



## DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR LUMINESCENTE BASEADO EM PONTOS QUÂNTICOS DE ENXOFRE (SQDs) PARA DETECÇÃO DE ETILMERCAPTANO

Adhila F. Sanches<sup>1</sup>; Cauã L. R. dos Santos<sup>2</sup>; Gricirene S. Correia<sup>3</sup>, Leonardo T. B. Mendonça<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Programa de Recursos Humanos - PRH 54.1, Universidade Federal do Maranhão (UFMA). São Luís, MA, Brasil, [adhila.sanches@discente.ufma.br](mailto:adhila.sanches@discente.ufma.br); <sup>2</sup> Programa de Recursos Humanos - PRH 54.1, Universidade Federal do Maranhão (UFMA). São Luís, MA, Brasil, [caua.lucas@discente.ufma.br](mailto:caua.lucas@discente.ufma.br); <sup>3</sup>Departamento Metal-Mecânica – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA). São Luís, MA, Brasil, [gricirene.correia@ifma.edu.br](mailto:gricirene.correia@ifma.edu.br); <sup>4</sup>Departamento de Tecnologia Química Universidade Federal do Maranhão (UFMA). São Luís, MA, Brasil, [leonardo.boaes@ufma.br](mailto:leonardo.boaes@ufma.br).

**Palavras-Chave:** Nanopartículas, Gás, Mercaptana.

### Introdução

Os sensores são dispositivos que exibem uma alteração de uma de suas propriedades em presença de algum estímulo físico ou químico. Um sensor de gás depende da interação de um elemento sensor e um composto volátil ou gasoso. São capazes de gerar um sinal elétrico, óptico ou mecânico a partir da adsorção das moléculas no elemento sensor, permitindo a identificação da substância e sua concentração (Wendling, 2010).

O desenvolvimento de dispositivos sensores com diversas matrizes está evoluindo com o surgimento de novas rotas de sínteses e composições de materiais e propriedades inexploradas, que podem ser utilizadas como meio de interação com analitos específicos. Uma dessas propriedades é a fotoluminescência apresentada por diversos materiais, como complexos de metais de transição (Sato; Tamura; Yamagishi, 2014), nanopartículas semicondutoras, como os pontos quânticos (Singh *et al.*, 2014), estruturas metalorgânicas (Metal Organic Framework, MOFs) luminescentes (Jia *et al.*, 2020), nanomateriais à base de carbono e nanopartículas de óxidos metálicos (Wang *et al.*, 2020; Yadav *et al.*, 2016).

A interação do analito com os compostos luminescentes envolve sempre uma reação na superfície das partículas que alteram a taxa de decaimento dos elétrons que aumentam ou diminuem de intensidade, ou ainda a um deslocamento no máximo de emissão do material. Com base nesse princípio é possível desenvolver dispositivos sensores a gás que não necessitem de elevação de temperatura do elemento sensor, diferentemente dos sensores a gás resistivos que necessitam desta característica para aumentar a sensibilidade, isso é vantajoso para aplicação na detecção de gases que sejam altamente inflamáveis, tais como mercaptanas (RSH) e sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S).

Nanopartículas semicondutoras que apresentam o efeito de confinamento quântico são denominadas de pontos quânticos e, por vezes, são chamados de aglomerados atômicos, pois envolvem algumas centenas de átomos constituintes. Esse efeito surge devido a diminuição do tamanho das partículas abaixo do raio de Bohr ( $a_B$ ) característico, causando um aumento na taxa de recombinação entre elétron e o buraco e, conseqüentemente, aumentando a intensidade de fotoluminescência. Nos últimos anos, foi descoberta a possibilidade de nanopartículas de enxofre (S) apresentarem propriedades ópticas semelhantes às nanopartículas de carbono (C), com a possibilidade de se obtê-las a partir de enxofre elementar por uma rota coloidal. Basicamente, a obtenção desses nanocristais se fundamenta no processo de fissão das partículas de enxofre sublimadas em pequenas partículas de sulfetos

que são formadas por longos períodos de aquecimento em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) (Li *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2019). Para evitar a perda de suas propriedades ópticas, um polímero, PEG (polietilenoglicol), é utilizado para estabilizar as partículas evitando a precipitação e aumentando a intensidade da fotoluminescência devido a inibição do processo de aglomeração (Arshad; Sk, 2020).

O principal inconveniente da presença das mercaptanas, compostos orgânicos contendo enxofre, no processo de transporte e armazenamento é seu poder oxidante na estrutura metálica das tubulações e tanques de armazenamento, comprometendo a integridade estrutural. Dessa forma, etapas de processos são utilizadas para diminuir a presença deste gás nas correntes de petróleo por meio da utilização de compostos químicos com alta afinidade com o H<sub>2</sub>S e mercaptanas, entre eles o principal grupo são os compostos aminados.

Este trabalho tem como objetivo desenvolver um sensor de gás baseado na variação da fotoluminescência do led depositado com os pontos quânticos de enxofre para detecção de etilmercaptano. Partindo das etapas de sintetizar as nanopartículas de enxofre pela rota top-down assistida por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com luminescência em torno de 440 nm, caracterizar essas nanopartículas de enxofre, Confeccionar um sensor utilizando LED ultravioleta como substrato e estar o comportamento do sensor para o etilmercaptano e outros compostos voláteis (acetona e etanol).

## Material e Métodos

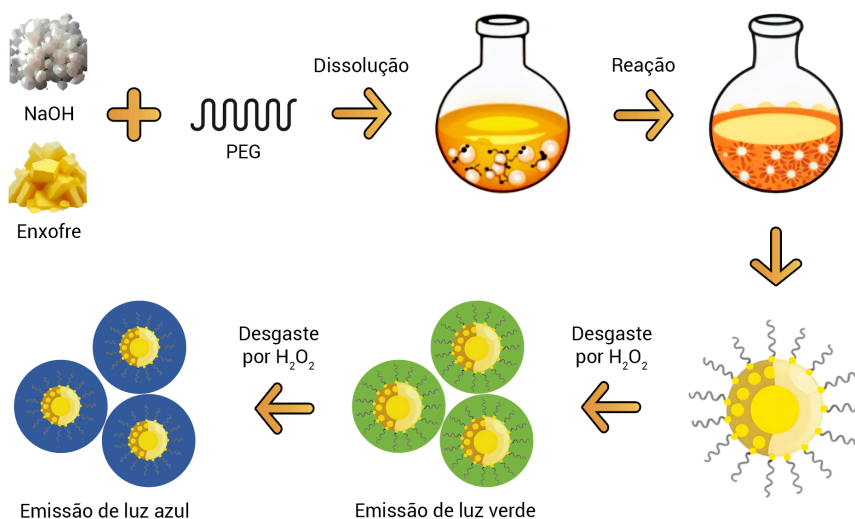
### Síntese das nanopartículas

Foi realizada pelo método top-down assistida por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, na qual o enxofre sublimado foi decomposto. Foram utilizados 4,16 g de NaOH adicionados em balão de fundo redondo de 125 mL contendo 3 mL de PEG-400 e 50 mL de água destilada (Wang *et al.*, 2019; Ning *et al.*, 2022).

Foi montado um sistema de refluxo de forma que a síntese se mantivesse em uma temperatura constante de 70 °C por 72 h, ocasionando a dissolução gradual do enxofre, conforme o esquema da Figura 1. Em seguida, foi recolhida uma alíquota de 15 mL da solução obtida e adicionados 20 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (4,1% em massa), homogeneizadas por 1h sob agitação vigorosa. A luminescência azul pode ser testada através da irradiação com lâmpada UV.

Em seguida, foram retirados 2,5 mL da solução e adicionados 2,5 mL de acetona [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO] para induzir a precipitação; após um intervalo de 20 min observou-se um turvamento indicando a decantação das partículas, em seguida a suspensão foi centrifugada por 30 min e deixada por 24 h no dessecador. O precipitado foi macerado em um almofariz de Ágata e o pó obtido foi encaminhado para realização das caracterizações.

**Figura 1** - Procedimento de síntese dos SQDs



Fonte: elaborada pelo autor, 2024.

### Caracterização do SQDS

Análise de fotoluminescência usando um Espectrofluorímetro Quanta Master - Horiba com Luz de Xenon pulsada para excitação, monocromadores e detector PMT (265-850 nm) no Laboratório do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco. A Análise por Difração de Raio-x no Laboratório de Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão. Microscopia Eletrônica de Transmissão no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da Universidade Federal de Goiás (LabMic/UFG). A Análise por Espectroscopia vibracional no Infravermelho (FTIR) utilizando pastilhas de KBr foi feita na Central Analítica da Universidade Federal do Maranhão. A análise de absorção no UV-Visível na faixa de varredura 300 - 700 nm foi feita para determinação da banda de absorção da suspensão foi realizada na Central Analítica da Universidade Federal do Maranhão.

### Montagem do Sensor

Os sensores foram confeccionados a partir da deposição do SQDs (em pó). LEDs foram utilizados como fonte de excitação do material sensor e o LDR foi responsável por captar a variação de intensidade de emissão das nanopartículas de enxofre quando interagiu com o etilmercaptano. Foram dispersos em etanol formando uma fina película dos pontos quânticos no LED. Após a deposição, os sensores foram colocados dentro da câmara para testes. Os testes na câmara forneceram as medidas de tensão. A câmara continha duas aberturas laterais opostas, uma para inserção da microseringa (10 µL) e a outra para a bomba a vácuo retirar o gás volatilizado. Foi utilizado uma fonte de tensão e um multímetro para a montagem do circuito de medição com interface USB e foi conectado a um computador com o software SmuView.

### Resultados e Discussão

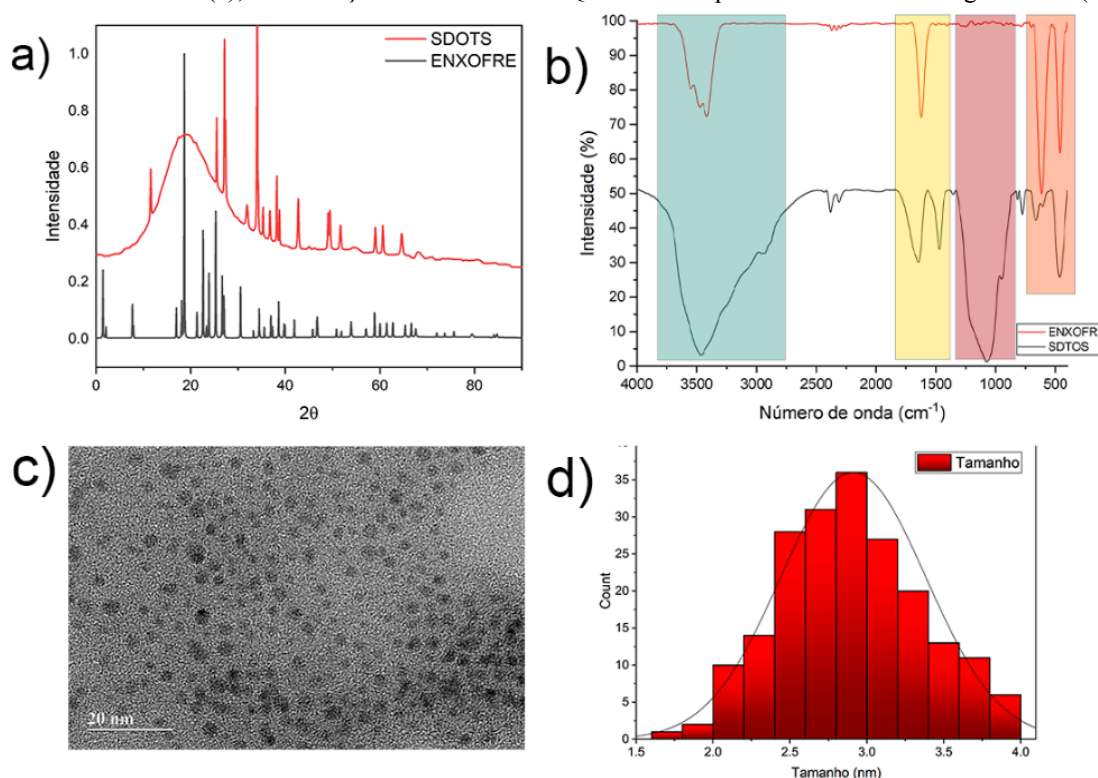
O resultado da Difração de Raios-X (XRD), dos nanopontos de enxofre, indica sua natureza semicristalina. O padrão de difração consiste em poucos picos nítidos junto com uma banda larga centrada em 20°. No geral, é possível observar que o produto sintetizado apresenta grande característica amorfa, principalmente quando comparado com seu precursor de enxofre, visível na difração em preto, como mostra a Figura 2(a).

A análise de infravermelho do precursor (enxofre) mostra dois picos característicos das ligações de enxofre nas regiões de 600 cm<sup>-1</sup> e 500 cm<sup>-1</sup>. Pode ser observada também

outros picos que podem ser oriundos das ligações de enxofre com átomos de hidrogênio, demarcada pelo desdobramento em  $3500\text{ cm}^{-1}$ , e pelo pico em  $1500\text{ cm}^{-1}$  a presença de ligação C-S.

Do outro lado, o produto dos pontos quânticos sintetizados, é possível observar ainda a presença de alguns picos do seu precursor, marcado pelo pico em  $500\text{ cm}^{-1}$  característico da ligação de enxofre. É possível observar o forte desdobramento na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$  típico da ligação axial O-H oriundo do reagente polietilenoglicol, há também a presença do pico característico da deformação axial da ligação C-O em  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Como mostra a Figura 2(b).

**Figura 2** - Difração de Raio-X (a); Espectros FT-IR de SQDs e enxofre (b); Imagem TEM dos SQDs sintetizados (c); Distribuição de tamanho de SQDs obtido a partir da análise de imagem TEM (d).



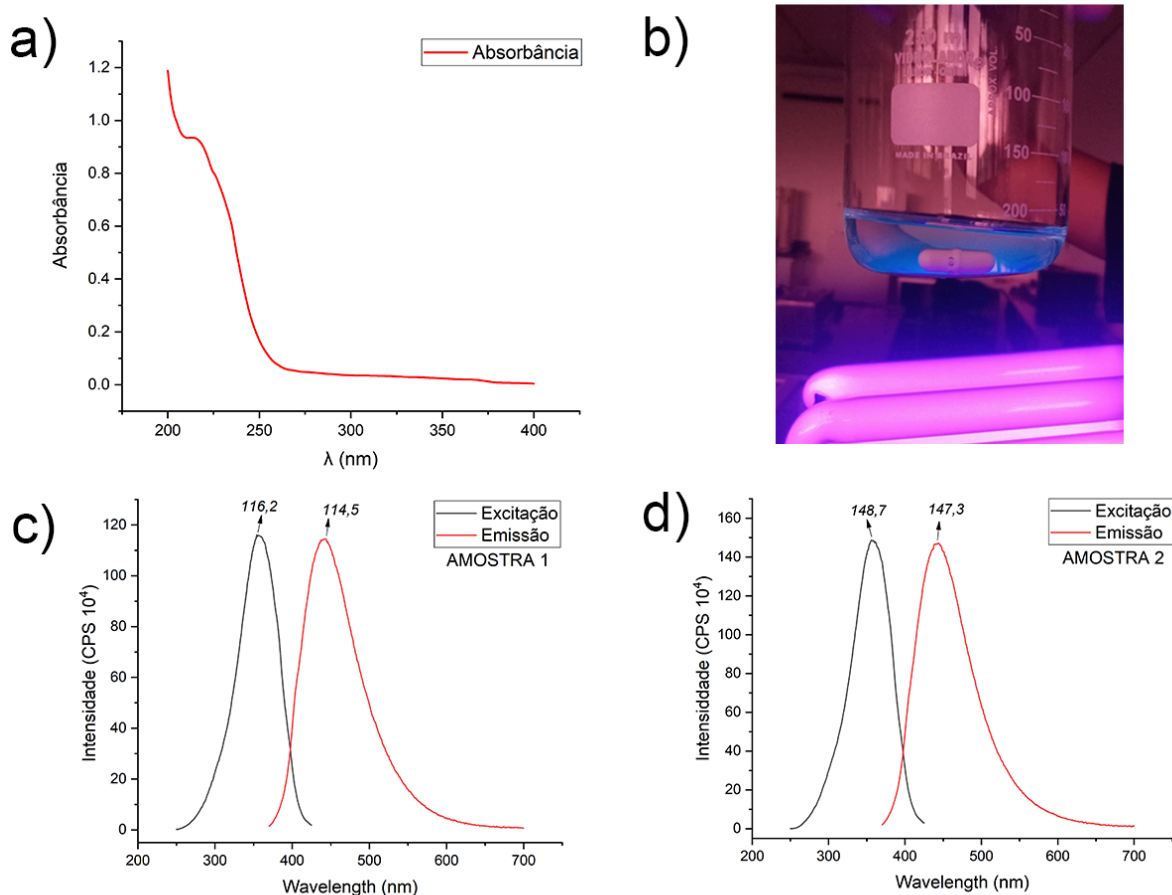
Fonte: elaborada pelo autor, 2024.

A morfologia e as características dimensionais dos SQDs foram visualizadas com auxílio da Microscopia de Transmissão Eletrônica. A imagem TEM indicou a formação de SQDs estabilizados com PEG (Figura 2(c)), de acordo com a literatura, quase esféricos e apresentaram certa homogeneidade com uma distribuição de tamanho médio de 2,9 nm (Figura 2(d)) considerando uma contagem de 200 partículas.

Os SQDs obtidos exibiram um pico de absorção entre 215 e 220 nm que é atribuído à transição  $n \rightarrow \sigma^*$ , salto do nível mais baixo para o mais alto, devido à presença de heteroátomos na superfície das nanopartículas, que afetam a estrutura eletrônica, contribuindo para uma banda de absorção específica. Como visto na Figura 3(a).

Os espectros de emissão dos SQDs foram excitados em uma faixa de comprimento de onda de 250 a 430 nm. Foi possível observar uma forte emissão na região do espectro visível equivalente a coloração azul (Figura 3(b)). Com picos de excitação de 354 nm na Amostra 1 (Figura 3(c)) e de 356 nm na Amostra 2 (Figura 3(d)), característicos da formação de SQDs. Apresentou emissão na faixa de 370 a 600 nm, com pico em 442 nm, na Amostra 1 e 444 nm, na Amostra 2. A Amostra 1 possui uma contagem de fótons por segundo (CPS) de  $114,5 \times 10^4$  sendo seis meses mais antiga que a Amostra 2, e que possui um CPS de  $147,3 \times 10^4$ , demonstrando a estabilidade da amostra mesmo após um longo período de tempo.

**Figura 3** - Espectro de absorção UV-Vis (a); Amostra luminescente com emissão de coloração azul (b); Espectros de fotoluminescência de SQDs excitados na faixa de 250 a 450 nm da Amostra 1 (c) e Amostra 2 (d).

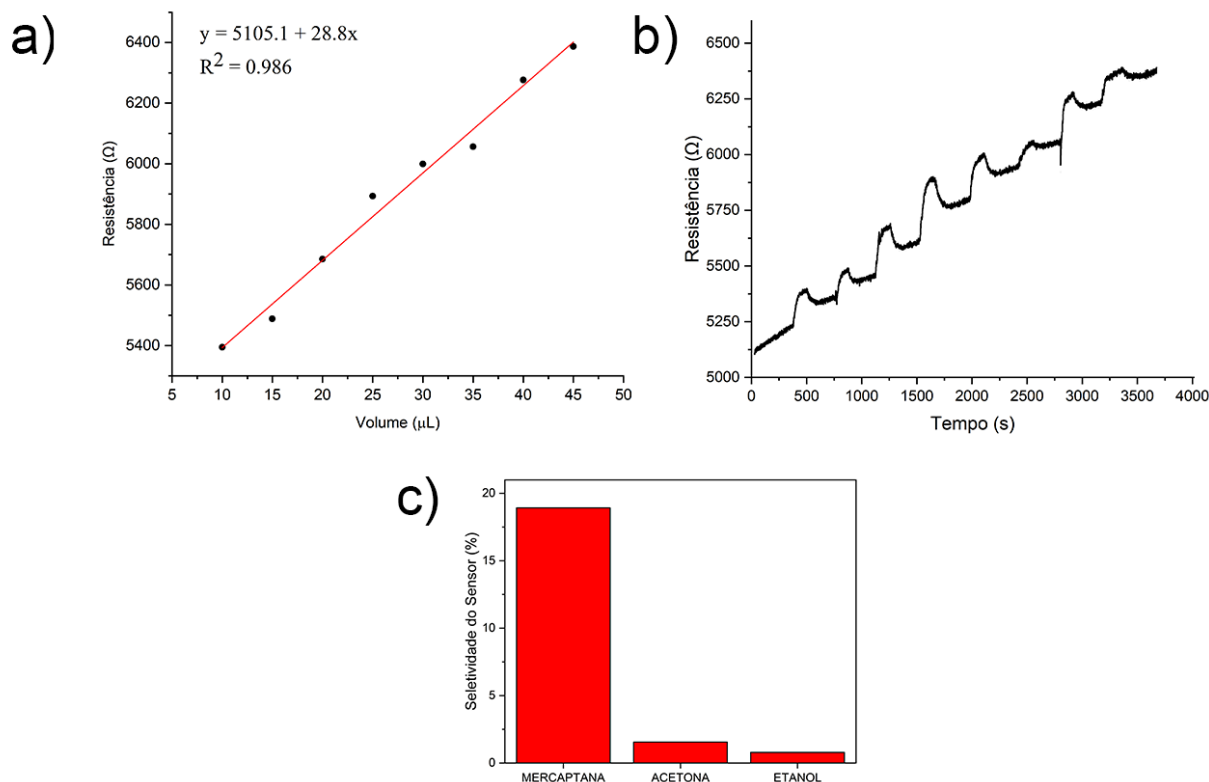


Fonte: elaborada pelo autor, 2024.

O etilmercaptano interage com os pontos quânticos de enxofre via quenching da luminescência. A mercaptana adsorve na superfície do LED envolvido em uma fina camada de SQDs, causando alteração na luminescência. Esse mecanismo pode ocorrer devido a transferência de energia do estado excitado dos pontos quânticos para as moléculas de mercaptana, desta forma, a luminescência tem sua intensidade reduzida. O que pode ser interpretado pelo aumento da resistência, pois menos luz está incidindo sobre o fotoresistor.

É possível observar a mudança de resistência quando injetados diferentes volumes do gás mercaptana na câmara, com um tempo de recuperação médio de 99 seg (tempo em que o sensor volta ao estado padrão), conforme mostra a Figura 4(a). A curva de calibração demonstrou uma boa linearidade de 0,986, quando variado o volume de etilmercaptano injetada na câmara, como mostra a Figura 4(b).

**Figura 4** - Perfil do ciclo de injeção-remoção do etilmercaptano (a); Curva de calibração (b); Gráfico de seletividade (c).



Fonte: elaborada pelo autor, 2024.

A seletividade em relação a outros gases é um fator significativo em um sensor quimiorresistivo. Foram realizados testes de seletividade com acetona e etanol usando o sensor com condições idênticas e dentro das mesmas faixas de concentração dos testes com o etilmercaptano.

A Figura 4(c) mostra o resultado do teste de seletividade para a acetona e etanol em relação à detecção do etilmercaptano. É possível observar que o sensor tende a ter maior sensibilidade ao etilmercaptano do que em relação aos demais gases testados.

Kumar *et al.* (2011) e Chen *et al.* (2018) explicam que na fisissorção, o enxofre adsorve na superfície do material através de forças de Van der Waals. Por não formarem ligações químicas, se aderem por atração intermolecular formando várias camadas na superfície com sítios de adsorção de forma reversível. No trabalho de Wang *et al.* (2011), é citado a quimissorção, mecanismo em que o enxofre forma ligações covalentes ou iônicas com os átomos da superfície, resultando em interações mais fortes, tornando mais difícil a dessorção.

Portanto, dos possíveis mecanismos de detecção podemos afirmar que o de quimissorção não se encaixa devido a sua difícil dessorção, já que foi possível obter a reversibilidade do sensor para o estado padrão com facilidade, como já visto no perfil do ciclo de injeção-remoção do etilmercaptano (Figura 4b). Sendo assim, os mecanismos de fisissorção parecem ser o mais provável de ocorrer visto que se encaixa no comportamento observado nos testes do sensor.

## Conclusões

Obtivemos sucesso na síntese dos pontos quânticos de enxofre (SQDs) por meio da rota top-down assistida por com passivação do PEG-400. Após síntese obtivemos uma



solução com fotoluminescência em torno de 442 e 444 nm, o que confirma a emissão na cor azul.

Com os ensaios de caracterização, foi possível confirmar a formação dos pontos quânticos. A Microscopia de Transmissão Eletrônica evidenciou o tamanho das partículas em escala nanométrica,  $2,9 \pm 0,02$  nm, caracterizando o confinamento quântico e uma emissão com comprimento de onda compatível ao obtido na fotoluminescência. No FTIR foram identificados o mesmos desdobramentos dos SQDs vistos em outros trabalhos da literatura, com picos característicos do precursor e dos heteroátomos apontados no Uv-Vis. No ensaio de absorção, foi exibido um pico de absorção entre o 215-220 nm, específica dessas nanopartículas devido às ligações -COH. A natureza semicristalina foi confirmada pelo DRX, a estrutura amorfa é correspondente aos nanomateriais devido o confinamento quântico e na estrutura cristalina foram identificados as franjas de rede correspondentes aos picos obtidos.

Segundo os testes realizados, pôde-se concluir que o sensor confeccionado à base de pontos quânticos de enxofre (SQDs), depositados na superfície do LED, detectou com sucesso e rapidez a mercaptana utilizando um sistema eficaz e de baixo custo. Esse elemento sensor demonstrou uma eficiência positiva com alta sensibilidade em baixas concentrações, cerca de 1 ppm. Além da velocidade de detecção (91 seg), demonstrou uma ótima recuperação do sinal do sensor após a retirada do gás (39 seg), mesmo com a aplicação de forma manual do composto na câmara de teste. Notavelmente, o sensor teve maior sensibilidade em relação ao etilmercaptano do que aos demais gases testados. Com mecanismo mais provável de detecção baseado na fisissorção. Esses testes de resposta rápida confirmam a viabilidade do uso das nanopartículas no sensoriamento do etilmercaptano presente.

### **Agradecimentos**

Apoio financeiro da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) por meio do Programa de Desenvolvimento e Recursos Humanos do Setor de Petróleo e Gás - PRH/ANP (PRH-54.1 - UFMA) e laboratórios parceiros.

### **Referências**

ARSHAD, Farwa; SK, Md Palashuddin. Luminescent sulfur quantum dots for colorimetric discrimination of multiple metal ions. *ACS Applied Nano Materials*, v.3, n. 3, p. 3044-3049, 2020.

CHEN, X. et al. Ion-exchange modified zeolites X for selective adsorption desulfurization from Claus tail gas: Experimental and computational investigations. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 261, p. 227-236, 2018.

HU, Zhe et al. 49.25% efficient cyan emissive sulfur dots via a microwave-assisted route. *RSC advances*, v. 10, n. 29, p. 17266-17269, 2020.

JIA, Huali et al. Water-stable CdII-based metal-organic framework as a reversible luminescent sensor for NFT with excellent recyclability and selectivity. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 111, p. 107668, 2020.

KUMAR, Parveen et al. H<sub>2</sub>S adsorption by Ag and Cu ion exchanged faujasites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 146, n. 1-3, p. 127-133, 2011

LI, Lu et al. Sulfur quantum dot-based portable paper sensors for fluorometric and colorimetric dual-channel detection of cobalt. *Journal of Materials Science*, v. 56, p. 4782-4796, 2021.



NING, Keke et al. Research Update of Emergent Sulfur Quantum Dots in Synthesis and Sensing/Bioimaging Applications. *Molecules*, v. 27, n. 9, p. 2822, 2022.

SATO, Hisako; TAMURA, Kenji; YAMAGISHI, Akihiko. Luminescent oxygen gas sensors based on nanometer-thick hybrid films of iridium complexes and clay minerals. *Chemosensors*, v. 2, n. 1, p. 41-55, 2014.

SINGH, Kulvinder et al. Synthesis of highly luminescent water stable ZnO quantum dots as photoluminescent sensor for picric acid. *Journal of luminescence*, v. 154, p. 148-154, 2014.

WANG, Henggang et al. Hydrogen peroxide assisted synthesis of highly luminescent sulfur quantum dots. *Angewandte Chemie*, v. 131, n. 21, p. 7114-7118, 2019.

WANG, Xin et al. A reliable and facile fluorescent sensor from carbon dots for sensing 2, 4, 6-trinitrophenol based on inner filter effect. *Science of The Total Environment*, v. 720, p. 137680, 2020.

WENDLING, Marcelo. *Sensores*. Universidade Estadual Paulista. São Paulo, v. 2010, p. 20, 2010.

YADAV, Kavita et al. Photoluminescence based H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> gas sensing by ZnO nanowires. *Applied physics letters*, v. 108, n. 7, p. 071602, 2016.