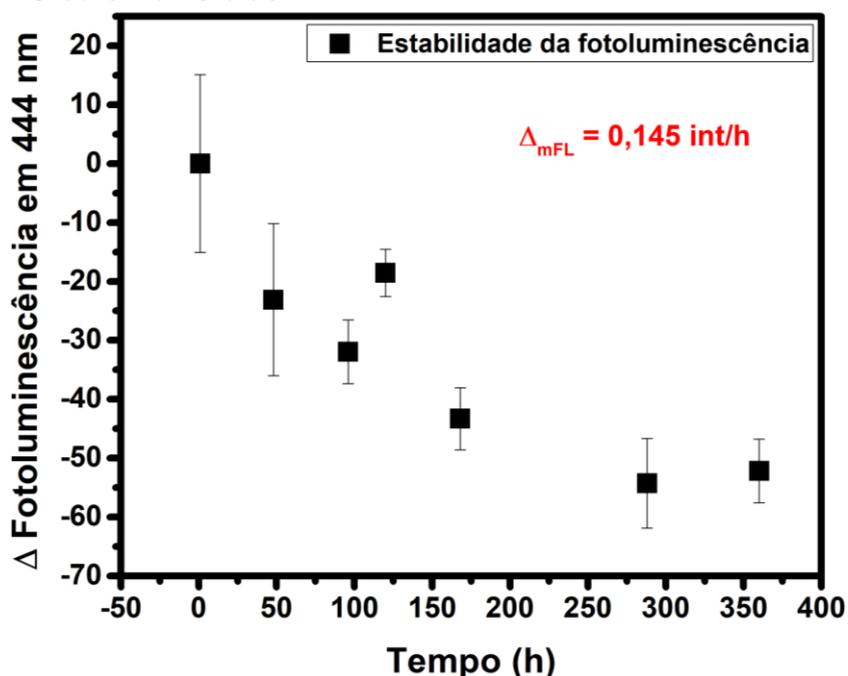
O valor de DMD de 0,23 Gy obtido nesse estudo com a suspensão Fe^{2+} -N-CDs indica que esse dosímetro tem uma capacidade de detecção competitiva em relação aos estudos já publicados, oferecendo uma sensibilidade adequada para aplicações de dosimetria de radiação.

4.2.9.2 Estabilidade pré-irradiação da suspensão Fe^{2+} -N-CDs

Diversos fatores podem influenciar na estabilidade do dosímetro Fricke, e compreender esses elementos é crucial para garantir resultados precisos e confiáveis ao longo de períodos prolongados de armazenamento. Estabelecer condições ideais que assegurem a estabilidade a longo prazo, preservando as características químicas do dosímetro, torna-se de suma importância. Alguns dos principais fatores que afetam a estabilidade do dosímetro Fricke incluem condições ambientais (como temperatura), radiação de fundo (luz ambiente), armazenamento (material e vedação) e composição da solução Fricke.

A estabilidade do dosímetro Fricke está intrinsecamente relacionada à auto-oxidação dos íons Fe^{2+} . Portanto, a FL da suspensão contendo íons Fe^{2+} ($1,5 \text{ mmol L}^{-1}$), N-CDs ($10,0 \text{ mg mL}^{-1}$) e H_2SO_4 ($8,0 \text{ mmol L}^{-1}$), foi monitorada ao longo de 360 horas (15 dias). A suspensão foi armazenada em um balão volumétrico, protegido da luz ambiente por folha de alumínio, e mantido a uma temperatura de aproximadamente $25 \text{ }^\circ\text{C}$. O estudo da variação da fluorescência ao longo do tempo é apresentado na Figura 30.

Figura 30. Variação da intensidade na FL da suspensão Fe^{2+} -N-CDs não irradiada, mantida a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 dias.



O comprimento de onda de 444 nm, representando máximo da banda de emissão, foi selecionado para monitorar a estabilidade da suspensão Fe^{2+} -N-CDs, uma vez que este é o mesmo utilizado na obtenção da curva dose-resposta pós-irradiação. Dessa forma, conseguimos estabelecer uma correlação entre a formação de íons Fe^{3+} resultante da auto-oxidação dos íons Fe^{2+} , favorecida pelas condições de armazenamento e composição. Sob tais condições, a variação média foi de 0,145 unidades de intensidade por hora, o qual pode ser considerado promissor em futuras aplicações.

Outras condições, como o armazenamento em refrigeração ou em cubetas vedadas e protegidas da luz, ainda não foram testadas. No entanto, é relatado que para dosímetros Fricke géis é garantida uma estabilidade quando armazenado em baixas temperaturas [100,181].

**5 PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO DOPADOS COM NITROGÊNIO E
 ENXOFRE (N,S-CDS)**

5.1 Síntese do N,S-CDs

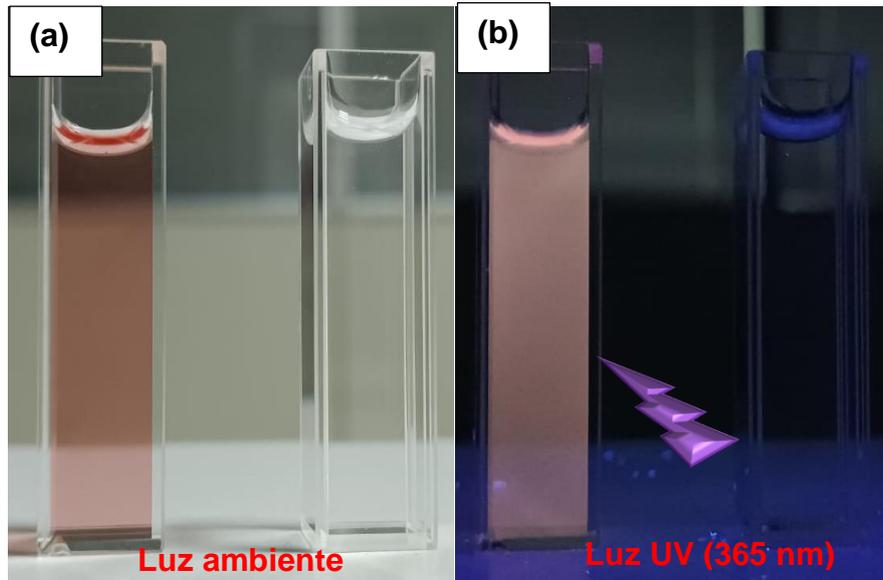
Os CDs foram sintetizados em meio ácido e em três diferentes temperaturas utilizando método de síntese hidrotermal por abordagem *bottom-up*, partindo-se de um único precursor, o ácido 2,5-diaminobenzenosulfônico, o qual forneceu a fonte de carbono e os átomos dopantes de N e S. As suspensões de N,S-CDs obtidas apresentaram cor e emissão de fluorescência no comprimento de onda da luz vermelha.

A temperatura de síntese e o precursor são alguns dos fatores que influenciam diretamente na formação dos CDs, pois influencia no processo de grafitação do núcleo, no tipo e na quantidade de grupos de superfície, afetando diretamente a formação dos níveis de energia emissivos, e conseqüentemente as propriedades da FL [182,183]. Desta forma, a cor de emissão pode ser ajustada controlando a temperatura da síntese, e o reagente de partida. Esses parâmetros foram investigados para a obtenção de *carbon dots* dopado com N e S.

Na metodologia inicial não estava proposto o uso de ácido sulfúrico incorporado na síntese, essa modificação foi implementada após observar que os N,S-CDs sem adição de ácido exibiram uma considerável diminuição da FL ao serem dispersos em meio ácido. Desta forma, uma solução contendo $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2SO_4 foi utilizada como solvente para obtenção das nanopartículas. A justificativa desta concentração foi a análise qualitativa da FL apresentada quando uma alíquota de 0,5 mL da suspensão de N,S-CDs foi adicionada à solução de ácido sulfúrico preparada com 4,0; 8,0 e $12,5 \text{ mmol L}^{-1}$ H_2SO_4 . O ácido sulfúrico foi escolhido pois é o mesmo usado no preparo da solução Fricke.

Na Figura 31 (a - b) é apresentada a suspensão de N,S-CDs sintetizados a $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Na Figura 31 (a), a suspensão está sob luz ambiente, e na Figura 31 (b) sob luz ultravioleta em comprimento de onda de 365 nm (à direita). A cubeta ao lado da suspensão do N,S-CDs contém somente água destilada, usada como referência.

Figura 31. Imagens da suspensão aquosa de N,S-CDs (a) Em luz ambiente; (b) Exposta a luz com comprimento de onda de 365 nm.



Fonte: Autoria própria.

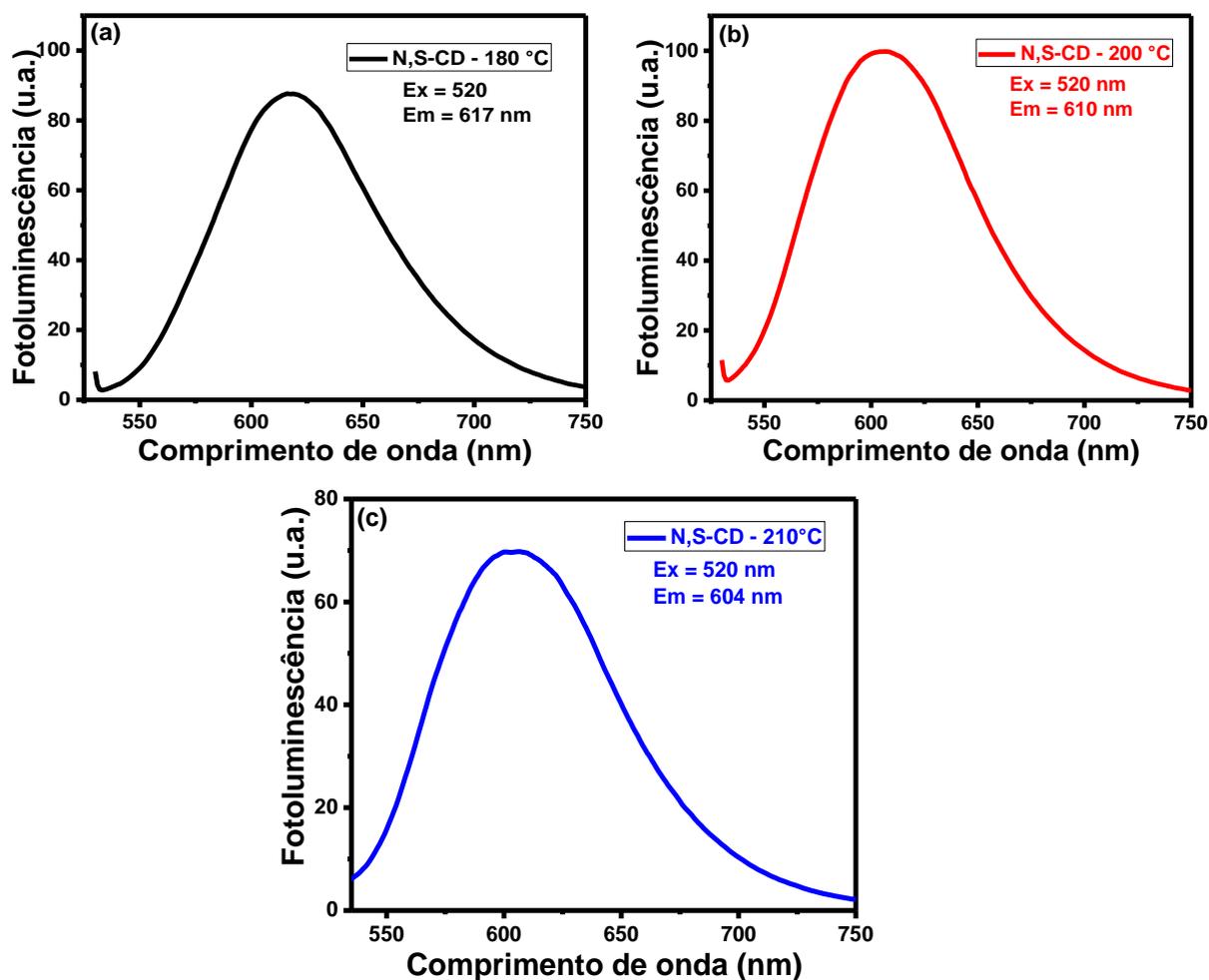
A suspensão aquosa dos N,S-CDs apresenta coloração e emissão de fluorescência vermelha. As propriedades óticas de FL também serão investigadas para compreensão da influência dos átomos dopantes nas estruturas das nanopartículas de N,S-CDs sintetizadas.

5.2 Caracterização do N,S-CDs

5.2.1 Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)

O comprimento de onda máximo de excitação e emissão é uma propriedade fundamental a ser conhecida dos CDs, podendo influenciar diretamente na sua aplicação como exemplo, na obtenção de bioimagem e uso em dispositivos óticos e eletrônicos [55,184,185]. Para avaliação da melhor temperatura de síntese, os espectros de emissão das suspensões foram coletados e estão dispostos na Figura 32 (a – c).

Figura 32. Espectros de emissão de FL da suspensão aquosa do N,S-CDs, em meio ácido, sintetizados nas temperaturas de (a)180; (b) 200; (c) 210 °C.



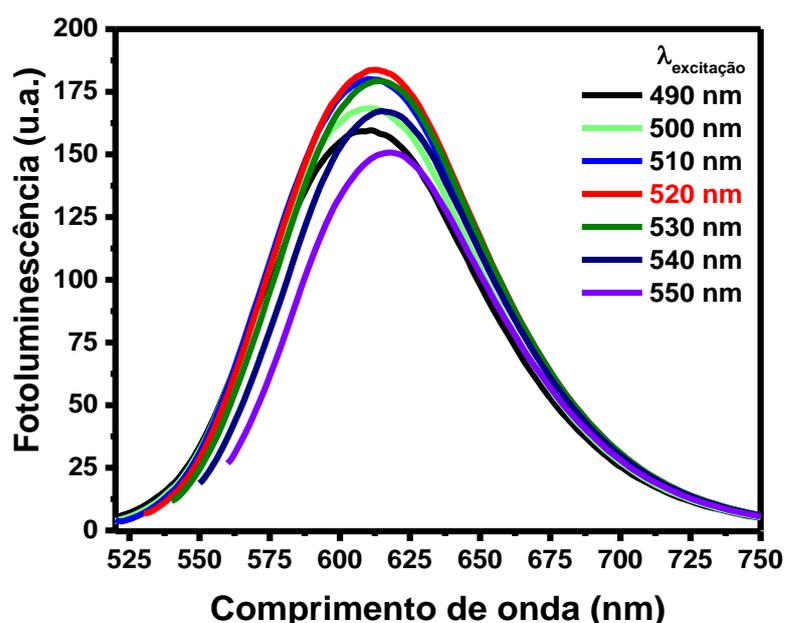
A pequena variação de temperatura foi pouco significativa nas propriedades de FL dos N,S-CDs obtidos. Para os N,S-CDs sintetizados na temperatura de 180 °C a suspensão apresentou maior comprimento de onda de emissão, porém menor intensidade comparada ao N,S-CDs sintetizado a 200 °C.

Quando sintetizados a 200 e 210 °C, os comprimentos de ondas máximo de emissão da FL são próximos, indicando que uma diferença de 10 °C provoca pouca influência no ajuste da cor da emissão utilizando o 2,5-diaminobenzenosulfônico e via de síntese hidrotermal, entretanto a intensidade foi diminuída para a temperatura síntese a 210 °C. Uma das razões pode ser a diminuição nos defeitos de superfície, aumentando o *gap* de energia e a menor quantidade de recombinação par

elétron/buraco do cluster de carbono sp^2 e a superfície. Portanto, a temperatura de 200 °C foi adotada para obtenção do N,S-CDs com tempo de síntese de 20 horas.

Na Figura 33 são apresentados os espectros de FL da suspensão aquosa do N,S-CDs, excitada com diferentes comprimentos de onda, no intervalo de 490 a 550 nm para avaliação do comprimento de onda máximo de excitação.

Figura 33. Espectros de FL da suspensão aquosa de N,S-CDs, preparada com 4,0 mmol L⁻¹ ácido sulfúrico, pH 2,4, excitadas com diferentes comprimentos de onda.

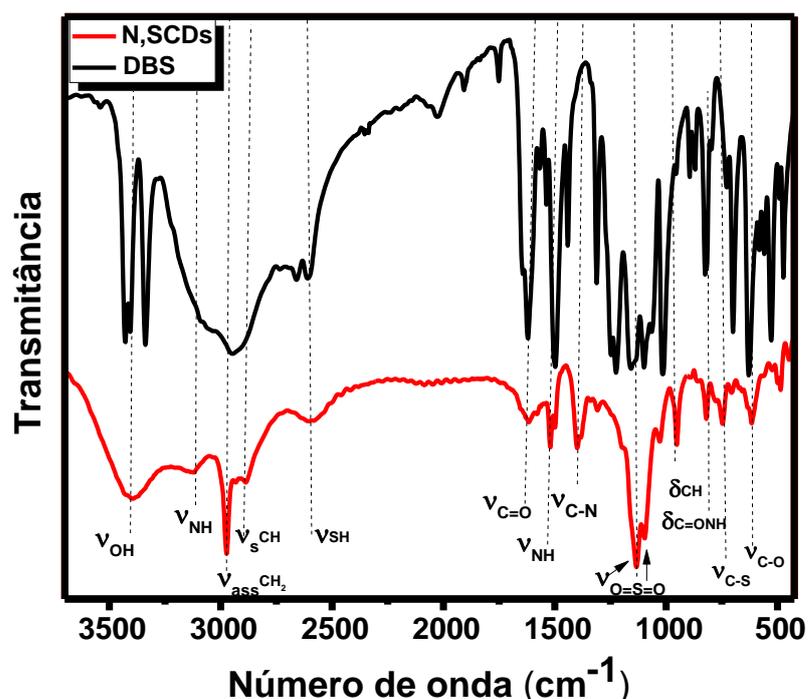


Os espectros de emissão mostrados da Figura 32 apresentam comprimento de onda máximo de excitação em 520 nm e emissão em 610 nm. Desta forma, a emissão de fluorescência vermelha pode ser justificada pela inserção de átomos de nitrogênio e enxofre na estrutura da nanopartícula, provocando a inserção de mais níveis de energia e a redução do *gap* de energia entre os orbitais *HOMO* e *LUMO*. Outra característica observada é que a emissão independe do comprimento de onda de excitação, essa propriedade é um indicativo da distribuição uniforme de tamanho e grupos de superfície nas nanopartículas dos N,S-CDs [186].

5.2.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os principais estiramentos e deformações dos grupos funcionais identificados na formação das nanopartículas de N,S-CDs e do precursor são mostrados nos espectros de FTIR da Figura 34.

Figura 34. Espectros de FTIR do precursor, ácido 2,5-diaminobenzeno sulfônico e do N,S-CDs na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , em pastilha de KBr.



Os espectros de FTIR do N,S-CDs exibem bandas de estiramentos em 3398 e 3120 cm^{-1} e são atribuídos a ligação O-H e N-H, respectivamente. As bandas em 2967 e 2887 cm^{-1} correspondem aos estiramentos simétrico e assimétrico da ligação C-H de carbono sp^3 . A presença do grupo sulfidríla (-S-H) é confirmada pela banda de estiramento em 2585 cm^{-1} . Os estiramentos de C=O e C-N são identificados em 1614 e 1517 cm^{-1} , respectivamente. Em 1401 cm^{-1} foi identificada a vibração de deformação no plano da ligação N-H do grupo amida [187]. As bandas em 1132 e 1094 cm^{-1} são características dos estiramentos da ligação S=O.

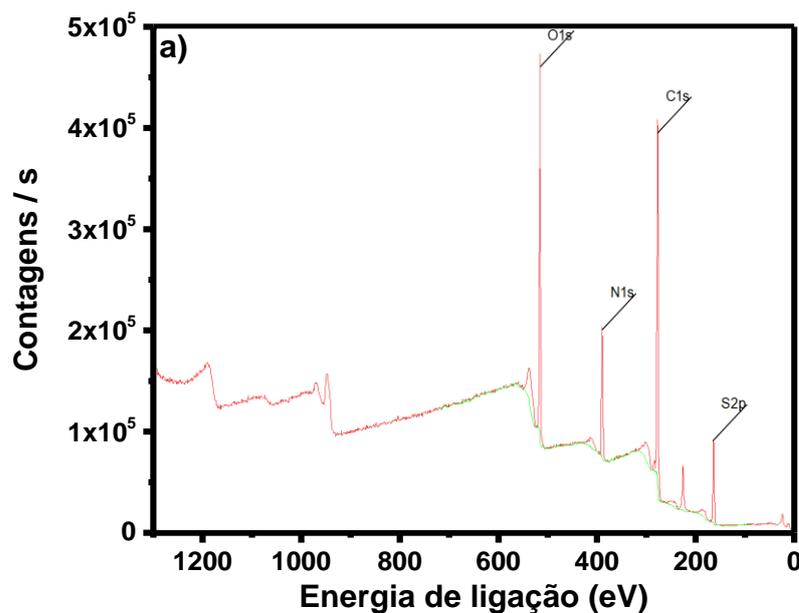
As deformações fora do plano também foram observadas para C-H de aromático em 954 cm^{-1} e C=O do grupo amida em 814 cm^{-1} . As bandas de estiramento

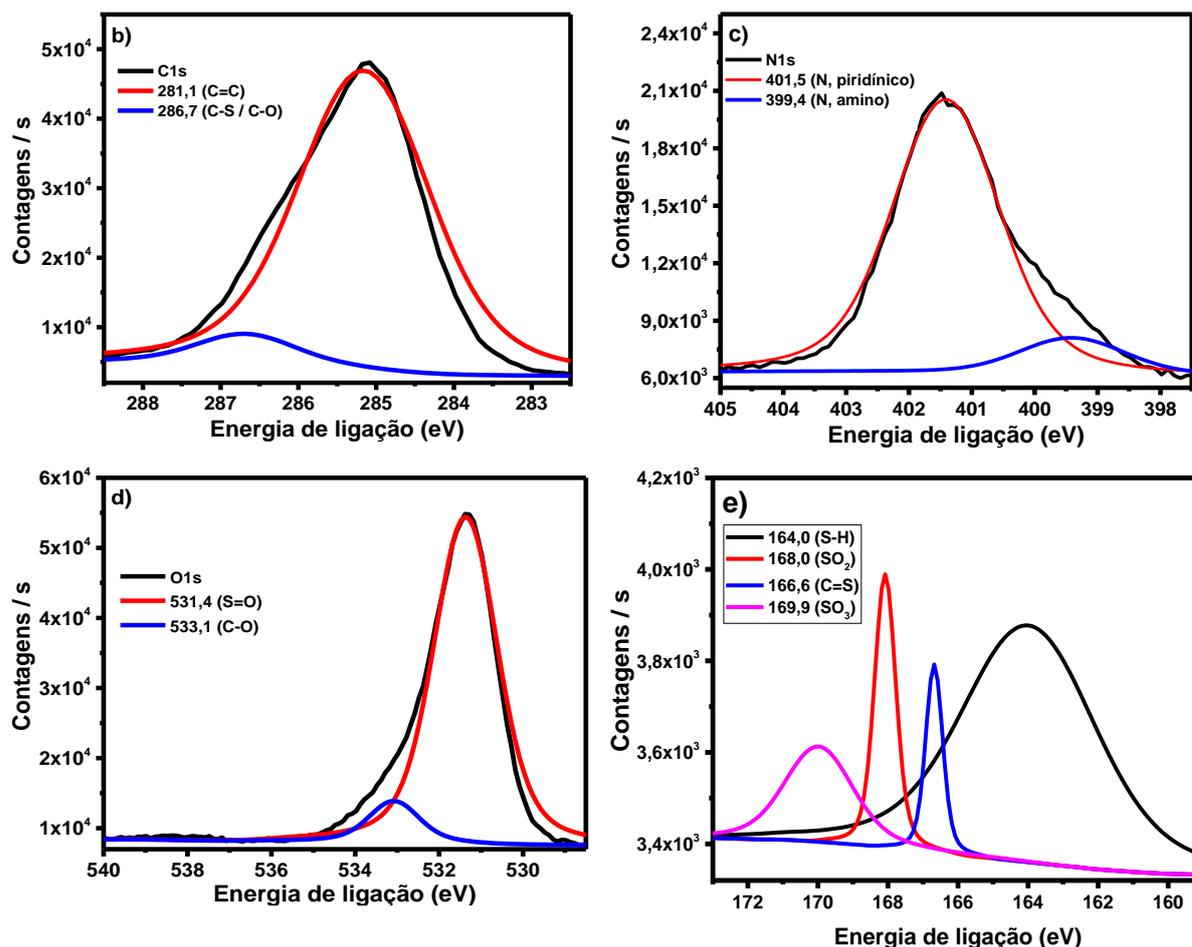
C-S e C-O absorvem radiação infravermelha em 738 e 618 cm^{-1} [188,189]. Tais bandas ativas na região do infravermelho sugerem que os CDs dopados com N e S contém grupos funcionais amino, hidroxila, sulfidril, carbonila e sulfônicos, condição necessária para que os N,S-CDs tenham propriedades como, emissão de baixa energia e excelente solubilidade em água.

5.2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)

A análise de XPS foi explorada para a obtenção de informações sobre a composição química e a distribuição dos elementos na superfície das nanopartículas dos N,S-CDs sintetizados. Os espectros obtidos são mostrados na Figura 35 (a – e) e indicam quatro picos típicos: S2p (168 eV), C1s (285 eV), N1s (401 eV) e O1s (531 eV), e suas porcentagens são $7,0$, $52,2$, $14,6$ e $26,2\%$, respectivamente.

Figura 35. (a) Espectros de XPS do N,S-CDs em pó, com intervalo de varredura de 0 a 1200 eV ; (b - e) Picos deconvoluídos de C1s, N1s, O1s e S2p, respectivamente.





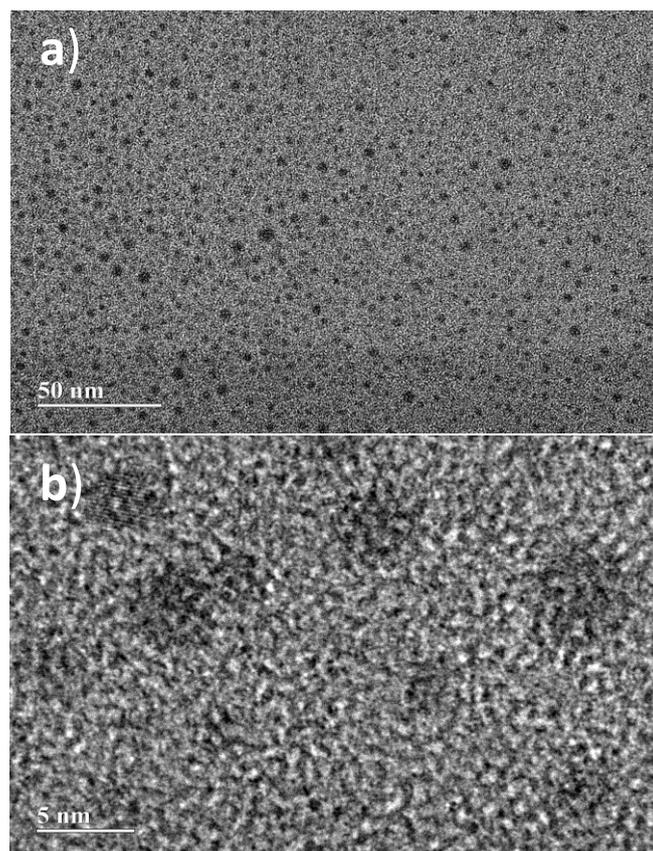
O espectro de alta resolução da banda C1s pode ser deconvoluído em dois picos distintos, correspondentes aos carbonos sp^2 (C=C, 285,1 eV) e carbonos sp^3 (C-S/C-O, 286,7 eV) (Figura 35b) [74,190]. A banda N1s, por sua vez, pode ser decomposta em dois picos localizados em 399,4, e 401,3 eV, referente a N piridínico, e N de grupos amino, respectivamente (Figura 35c) [191]. No caso da banda O1s, a deconvolução revela dois picos distintos em 531,4 e 533,1 eV atribuídos às ligações S=O e C-O/OH, respectivamente (Figura 35d) [177,192]. Ao analisarmos o espectro de alta resolução de S2p, é possível identificar a presença da ligação S-H em 164,0 eV, atribuída à presença de grupos sulfidrilas. Adicionalmente, o pico centralizado em 166,7 eV é característico da ligação C=S, e dois picos centrados em 168,0 e 169,9 eV de espécies SO_x (x = 3 e 4) (Figura 35e) [190,193].

Esses resultados estão em concordância com as análises de FTIR, revelando que existem grupos oxigenados, sulfurados e nitrogenados na superfície dos N,S-CDS, confirmando a dopagem dos elementos N e S nas estruturas dos *carbon dots* e presença em grupos de superfície.

5.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

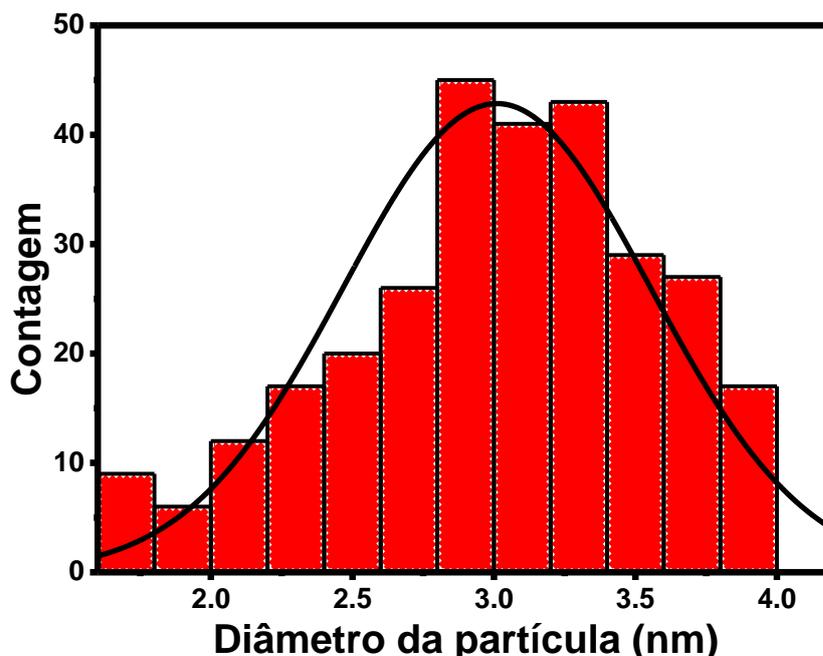
Foram obtidas imagens das nanopartículas de N,S-CDs em escalas de 5 e 50 nm, as quais apresentam formas esféricas e boa dispersão. As micrografias de TEM dos N,S-CDs são mostradas na Figura 36.

Figura 36. (a) Imagem de TEM em escala de 50 nm; (b) Imagem de TEM de alta resolução em escala de 5 nm para os N,S-CDs, dispersos em grade de cobre revestida de carbono.



A distribuição e o diâmetro médio foram calculados para um total de 292 partículas de N,S-CDs, o diâmetro médio foi de $3,0 \pm 0,5$ nm e foi calculado pela análise de tamanho utilizando o programa ImageJ®. O gráfico de distribuição é apresentado na Figura 37.

Figura 37. Histograma de distribuição de tamanho dos N,S-CDs.

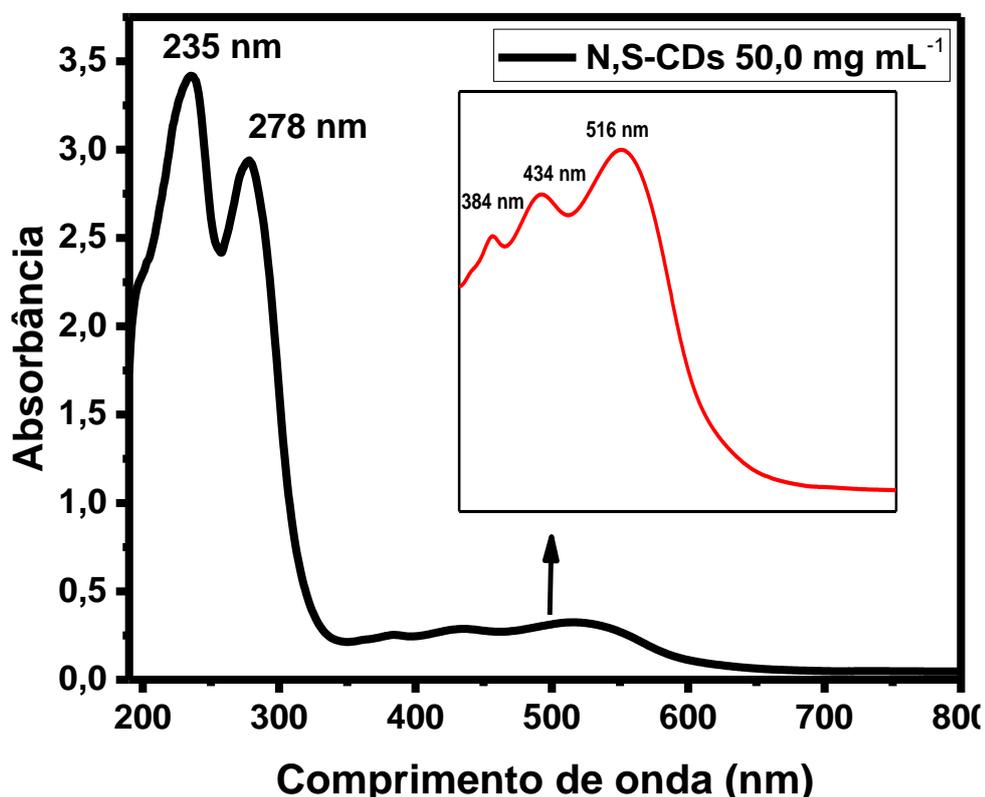


Yang *et al.* (2019) obtiveram CDs dopados com N e S usando o ácido 2,5-diaminobenzeno sulfônico por via de síntese hidrotermal, a 180 °C. As partículas analisadas por TEM apresentaram formatos esféricos com diâmetro médio de 4,8 nm [185]. E, portanto, espera-se que os N,S-CDs sintetizados nesse trabalho também apresentem faixa de tamanho próximo ao relatado. Novas análises serão feitas utilizando equipamentos de microscopia eletrônica de transmissão com maior resolução para elucidação morfológica.

5.2.5 Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do Ultravioleta-Visível

O espectro de absorção eletrônico UV-Vis foi obtido com a dispersão aquosa de 50,0 mg mL⁻¹ de N,S-CDs em solução ácida. Foi possível observar a presença de 5 bandas de absorção: 3 bandas na região do visível e 2 bandas na região do ultravioleta. O resultado da análise é mostrado na Figura 38.

Figura 38. Espectro de absorção eletrônica da suspensão aquosa de N,S-CDs em 4,0 mmol L⁻¹ de H₂SO₄.



O espectro eletrônico de absorção exibe dois comprimentos de onda máximos na região do ultravioleta, 278 e 235 nm, atribuídos às transições $\pi - \pi^*$ das ligações C=C. Além disso, três bandas de absorção na região do visível, 384, 434 e 516 nm atribuídas à transição $n - \pi$ das ligações C=O, C=N e S=O, presentes na nanopartícula [185].

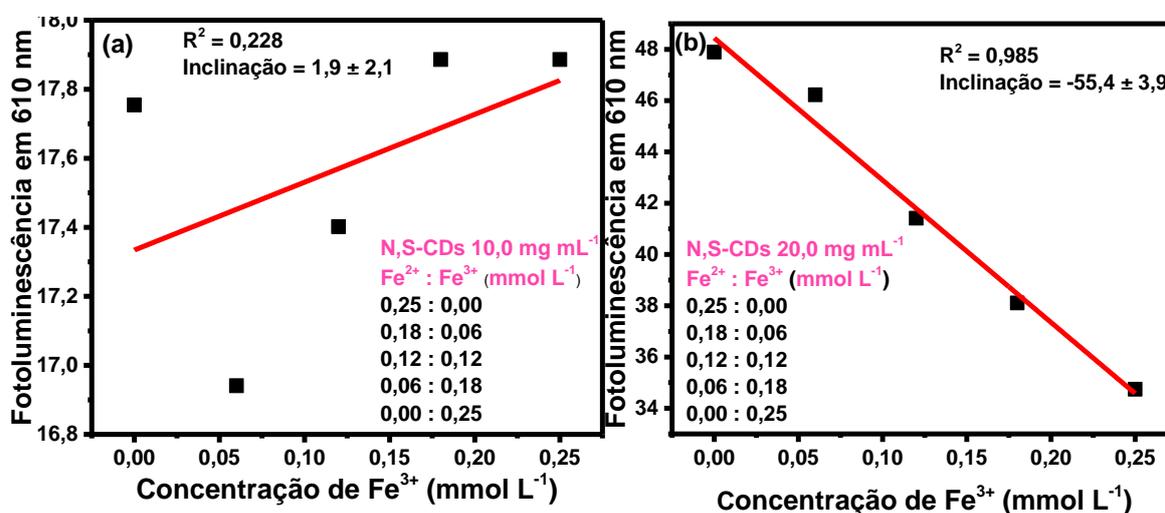
A rendimento quântico calculada para os N,S-CDs foi de 5 %, determinada em relação à Rodamina 590. Esse baixo rendimento comparado ao N-CDs pode estar associado à presença de defeitos na estrutura dos CDs, induzidos pela dopagem ou durante o processo de síntese, que neste caso, resultou em emissões deslocadas para o vermelho. No entanto a presença de grupos retiradores de elétrons, como (COOH, SOx) evidenciados nas análises de FTIR e XPS, podem ter contribuído para a diminuição do rendimento, pois esses grupos podem influenciar a recombinação de cargas, afetando a eficiência luminosa.

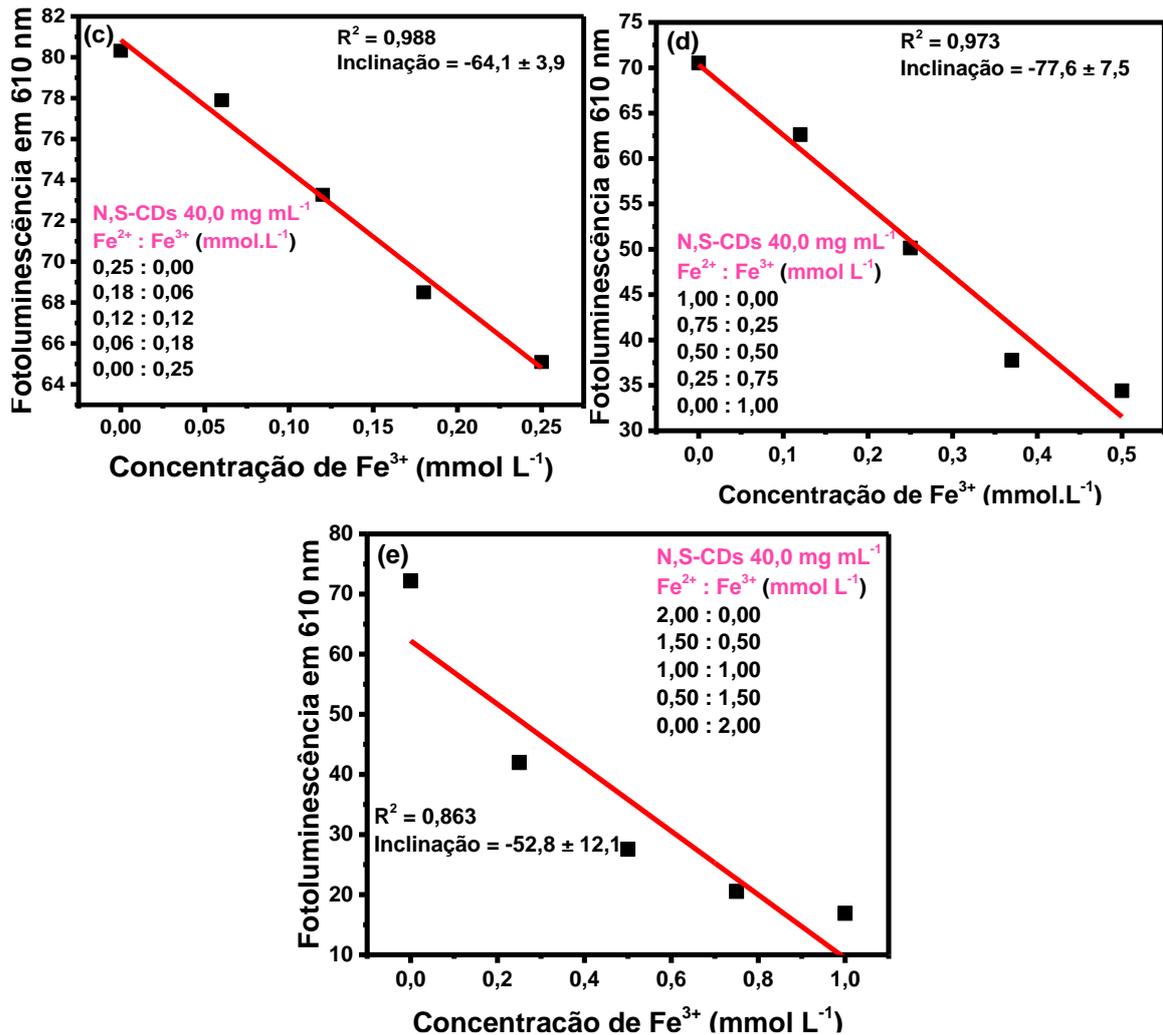
5.3 Sensor Fluorimétrico de N,S-CDs para Íons Fe^{3+}

A aplicação dos N,S-CDs é direcionada ao desenvolvimento de um sensor fluorimétrico para detecção e quantificação de irradiação ionizante do tipo raios X e fótons de raios gama. Desta forma, buscou-se investigar a interação do N,S-CDs na presença de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , simulando o processo que ocorre no dosímetro ao ser exposto à radiação ionizante.

Os ajustes lineares mostrados na Figura 39 (a - c), correspondem à variação da suspensão aquosa do N,S-CDs com 10,0; 20,0 e 40,0 mg mL^{-1} , mantendo o somatório da concentração total de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em 0,25 mmol L^{-1} . Na Figura 39 (c - e), a concentração da suspensão aquosa do N,S-CDs foi mantida em 40,0 mg mL^{-1} e variada a concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} com 0,25; 1,0 e 2,0 mmol L^{-1} .

Figura 39. (a - c) Ajuste linear para FL com a variação da concentração de N,S-CDs; (d - e) Ajuste linear para FL com a variação da concentração do par Fe^{2+} e Fe^{3+} .





Na análise da concentração de $10,0 \text{ mg mL}^{-1}$ de N,S-CDs, a adição de íons Fe^{3+} não apresentou relação linear com a intensidade da FL, apresentando diminuição acentuada da intensidade com a adição de $0,06 \text{ mmol L}^{-1}$ de íons Fe^{3+} (Figura 39a). A intensidade voltou a aumentar com adições de $0,12$ a $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ de íons Fe^{3+} .

O aumento da concentração de N,S-CDs de $20,0$ para $40,0 \text{ mg mL}^{-1}$ provocou aumento significativo no coeficiente angular, com inclinação de $-55,4 \pm 3,9$ e $-64,1 \pm 3,9$ e coeficientes lineares, $R^2 = 0,985$ e $0,988$, respectivamente (Figura 39b, Figura 39c).

O aumento da concentração dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} de $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ para $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ manteve o coeficiente linear, com $R^2 = 0,973$ e resultou em um coeficiente de inclinação de $-77,6 \pm 7,5$ (Figura 39d). O uso de $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na suspensão aquosa do N,S-CDs, provocou a diminuição da FL com adição de $0,5$ e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{3+} , variando muito pouco para maiores adições de íons Fe^{3+} (Figura

39e). A partir dos valores do coeficiente de inclinação e linearidade, obtidos pelo ajuste linear, foi determinado a melhor composição para irradiação com fótons de raios gama, resultando em uma composição com 40,0 mg mL⁻¹ de suspensão de N,S-CDs e 1,0 mmol L⁻¹ de íons Fe²⁺.

Em CDs dopados, a emissão de FL é em grande maioria causada pela recombinação da radiação de éxcitons aprisionados devido a defeitos de superfície. Na presença de íons metálicos os éxcitons podem transferir sua energia para os centros metálicos por processo não radiativo, causando a diminuição da FL [194].

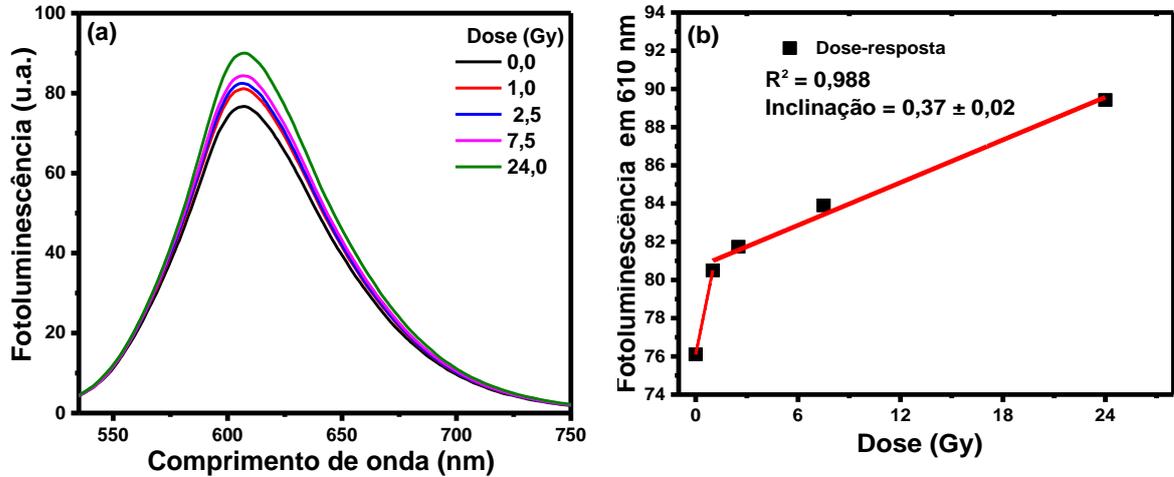
A diminuição da intensidade da FL com adição de Fe³⁺ deve-se a presença de vários grupos funcionais de superfície, como COOH, OH, NH₂, dentre outros, que podem atuar como bases de Lewis e complexar com os íons de Fe³⁺ adicionados, causando a diminuição da FL do N,S-CDs.

Vários trabalhos relataram a diminuição da FL de CDs dopados com nitrogênio e enxofre em presença de íons Fe³⁺ [195–199]. Tais *carbon dots* exibiram resposta seletiva, e relação linear entre a diminuição da FL e o aumento da concentração dos íons a íons Fe³⁺ [200]. A diminuição na intensidade da FL dos CDs dopados com heteroátomo e em presença de íons Fe³⁺ não se limitou a sistema de matriz simples. A presença de baixa concentração de Fe³⁺ em células fúngicas causaram a diminuição da FL dos CDs [201].

5.4 Irradiação da Suspensão de Fe²⁺-N,S-CDs com Raios Gama

Na investigação como sensor de radiação ionizante, a suspensão aquosa foi produzida com 4,0 mmol L⁻¹ de H₂SO₄, 1,0 mmol L⁻¹ de íons Fe²⁺ e 40,0 mg mL⁻¹ de N,S-CDs e irradiada com fótons de raios gama. As doses avaliadas correspondem ao intervalo de 0,0 a 24,0 Gy. Os espectros de emissão excitados em 520 nm foram coletados e estão reportados na Figura 40 (a) e sua dose-resposta na Figura 40 (b).

Figura 40. (a) Espectros de emissão da suspensão aquosa de Fe^{2+} -N,S-CDs pós-irradiação com fótons de raios gama; (b) Ajuste linear da dose-resposta para o intervalo de 0,0 a 24,0 Gy.



Os espectros de FL da suspensão aquosa de Fe^{2+} -N,S-CDs mostrados na da Figura 40 (a) indicam que a suspensão apresenta sensibilidade a radiação gama. Foi observado que a intensidade da FL aumentou com o incremento da dose, e duas regiões de sensibilidade são observadas. A sensibilidade para o intervalo de 0,0 a 1,0 Gy foi muito superior comparada a sensibilidade para faixa de dose de 2,5 a 24,0. Os valores da primeira região de doses foram desconsiderados devido a quantidade de pontos pertencentes ao intervalo. A segunda região de dose, apresenta linearidade, com $R^2 = 0,988$ e sensibilidade $0,37 \pm 0,02 \text{ Gy}^{-1}$.

Foi observado no item **5.3.** que a variação da concentração dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na suspensão aquosa de N,S-CDs leva a uma diminuição da FL à medida que a concentração de íons Fe^{3+} aumenta. Portanto, esperava-se que a irradiação da suspensão aquosa de Fe^{2+} -N,S-CDs resultasse na diminuição da FL, pois a formação de íons Fe^{3+} aumenta proporcionalmente com a dose absorvida. Entretanto, foi observado que a irradiação da suspensão aquosa de Fe^{2+} -N,S-CDs aumentou a FL, mostrando um comportamento inverso.

Pu *et al.* (2020) relataram que a adição de íons Fe^{3+} na suspensão aquosa contendo CDs dopado com nitrogênio causou aumento na intensidade da FL [164]. Para investigar o mecanismo de FL, o potencial zeta dos CDs com e sem a presença

de Fe^{3+} foram medidos. Foi constatado que a carga superficial positiva dos CDs aumentou com a adição dos íons Fe^{3+} , indicando que as espécies não interagiram por via eletrostática, diminuindo o efeito de auto absorção da radiação emitida entre os CDs, e a intensidade da FL aumentou em conformidade.

A produção de espécies reativas causada pela radiação também pode modificar a estrutura de moléculas fluorescentes e provocar aumento da FL. Esse processo foi relatado no desenvolvimento de um sensor fluorimétrico à base de poliácridamida para detectar doses de radiação em células tumorais irradiadas por raios X. O nanogel quando exposto a radiação ionizante teve sua FL aumentada devido à reação de substituição via radical da espécie, (HO^{\bullet}) na estrutura da cumarina, ligada ao nanogel. O sensor apresentou dose-resposta linear para a faixa de 0 a 20 Gy e dose mínima detectável de 0,1 Gy [126].

Desta forma, não podemos afirmar que o aumento da FL pós-irradiação da suspensão aquosa de Fe^{2+} -N,S-CDs pode ter provocado modificação na estrutura das nanopartículas, com formação de novas ligações químicas ou se há existência dos dois processos: a diminuição da FL causada pela formação de íons Fe^{3+} e o aumento da FL causada pela oxidação da superfície da nanopartícula. Novos estudos serão realizados para investigar tal comportamento.

O objetivo em sintetizar *carbon dots* com emissão de fluorescência vermelha é sua aplicação como dosímetros 3D de radiação ionizante e desta forma incorporá-los junto com a solução Fricke em uma matriz de gel para serem usados como objeto simulador, no planejamento de dose de paciente a serem tratados com radioterapia. O volume do dosímetro irradiado pode ser avaliado por tomografia computadorizada, no qual é usado comprimentos de onda da luz vermelha para obtenção de imagens em diferentes planos e posterior reconstrução tridimensional [202,203]. O uso da luz vermelha é preferido devido sua baixa dispersão em matrizes translúcidas e alto poder de penetração [160,204]. Portanto, qualquer alteração causada pela irradiação no dosímetro contendo CDs pode ser avaliada pela luz vermelha do tomógrafo.

Também vale ressaltar que o uso de nanopartículas de CDs dopados com nitrogênio e enxofre para avaliação dosimétrica pode ser vantajoso, devido a presença de diversos grupos de superfície que podem interagir com a matriz e os íons Fe^{3+}

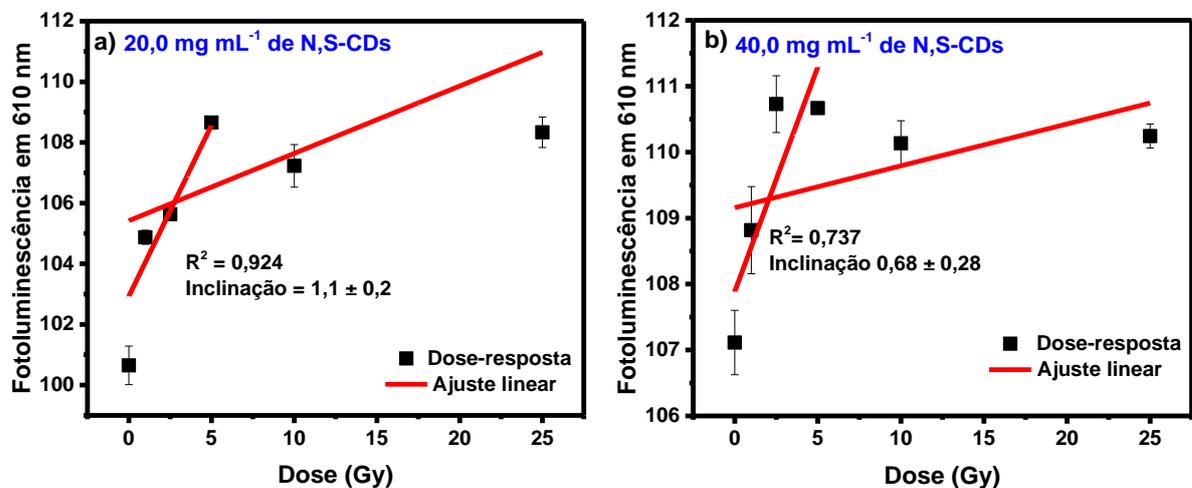
formados pós-irradiação. Tais interações deverá manter as nanopartículas presas na rede polimérica eliminando o problema da difusão. Desta forma, a informação da dose será preservada e poderá ser avaliada com maior acurácia. A incorporação da suspensão de CDs em matriz hidrogel pode garantir as características de um dosímetro tecido equivalente e não tóxico.

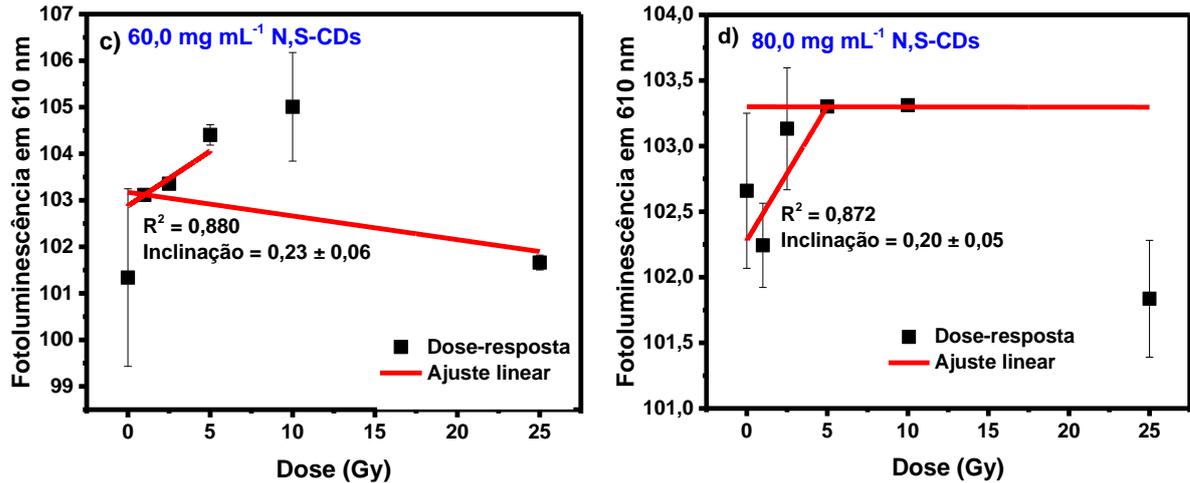
5.4.1 Efeito da Concentração dos N,S-CDs Irradiação com Raios Gama

A faixa de concentração investigada da suspensão de N,S-CDs variou de 20,0 a 80,0 mg mL⁻¹, proporcionando um amplo intervalo de concentração para avaliar a resposta fotoluminescente à radiação gama. O estudo foi conduzido através da mistura dos N,S-CDs com a solução Fricke, com concentração de Fe²⁺ fixa em 1,5 mmol L⁻¹ e ácido sulfúrico em 4,0 mmol L⁻¹.

Os resultados apresentados na Figura 41 (a – d) revelam a influência da concentração dos N,S-CDs na variação da intensidade da fotoluminescência em 610 nm no intervalo de dose de 0,0 a 25 Gy. Os parâmetros apresentados na curva dose-resposta correspondem ao intervalo de 0,0 a 5,0 Gy.

Figura 41. Curvas dose-resposta das suspensões aquosas de Fe²⁺-N,S-CDs com 4,0 mmol L⁻¹ de H₂SO₄, irradiadas com raios gama.





O ajuste da reta foi aplicado para obtenção de dados estatísticos que descrevam de forma quantitativa uma análise comparativa entre as concentrações investigadas e o intervalo de dose adotado. O modelo foi aplicado tanto para o intervalo de 0,0 a 5,0 Gy, quanto para o intervalo de 0,0 a 25,0 Gy.

Foi observado que para todas as concentrações investigadas houve um pequeno aumento na intensidade da fotoluminescência da suspensão Fe²⁺-N,S-CDs para o intervalo de 0,0 a 5,0 Gy. Em doses maiores que 5,0 Gy, observa-se que não há aumento na intensidade da FL, mas geralmente um decréscimo. O ajuste linear aplicado para todo o intervalo de dose (0,0 a 25,0 Gy) e todas as concentrações indicou a inexistência de linearidade entre a intensidade da FL com a dose absorvida, como mostrado na Figura (b – d).

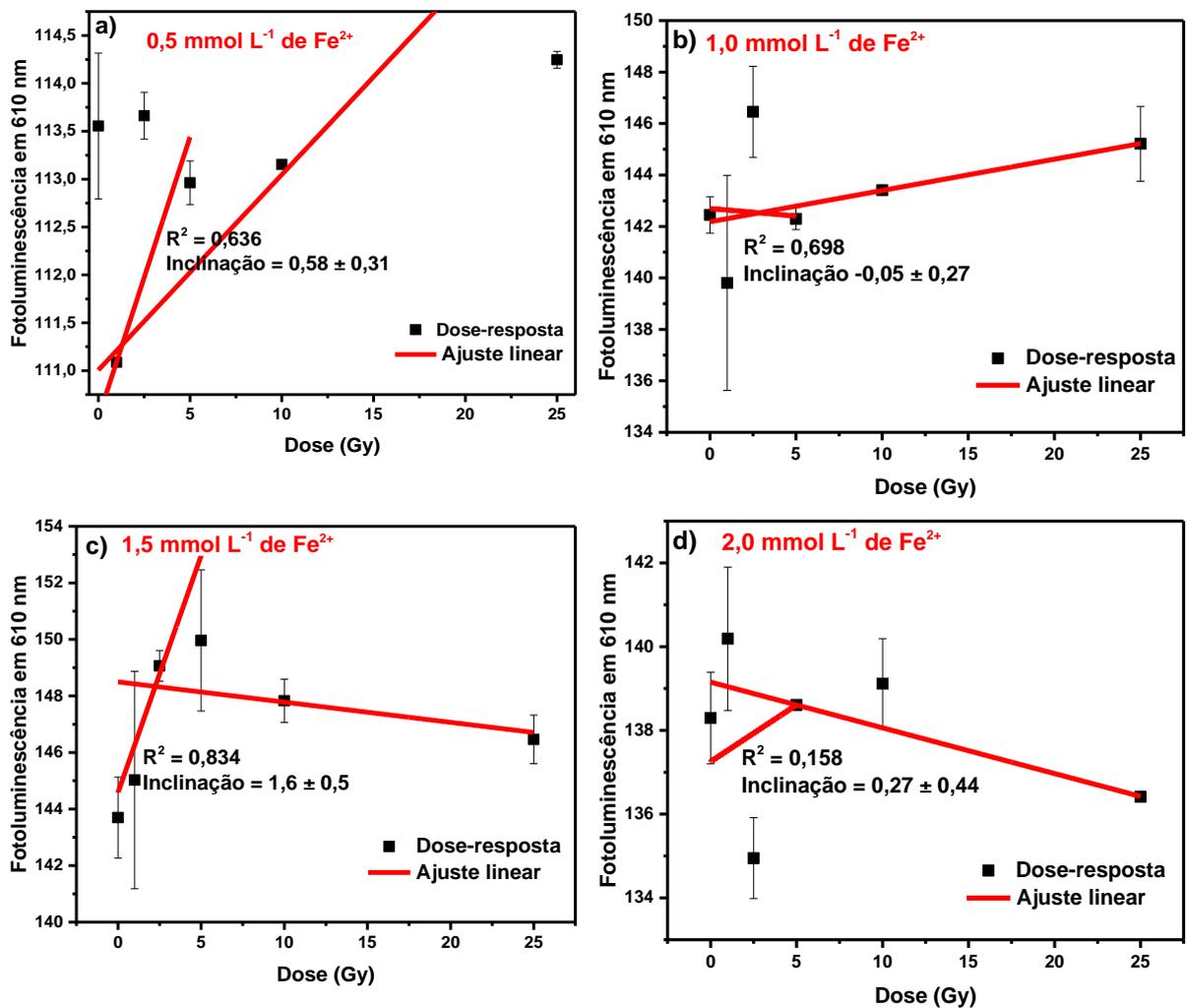
Essa ausência de uma tendência direcional sugere que a concentração de N,S-CDs pode não ter uma correlação linear com a resposta fotoluminescente nesse intervalo específico de concentrações. Pode-se inferir que outros fatores, além da concentração de N,S-CDs, desempenham papéis relevantes na resposta do sistema à irradiação gama.

Essa observação ressalta a complexidade do comportamento do sistema e a necessidade de investigações mais aprofundadas para compreender os mecanismos subjacentes. Possíveis fatores, como interações complexas entre N,S-CDs, efeitos de saturação ou limitações nas reações químicas, podem influenciar a resposta fotoluminescente sob as diferentes concentrações avaliadas.

5.4.2 Efeito da Concentração de Fe^{2+} Irradiação com Raios Gama

O efeito da concentração de íons Fe^{2+} presentes na solução Fricke incorporada à suspensão de N-SCDs também foi investigado. O intervalo de concentração estudado para o Fe^{2+} foi de 0,5 a 2,0 mmol L^{-1} , mantendo-se a concentração de N,SCDs em 40,0 mg mL^{-1} e a concentração de ácido sulfúrico em 4,0 mmol L^{-1} . Os resultados são apresentados na Figura 42 (a – d).

Figura 42. Curvas dose-resposta das suspensões aquosas de Fe^{2+} -N,SCDs com 4,0 mmol L^{-1} de H_2SO_4 irradiadas com raios gama



A partir do ajuste linear, foi observado que apenas a concentração de 1,5 mmol L^{-1} de Fe^{2+} apresentou um pequeno aumento na intensidade de fotoluminescência

para doses no intervalo de 0,0 a 5,0 Gy. Para doses superiores a 5,0 Gy, a intensidade de fotoluminescência diminuiu, indicando uma resposta específica à concentração de $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} dentro da faixa estudada. Em contraste, as outras concentrações de Fe^{2+} apresentaram um comportamento aleatório em relação à intensidade de fotoluminescência em todo o intervalo de doses investigado (Figura 42a, b e d). Nessas condições experimentais, as concentrações não exibiram uma resposta consistente à variação da dose de radiação.

Foi constatado resultados contraditórios entre o comportamento da fotoluminescência dos N,S-CDs na presença de íons Fe^{3+} (**item 5.3.**) e o aumento da fotoluminescência em resposta à irradiação com raios gama da suspensão Fe^{2+} -N,S-CDs. No primeiro estudo, a diminuição da fotoluminescência com o aumento da concentração de íons Fe^{3+} indica uma possível interação entre os íons Fe^{3+} e os N,S-CDs, resultando em uma diminuição da emissão fotoluminescente. Por outro lado, no estudo de otimização com fótons de raios gama, a observação de que tanto a concentração dos N,S-CDs quanto a concentração de Fe^{2+} contribuem para o aumento da fotoluminescência em resposta à dose de irradiação, isso sugere uma influência positiva da radiação gama nesse sistema. O entendimento desses resultados aparentemente conflitantes exigirá investigações adicionais para elucidar os mecanismos subjacentes.

5.5 Investigação do Mecanismo de Interação da suspensão Fe^{2+} -N,S-CDS com Fe^{3+} e H_2O_2

Uma investigação mais abrangente pôde ser realizada para a compreensão do mecanismo subjacente ao comportamento fotoluminescente dos N,S-CDs em resposta à irradiação com raios gama, e para isso, as seguintes combinações foram investigadas:

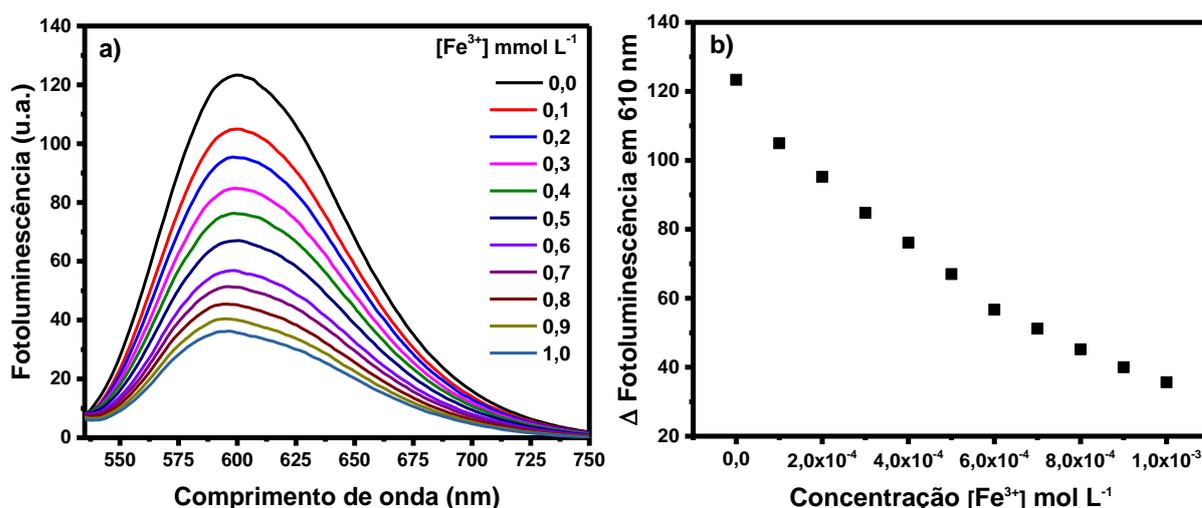
- N,S-CDs em presença de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . Esta condição permitirá analisar a interação direta entre os N,S-CDs e íons ferro em diferentes estados de oxidação.
- N,S-CDs em presença de H_2O_2 . Isso ajudará a entender os efeitos isolados das espécies radicalares nas propriedades fotoluminescentes dos N,S-CDs.

- N,S-CDs em presença de íons Fe^{2+} e H_2O_2 (peróxido de hidrogênio). A inclusão de H_2O_2 visa examinar os efeitos da presença de peróxido de hidrogênio que é formado pós-irradiação, o qual pode atuar como agente oxidante dos íons Fe^{2+} .
- N,S-CDs em presença de íons Fe^{3+} e H_2O_2 . Essa configuração permitirá explorar as interações complexas entre as N,S-CDs, íons ferro em seu maior estado de oxidação e as espécies radicalares que são formadas durante a irradiação com raios gama.

Essas combinações foram escolhidas com base nas diferentes espécies químicas que são formadas durante a irradiação da suspensão contendo inicialmente as nanopartículas e íons Fe^{2+} .

Na primeira investigação empregou-se a suspensão dos N,S-CDS em conjunto com íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , simulando o processo análogo à irradiação quando uma suspensão contendo as nanopartículas de N,S-CDs e a solução Fricke é exposta a radiação ionizante, como fótons de raios X e raios gama. Os espectros FL foram coletados ao longo da variação da concentração dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} e são apresentados na Figura 43 (a). Adicionalmente, a resposta da FL em relação ao aumento da concentração de Fe^{3+} foi analisada e é mostrada na Figura 43 (b). Durante o experimento, a adição de Fe^{3+} variou de 0,0 a 1,0 mmol L^{-1} , enquanto as concentrações de Fe^{2+} foram ajustadas de 1,0 a 0,0 mmol L^{-1} . A concentração de N,S-CDs foi mantida fixa ao longo do procedimento.

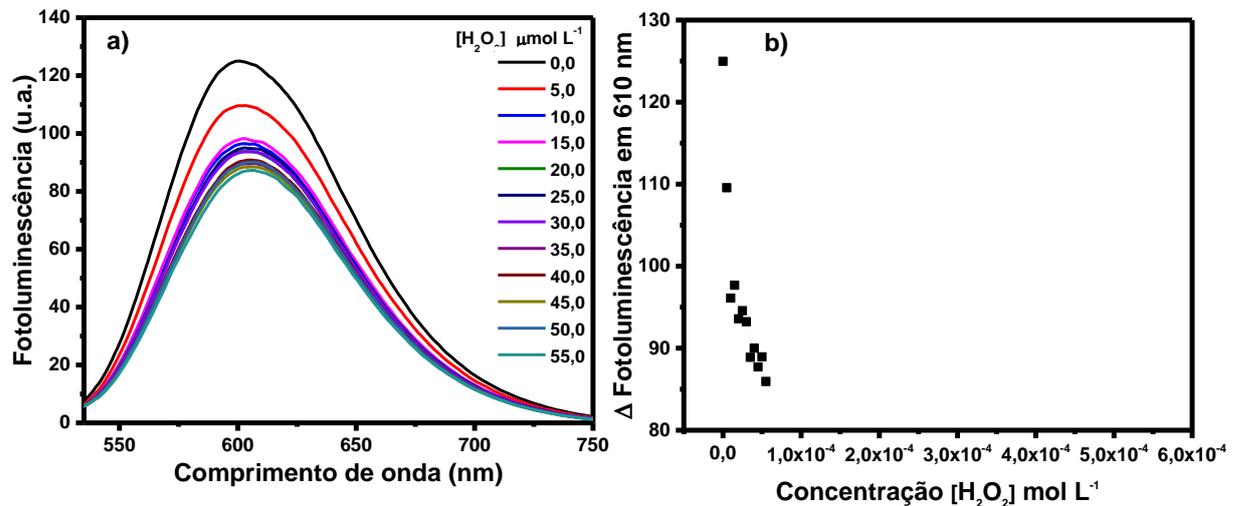
Figura 43. (a) Espectros de FL da suspensão em presença dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} com $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2SO_4 ; (b) Resposta da FL em função da concentração de Fe^{3+} .



Os espectros na Figura 43 (a) demonstram a diminuição da intensidade da FL à medida que a concentração de Fe^{3+} aumenta. A resposta da FL em função da concentração de Fe^{3+} mostrada na Figura 43 (b) indica que mesmo não sendo um comportamento linear, existe uma relação entre a presença de íons Fe^{3+} e a redução da fotoluminescência, indicando uma influência negativa desses íons na emissão de luz pelas nanopartículas de N,S-CDs.

No segundo experimento de investigação, focado nos possíveis processos de interações capazes de afetar a intensidade da FL dos N,S-CDs, foi utilizada a suspensão apenas na presença de H_2O_2 . Desta forma, foi possível investigar os efeitos específicos das espécies radicalares. Os espectros de fotoluminescência são apresentados na Figura 44 (a), enquanto a resposta da FL ao aumento da concentração de peróxido é mostrada na Figura 44 (b). Durante o experimento, somente a concentração de H_2O_2 foi variada.

Figura 44. (a) Espectros de FL da suspensão N,S-CDs em presença de H_2O_2 com $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2SO_4 ; (b) Resposta da FL em função da concentração de H_2O_2 .



Na Figura 44 (b) foi constatada a diminuição da FL, que sofreu maiores decréscimo nas duas primeiras adições de peróxido, $5,0$ e $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente, seguidas de diminuições menos acentuadas para maiores concentrações de H_2O_2 , indicando possíveis reações de oxidação na superfície dos N,S-CDs.

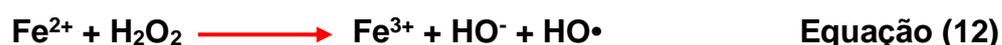
Foi evidenciado através das técnicas de caracterização, a presença de grupos funcionais como $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, estes grupos podem sofrer oxidação quando em presença de agentes oxidantes como H_2O_2 , e a formação de grupos funcionais em seus maiores estados de oxidação ($\text{C}=\text{O}/\text{COOH}$, SO_2 , HSO_3). Por serem grupos retiradores de elétrons, a presença desses grupos pode dificultar a recombinação elétron-buraco e consequentemente a diminuição da FL nos N,S-CDs.

Bogireddy *et al.* (2019) utilizaram pontos quânticos de grafeno dopados com nitrogênio para quantificação de H_2O_2 . Conforme esperado, a intensidade da FL das nanopartículas diminui com o aumento da concentração de H_2O_2 . O possível mecanismo de diminuição da FL após a adsorção de H_2O_2 pelas nanopartículas foi atribuído à transferência de elétrons, devido à oxidação dos grupos $-\text{OH}$ de superfície a aldeídos ou ácidos carboxílicos pela presença de H_2O_2 [205].

Zhou *et al.* (2018) após obterem *carbon dots* dopados com fósforo e tratarem com H₂O₂, evidenciaram no espectro de absorção UV-Vis o aumento na banda de absorção para comprimento de onda menor que 300 nm e o deslocamento no comprimento de onda de emissão da FL do azul para o verde. Esses fenômenos foram justificados pelo aumento da quantidade de grupos funcionais oxidados na superfície dos CDs após o tratamento [206].

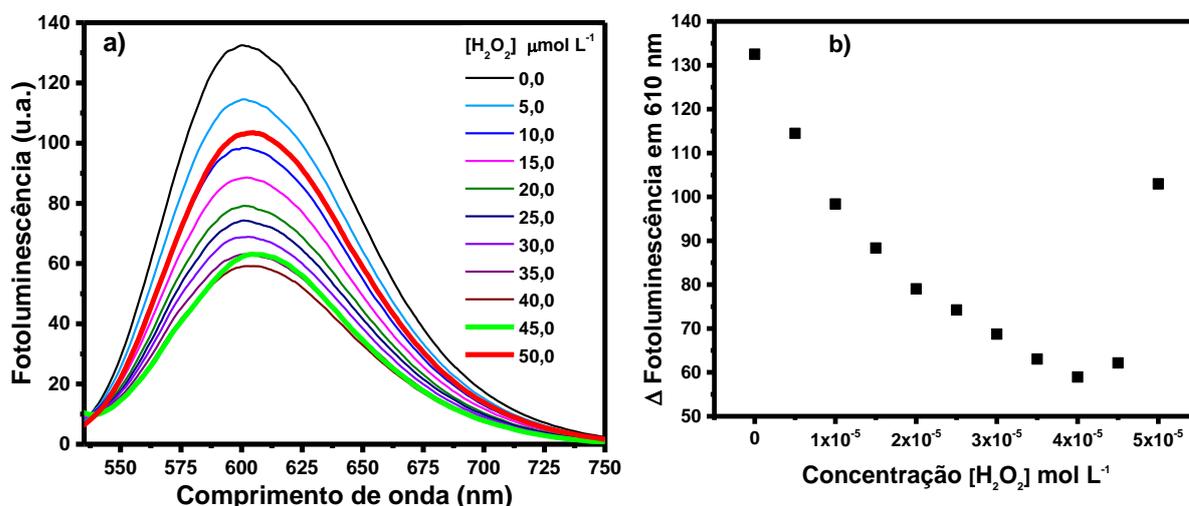
O uso de *carbon dots* para detecção de peróxido pode resultar na supressão da FL e também na mudança no comprimento de onda máximo de emissão. Chu *et al* (2016) sintetizaram CDs dopados com nitrogênio para serem usados como sensores ópticos na detecção de H₂O₂. A interação dos CDs com o peróxido resultou na mudança de comprimento de onda de emissão [207].

O terceiro experimento explorou a interação entre os N,S-CDS com íons Fe²⁺ e H₂O₂, simulando condições de formação de espécies radicalares, como H•, HO₂• e H₂O₂, quando uma solução Fricke é exposta à radiação ionizante. A reação a seguir é conhecida como reação de Fenton. Nessa reação, o H₂O₂, é capaz de gerar estados de oxidação mais elevados do ferro, como expressada na Equação (12) [208].



Os espectros de FL foram registrados em função da variação da concentração de peróxido e são apresentados na Figura 45 (a). Adicionalmente, a resposta da FL está representada na Figura 45 (b). Durante o experimento dois parâmetros foram variados simultaneamente: a adição de peróxido que variou de 5,0 a 50,0 μmol L⁻¹, a concentração de Fe²⁺ que variou de 1,0 a 0,0 mmol L⁻¹ mantendo-se fixa a concentração dos N,S-CDs em 30,0 mg mL⁻¹.

Figura 45. (a) Espectros de FL da suspensão em presença dos íons Fe^{2+} e H_2O_2 com $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2SO_4 ; (b) Resposta da FL em função da concentração de H_2O_2 .



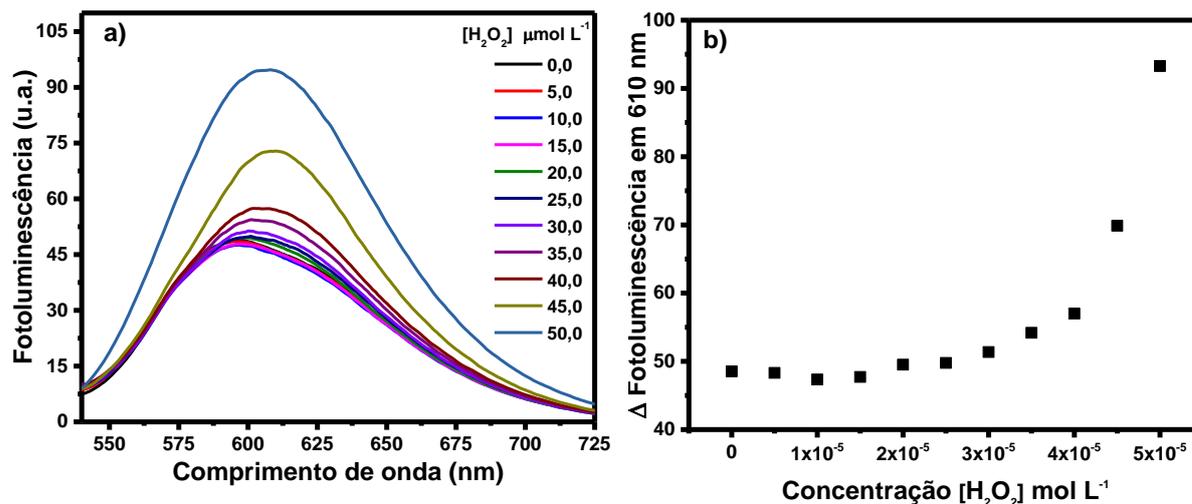
Na Figura 45 (a) foi observado que os espectros de FL tem sua intensidade reduzida correspondente ao intervalo de concentração de $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $40,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 . A adição de H_2O_2 , como agente oxidante, promove a oxidação dos íons Fe^{2+} para íons Fe^{3+} , resultando na queda da FL dos N,S-CDs devido à interação desses íons com os grupos de superfície. A quantidade máxima de Fe^{3+} formada foi alcançada quando a concentração de H_2O_2 atingiu $40,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, e Fe^{2+} de $0,2 \text{ mmol mol L}^{-1}$ como mostrado na Figura 45 (b).

O aumento na intensidade da FL, observado quando a concentração de H_2O_2 na suspensão de N,S-CDs foi $45,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , é atribuído à menor concentração de Fe^{2+} no meio ($0,1 \text{ mmol mol L}^{-1}$) representados pelo espectro de cor verde e vermelha. Assim, a concentração de íons Fe^{3+} formados foi limitada à concentração dos íons Fe^{2+} , resultando em um aumento da fotoluminescência em comparação com o ensaio contendo $0,2 \text{ mmol mol L}^{-1}$ de Fe^{2+} . O apreciável aumento na intensidade da FL quando a concentração de peróxido foi elevada para $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ é explicado pela inexistência dos íons Fe^{2+} , não havendo formação de íons Fe^{3+} , principal supressor da FL. Vale ressaltar que os íons de Fe^{3+} afetam de forma mais significativa a diminuição da FL, visto que apenas a adição de peróxido não restaura a intensidade inicial, contribuindo também para sua diminuição.

Em estudos anteriores, Song *et al.* (2017) observaram que a fluorescência dos CDs pode ser suprimida quando Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} por H_2O_2 , produzido na reação de oxidação da glicose na presença da enzima glicose oxidase[209]. Shi *et al.* (2017) utilizaram CDs com emissão verde para quantificar Fe^{2+} em meio aquoso, contudo, isso só foi possível com a adição de um agente oxidante, o H_2O_2 . Quando H_2O_2 e Fe^{2+} eram adicionados simultaneamente à solução aquosa de CDs, a intensidade de fluorescência era diminuída [210].

O quarto experimento envolveu a suspensão de N,S-CDs na presença de íons Fe^{3+} e H_2O_2 , simulando as espécies radicalares e os íons Fe^{3+} formados durante a irradiação de uma solução Fricke. Os espectros de FL são apresentados na Figura 46 (a), e a resposta da FL em relação ao aumento da concentração de peróxido é mostrada na Figura 46 (b). Durante o experimento, o intervalo de concentração variou para o H_2O_2 de 0,0 a 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, Fe^{3+} variou de 1,0 a 0,0 mmol L^{-1} , e a concentração de N,S-CDs foi mantida constante, 30 mg mL^{-1} .

Figura 46. (a) Espectros de FL da suspensão em presença dos íons Fe^{3+} e H_2O_2 com 4,0 mmol L^{-1} de H_2SO_4 ; (b) Resposta da FL em função da concentração de H_2O_2 .



Observou-se que a intensidade da FL permaneceu constante até a adição de 15,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 . No entanto, à medida que a concentração de H_2O_2 foi aumentada de 20,0 para 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, ocorreu um aumento na intensidade da FL. A baixa e constante intensidade da FL inicial é sugerida pela alta concentração de íons

Fe^{3+} . Entretanto, com a diminuição em sua concentração à medida que a concentração de H_2O_2 aumenta, a intensidade da FL volta a aumentar. Esse resultado reafirma que os íons Fe^{3+} , apesar de não serem os únicos, são os principais contribuintes na supressão da FL dos N,S-CDs.

Baseado na investigação do mecanismo de interação da suspensão Fe^{2+} -N,S-CDs com íons Fe^{3+} e H_2O_2 , e a irradiação com fótons de raios gama, foi evidenciado uma discrepância nos resultados observados, que pode ser atribuída às diferentes interações que ocorrem em cada cenário experimental. Na introdução de agentes oxidantes, como íons Fe^{3+} e H_2O_2 , reações de oxidação podem ser promovidas na superfície das nanopartículas, levando à diminuição da FL dos N,S-CDs, como observado nos experimentos.

Por outro lado, a exposição da suspensão Fe^{2+} -N,S-CDs à radiação gama pode levar à formação de espécies radicalares, como $\text{H}\cdot$ e $\text{HO}_2\cdot$, que podem interagir de maneira diferente com os N,S-CDs. A interação com essas espécies pode desencadear processos que aumentam a emissão de luz, compensando possíveis efeitos de supressão da FL causados pela oxidação dos CDs.

6 CONCLUSÕES

Foram obtidos CDs por meio de síntese hidrotermal de etapa única e fácil preparo, utilizando a abordagem *bottom-up*. As nanopartículas apresentaram emissão em comprimentos de onda na região azul para os CDs dopados com nitrogênio e emissão em comprimentos de onda na região vermelha para os CDs dopados com nitrogênio e enxofre. Utilizando técnicas de caracterização, foi possível identificar a presença dos átomos dopantes na estrutura grafitica do núcleo e nos grupos de superfície. Os CDs apresentaram tamanho inferior a 3,2 nm e emissão de fluorescência governada pelos estados de superfície, devido à presença de defeitos gerados pelos grupos químicos de passivação. A presença desses grupos conferiu aos CDs elevada solubilidade em água.

Os CDs exibiram comprimento de onda de emissão independente do comprimento de onda de excitação e alta rendimento quântico para os N-CDs. Na presença de altas concentrações de íons H^+ e íons Fe^{3+} , ambos os CDs tiveram sua fluorescência diminuída.

Sob condições otimizadas, a suspensão aquosa de N-CDs com a solução Fricke mostrou sensibilidade à radiação gama e raios X, medida pela diminuição da fluorescência com o aumento da dose absorvida. Apresentou ótima sensibilidade para doses baixas e resposta linear para um amplo intervalo de dose, com faixa útil de 0,0 a 100,0 Gy. A suspensão mostrou-se estável e dose mínima detectável comparável aos dosímetros Fricke já estudados.

Os experimentos conduzidos para compreender o mecanismo de interação entre a suspensão Fe^{2+} -N,S-CDs com os fótons de raios gama demonstraram a existência de diferentes interações que ocorrem em cada cenário experimental. As informações obtidas forneceram evidências da redução da FL em resposta à introdução de íons Fe^{3+} e H_2O_2 , enquanto a irradiação com fótons de raios gama resultou em um aumento na fluorescência. Esses resultados apresentam perspectivas promissoras para estudos futuros envolvendo matrizes de gel e sua aplicação no planejamento de dose em radioterapia.

7 REFERÊNCIAS

- [1] Jeevanandam J, Barhoum A, Chan Y S, Dufresne A and Danquah M K 2018 Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations *Beilstein Journal of Nanotechnology* **9** 1050–74
- [2] Xu X, Ray R, Gu Y, J. Ploehn H, Gearheart L, Raker K and A. Scrivens W 2004 Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments *J Am Chem Soc* **126** 12736–7
- [3] Liang W, Bunker C E and Sun Y P 2020 Carbon Dots: Zero-Dimensional Carbon Allotrope with Unique Photoinduced Redox Characteristics *ACS Omega* **5** 965–71
- [4] Cayuela A, Soriano M L, Carrillo-Carrión C and Valcárcel M 2016 Semiconductor and carbon-based fluorescent nanodots: The need for consistency *Chemical Communications* **52** 1311–26
- [5] Kou X, Shicui J, Park S-J and Meng L-Y 2020AD A review: recent advances in preparations and applications of heteroatom-doped carbon quantum dots *Dalton Transactions* **49** 6915–38
- [6] Liu J, Li R and Yang B 2020 Carbon Dots : A New Type of Carbon-Based Nanomaterial with Wide Applications
- [7] Wang Y and Hu A 2014 Carbon quantum dots: Synthesis, properties and applications *J Mater Chem C Mater* **2** 6921–39
- [8] Lecroy G E, Messina F, Sciortino A, Bunker C E, Wang P, Fernando K A S and Sun Y P 2017 Characteristic Excitation Wavelength Dependence of Fluorescence Emissions in Carbon “quantum” Dots *Journal of Physical Chemistry C* **121** 28180–6
- [9] Mansuriya B D and Altintas Z 2018 Carbon Dots: Classification, Properties, Synthesis, Characterization, and Applications in Health Care-An Updated Review (2018-2021) 11
- [10] Cui L, Ren X, Sun M, Liu H and Xia L 2021 Carbon dots: Synthesis, properties and applications *Nanomaterials* **11**
- [11] Carbonaro, Corpino, Salis, Mocci, Thakkar, Olla and Ricci 2019 On the Emission Properties of Carbon Dots: Reviewing Data and Discussing Models *C — Journal of Carbon Research* **5** 60

- [12] Fresco-cala B, Soriano M L, Sciortino A and Cannas M 2018 simultaneous nanostructured self-assembly via triazine removal and efficiency monitoring 29939–46
- [13] Bruno F, Sciortino A, Buscarino G, Soriano M L, Ríos Á, Cannas M, Gelardi F, Messina F and Agnello S 2021 A comparative study of top-down and bottom-up carbon nanodots and their interaction with mercury ions *Nanomaterials* **11**
- [14] Sharma A and Das J 2019 Small molecules derived carbon dots: Synthesis and applications in sensing, catalysis, imaging, and biomedicine *J Nanobiotechnology* **17** 1–24
- [15] Lecroy G E, Messina F, Sciortino A, Bunker C E, Wang P, Fernando K A S and Sun Y P 2017 Characteristic Excitation Wavelength Dependence of Fluorescence Emissions in Carbon “quantum” Dots *Journal of Physical Chemistry C* **121** 28180–6
- [16] Mounier A, Lazare S and Floréal D 2019 LEDSF: un nouvel outil pour l'étude de la fluorescence UV des matériaux du patrimoine culturel *Instrumentation portable* 99–121
- [17] Carrara S 2017 Towards new efficient nanostructured hybrid materials for ECL applications 1–226
- [18] Longbottom C, Vernon B, Perfect E, Haughey A M, Christie A and Pitts N 2021 Initial investigations of a novel bioluminescence method for imaging dental demineralization *Clin Exp Dent Res* **7** 786–94
- [19] Wehrmann C M, Imran M, Pointer C, Fredin L A, Young E R and Chen M S 2020 Spin multiplicity effects in doublet: Versus singlet emission: The photophysical consequences of a single electron *Chem Sci* **11** 10212–9
- [20] Lakowicz J R 2006 *Principles of fluorescence spectroscopy, 3rd Principles of fluorescence spectroscopy, Springer, New York, USA, 3rd edn, 2006.*
- [21] Zhu S, Tang S, Zhang J and Yang B 2012 Control the size and surface chemistry of graphene for the rising fluorescent materials *Chemical Communications* **48** 4527–39
- [22] Sk M A, Ananthanarayanan A, Huang L, Lim K H and Chen P 2014 Revealing the tunable photoluminescence properties of graphene quantum dots *J Mater Chem C Mater* **2** 6954–60

- [23] Kwon W, Lee G, Do S, Joo T and Rhee S W 2014 Size-controlled soft-template synthesis of carbon nanodots toward versatile photoactive materials *Small* **10** 506–13
- [24] Tian Z, Zhang X, Li D, Zhou D, Jing P, Shen D, Qu S, Zboril R and Rogach A L 2017 Full-Color Inorganic Carbon Dot Phosphors for White-Light-Emitting Diodes *Adv Opt Mater* **5** 1–9
- [25] Miao X, Qu D, Yang D, Nie B, Zhao Y, Fan H and Sun Z 2018 Synthesis of Carbon Dots with Multiple Color Emission by Controlled Graphitization and Surface Functionalization *Advanced Materials* **30** 1–8
- [26] Zuo K, Liu W, Liu X and Liu X 2023 Phosphorescence of Carbon Dot: The Intrinsic Mechanism and Recent Progress *Carbon Trends* **12**
- [27] Vercelli B 2021 The role of carbon quantum dots in organic photovoltaics: A short overview *Coatings* **11** 1–26
- [28] Yan F, Sun Z, Zhang H, Sun X, Jiang Y and Bai Z 2019 The fluorescence mechanism of carbon dots, and methods for tuning their emission color: a review *Microchimica Acta* **186**
- [29] Zhang Y, Hu Y, Lin J, Fan Y, Li Y, Lv Y and Liu X 2016 Excitation Wavelength Independence: Toward Low-Threshold Amplified Spontaneous Emission from Carbon Nanodots *ACS Appl Mater Interfaces* **8** 25454–60
- [30] Jiang K, Wang Y, Cai C and Lin H 2018 Conversion of Carbon Dots from Fluorescence to Ultralong Room-Temperature Phosphorescence by Heating for Security Applications *Advanced Materials* **30** 1–8
- [31] Kiran S and Misra R D K 2015 Mechanism of intracellular detection of glucose through nonenzymatic and boronic acid functionalized carbon dots *J Biomed Mater Res A* **103** 2888–97
- [32] Yang H, Li F, Zou C, Huang Q and Chen D 2017 Sulfur-doped carbon quantum dots and derived 3D carbon nanoflowers are effective visible to near infrared fluorescent probes for hydrogen peroxide *Microchimica Acta* **184** 2055–62
- [33] D'Angelis Do E, S. Barbosa C, Corrêa J R, Medeiros G A, Barreto G, Magalhães K G, de Oliveira A L, Spencer J, Rodrigues M O and Neto B A D 2015 Carbon Dots (C-dots) from Cow Manure with Impressive Subcellular Selectivity Tuned by Simple Chemical Modification *Chemistry - A European Journal* **21** 5055–60

- [34] Ozyurt D, Kobaisi M Al, Hocking R K and Fox B 2023 Properties, synthesis, and applications of carbon dots: A review *Carbon Trends* **12**
- [35] Wang B and Lu S 2022 The light of carbon dots: From mechanism to applications *Matter* **5** 110–49
- [36] Ghosh D C and Biswas R 2002 Theoretical calculation of absolute radii of atoms and ions. Part 1. The atomic radii *Int J Mol Sci* **3** 87–113
- [37] Soldano C, Talapatra S and Kar S 2013 *Carbon nanotubes and graphene nanoribbons: Potentials for nanoscale electrical interconnects* vol 2
- [38] Niino S, Takeshita S, Iso Y and Isobe T 2016 Influence of chemical states of doped nitrogen on photoluminescence intensity of hydrothermally synthesized carbon dots *J Lumin* **180** 123–31
- [39] Mintz K J, Zhou Y and Leblanc R M 2019 Recent development of carbon quantum dots regarding their optical properties, photoluminescence mechanism, and core structure *Nanoscale* **11** 4634–52
- [40] Zhou X, Zhao G, Tan X, Qian X, Zhang T, Gui J, Yang L and Xie X 2019 Nitrogen-doped carbon dots with high quantum yield for colorimetric and fluorometric detection of ferric ions and in a fluorescent ink *Microchimica Acta* **186** 1–9
- [41] Saberi Z, Rezaei B and Ensafi A A 2019 Fluorometric label-free aptasensor for detection of the pesticide acetamiprid by using cationic carbon dots prepared with cetrimonium bromide *Microchimica Acta* **186**
- [42] Nguyen K G, Baragau I A, Gromicova R, Nicolaev A, Thomson S A J, Rennie A, Power N P, Sajjad M T and Kellici S 2022 Investigating the effect of N-doping on carbon quantum dots structure, optical properties and metal ion screening *Sci Rep* **12** 1–12
- [43] Koç Ö K, Üzer A and Apak R 2022 High Quantum Yield Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dot-Based Fluorescent Probes for Selective Sensing of 2,4,6-Trinitrotoluene *ACS Appl Nano Mater* **5** 5868–81
- [44] Li Z, Yu H, Bian T, Zhao Y, Zhou C, Shang L, Liu Y, Wu L Z, Tung C H and Zhang T 2015 Highly luminescent nitrogen-doped carbon quantum dots as effective fluorescent probes for mercuric and iodide ions *J Mater Chem C Mater* **3** 1922–8

- [45] Yuan Y H, Liu Z X, Li R S, Zou H Y, Lin M, Liu H and Huang C Z 2016 Synthesis of nitrogen-doping carbon dots with different photoluminescence properties by controlling the surface states *Nanoscale* **8** 6770–6
- [46] Yan F, Sun Z, Zhang H, Sun X, Jiang Y and Bai Z 2019 The fluorescence mechanism of carbon dots, and methods for tuning their emission color: a review *Microchimica Acta* **186**
- [47] Dröscher S, Roulleau P, Molitor F, Studerus P, Stampfer C, Ensslin K and Ihn T 2012 Quantum capacitance and density of states of graphene *Phys Scr* **146**
- [48] van Khai T, Na H G, Kwak D S, Kwon Y J, Ham H, Shim K B and Kim H W 2012 Influence of N-doping on the structural and photoluminescence properties of graphene oxide films *Carbon N Y* **50** 3799–806
- [49] Miao X, Yan X, Qu D, Li D, Tao F F and Sun Z 2017 Red Emissive Sulfur, Nitrogen Codoped Carbon Dots and Their Application in Ion Detection and Theraonostics *ACS Appl Mater Interfaces* **9** 18549–56
- [50] Dong Y, Pang H, Yang H bin, Guo C, Shao J, Chi Y, Li C M and Yu T 2013 Carbon-based dots co-doped with nitrogen and sulfur for high quantum yield and excitation-independent emission *Angewandte Chemie - International Edition* **52** 7800–4
- [51] Kadian S, Manik G, Kalkal A, Singh M and Chauhan R P 2019 Effect of sulfur doping on fluorescence and quantum yield of graphene quantum dots: An experimental and theoretical investigation *Nanotechnology* **30**
- [52] Kharangarh P R, Umapathy S and Singh G 2018 Investigation of sulfur related defects in graphene quantum dots for tuning photoluminescence and high quantum yield *Appl Surf Sci* **449** 363–70
- [53] Guo L, Ge J, Liu W, Niu G, Jia Q, Wang H and Wanga P 2016 Tunable Multicolor Carbon Dots Prepared from Well-defined Polythiophene Derivatives and their Emission Mechanism *Nanoscale* **8** 729–734
- [54] Kong B, Yang T, Cheng F, Qian Y, Li C, Zhan L, Li Y, Zou H and Huang C 2022 Carbon dots as nanocatalytic medicine for anti-inflammation therapy *J Colloid Interface Sci* **611** 545–53
- [55] Stepanidenko E A, Ushakova E V., Fedorov A V. and Rogach A L 2021 Applications of carbon dots in optoelectronics *Nanomaterials* **11** 1–20

- [56] Furtado L B, Nascimento R C, Guimarães M J O C, Henrique F J F S, Rocha J C, Seidl P R and Gomes J A C P 2021 Cleaner corrosion inhibitors using *Peumus boldus* Molina formulations in oil well acidizing fluids: gravimetric, electrochemical and DFT studies *Sustain Chem Pharm* **19**
- [57] Sharma V 2021 The emergence of carbon-dots for optical molecular electronics: from sensors to logic gates, memory devices, and security *J Mater Chem C Mater* **9** 16828–42
- [58] Cao L, Shiral Fernando K A, Liang W, Seilkop A, Monica Veca L, Sun Y P and Bunker C E 2019 Carbon dots for energy conversion applications *J Appl Phys* **125**
- [59] Yahyazadeh E and Shemirani F 2019 Easily synthesized carbon dots for determination of mercury(II) in water samples *Heliyon* **5**
- [60] Huang H, Ge H, Ren Z, Huang Z, Xu M and Wang X 2021 Controllable Synthesis of Biocompatible Fluorescent Carbon Dots From Cellulose Hydrogel for the Specific Detection of Hg²⁺ *Front Bioeng Biotechnol* **9**
- [61] Xie R, Qu Y, Tang M, Zhao J, Chua S, Li T, Zhang F, E. H. Wheatley A and Chai F 2021 Carbon dots-magnetic nanocomposites for the detection and removal of Hg²⁺ *Food Chem* **364**
- [62] Liu Y, Zhou Q, Li J, Lei M and Yan X 2016 Selective and sensitive chemosensor for lead ions using fluorescent carbon dots prepared from chocolate by one-step hydrothermal method *Sens Actuators B Chem* **237** 597–604
- [63] Paydar S, Feizi F, Shamsipur M, Barati A, Chehri N, Taherpour A (Arman) and Jamshidi M 2022 An ideal ratiometric fluorescent probe provided by the surface modification of carbon dots for the determination of Pb²⁺ *Sens Actuators B Chem* 132243
- [64] Ansi V A and Renuka N K 2018 Table sugar derived Carbon dot – a naked eye sensor for toxic Pb²⁺ ions *Sens Actuators B Chem* **264** 67–75
- [65] Sinha R, Bidkar A P, Rajasekhar R, Ghosh S S and Mandal T K 2020 A facile synthesis of nontoxic luminescent carbon dots for detection of chromium and iron in real water sample and bio-imaging *Canadian Journal of Chemical Engineering* **98** 194–204
- [66] Yu L, Zhang L, Ren G, Li S, Zhu B, Chai F, Qu F, Wang C and Su Z 2018 Multicolorful fluorescent-nanoprobe composed of Au nanocluster and carbon

- dots for colorimetric and fluorescent sensing Hg^{2+} and Cr^{6+} *Sens Actuators B Chem* **262** 678–86
- [67] Bardhan S, Roy S, Chanda D K, Ghosh S, Mondal D, Das S and Das S 2020 Nitrogenous carbon dot decorated natural microcline: An ameliorative dual fluorometric probe for Fe^{3+} and Cr^{6+} detection *Dalton Transactions* **49** 10554–66
- [68] Yu C, Zhang D, Zhu Q, Chao D, Liu H and Zhou L 2022 Preparation and characterisation of dual sensing carbon dots for water and Cu^{2+} detection *Dyes and Pigments* **198**
- [69] Sheng X, Li S, Zhan Y, Guo J, Zhou B, Zhao J, Li Z, Liu M, Li Y, Qu T and Zhou Q 2021 Selective detection of Cu^{2+} using nitrogen-doped carbon dots derived from humic acid and urea based on specific inner filter effect *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **263**
- [70] An J, Chen R, Chen M, Hu Y, Lyu Y and Liu Y 2021 An Ultrasensitive Turn-On Ratiometric Fluorescent Probes for Detection of Ag^{+} Based On Carbon Dots/ SiO_2 and Gold Nanoclusters *Sens Actuators B Chem* **329**
- [71] Huang S, Yang E, Yao J, Liu Y and Xiao Q 2018 Red emission nitrogen, boron, sulfur co-doped carbon dots for “on-off-on” fluorescent mode detection of Ag^{+} ions and L-cysteine in complex biological fluids and living cells *Anal Chim Acta* **1035** 192–202
- [72] Chen X, Bai J, Yuan G, Zhang L and Ren L 2021 One-pot preparation of nitrogen-doped carbon dots for sensitive and selective detection of Ag^{+} and glutathione *Microchemical Journal* **165**
- [73] Wu Y, Liu Y, Yin J, Li H and Huang J 2019 Facile ultrasonic synthesized NH_2 -carbon quantum dots for ultrasensitive Co^{2+} ion detection and cell imaging *Talanta* **205**
- [74] Li C L, Huang C C, Periasamy A P, Roy P, Wu W C, Hsu C L and Chang H T 2015 Synthesis of photoluminescent carbon dots for the detection of cobalt ions *RSC Adv* **5** 2285–91
- [75] Bisauriya R, Antonaroli S, Ardini M, Angelucci F, Ricci A and Pizzoferrato R 2022 Tuning the Sensing Properties of N and S Co-Doped Carbon Dots for Colorimetric Detection of Copper and Cobalt in Water *Sensors* **22**

- [76] Shankar S S, Shereema R M, Ramachandran V, Sruthi T V., Kumar V B S and Rakhi R B 2019 Carbon Quantum Dot-Modified Carbon Paste Electrode-Based Sensor for Selective and Sensitive Determination of Adrenaline *ACS Omega* **4** 7903–10
- [77] Hassanvand Z, Jalali F, Nazari M, Parnianchi F and Santoro C 2020 Carbon Nanodots in Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review *ChemElectroChem* 15–35
- [78] Shi H, Wei J, Qiang L, Chen X and Meng X 2014 Fluorescent carbon dots for bioimaging and biosensing applications *J Biomed Nanotechnol* **10** 2677–99
- [79] Wang J, Xu M, Wang D, Li Z, Primo F L, Tedesco A C and Bi H 2019 Copper-Doped Carbon Dots for Optical Bioimaging and Photodynamic Therapy *Inorg Chem* **58** 13394–402
- [80] Yang W, Zhang H, Lai J, Peng X, Hu Y, Gu W and Ye L 2018 Carbon dots with red-shifted photoluminescence by fluorine doping for optical bio-imaging *Carbon N Y* **128** 78–85
- [81] Li H, Yan X, Kong D, Jin R, Sun C, Du D, Lin Y and Lu G 2020 Recent advances in carbon dots for bioimaging applications *Nanoscale Horiz* **5** 218–34
- [82] Boakye-Yiadom K O, Kesse S, Opoku-Damoah Y, Filli M S, Aquib M, Joelle M M B, Farooq M A, Mavlyanova R, Raza F, Bavi R and Wang B 2019 Carbon dots: Applications in bioimaging and theranostics *Int J Pharm* **564** 308–17
- [83] Lu M and Zhou L 2019 One-step sonochemical synthesis of versatile nitrogen-doped carbon quantum dots for sensitive detection of Fe²⁺ ions and temperature in vitro *Materials Science and Engineering C* **101** 352–9
- [84] Sun X, Zhang J, Wang X, Zhao J, Pan W, Yu G, Qu Y and Wang J 2020 Colorimetric and fluorimetric dual mode detection of Fe²⁺ in aqueous solution based on a carbon dots/phenanthroline system *Arabian Journal of Chemistry* **13** 5075–83
- [85] Du F, Cheng Z, Tan W, Sun L and Ruan G 2020 Development of sulfur doped carbon quantum dots for highly selective and sensitive fluorescent detection of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oral ferrous gluconate samples *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **226**

- [86] Liu S, Liu R, Xing X, Yang C, Xu Y and Wu D 2016 Highly photoluminescent nitrogen-rich carbon dots from melamine and citric acid for the selective detection of iron(III) ion *RSC Adv* **6** 31884–8
- [87] Zhang Y, Xiao Y, Zhang Y and Wang Y 2019 Carbon Quantum Dots as Fluorescence Turn-Off-On Probe for Detecting Fe³⁺ and Ascorbic Acid *J Nanosci Nanotechnol* **20** 3340–7
- [88] Cai H, Zhu Y, Xu H, Chu H, Zhang D and Li J 2021 Fabrication of fluorescent hybrid nanomaterials based on carbon dots and its applications for improving the selective detection of Fe (III) in different matrices and cellular imaging *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **246**
- [89] Shan F, Xia H, Xie X, Fu L, Yang H, Zhou Q, Zhang Y, Wang Z and Yu X 2021 Novel N-doped carbon dots prepared via citric acid and benzoylurea by green synthesis for high selectivity Fe(III) sensing and imaging in living cells *Microchemical Journal* **167** 106273
- [90] Ge G, Li L, Chen M, Wu X, Yang Y, Wang D, Zuo S, Zeng Z, Xiong W and Guo C 2022 Green Synthesis of Nitrogen–Doped Carbon Dots from Fresh Tea Leaves for Selective Fe³⁺ Ions Detection and Cellular Imaging *Nanomaterials* **12**
- [91] Wei S, Tan L, Yin X, Wang R, Shan X, Chen Q, Li T, Zhang X, Jiang C and Sun G 2020 A sensitive “ON-OFF” fluorescent probe based on carbon dots for Fe²⁺ detection and cell imaging *Analyst* **145** 2357–66
- [92] Li J, Guo Z, Liu T, Yu F, Zeng J, Zhang Y, Yin L, Liu X, Jiang H and Wang X 2022 Folic Acid-Modified Cerium-Doped Carbon Dots as Photoluminescence Sensors for Cancer Cells Identification and Fe(III) Detection *Chemosensors* **10** 219
- [93] de Oliveira M G, Francisco M F F, de Lima S R, Guarany C A, Gonçalves A A, Andrade A A, Messias D N and Pilla V 2021 Optical characterization of X-Ray irradiated CdSe/ZnS quantum dots embedded in polymeric resins for dosimetry applications *Opt Mater (Amst)* **122**
- [94] Murray M J, Jones M M, Peterman D R and Neal S L 2023 Monitoring the impact of ionizing radiation on CdSe/ZnS semiconductor quantum dot photoluminescence *Radiation Physics and Chemistry* **206**

- [95] Farahmandzadeh F, Molaei M and Alehdaghi H 2023 Application of CdTe/ZnS Core/Shell Quantum Dots as on Fluorescence Sensor for Detection of Gamma Rays *J Fluoresc* **33** 2361–7
- [96] Assar E, Alehdaghi H, Azadegan B and Zare H 2023 Effects of concertation and size of aqueous QDs on the detection of ionizing radiation based on changes in optical properties *Applied Radiation and Isotopes* **196**
- [97] Fricke H and Hart E J 1927 Chemical Dosimetry *Radiation Dosimetry* **2** 167–240
- [98] Gore J C, Kang Y S and Schulz R J 1984 Measurement of radiation dose distributions by nuclear magnetic resonance (NMR) imaging *Phys. Med. Biol.* **29** 1189–97
- [99] Schreiner L J 2004 Review of Fricke gel dosimeters *J Phys Conf Ser* **3** 9–21
- [100] Almeida W dos S de, Alves A V S, Oliveira W F, Silveira M A L da, Souza S O de, d’Errico F and Sussuchi E M 2022 Radiochromic Fricke gels with eriochrome cyanine R for radiotherapy dosimetry *Radiation Physics and Chemistry* **191**
- [101] Pearce M S, Salotti J A, Little M P, McHugh K, Lee C, Kim K P, Howe N L, Ronckers C M, Rajaraman P, Craft A W, Parker L and de González A B 2012 Radiation exposure from CT scans in childhood and subsequent risk of leukaemia and brain tumours: A retrospective cohort study *The Lancet* **380** 499–505
- [102] Vaiserman A, Koliada A, Zabuga O and Socol Y 2018 Health Impacts of Low-Dose Ionizing Radiation: Current Scientific Debates and Regulatory Issues *Dose-Response* **16** 1–27
- [103] Andreo P, Evans M D C, Hendry J H, Horton J L, Izewska J, Mijnheer B J, Mills J A, Olivares M, Ortiz López P, Parker W, Podgorsak M B and Podgorsak M B 2004 *Radiation oncology physics : a handbook for teachers and students* vol 52, ed E B Podgorsak (Viena)
- [104] Marrale M and d’Errico F 2021 Hydrogels for Three-Dimensional Ionizing-Radiation Dosimetry 1–28
- [105] Trapp J v., Bäck S Å J, Lepage M, Michael G and Baldock C 2001 An experimental study of the dose response of polymer gel dosimeters imaged with x-ray computed tomography *Phys Med Biol* **46** 2939–51

- [106] Chu K C, Jordan K J, Battista J J, Dyk J van and Rutt B K 2000 Polyvinyl alcohol-Fricke hydrogel and cryogel: two new gel dosimetry systems with low Fe 3+ diffusion *Phys Med Biol* **45** 955–69
- [107] de Pasquale F, Barone P, Sebastiani G, d'Errico F, Egger E, Luciani A M, Pacilio M, Guidoni L and Viti V 2006 Ion diffusion modelling of Fricke-agarose dosimeter gels *Radiat Prot Dosimetry* **120** 151–4
- [108] Marrale M, Collura G, Gallo S, Nici S, Tranchina L, Abbate B F, Marineo S, Caracappa S and d'Errico F 2017 Analysis of spatial diffusion of ferric ions in PVA-GTA gel dosimeters through magnetic resonance imaging *Nucl Instrum Methods Phys Res B* **396** 50–5
- [109] Oliveira L N de and Silva E F de 2016 Viabilidade De Novas Formulações Do Dosímetro Químico Fricke Gel *Holos* **8** 101
- [110] Taylor M L, Franich R D, Trapp J v and Johnston P N 1976 the Effective Atomic Number of the Teeth *Shika Hoshasen* **16** 63–72
- [111] Farhood B, Geraily G and Abtahi S M M 2019 A systematic review of clinical applications of polymer gel dosimeters in radiotherapy *Applied Radiation and Isotopes* **143** 47–59
- [112] Baldock C, De Deene Y, Doran S, Ibbott G, Jirasek A, Lepage M, McAuley K B, Oldham M and Schreiner L J 2010 Polymer gel dosimetry *Phys Med Biol* **55**
- [113] Dias J R, Manguera T F, de Vasconcelos Vieira Lopes R, Sales M J A and Ceschin A M 2018 Preliminary analysis of N-vinylpyrrolidone based polymer gel dosimeter *Polimeros* **28** 433–9
- [114] Fong P M, Keil D C, Does M D and Gore J C 2001 Polymer gels for magnetic resonance imaging of radiation dose distributions at normal room atmosphere. *Phys Med Biol* **46** 3105–13
- [115] Dhakal R, Yosofvand M and Moussa H 2021 Development and application of magic-f gel in cancer research and medical imaging *Applied Sciences (Switzerland)* **11**
- [116] Dudek M, Piotrowski M, Maras P, Jaszczak M and Kozicki M 2021 Anisotropic diffusion of Fe ions in Fricke-XO-Pluronic F-127 and Fricke-XO-gelatine 3D radiotherapy dosimeters *Phys Med Biol* **66**
- [117] Scotti M, Arosio P, Brambilla E, Gallo S, Lenardi C, Locarno S, Orsini F, Pignoli E, Pedicone L and Veronese I 2022 How Xylenol Orange and Ferrous

- Ammonium Sulphate Influence the Dosimetric Properties of PVA–GTA Fricke Gel Dosimeters: A Spectrophotometric Study *Gels* **8**
- [118] Gallo S, Pasquale S, Lenardi C, Veronese I and Gueli A M 2021 Effect of ionizing radiation on the colorimetric properties of PVA-GTA Xylenol Orange Fricke gel dosimeters *Dyes and Pigments* **187** 109141
- [119] Rousseau A, Stien C, Bordy J M and Blideanu V 2022 Fricke-Xylenol orange-Gelatin gel characterization with dual wavelength cone-beam optical CT scanner for applications in stereotactic and dynamic radiotherapy *Physica Medica* **97** 1–12
- [120] Lazzeri L, Marini A, Cascone M G and D'Errico F 2019 Dosimetric and chemical characteristics of Fricke gels based on PVA matrices cross-linked with glutaraldehyde *Phys Med Biol* **64**
- [121] Farajzadeh E and Sina S 2021 Developing a radiochromic dosimeter for dosimetry in blood irradiation chambers *Radiation Physics and Chemistry* **188** 109637
- [122] Feizi S, Zare H and Hoseinpour M 2018 Investigation of dosimetric characteristics of a core–shell quantum dots nano composite (CdTe/CdS/PMMA): fabrication of a new gamma sensor *Appl Phys A Mater Sci Process* **124**
- [123] Zhao Y S, Zhong H and Pei Q 2008 Fluorescence resonance energy transfer in conjugated polymer composites for radiation detection *Physical Chemistry Chemical Physics* **10** 1848
- [124] Zhang P, Jiang L, Chen H and Hu L 2022 Recent Advances in Hydrogel-Based Sensors Responding to Ionizing Radiation *Gels* **8**
- [125] Sandwall P A, Bastow B P, Spitz H B, Elson H R, Lamba M, Connick W B and Fenichel H 2018 Radio-fluorogenic gel dosimetry with coumarin *Bioengineering* **5** 1–9
- [126] Li W, Nie J, Hu R, Zhao R, Zhu W, Chen X, Li D, Wang L and Hu L 2019 A nanogel sensor for colorimetric fluorescence measurement of ionizing radiation doses *Chemical Communications* **55** 9614–7
- [127] Silva R M v, Belinato W, Santos W S, Souza L F and Souza D 2014 Adaptation and security validation of an irradiator suitable for use of cesium-137 sources *EPJ Web of Conferences order* vol 66 p 4

- [128] Albert M. Brouwer 2016 Standards for Photoluminescence Quantum Yield Measurements in Solution. *IUPAC Standards Online De Gruyter* | 2011 **83**
- [129] Vabre R, Legraverend M and Piguel S 2014 Synthesis and evaluation of spectroscopic properties of newly synthesized push-pull 6-amino-8-styryl purines *Dyes and Pigments* **105** 145–51
- [130] Kubin R F and Fletcher A N 1982 Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes *J Lumin* **27** 455–62
- [131] de Oliveira S. Silva J, Sant'Anna M V S, Gevaerd A, Lima J B S, Monteiro M D S, Carvalho S W M M and Midori Sussuchi E 2021 A Novel Carbon Nitride Nanosheets-based Electrochemical Sensor for Determination of Hydroxychloroquine in Pharmaceutical Formulation and Synthetic Urine Samples *Electroanalysis* **33** 2152–60
- [132] de Oliveira S. Silva J, Sant'Anna M V S, Gevaerd A, Lima J B S, Monteiro M D S, Carvalho S W M M and Midori Sussuchi E 2021 A Novel Carbon Nitride Nanosheets-based Electrochemical Sensor for Determination of Hydroxychloroquine in Pharmaceutical Formulation and Synthetic Urine Samples *Electroanalysis* **33** 2152–60
- [133] Chen X, Jin Q, Wu L, Tung C H and Tang X 2014 Synthesis and unique photoluminescence properties of nitrogen-rich quantum dots and their applications *Angewandte Chemie - International Edition* **53** 12542–7
- [134] Yang Z, Xu M, Liu Y, He F, Gao F, Su Y, Wei H and Zhang Y 2014 Nitrogen-doped, carbon-rich, highly photoluminescent carbon dots from ammonium citrate *Nanoscale* **6** 1890–5
- [135] Li Z, Yu H, Bian T, Zhao Y, Zhou C, Shang L, Liu Y, Wu L Z, Tung C H and Zhang T 2015 Highly luminescent nitrogen-doped carbon quantum dots as effective fluorescent probes for mercuric and iodide ions *J Mater Chem C Mater* **3** 1922–8
- [136] Iqbal A, Iqbal K, Xu L, Li B, Gong D, Liu X, Guo Y, Liu W, Qin W and Guo H 2018 Heterogeneous synthesis of nitrogen-doped carbon dots prepared via anhydrous citric acid and melamine for selective and sensitive turn on-off-on detection of Hg (II), glutathione and its cellular imaging *Sens Actuators B Chem* **255** 1130–8

- [137] Li Z, Yu H, Bian T, Zhao Y, Zhou C, Shang L, Liu Y, Wu L Z, Tung C H and Zhang T 2015 Highly luminescent nitrogen-doped carbon quantum dots as effective fluorescent probes for mercuric and iodide ions *J Mater Chem C Mater* **3** 1922–8
- [138] Zhou X, Zhao G, Tan X, Qian X, Zhang T, Gui J, Yang L and Xie X 2019 Nitrogen-doped carbon dots with high quantum yield for colorimetric and fluorometric detection of ferric ions and in a fluorescent ink *Microchimica Acta* **186**
- [139] Ji X, Xu Y, Wang Z, Huang X, Xiao G, Yang G and Feng W 2023 One-step synthesis of N-doped carbon dots as sensitive “on–off-on” fluorescent sensor for tetracycline and Al³⁺ detection *Microchemical Journal* **185**
- [140] Iqbal A, Iqbal K, Xu L, Li B, Gong D, Liu X, Guo Y, Liu W, Qin W and Guo H 2018 Heterogeneous synthesis of nitrogen-doped carbon dots prepared via anhydrous citric acid and melamine for selective and sensitive turn on-off-on detection of Hg (II), glutathione and its cellular imaging *Sens Actuators B Chem* **255** 1130–8
- [141] Balakrishnan T, Ang W L, Mahmoudi E, Mohammad A W and Sambudi N S 2022 Formation mechanism and application potential of carbon dots synthesized from palm kernel shell via microwave assisted method *Carbon Resources Conversion*
- [142] Zhu S, Meng Q, Wang L, Zhang J, Song Y, Jin H, Zhang K, Sun H, Wang H and Yang B 2013 Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging *Angewandte Chemie - International Edition* **52** 3953–7
- [143] Yuan Y H, Liu Z X, Li R S, Zou H Y, Lin M, Liu H and Huang C Z 2016 Synthesis of nitrogen-doping carbon dots with different photoluminescence properties by controlling the surface states *Nanoscale* **8** 6770–6
- [144] Nguyen K G, Baragau I A, Gromicova R, Nicolaev A, Thomson S A J, Rennie A, Power N P, Sajjad M T and Kellici S 2022 Investigating the effect of N-doping on carbon quantum dots structure, optical properties and metal ion screening *Sci Rep* **12**
- [145] Prado M B, Truong N T and Wanekaya A K 2023 Improving the quantum yield of nitrogen-doped carbon dots by varying dopant ratios and pH *Sensors and Actuators Reports* **6**

- [146] Kong W, Wu H, Ye Z, Li R, Xu T and Zhang B 2014 Optical properties of pH-sensitive carbon-dots with different modifications *J Lumin* **148** 238–42
- [147] Liu C, Zhang F, Hu J, Gao W and Zhang M 2021 A Mini Review on pH-Sensitive Photoluminescence in Carbon Nanodots *Front Chem* **8** 1–9
- [148] Bandi R, Dadigala R, Gangapuram B R, Sabir F K, Alle M, Lee S H and Guttena V 2020 N-Doped carbon dots with pH-sensitive emission, and their application to simultaneous fluorometric determination of iron(III) and copper(II) *Microchimica Acta* **187** 1–10
- [149] Dutta Choudhury S, Chethodil J M, Gharat P M, Praseetha P K and Pal H 2017 PH-Elicited Luminescence Functionalities of Carbon Dots: Mechanistic Insights *Journal of Physical Chemistry Letters* **8** 1389–95
- [150] Ma Z, Ma Y, Gu M, Huo X, Ma S, Lu Y, Ning Y, Zhang X, Tian B and Feng Z 2020 Carbon dots derived from the maillard reaction for ph sensors and cr (Vi) detection *Nanomaterials* **10** 1–13
- [151] Liu Y and Zhou Q 2017 Sensitive pH probe developed with water-soluble fluorescent carbon dots from chocolate by one-step hydrothermal method *Int J Environ Anal Chem* **97** 1119–31
- [152] Barati A, Shamsipur M and Abdollahi H 2016 Carbon dots with strong excitation-dependent fluorescence changes towards pH. Application as nanosensors for a broad range of pH *Anal Chim Acta* **931** 25–33
- [153] Kong B, Zhu A, Ding C, Zhao X, Li B and Tian Y 2012 Carbon dot-based inorganic-organic nanosystem for two-photon imaging and biosensing of pH variation in living cells and tissues *Advanced Materials* **24** 5844–8
- [154] Wang S, Wu S H, Fang W le, Guo X F and Wang H 2019 Synthesis of non-doped and non-modified carbon dots with high quantum yield and crystallinity by one-pot hydrothermal method using a single carbon source and used for ClO⁻ detection *Dyes and Pigments* **164** 7–13
- [155] Zhong D, Miao H, Yang K and Yang X 2016 Carbon dots originated from carnation for fluorescent and colorimetric pH sensing *Mater Lett* **166** 89–92
- [156] Zu F, Yan F, Bai Z, Xu J, Wang Y, Huang Y and Zhou X 2017 The quenching of the fluorescence of carbon dots: A review on mechanisms and applications *Microchimica Acta* **184** 1899–914

- [157] Noun F, Jury E A and Naccache R 2021 Elucidating the quenching mechanism in carbon dot-metal interactions—designing sensitive and selective optical probes *Sensors (Switzerland)* **21** 1–13
- [158] Würth C, Grabolle M, Pauli J, Spieles M and Resch-Genger U 2013 Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples *Nat Protoc* **8** 1535–50
- [159] Marrale M, Brai M, Gagliardo C, Gallo S, Longo A, Tranchina L, Abbate B, Collura G, Gallias K, Caputo V, Lo Casto A, Midiri M and D’Errico F 2014 Correlation between ferrous ammonium sulfate concentration, sensitivity and stability of Fricke gel dosimeters exposed to clinical X-ray beams *Nucl Instrum Methods Phys Res B* **335** 54–60
- [160] Eyadeh M M, Rabaeh K A, Hailat T F and Aldweri F M 2018 Evaluation of ferrous Methylthymol blue gelatin gel dosimeters using nuclear magnetic resonance and optical techniques *Radiat Meas* **108** 26–33
- [161] Smith S T, Boase N R B, Masters K S, Hosokawa K, Asena A, Crowe S B, Kairn T and Trapp J V. 2019 A very low diffusion Fricke gel dosimeter with functionalised xylenol orange-PVA (XOPVA) *Phys Med Biol* **64**
- [162] Turner J E 2007 *Atoms, Radiation, and Radiation Protection* (Oak Ridge)
- [163] Morgan B and Lahav O 2007 The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O₂ in aqueous solution – basic principles and a simple heuristic description *Chemosphere* **68** 2080–4
- [164] Pu J, Liu C, Wang B, Liu P, Jin Y and Chen J 2021 Orange red-emitting carbon dots for enhanced colorimetric detection of Fe³⁺ *Analyst* **146** 1032–9
- [165] Piotrowski M, Maras P, Kadłubowski S and Kozicki M 2022 Study of the Optimal Composition and Storage Conditions of the Fricke–XO–Pluronic F–127 Radiochromic Dosimeter *Materials* **15**
- [166] Farajzadeh E and Sina S 2021 Developing a radiochromic dosimeter for dosimetry in blood irradiation chambers *Radiation Physics and Chemistry* **188**
- [167] Rabaeh K A, Al-Zawaydah H H N, Eyadeh M M and Shatnawi M T M 2022 High optical stability of reusable radiochromic polyvinyl alcohol-iodine gel dosimeter for radiotherapy *Radiation Physics and Chemistry* **199**

- [168] Rashidi A, Abtahi S M M, Saeedzadeh E and Akbari M E 2020 A new formulation of polymer gel dosimeter with reduced toxicity: Dosimetric characteristics and radiological properties *Z Med Phys* **30** 185–93
- [169] Ozdemir A, Altunal V, Guckan V, Kurt K and Yegingil Z 2021 Luminescence characteristics of newly-developed MgB₄O₇:Ce³⁺,Na⁺ phosphor as an OSL dosimeter *J Alloys Compd* **865** 158498
- [170] Zhang H, Dun G, Feng Q, Zhao R, Liang R, Gao Z, Hirtz T, Chen M, Geng X, Liu M, Huang Y, Zheng X, Qin K, Tan X, Wang X, Xie D, Yang Y, Tian H, Zhou Y, Padture N P, Wang X, Hong J and Ren T L 2020 Encapsulated X-Ray Detector Enabled by All-Inorganic Lead-Free Perovskite Film with High Sensitivity and Low Detection Limit *IEEE Trans Electron Devices* **67** 3191–8
- [171] Saengsrichan A, Saikate C, Silasana P, Khemthong P, Wanmolee W, Phanthasri J, Youngjan S, Posoknistakul P, Ratchahat S, Laosiripojana N, Wu K C W and Sakdaronnarong C 2022 The Role of N and S Doping on Photoluminescent Characteristics of Carbon Dots from Palm Bunches for Fluorimetric Sensing of Fe³⁺ Ion *Int J Mol Sci* **23**
- [172] Shabbir H, Csapó E and Wojnicki M 2023 Carbon Quantum Dots: The Role of Surface Functional Groups and Proposed Mechanisms for Metal Ion Sensing *Inorganics (Basel)* **11**
- [173] dos Santos de Almeida W, Lima L S, Abegão L M G, Andrade F A, Silveira M, Souza S O, d'Errico F and Sussuchi E M 2024 Nitrogen-Doped Carbon Dots as Ionizing Radiation Sensors in X-ray Dosimetry *ACS Appl Nano Mater*
- [174] Yinghao L, Yue L, Zhen W, Tian L, Xuping F, Hao C, Jiang Z, Xiao M, Jinpeng D, Guimin H, Wenwei L, Kefei Y and Hong W 2022 FLASH radiotherapy: A promising new method for radiotherapy (Review) *Oncol Lett* **24**
- [175] Chow J C L and Ruda H E 2023 Flash Radiotherapy: Innovative Cancer Treatment *Encyclopedia* **3** 808–23
- [176] Symonds P and Jones G D D 2019 FLASH Radiotherapy: The Next Technological Advance in Radiation Therapy? *Clin Oncol* **31** 405–6
- [177] Almeida W dos S de, Gomes Abegão L M, Alves A V S, Silva J de O S, de Souza S O, d'Errico F and Sussuchi E M 2023 CARBON DOTS BASED TISSUE EQUIVALENT DOSIMETER AS AN IONIZING RADIATION SENSOR *Chemistry – A European Journal*

- [178] Xie J, Wang Y, Liu W, Yin X, Chen L, Zou Y, Diwu J, Chai Z, Albrecht-Schmitt T E, Liu G and Wang S 2017 Highly Sensitive Detection of Ionizing Radiations by a Photoluminescent Uranyl Organic Framework *Angewandte Chemie* **129** 7608–12
- [179] Marini A, Lazzeri L, Cascone M G, Ciolini R, Tana L and d'Errico F 2017 Fricke gel dosimeters with low-diffusion and high-sensitivity based on a chemically cross-linked PVA matrix *Radiat Meas* **106** 618–21
- [180] Gallo S, Lizio D, Monti A F, Veronese I, Brambilla M G, Lenardi C, Torresin A and Gambarini G 2020 Temperature behavior of radiochromic poly(vinyl-alcohol)-glutaraldehyde Fricke gel dosimeters in practice *J Phys D Appl Phys* **53**
- [181] Alves A V S 2019 *Desenvolvimento e caracterização de géis Fricke em matriz de PVA-GTA para dosimetria 3D em radioterapia* (Universidade Federal de Sergipe)
- [182] Papaioannou N, Titirici M M and Sapelkin A 2019 Investigating the Effect of Reaction Time on Carbon Dot Formation, Structure, and Optical Properties *ACS Omega* **4** 21658–65
- [183] Zhang Y, Wang Y, Feng X, Zhang F, Yang Y and Liu X 2016 Effect of reaction temperature on structure and fluorescence properties of nitrogen-doped carbon dots *Appl Surf Sci* **387** 1236–46
- [184] Yue L, Li H, Sun Q, Zhang J, Luo X, Wu F and Zhu X 2020 Red-Emissive Ruthenium-Containing Carbon Dots for Bioimaging and Photodynamic Cancer Therapy *ACS Appl Nano Mater* **3** 869–76
- [185] Yang X, Cui F, Ren R, Sun J, Ji J, Pi F, Zhang Y and Sun X 2019 Red-emissive carbon dots for “switch-on” dual function sensing platform rapid detection of ferric ions and l-cysteine in living cells *ACS Omega* **4** 12575–83
- [186] Zhang F, Liu F, Wang C, Xin X, Liu J, Guo S and Zhang J 2016 Effect of Lateral Size of Graphene Quantum Dots on Their Properties and Application *ACS Appl Mater Interfaces* **8** 2104–10
- [187] Song S, Hu J, Li M, Gong X, Dong C and Shuang S 2021 Fe³⁺ and intracellular pH determination based on orange fluorescence carbon dots co-doped with boron, nitrogen and sulfur *Materials Science and Engineering C* **118** 111478

- [188] Kim A R, Vinothkannan M and Yoo D J 2017 Artificially designed, low humidifying organic–inorganic (SFBC-50/FSiO₂) composite membrane for electrolyte applications of fuel cells *Compos B Eng* **130** 103–18
- [189] Cai H, Xu H, Chu H, Li J and Zhang D 2021 Fabrication of multi-functional carbon dots based on “one stone, three birds” strategy and their applications for the dual-mode Fe³⁺-detection, effective promotion on cell proliferation and treatment on ferric toxicosis: In vitro *J Mater Chem B* **9** 767–82
- [190] Yang X, Cui F, Ren R, Sun J, Ji J, Pi F, Zhang Y and Sun X 2019 Red-emissive carbon dots for “switch-on” dual function sensing platform rapid detection of ferric ions and l-cysteine in living cells *ACS Omega* **4** 12575–83
- [191] Song Z, Quan F, Xu Y, Liu M, Cui L and Liu J 2016 Multifunctional N,S co-doped carbon quantum dots with pH- and thermo-dependent switchable fluorescent properties and highly selective detection of glutathione *Carbon N Y* **104** 169–78
- [192] Khare P, Bhati A, Anand S R, Gunture and Sonkar S K 2018 Brightly Fluorescent Zinc-Doped Red-Emitting Carbon Dots for the Sunlight-Induced Photoreduction of Cr(VI) to Cr(III) *ACS Omega* **3** 5187–94
- [193] Yao Y, Guo Y, Du W, Tong X and Zhang X 2018 In situ synthesis of sulfur-doped graphene quantum dots decorated carbon nanoparticles hybrid as metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **29** 17695–705
- [194] Liu G, Jia H, Li N, Li X, Yu Z, Wang J and Song Y 2019 High-fluorescent carbon dots (CDs) originated from China grass carp scales (CGCS) for effective detection of Hg(II) ions *Microchemical Journal* **145** 718–28
- [195] Liu H, Zhang Y and Huang C 2019 Development of nitrogen and sulfur-doped carbon dots for cellular imaging *J Pharm Anal* **9** 127–32
- [196] Xu Q, Pu P, Zhao J, Dong C, Gao C, Chen Y, Chen J, Liu Y and Zhou H 2015 Preparation of highly photoluminescent sulfur-doped carbon dots for Fe(III) detection †
- [197] Shah S N A, Dou X, Khan M, Uchiyama K and Lin J M 2019 N-doped carbon dots/H₂O₂ chemiluminescence system for selective detection of Fe²⁺ ion in environmental samples *Talanta* **196** 370–5

- [198] Ru G J, Xin Q, Rui J X and Shah H 2019 Single precursor-based luminescent nitrogen-doped carbon dots and their application for iron (III) sensing *Arabian Journal of Chemistry* **12** 1083–91
- [199] Issa M A, Abidin Z Z, Sobri S, Rashid S A, Mahdi M A and Ibrahim N A 2020 Fluorescent recognition of Fe³⁺ in acidic environment by enhanced-quantum yield N-doped carbon dots: optimization of variables using central composite design *Sci Rep* **10** 1–18
- [200] Ye S, Zhang M, Guo J, Song J, Zeng P, Qu J, Chen Y and Li H 2022 Facile Synthesis of Green Fluorescent Carbon Dots and Their Application to Fe³⁺ Detection in Aqueous Solutions *Nanomaterials* **12**
- [201] Chen Y, Sun X, Pan W, Yu G and Wang J 2020 Fe³⁺-Sensitive Carbon Dots for Detection of Fe³⁺ in Aqueous Solution and Intracellular Imaging of Fe³⁺ Inside Fungal Cells *Front Chem* **7** 1–9
- [202] Brady S L, Brown W E, Clift C G, Yoo S and Oldham M 2010 Investigation into the feasibility of using PRESAGETM/optical-CT dosimetry for the verification of gating treatments *Phys Med Biol* **55** 2187–201
- [203] Guo P, Adamovics J and Oldham M 2006 Quality assurance in 3D dosimetry by optical-CT *Journal of Physics: Conference Series* vol 56 (Institute of Physics Publishing) pp 191–4
- [204] Colnot J, Huet C and Clairand I 2017 Characterisation of TruViewTM: A new 3-D reusable radiochromic MethylThymolBlue based gel dosimeter for ionising radiations *J Phys Conf Ser* **847**
- [205] Bogireddy N K R, Barba V and Agarwal V 2019 Nitrogen-Doped Graphene Oxide Dots-Based “turn-OFF” H₂O₂, Au(III), and “turn-OFF-ON” Hg(II) Sensors as Logic Gates and Molecular Keypad Locks *ACS Omega* **4** 10702–13
- [206] Zhou Z, Tian P, Liu X, Mei S, Zhou D, Li D, Jing P, Zhang W, Guo R, Qu S and Rogach A L 2018 Hydrogen Peroxide-Treated Carbon Dot Phosphor with a Bathochromic-Shifted, Aggregation-Enhanced Emission for Light-Emitting Devices and Visible Light Communication *Advanced Science* **5**
- [207] Chu C-S, Hsieh M-W and Su Z-R 2016 Optical sensing of H₂O₂ based on red-shift of emission wavelength of carbon quantum dots *Opt Mater Express* **6** 759

- [208] Saenwong K, Nuengmatcha P, Sricharoen P, Limchoowong N and Chanthai S 2018 GSH-doped GQDs using citric acid rich-lime oil extract for highly selective and sensitive determination and discrimination of Fe³⁺ and Fe²⁺ in the presence of H₂O₂ by a fluorescence “turn-off” sensor *RSC Adv* **8** 10148–57
- [209] Song P, Zhang L, Long H, Meng M, Liu T, Yin Y and Xi R 2017 A multianalyte fluorescent carbon dots sensing system constructed based on specific recognition of Fe(III) ions *RSC Adv* **7** 28637–46
- [210] Shi J, Ni G, Tu J, Jin X and Peng J 2017 Green synthesis of fluorescent carbon dots for sensitive detection of Fe²⁺ and hydrogen peroxide *Journal of Nanoparticle Research* **19**