



UFAL

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

LEDJA BRITTES DE OLIVEIRA DAVI DE VASCONCELOS

**SÍNTESE DE DERIVADOS DE DANSILA COMO PRECURSORES DE *CARBON DOTS*:
APLICAÇÕES COMO SENSORES DE pH E DIODOS EMISSORES DE LUZ BRANCA.**

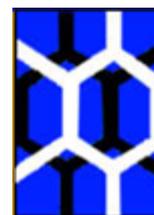
Universidade Federal de Alagoas

**Campus A. C. Simões
Tabuleiro do Martins
57072-970 - Maceió-AL**



UFAL

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA – IQB
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
E BIOTECNOLOGIA - PPGQB**



IQB

LEDJA BRITTES DE OLIVEIRA DAVI DE VASCONCELOS

SÍNTESE DE DERIVADOS DE DANSILA COMO PRECURSORES DE *CARBON DOTS*: APLICAÇÕES COMO SENSORES DE pH E DIODOS EMISSORES DE LUZ BRANCA.

Maceió – AL

2024

LEDJA BRITTES DE OLIVEIRA DAVI DE VASCONCELOS

**SÍNTESE DE DERIVADOS DE DANSILA COMO PRECURSORES DE *CARBON*
DOTS: APLICAÇÕES COMO SENSORES DE pH E DIODOS EMISSORES DE LUZ
BRANCA.**

Tese apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia, para obtenção do título de doutora.

Orientador: Prof. Dr. **Dimas José da Paz Lima**

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. **Cintya D'Angeles do Espírito Santo Barbosa**

Maceió - AL

2024

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

V331s Vasconcelos, Ledja Brittes de Oliveira Davi de.
Síntese de derivados de dansila como precursores de *Carbon Dots* :
aplicações como sensores de pH e diodos emissores de luz branca / Ledja Brittes
de Oliveira Davi de Vasconcelos. – 2024.
138 f. : il., grafs., tabs. color.

Orientadora: Dimas José da Paz Lima.
Co-orientadora: Cintya D'Angeles do Espírito Santo Barbosa.
Tese (doutorado em ciências) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto
de Química e Biotecnologia. Maceió, 2024.

Bibliografia: f. 101-109.

Apêndices: f. 111-138.

1. Derivados dansilados. 2. Cloreto de dansila. 3. *Carbon dots*. 4. Diodos
emissores de luz. 5. pH. 6. Fluorescência. I. Título.

CDU: 621.382.2



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppqqb@iqb.ufal.br

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese da Doutoranda **Ledja Brittes de Oliveira Davi de Vasconcelos** intitulada: “**SÍNTESE DE DERIVADOS DE DANSILA COMO PRECURSORES DE CARBON DOTS: APLICAÇÕES COMO SENSORES DE pH E DIODOS EMISSORES DE LUZ BRANCA**”, apresentada, em sessão aberta, ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 16 de janeiro de 2024, às 14h, na sala de reuniões do IQB.

Maceió, 16 de janeiro de 2024.

Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **DIMAS JOSE DA PAZ LIMA**
Data: 17/01/2024 14:00:21-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Dimas José Paz Lima - Orientador
(PPGQB/IQB/UFAL)

Documento assinado digitalmente
 **ISIS MARTINS FIGUEIREDO**
Data: 19/01/2024 11:53:33-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Isis Martins Figueiredo
(PPGQB/IQB/UFAL)

Documento assinado digitalmente
 **SENDY MELISSA SANTOS DO NASCIMENTO**
Data: 18/01/2024 22:43:09-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Sendy Melissa Santos do Nascimento
(IF/UFAL)

Documento assinado digitalmente
 **CINTYA D ANGELES DO ESPIRITO SANTO BARBOSA**
Data: 19/01/2024 17:46:13-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Cintya D'Angeles do Espírito Santo Barbosa-
Coorientadora
(PPGQB/IQB/UFAL)

Documento assinado digitalmente
 **FAUSTHON FRED DA SILVA**
Data: 18/01/2024 12:43:46-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Fausthon Fred da Silva
(UFPB)

Documento assinado digitalmente
 **SIMONI MARGARETI PLENTZ MENEGHETTI**
Data: 19/01/2024 09:09:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Simoni Margareti Plents Meneghetti
(PPGQB/IQB/UFAL)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos que se foram durante o processo, minha Avó (Dona Maria), minha Tia (Betânia) e Avô do meu esposo (Seu Zezinho), que estariam muito felizes com essa conquista e sempre me incentivaram durante toda minha vida e sentirei saudades eternas.

Bênçãos Que Não Têm Fim (Counting My Blessings)

Ainda me lembro
Quando um milagre eu pedi
Com pouca fé, sim, eu temi
E hoje eu posso ver
Foi muito além do meu pensar
São tantas bênçãos pra contar

Um, dois, três
Bênçãos que não têm fim
Perco as contas
E agradeço o que fez por mim

Deus, eu tenho tantas bênçãos
Posso em minha vida enxergar
Quanto mais vejo os detalhes
Sua bondade posso encontrar
Pai, e enquanto eu viver
Sempre irei me lembrar

Ainda que sejam infinitas
Suas bênçãos eu irei contar

E nenhuma fase
Dura para sempre
Por isso eu não vou me esquecer

Cada motivo
Que tenho pra ser grato
Por ter sido tão fiel a mim

(Isadora Pompeo)

AGRADECIMENTOS

A **DEUS**, por ter me presenteado com a vida e por TUDO que tenho e sou. Obrigada Deus por ser o Deus que surpreende e me ensina sempre que *é preciso confiar mesmo sem compreender*, que faz o sol brilhar pra mim sempre inédito mais uma vez.

Ao meu ESPOSO, Jailton Alves!! Amor como sou grata a Deus por dividir a vida contigo. Obrigada por ser o melhor esposo e pai do mundo. Obrigada por sua paciência quase sem limites, por sua ajuda em tudo, pelo apoio, amor e por ser meu porto seguro. Ahh e por ouvir meus lamentos e choros com tanto amor.

À minha MÃE, Maria de Lourdes!! Mainha como sou grata por tudo. Obrigada pela paciência, apoio, amor e cuidado. Te amo sem medida.

À minha IRMÃ, Layane!! Maninha, obrigada por me ajudar, me cuidar, me amar, me apoiar e por ter paciência comigo quando estou insuportável.

À minha AVÓ, muito obrigada vó por ser um exemplo de coração manso e dedicado a Deus e ao bem para com todos. Obrigada por todo amor vó, saudades eternas.

Ao meu PAI, por mesmo não estando mais aqui, ser sempre um exemplo em minha vida.

À toda minha família, por ter de alguma forma contribuído no tempo da realização deste trabalho.

Ao meu quarteto que estão presentes em todos os momentos, meus amigos da gula (Pri e Lucas), obrigada meus irmãos por tudo.

À Sarita, minha companheira de jornada. Quão grata sou por sua presença em minha vida, uma irmã que este trabalho me trouxe. Obrigada por tornar tudo mais divertido, por compartilharmos choros e risos sem medida e por toda ajuda.

À Mariana, por sua ajuda e paciência em trabalhar juntinho de mim. Minha dupla das aminas!!

Ao Ygor, por todo companheirismo de longa data na UFAL, por escutar e ajudar sempre que o procurei.

À Erica, por todas as várias horas de conversas, ajuda e ensaios. Obrigada por tornar sempre a caminha mais leve.

Ao Professor Dimas, meu orientador! Obrigada professor por me aceitar como aluna e me dar a chance de ser orientada da melhor maneira possível. Sou grata por sua paciência e orientação.

À professora Cintya, minha orientadora (co-orientadora) que chegou enviada por Deus e me adotou em seu grupo de pesquisa. Obrigada por toda ajuda, orientação e todas as ideias. Obrigada por toda dedicação em todo momento.

À professora Lúcia, obrigada por toda sua ajuda, seus puxões de orelha, seus conselhos e por compartilhar de seu conhecimento e sabedoria comigo.

À professora Daniela e à Aryanna, por toda ajuda e abraçarem parte dessa jornada.

À professora Marília, por todo seu carinho e disposição em ajudar sempre que à procurei. Obrigada por tudo *meu bem!*

À professora Ester, por sua ajuda e contribuições.

Ao Arthur e Ana do IF, por toda ajuda e paciência em me treinar pra usar o fluorímetro.

Ao Aldy, por ser uma pessoa maravilhosa, sempre pronto para ajudar. Obrigada por todas as contribuições, em nome de todo IQB.

A todos do LMC e LUMIAM, por tornarem essa jornada mais leve com risadas e toda ajuda sempre, com os quais passei boa parte dos meus dias.

Aos meus queridos amigos, que me fizeram sempre sorrir quando as coisas pesavam, vocês são de grande importância em minha vida.

À toda IBBE, meus irmãos em Cristo, por sempre se preocupar e por suas orações.

Aos órgãos de fomento, sem os quais esse trabalho não seria realizado: CAPES, CNPq, FAPEAL.

Muito obrigada a todos que contribuíram direta e indiretamente para realização desse trabalho.

RESUMO

Carbon Dots (C-dots) são nanopartículas de carbono fluorescentes com propriedades interessantes como alta luminescência, quimicamente inertes, baixo custo, abundância de matéria-prima, excelente biocompatibilidade e suas diversas aplicações como sondas e sensores luminescentes, polímeros fluorescentes, agentes antioxidantes etc. Podem ser obtidos por diversos precursores que influenciam suas características, o cloreto de dansila por ter em sua estrutura diferentes átomos, como S, N, O e Cl, apresenta potencial para aplicação na síntese de C-dots. Diante disso, os derivados *o*, *m* e *p*-fenildiamina dansilados, *o*-aminotiofenildansilado e a hidroquinonadansilada foram sintetizados com ótimos rendimentos (> 60 %) a partir de uma reação de substituição nucleofílica acíclica entre o cloreto de dansila e a *o*, *m* e *p*-fenildiamina, o *o*-aminotiofenol e a hidroquinona. Após a caracterização por RMN ¹H, RMN ¹³C e FTIR os derivados e seus precursores foram aplicados na síntese de C-dots em reação hidrotermal pela rota *bottom-up*. Os C-dots exibiram grupos funcionais característicos dos materiais precursores, com dopagem de N e S, diâmetros inferiores a 6 nm, emissão dependente e independente do comprimento de onda de excitação. Os C-dots obtidos foram incorporados em filmes em PVA e utilizados para montagem de LEDs brancos pelo sistema RGB como camada externa, e exibiram CRI de até 92, coordenadas de cor CIE próximas do branco puro (0,33, 0,33) sob excitação UV e CCT de WLEDs frios a quentes. Os C-dots foram avaliados frente a diferentes valores de pH, em que os C-*m*PD, C-*o*PD e C-*o*PDDS demonstraram potencial para serem aplicados como sensores de pH em meio aquoso, uma vez que apresentaram valores de pH bastante similares aos encontrados pelo pHmetro para amostras reais de água destilada e mineral.

Palavras Chaves: Derivados dansilados, cloreto de dansila, *Carbon dots*, WLEDs, pH, fluorescência.

ABSTRACT

Carbon Dots (C-dots) are fluorescent carbon nanoparticles with interesting properties such as high luminescence, chemically inert, low cost, abundance of raw material, excellent biocompatibility and their diverse applications as luminescent probes and sensors, fluorescent polymers, antioxidant agents, etc. Being discovered by several precursors that influence its characteristics, dansyl chloride, having different atoms in its structures, such as S, N, O and Cl, has potential for application in the synthesis of C-dots. Therefore, the results of dansylated *o*, *m* and *p*-phenyldiamine, *o*-aminothiophenyldansylated and hydroquinonadansylated were synthesized in excellent yields (> 60%) based on evidence of nucleophilic acrylic substitutions between dansyl chloride and *o*, *m* and *p*-phenyldiamine, *o*-aminothiophenol and hydroquinone. After characterization by ^1H NMR, ^{13}C NMR and FTIR, the results and their precursors were applied to the synthesis of C-dots in hydrothermal occurrence by bottom-up rotation. The C-dots exhibited specific groups of precursor materials, with N and S doping, diameters less than 6 nm, emission dependent and independent of the excitation wavelength. The C-dots obtained were incorporated into PVA films and used to assemble white LEDs using the RGB system as an external layer, and exhibited CRI of up to 92, CIE color coordinates close to pure white (0.33, 0.33) under UV and CCT protection of cold to warm WLEDs. The C-dots were evaluated against different pH values, in which the C-*m*PD, C-*o*PD and C-*o*PDSS demonstrated potential to be applied as pH sensors in aqueous media, since they compared pH values very similar to those found by the pH meter for real samples of distilled and mineral water.

Keywords: Dansylated derivatives, dansyl chloride, Carbon dots, WLEDs, pH, fluorescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação dos Carbon Dots.....	9
Figura 2: Diferentes métodos de síntese de C-dots pelas rotas “Bottom-up” e “Top-down”	10
Figura 3: Síntese de C-dots pelas rotas “Bottom-up” e “Top-down”	10
Figura 4: Síntese de C-dots pela rota “top-down”. Mecanismo de formação por decomposição demonstrado pelo MET e XPS.....	11
Figura 5: Síntese de C-dots pela rota "bottom-up". Mecanismo de formação: condensação e polimerização (a), carbonização (b-e) e passivação (f).....	12
Figura 6: Exemplos de moléculas orgânicas precursoras de C-dots.....	13
Figura 7: a) Estrutura do Cloreto de dansila (DsCl) e b) C-dots pela rota “bottom-up” a partir das moléculas orgânicas p-fenildiamina (p-PD), cloreto de dansila (DsCl) e p-fenildiaminadansila (p-PDDS), após reação hidrotermal em ácido nítrico e água, e reação solvotermal em dimetilformamida (DMF).	15
Figura 8: Esquema simplificado do fenômeno de luminescência.....	17
Figura 9: Aumento dos domínios π conjugados e efeito do confinamento quântico.	18
Figura 10: Efeito dos domínios π conjugados na emissão dos C-dots avaliados por MET	19
Figura 11: Influência do grau de defeitos na emissão dos C-dots.....	21
Figura 12: Influência do grau de oxidação na emissão dos C-dots.....	22
Figura 13: Emissão de fluorescência dos C-dots. a) Emissão dependente e independente, b) Espectro de emissão dependente da excitação, c) Espectro de emissão independente da excitação	25
Figura 14: Transições eletrônicas e níveis de energia.....	26
Figura 15: Carbon dots como fósforo amarelo para confecção de WLEDs	28
Figura 16: Carbon dots para confecção de WLEDs pelo método RGB.....	28
Figura 17: a) C-dots pela rota “bottom-up” a partir das moléculas orgânicas p-fenildiamina (p-PD), cloreto de dansila (DsCl) e p-fenildiaminadansila (p-PDDS) em síntese hidrotermal sob luz UV 365 nm; b) WLEDs obtidos com C-dots.....	30
Figura 18: Efeito do pH nos grupos de superfície e emissão dos C-dots.....	32
Figura 19: Influência do pH no espectro de emissão de fluorescência dos C-dots.....	32
Figura 20: Comportamento da a) o-PDDS (5), b) m-PDDS (6), c) p-PDDS (7), d) o-ATPDS (9) e e) OHDS (11) quando exposto a luz UV 365 nm.....	47
Figura 21: Espectro de RMN ¹ H da o-PDDS.....	49
Figura 22: Espectro de RMN ¹³ C da o-PDDS.....	51
Figura 23: Espectro de FTIR da o-PDDS	53
Figura 24: Imagens de MET dos C-dots: C-DsCl (a,b), C-pPD (c,d), C-pPDDS (e,f), C-mPD (g,h), C-mPDDS (i,j), C-oPD (k, l), C-oPDDS (m,n), C-oATP (o,p).....	56
Figura 25: Espectro de FTIR dos C-dots: C-oPD, C-mPD e C-pPD	62
Figura 26: Espectro de FTIR dos C-dots: C-oPDDS, C-mPDDS e C-pPDDS	63
Figura 27: Espectro de FTIR dos C-dots: C-oATP, C-DsCl e C-OH	64
Figura 28: Espectro de FTIR dos C-dots: C-oATPDS e C-OHDS	65
Figura 29: Espectros de UV-Vis dos C-dots: C-oPD, C-mPD, C-pPD (a), C-oPDDS, C-mPDDS e C-pPDDS (b), C-oATP, C-DsCl, C-OH (c), C-oAPTDS e C-OHDS (d).....	68
Figura 30: Espectros de fotoestabilidade dos C-dots: C-oPD, C-mPD, C-pPD (a), C-oPDDS, C-mPDDS e C-pPDDS (b), C-oATP, C-DsCl, C-OH (c), C-oAPTDS e C-OHDS (d).....	69
Figura 31: Espectros de emissão de fluorescência e diagrama CIE dos C-dots: a) e b) C-DsCl, c) e d) C-pPD, e) e f) C-pPDDS, g) e h) C-mPD, i) e j) C-mPDDS, l) e m) C-oPD, n) e o) C-oPDDS, p) e q) C-oATP, r) e s) C-oATPDS, t) e u) C-OH, v) e x) C-OHDS	71

Figura 32: Espectro de λ_{Exc} x λ_{Em} dos C-dots: (a) C-DsCl, (b) C-oPD, (c) C-oPDDS, (d) C-pPD, (e) C-pPDDS, (f) C-oATP, (g) C-oATPDS, (h) C-OH, (i) C-OHDS, (j) C-mPD e (k) C-mPDDS.....	76
Figura 33: Classificação dos LEDs por CCT.....	78
Figura 34: C-dots usados combinados para WLED 1.....	79
Figura 35: Espectro de emissão de fluorescência, diagrama de cromaticidade CIE e fotos dos LEDs UV: Sem filme, com filme desligado, com filme ligado. A) 370 nm e B) 390 nm.....	79
Figura 36: C-dots usados combinados para WLED 2.....	81
Figura 37: Espectro de emissão de fluorescência, diagrama de cromaticidade CIE e fotos dos LEDs UV: Sem filme, com filme desligado, com filme ligado. A) 380 nm e B) 390 nm.....	81
Figura 38: C-dots usados combinados para WLED 3.....	83
Figura 39: Espectro de emissão de fluorescência, diagrama de cromaticidade CIE e fotos dos LEDs UV: Sem filme, com filme desligado, com filme ligado. A) 390 nm, B) 400 nm e C) 410 nm.....	83
Figura 40: C-dots usados combinados para WLED 4.....	86
Figura 41: Espectro de emissão de fluorescência, diagrama de cromaticidade CIE e fotos dos LEDs UV: Sem filme, com filme desligado, com filme ligado. A) 370 nm, B) 380 nm, C) 390 nm, D) 400 nm e E) 410 nm.....	86
Figura 42: Espectros de emissão dos C-dots em diferentes valores de pH, Diagrama de cromaticidade CIE., Curva analítica (pH x Emissão), Espectro de emissão e fotos dos C-dots em água destilada e mineral. A) C-mPD, B) C-mPDDS, C) C-oATP, D) C-oATPDS, E) C-OH, F) C-OHDS, G) C-oPD, H) C-oPDDS, I) C-pPD, J) C-pPDDS, K) C-DsCl.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Pureza e origem dos reagentes e solventes utilizados.	35
Tabela 2: Características dos C-dots sintetizados.	41
Tabela 3: Condições de análises de fluorescência para avaliação de sensibilidade dos C-dots ao pH	43
Tabela 4: Condições para preparo dos filmes WLEDs	44
Tabela 5: Dados do espectro de RMN ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) da o-PDDS (5).....	48
Tabela 6: Dados do espectro de RMN ¹³ C da o-PDDS.....	50
Tabela 7: Dados do espectro de FTIR da o-PDDS.....	52
Tabela 9: Dados do espectro de FTIR dos C-dots: C-DsCl, C-pPD, C-pPDDS, C-mPD, C-mPDDS, C-oPD, C-oPDDS, C-oATP, C-OH.	59
Tabela 10: Dados dos espectros de UV-Vis dos C-dots obtidos.....	67
Tabela 11: Dados de emissão dos C-dots obtidos.	70
Tabela 12: Valores de pH encontrados no pHmetro e com uso dos C-dots como sensores de pH.....	91

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Estrutura C-dots com grupos funcionais na superfície.....	8
Esquema 2: C-dots de derivados de fenildiaminas	14
Esquema 3: C-dots funcionalizados com boro.....	14
Esquema 4: C-dots funcionalizados com fósforo.	16
Esquema 5: Equação de Planck	17
Esquema 6: Influência dos solventes na obtenção dos C-dots com diferentes domínios π conjugados	20
Esquema 7: Influência da temperatura e razão molar na obtenção dos C-dots com diferentes domínios π conjugados.....	21
Esquema 8: Influência da basicidade e acidez na emissão dos C-dots	23
Esquema 9: Efeito da temperatura na fluorescência molecular dos C-dots	24
Esquema 10: Retrossíntese dos derivados <i>o</i> , <i>m</i> e <i>p</i> -fenildiaminadansilados (<i>o,m</i> e <i>p</i> -PDDS) (5,6 e 7), <i>o</i> -aminotiofenildansilado (<i>o</i> -ATPDS) (9) e hidroquinonadansilada (OHDS) (11)	45
Esquema 11: Síntese dos derivados <i>o,m</i> e <i>p</i> -PDDS (5,6 e 7), <i>o</i> -ATPDS (9), OHDS (11)	45
Esquema 12: Síntese dos C-dots: C-DsCl, C-pPD, C-pPDDS, C-mPD, C-mPDDS, C-oPD, C-oPDDS, C-oATP, C-oATPDS, C-OH e C-OHDS.	55

LISTA DE SIGLAS

°C – Graus Celsius

ATR - reflexão total atenuada

CCD - Cromatografia em Camada Delgada

CCT - temperatura de cor correlacionada estável

C-dots – *Carbon Dots*

CH - Carbono monohidrogenado

CH₂ - Carbono dihidrogenado

CH₃ – Carbono trihidrogenado

CIE - *Commission Internationale de l'Eclairage*

cm – Centímetro

CNDs - Nanopontos de carbono

CPDs - Pontos de polímero carbonizado

CQDs - Pontos quânticos de carbono

DAN - Diaminonaftaleno

DLS - Técnica de Espalhamento de Luz Dinâmico

DMF - Dimetilformamida

DsCl - Cloreto de dansila

E - Potencial

EDA - Etilenodiamina

EDTA - ácido etilenodiamino tetraacético

E_g – Energia de *Gap*

FTIR - Infravermelho com Transformada de Fourier

GQDs - Pontos quânticos de grafeno

HOMO – orbital preenchido de mais alta energia

IQB - Instituto de Química e Biotecnologia

LE – excitação local

LED – Diodo Emissor de Luz

LUMO – para o orbital vazio de mais baixa energia

MET - microscopia eletrônica de transmissão

mg - Miligrama

MHz - Megahertz

mL - Mililitro

MWCNTs - Nanotubos de carbono de paredes múltiplas

NAPRMN - Núcleo de Análises e Pesquisa em Ressonância Magnética Nuclear

nm - nanômetro

o, m e p- PD – *orto, meta e para*-fenildiamina

o, m e p- PDDS – *orto, meta e para*-fenildiaminadansila

o-ATP – *orto*-aminotiofenol

o-ATPDS – *orto*-aminotiofenoldansila

OH – Hidroquinona

OH – Hidroquinonadansila

P.A. – Para Análise

ppm – Partes por milhão

PVA - poli (acetato de vinila) ()

QCE - Efeito de confinamento quântico

QDs - Pontos quânticos semicondutores

QY - rendimento quântico

RGB - red, green e blue

RMN ¹³C - Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

RMN ¹H - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

S – singleto

S₀ – estado fundamental

slit - janela de excitação

T – tripleto

TMS - Tetrametilsilano

TNP - ,3,6-trinitropireno

UFAL - Universidade Federal de Alagoas

UV – Ultravioleta

UV-Vis - Espectrometria de Absorção

ν_{as} - Estiramentos assimétricos

VC - Voltametria cíclica

ν_s - Estiramentos simétricos

WLEDS – Diodo Emissor de Luz Branca

δ - deslocamento químico

λ_{em} - Comprimento de onda de emissão

λ_{em} - Comprimento de onda de excitação

μL - Microlitro

v - velocidade de varredura

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL.....	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
2.1. <i>Carbon Dots</i>	8
2.1.1. Breve histórico, definição, estrutura e classificação.....	8
2.1.2. Métodos de Síntese, mecanismos de formação e precursores.....	9
2.1.3. Mecanismos de luminescência e absorção dos C-dots.....	16
2.2. <i>Carbon dots</i> em diodos emissores de luz branca (WLEDs).....	27
2.3. <i>Carbon dots</i> como sensor de pH.....	30
3. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS.....	34
4. METODOLOGIA.....	35
4.1. Reagentes e Solventes.....	35
4.2. Cromatografia em Camada Delgada (CCD) e em Coluna.....	36
4.3. Métodos Espectroscópicos.....	36
4.4. MET (microscopia eletrônica de transmissão).....	37
4.5. Síntese da <i>o</i> , <i>m</i> e <i>p</i> -fenildiaminadansila (<i>o</i> , <i>m</i> e <i>p</i> -PDDS) (5, 6 e 7).....	37
4.6. Síntese do <i>o</i> -aminotiofenoldansilado (<i>o</i> -ATPDS) (9).....	39
4.7. Síntese da hidroquinonadansilada (OHDS) (11).....	39
4.8. Síntese dos C-dots.....	40
4.9. Medições de sensibilidade de pH.....	43
4.10. Preparação de filme emissivo e WLEDs.....	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
5.1. Planejamento sintético para obtenção dos derivados <i>o</i> , <i>m</i> e <i>p</i> -fenildiaminadansila (<i>o</i> , <i>m</i> e <i>p</i> -PDDS) (5, 6 e 7), <i>o</i> -aminotiofenildansilado (<i>o</i> -ATPDS) (9) e hidroquinonadansilada (OHDS) (11). 45	45
5.2. Caracterização dos derivados <i>o</i> , <i>m</i> e <i>p</i> -fenildiaminadansilada (<i>o</i> , <i>m</i> e <i>p</i> -PDDS) (5,6 e 7), <i>o</i> -aminotiofenildansilado (<i>o</i> -ATPDS) (9) e hidroquinonadansilada (OHDS) (11).....	47
5.2.1. Caracterização do <i>o</i> -fenildiaminadansila (5).....	47
5.3. Síntese e caracterização dos C-dots a partir <i>o</i> , <i>m</i> e <i>p</i> -fenildiaminadansilada (<i>o</i> , <i>m</i> e <i>p</i> -PDDS) (5,6 e 7), (<i>o</i> -ATPDS) (9) e hidroquinonadansilada (OHDS) (11), e seus precursores... 54	54
5.4. <i>Carbon dots</i> como WLEDs.....	78
5.4.1. WLED 1: C- <i>p</i> PD, C-DsCl e C- <i>p</i> PDDS.....	78
5.4.2. WLED 2: C- <i>p</i> PD, C- <i>o</i> PD e C- <i>o</i> ATP.....	80
5.4.3. WLED 3: C- <i>p</i> PD C- <i>m</i> PD C- <i>o</i> ATPDS.....	82
5.4.4. WLED 4: C- <i>p</i> PD, C-OH, C- <i>o</i> PDDS e C-OHDS.....	85
5.5. <i>Carbon dots</i> como sensores de pH.....	89

6. CONCLUSÃO	99
7. PERSPECTIVAS	100
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
ANEXOS	110
ARTIGOS PUBLICADOS	139

1. INTRODUÇÃO GERAL

Carbon Dots (C-dots) são nanopartículas de carbono fluorescentes que foram descobertas acidentalmente por Xu et al., em 2004. Desde sua descoberta, os C-dots chamam atenção por suas propriedades de alta luminescência, quimicamente inertes, baixo custo, abundância de matéria-prima, excelente biocompatibilidade e suas diversas aplicações como sondas e sensores luminescentes, polímeros fluorescentes, agentes antioxidantes, etc (WU et al., 2017).

A estrutura dos C-dots se baseia em um núcleo grafitizado com folhas de grafeno empilhados com hibridização sp^2 e na superfície pode apresentar grupos funcionais como hidroxilas, carbonilas, aminas, entre outros, oriundos dos precursores. Esses grupos são ditos como defeitos, e esses defeitos criam estados emissores, que garantem uma emissão dependente do comprimento de onda de excitação, que irão levar a uma banda larga de emissão, ou seja, podendo ter emissão em diversos comprimentos de onda (desde o azul ao vermelho). O cloreto de dansila (DsCl) é um composto orgânico que apresenta em sua composição heteroátomos N, S, O e Cl, o que torna um interessante precursor de C-dots, pois permite a inserção de diferentes estados de superfície, uma vez que exibe uma diversidade composicional e os derivados de dansila sintetizados nesse trabalho e aplicados para obtenção de C-dots são inéditos na literatura, o uso de moléculas orgânicas sintéticas para síntese de C-dots é inédito na literatura (KUMAR E KIM, 2015; WANG et al., 2013; ZHOU et al., 2017).

Diante disso, os C-dots são estruturas versáteis e promissoras em diversas aplicações como em diodos emissores de luz, sonda fluorescentes, nanotermômetros, bioimagem, entre outros. De modo que, promover novas rotas sintéticas e precursores têm se mostrado relevantes para modulação das propriedades fotofísicas e estruturais dos *carbon dots* (RECKMEIER et al., 2016).

Os diodos emissores de luz branca (WLEDs) vêm recebendo atenção devido à sua notável capacidade de conservação de energia, o que significa que são ecologicamente corretos e têm uma longa vida útil (ZHAI et al., 2018). No entanto, os materiais tradicionalmente usados para fabricá-los, como os fósforos de terras raras e os pontos quânticos semicondutores (QDs), geralmente são caros, escassos e não renováveis, com alto risco à saúde humana e ao meio ambiente (FENG et al., 2019; SONG et al., 2015; LIANG et al., 2014). Assim, é importante a busca por novos materiais com alta eficiência,

que estejam disponíveis em abundância e possuam propriedades de biocompatibilidade, como os C-dots (ZHAI et al., 2018; FENG et al., 2019; SONG et al., 2015; LIANG et al., 2014; XU et al., 2004; YUAN et al., 2017). Em geral, os C-dots são aplicados na construção desses dispositivos de duas maneiras: C-dots com emissão amarela (fósforos amarelos) em diodo emissor de luz (LED) chip de emissão azul (KIM et al., 2016; FENG et al., 2019) ou uma combinação de C-dots azuis, verdes e vermelhos, em proporções ideais, para obter o sistema RGB (red, green e blue) suportado em LED chip, levando à emissão de luz branca (LIN et al., 2017; WANG et al., 2017; SUN et al., 2015).

Além disso, os C-dots apresentam diversas propriedades, sendo uma das mais intrigantes o fato da fluorescência dependente do pH, à medida que o pH muda, os espectros de fluorescência ou a intensidade de emissão dos C-dots são alterados (YANG et al., 2018). O controle do pH é fundamental nos processos industriais, agrícolas, ambientais, alimentícias, saúde, biomédicinas, entre outras áreas (YIN et al., 2015; LEI et al., 2017; MANI et al., 2017). Diante disso, os C-dots chamaram atenção como materiais versáteis e promissores para detecção de pH em vários sistemas (YANG et al., 2018; LIU et al., 2019; SHI et al., 2016).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

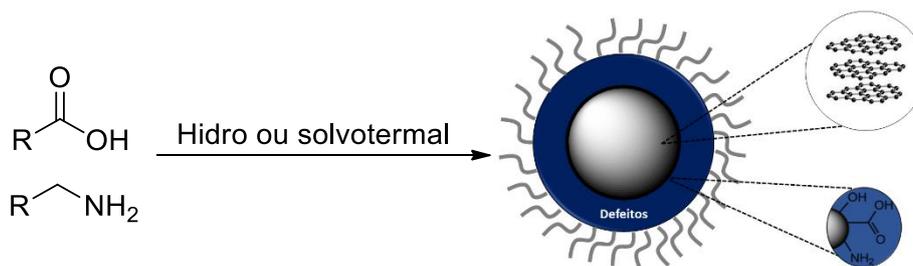
2.1. Carbon Dots

2.1.1. Breve histórico, definição, estrutura e classificação

Carbon Dots (C-dots) são nanopartículas de carbono fluorescentes que foram descobertas acidentalmente por Xu et al., em 2004, durante a purificação eletroforética de nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs) através de descarga em arco. A partir de sua descoberta, os C-dots vêm chamando atenção por suas propriedades de alta luminescência, de serem quimicamente inertes, baixo custo, abundância de matéria-prima, excelente biocompatibilidade e suas diversas aplicações como sondas e sensores luminescentes, polímeros fluorescentes, agentes antioxidantes etc (WU et al., 2017).

De forma geral, a estrutura dos C-dots se baseia em um núcleo grafitizado com folhas de grafeno empilhados com hibridização sp^2 e pode ser cristalino, semicristalino ou amorfo. Na superfície pode apresentar grupos funcionais como hidroxilas, carbonilas, aminas, entre outros, oriundos dos precursores, ligados ao núcleo por meio de ligações covalentes (Esquema 1). Esses grupos funcionais são ditos como defeitos o que pode lhe conceder diferentes características, como por exemplo diferentes emissões (TANG et al., 2017; WU et al., 2017; ZHAN et al., 2017).

Esquema 1: Estrutura C-dots com grupos funcionais na superfície.

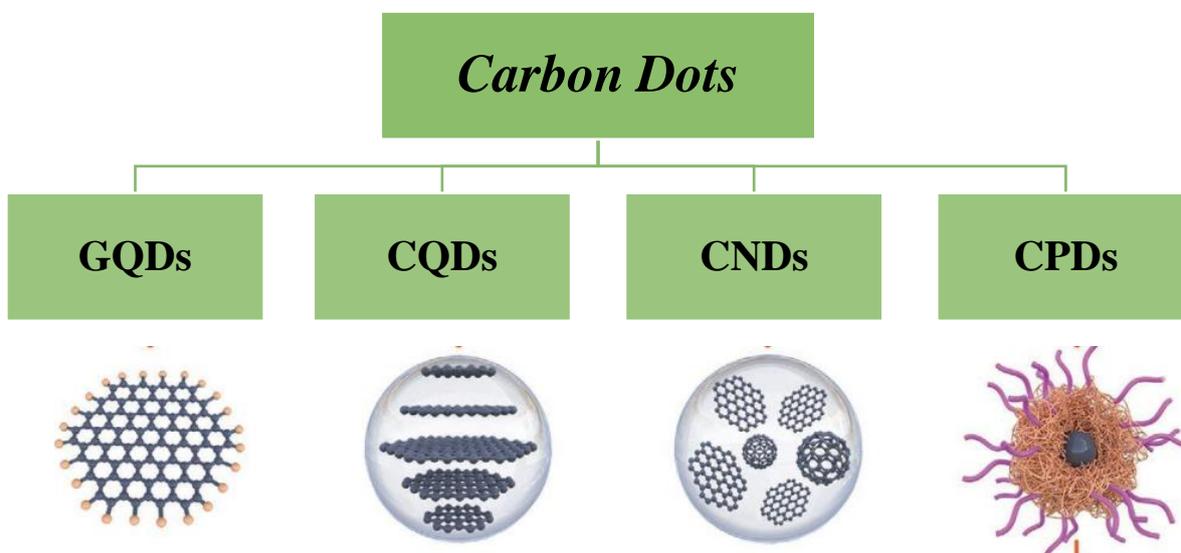


Fonte: Adaptado de WU et al., 2017

Os C-dots são classificados em quatro tipos: Pontos quânticos de grafeno (GQDs), pontos quânticos de carbono (CQDs), nanopontos de carbono (CNDs) e pontos de polímero carbonizado (CPDs), de acordo com seus diferentes mecanismos de formação, micro/nanoestruturas e propriedades (LIU et al., 2020; LI et al., 2023). Os GQDs são pequenos fragmentos de grafeno com formato anisotrópico que contém uma ou algumas

folhas de grafeno com conjugação π e grupos químicos na borda ou dentro do defeito intercamada. Os CQDs são nanoesferas com estruturas cristalinas e grupos químicos na superfície que conferem a luminescência do estado intrínseco e o efeito de confinamento quântico dos C-dots. Já os CNDs não apresentam estrutura cristalina clara em seu núcleo, são amorfos, possuem um alto grau de carbonização com alguns grupos químicos na superfície, mas geralmente não apresentam efeito de confinamento quântico. Por fim, os CPDs possuem uma estrutura híbrida de polímero/carbono com um núcleo central carbonizado e abundantes grupos funcionais/cadeias de polímero na superfície (Figura 1) (LIU et al., 2020; LI et al., 2023; OZYURT et al., 2023; AI et al., 2021; MANSURIYA et al., 2021).

Figura 1: Classificação dos *Carbon Dots*.

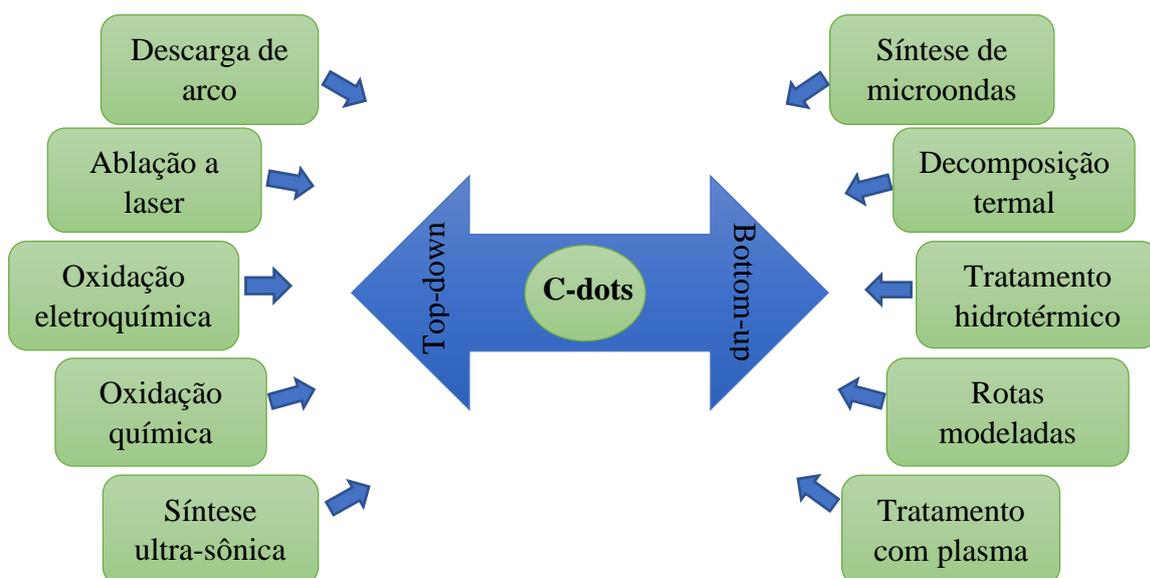


Fonte: Adaptado de LI et al., 2023 e MANSURIYA et al., 2021.

2.1.2. Métodos de Síntese, mecanismos de formação e precursores

Existem várias metodologias para síntese dessas nanopartículas de carbono como aplicando descarga de arco, síntese eletroquímica, ablação a laser, pirólise, entre outros (Figura 2). Porém, grande parte desses métodos exigem um longo período de síntese e/ou envolvem um processo complexo, como alternativa surgiu a hidrotermal ou solvotermal, que consiste num método simples com uso de equipamentos baratos, baixo consumo energético, de fácil manejo e boa seletividade das características desejadas (SONG et al., 2017; WU et al., 2017; ZHAN et al., 2017).

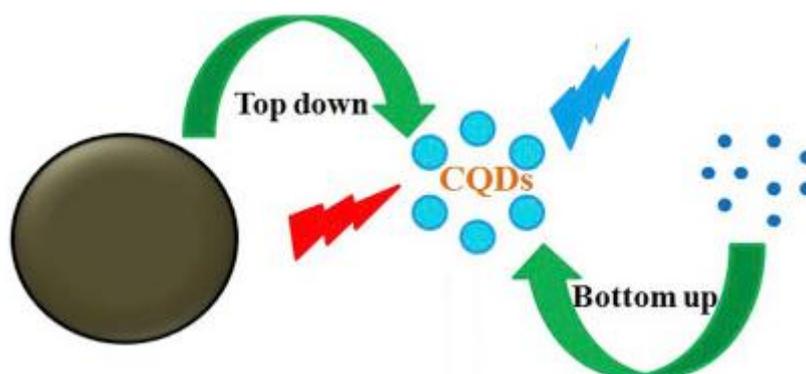
Figura 2: Diferentes métodos de síntese de C-dots pelas rotas “Bottom-up” e “Top-down”



Fonte: Adaptado de TANG et al., 2017

As rotas sintéticas são classificadas de acordo com a fonte de carbono em “*top-down*” e “*bottom-up*” (Figura 3). A rota “*top-down*” decompõe macro-carbono (grafite, grafeno, carvão ativado, entre outros) em nanopartículas. Essa decomposição pode ocorrer por meios químicos ou físicos, podendo ser oxidados e transformado em C-dots com o rompimento das ligações entre os átomos de carbono do material precursor quando submetidas a temperaturas elevadas e longos tempos reacionais. A síntese via *top-down* apresenta algumas desvantagens como o não controle estrutural dos C-dots obtidos, e são reações onerosas e com alto custo (WU et al., 2017; ZHAN et al., 2017).

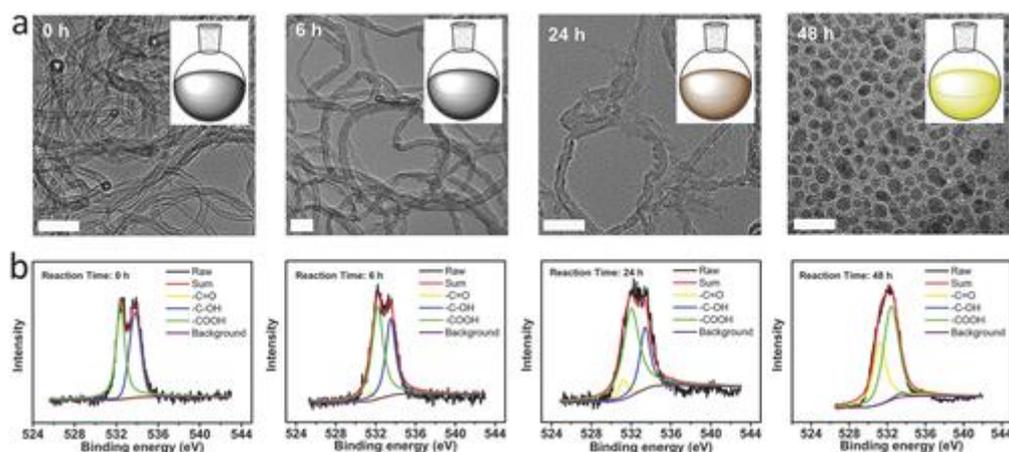
Figura 3: Síntese de C-dots pelas rotas “Bottom-up” e “Top-down”



Fonte: Adaptado de TANG et al., 2017

Wang et al., em 2018, propôs um mecanismo para formação de GQDs dopados com grupos oxigenados via rota “*top-down*” usando nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) como precursor de carbono e ácido nítrico concentrado como agente oxidante. Observaram que à medida que o tempo de reação foi prolongado, esses MWCNTs unidimensionais foram decompostos a GQDs, com a formação de grupos carboxilas e carbonilas na superfície (Figura 4).

Figura 4: Síntese de C-dots pela rota “*top-down*”. Mecanismo de formação por decomposição demonstrado pelo MET e XPS.



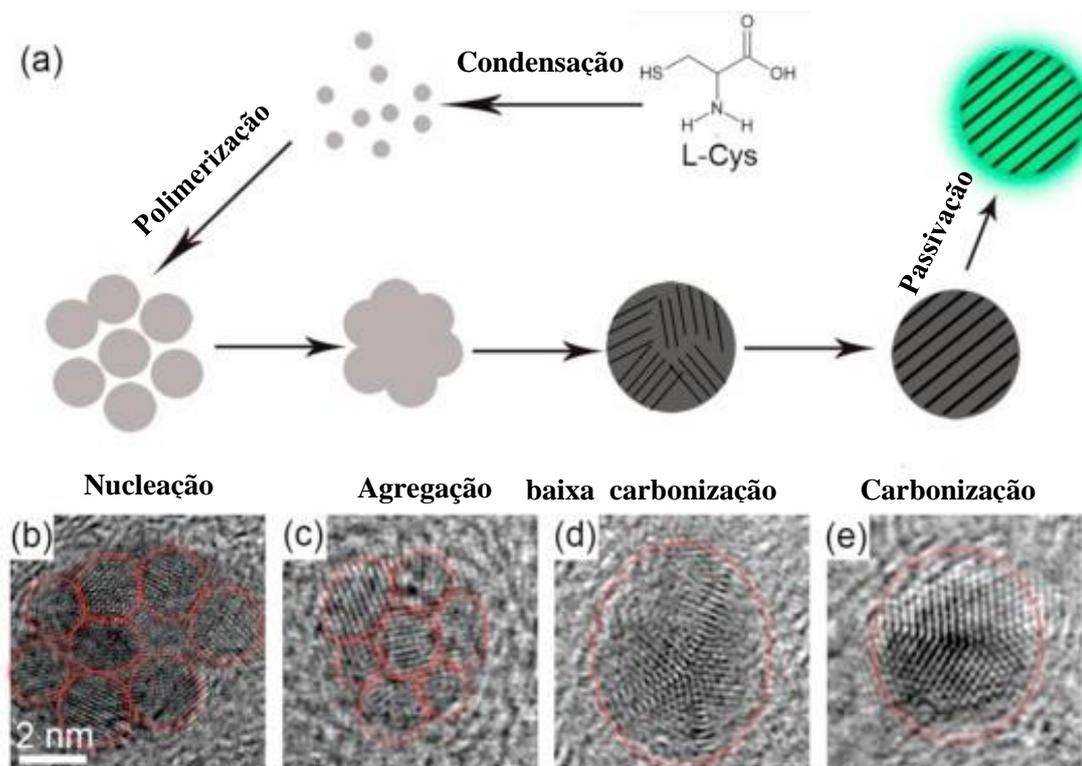
Fonte: WANG et al., 2018.

Já a rota “*bottom-up*” produz quimicamente os C-dots por reações de automontagem de vários reagentes moleculares pequenos, tratando-se de uma síntese mais controlada. Fazendo uso de pequenas moléculas como os compostos orgânicos aromáticos contendo grupos, por exemplo, amino e carboxílico, leva à formação de C-dots com empilhamento π - π do anel aromático e grupos amino e/ou carboxílico distribuídos na superfície das nanopartículas, tornando-as funcionalizadas. Os métodos com abordagens “*bottom-up*” apresentam uso de reagentes e equipamentos mais acessíveis, processos mais simples, sem necessidade de condições de síntese mais rigorosas para obter partículas com propriedades uniformes (TANG et al., 2017; WU et al., 2017; ZHAN et al., 2017).

Na rota “*bottom-up*” os C-dots são obtidos de forma geral em quatro etapas: Condensação, polimerização, carbonização e passivação (Figura 5). Na condensação ocorre a desidratação das moléculas precursoras formando cadeias de compostos intermediários, esses são polimerizados por meio de ligações covalentes ou não covalentes, formando cadeias poliméricas, posteriormente os polímeros são carbonizados

em altas temperaturas formando o núcleo grafitizado dos C-dots e por fim, a superfície dos C-dots é passivada/funcionalizada por resíduos dos precursores.

Figura 5: Síntese de C-dots pela rota "bottom-up". Mecanismo de formação: condensação e polimerização (a), carbonização (b-e) e passivação (f).

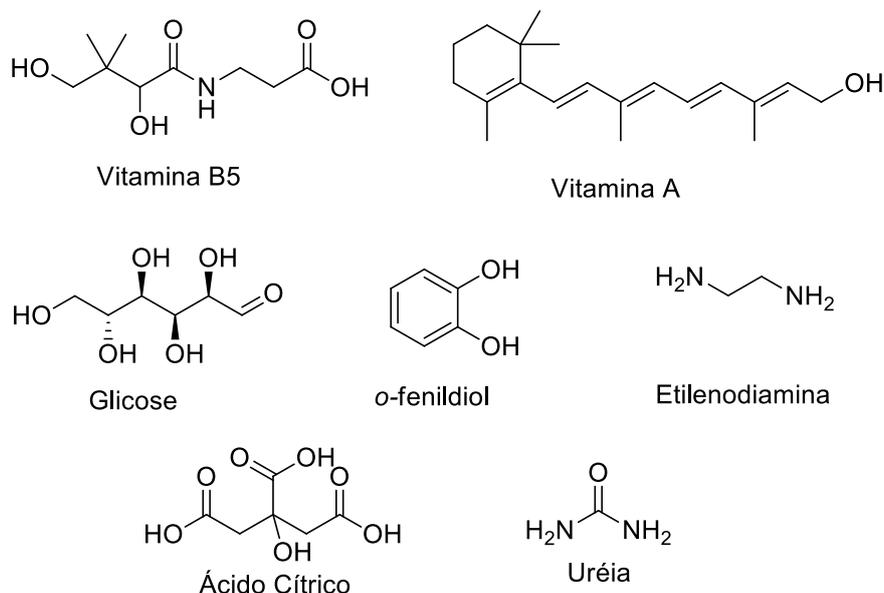


Fonte: Adaptado de SONG et al., 2016.

A principal rota de preparo dos C-dots tem sido a "Top-down", em que diversos materiais são utilizados para obtenção dos chamados C-dots verdes, uma vez que são de fontes alternativas, a exemplo de sucos e bagaços de laranjas e limão, ovos, alface, leite, alho, entre outras. As nanopartículas de carbono obtidas por essas fontes apresentam alta intensidade de fluorescência, e vêm sendo aplicadas como sondas e sensores luminescentes para bioimagem (SHARMA et al., 2017).

Na literatura, raros são os trabalhos encontrados com moléculas orgânicas complexas e sintetizadas em laboratório. E as que existem, são preparadas por rota "Bottom-up" utilizando moléculas orgânicas simples, muitas das vezes adquiridas comercialmente (Figura 6).

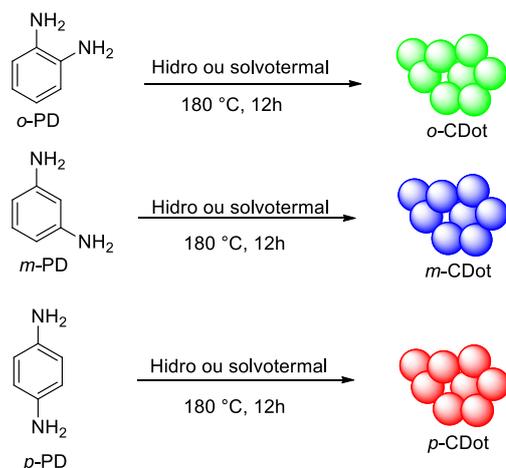
Figura 6: Exemplos de moléculas orgânicas precursoras de C-dots



Fonte: Adaptado de WU et al., 2017

A literatura reporta diversos estudos com os derivados de fenildiaminas (aminas aromáticas) que foram decompostos a C-dots por métodos hidro e solvotermal, para aplicação em sondas fluorescentes, WLEDs, entre outras (CHANG et al., 2014; DAVI et al., 2021; DAVI et al., 2021; SONG et al., 2017; ZHAN et al., 2017). Os C-dots obtidos desses derivados apresentam tamanho em torno de 10 nm, e exibem diferentes comprimentos de onda de emissão de fluorescência, demonstrando que a estrutura molecular influencia diretamente nas propriedades dos C-dots, uma vez que são encontrados trabalhos da literatura em que a *p*-fenildiamina, *m*-fenildiamina e *o*-fenildiamina apresentam emissão de fluorescência no vermelho, azul e no verde do espectro visível, respectivamente (Esquema 2) (WU et al., 2017).

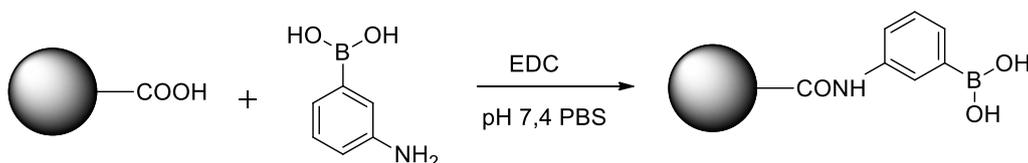
Esquema 2: C-dots de derivados de fenildiaminas



Fonte: Adaptado de ZHANG et al., 2015

Além da estrutura molecular, a presença ou a funcionalização de alguns grupos funcionais a exemplo do fósforo (P), boro (B), enxofre (S), nitrogênio (N) e oxigênio (O) permitem aplicações mais seletivas, como demonstrado no trabalho de Qu e colaboradores em 2013, em que funcionalizaram os *carbon dots*, obtidos a partir do óxido de grafeno, com ácido borônico, tornando as nanopartículas sensores sensíveis à glicose *in vivo* (Esquema 3).

Esquema 3: C-dots funcionalizados com boro.



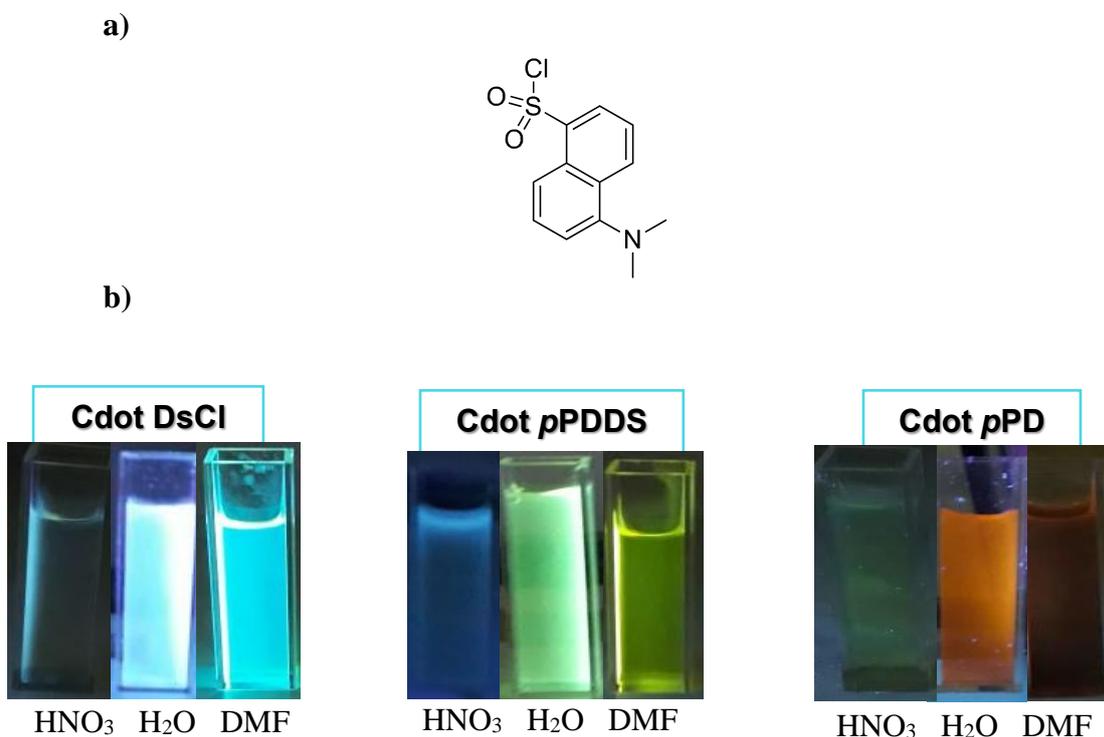
Fonte: Adaptado de QU et al., 2013

No trabalho de dissertação da autora desta tese de doutorado, foram desenvolvidos C-dots pela rota “*bottom-up*” a partir das moléculas orgânicas *p*-fenildiamina (*p*-PD), cloreto de dansila (DsCl) e *p*-fenildiaminadansila (*p*-PDDS), após reação hidrotermal em ácido nítrico e água, e reação solvotermal em dimetilformamida (DMF) a partir da *p*-fenildiamina e do produto da reação dessa com o cloreto de dansila. O cloreto de dansila (DsCl) (Figura 7) é um composto orgânico que apresenta em sua composição heteroátomos N, S, O e Cl, o que torna um interessante precursor de C-dots, pois permite a inserção de diferentes estados de superfície, uma vez que exibe uma diversidade composicional (KUMAR E KIM, 2015; WANG et al., 2013; ZHOU et al., 2017). Foi

observado que os C-dots não apresentaram diferenças entre os espectros de FTIR das nanopartículas formadas em diferentes solventes, ou seja, não houve influência do solvente na superfície dos C-Dots. Porém quando analisado os FTIR dos C-dots dos diferentes precursores, esses demonstraram influência dos grupos funcionais dos precursores, em que nos obtidos pelos dansilados foram observadas bandas características contendo S e N, enquanto os sintetizados com derivados aminados somente apresentaram N em suas superfícies (DAVI, 2019).

Quando estudadas as características ópticas das nanopartículas formadas, foi vista a influência dos solventes e dos precursores na emissão de fluorescência em que essas demonstraram emissão tanto dependente, como independente do comprimento de onda de excitação, assim como C-dots com emissões do azul até o vermelho do espectro (Figura 7) (DAVI, 2019).

Figura 7: a) Estrutura do Cloreto de dansila (DsCl) e b) C-dots pela rota “*bottom-up*” a partir das moléculas orgânicas *p*-fenildiamina (*p*-PD), cloreto de dansila (DsCl) e *p*-fenildiaminadansila (*p*-PDDS), após reação hidrotermal em ácido nítrico e água, e reação solvotermal em dimetilformamida (DMF).

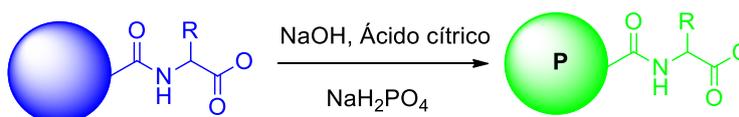


Fonte: Adaptado de DAVI, 2019.

C-dots funcionalizados promovem reações com outras moléculas, tornando-os seletivos às aplicações desejadas. Sakar e colaboradores em 2015 obtiveram

nanopartículas de carbono por reação hidrotermal do ácido cítrico e alguns aminoácidos, os quais foram funcionalizadas com átomos de fósforo, o que promoveu um aumento da intensidade de fluorescência e mudança da emissão de azul para verde. A sua estabilidade aliada à funcionalização foram imprescindíveis para sua aplicação em bioimagem de células (Esquema 4).

Esquema 4: C-dots funcionalizados com fósforo.



R = Isoleucina, valina e glicina.

Fonte: Adaptado de SAKAR et al., 2015

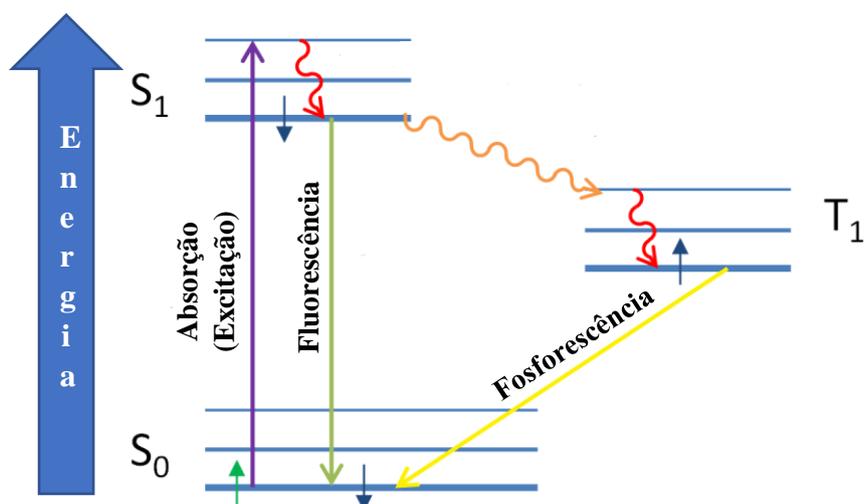
2.1.3. Mecanismos de luminescência e absorção dos C-dots

2.1.3.1. Mecanismos de Luminescência dos C-dots

O fenômeno de luminescência pode ocorrer por diversas formas de excitação, como por estímulo elétrico (eletroluminescência), por injeção de fótons (fotoluminescência) ou por processo biológico (bioluminescência). A fluorescência e a fosforescência são fenômenos fotoluminescentes, uma vez que ambos atingem os estados excitados pela absorção de radiação eletromagnética ultravioleta e relaxamento ao estado fundamental por liberação de energia em forma de fótons (CORRÊA, 2017; REZENDE, 2016).

A fluorescência se diferencia da fosforescência pela natureza dos seus estados excitados, em que a fluorescência tem o estado excitado singleto (S) onde ocorre a transição entre spins de mesma multiplicidade Singleto \rightarrow Singleto com velocidade mais alta para retornar ao estado fundamental (S_0). A fosforescência, por sua vez, tem o estado excitado tripleto (T), com spin de mesma orientação do estado fundamental, devido a isso o retorno do elétron pela transição Tripleto \rightarrow Singleto é proibida pela regra de Hund, sendo então mais lento (Figura 8) (KALAYNI et al., 2012; SKOOG et al., 2009).

Figura 8: Esquema simplificado do fenômeno de luminescência



Fonte: Adaptado de PARK et al., 2009

A luminescência dos C-dots é uma das importantes propriedades estudadas, porém ainda é muito debatida na literatura, tendo diversas teorias para explicá-la. São comumente associadas aos efeitos do centro de fluorescência com grandes domínios π conjugados e do centro de fluorescência dos estados de superfície ou fluoróforos orgânicos (YAN et al., 2019; VAZ et al., 2015; ZHAN et al., 2017).

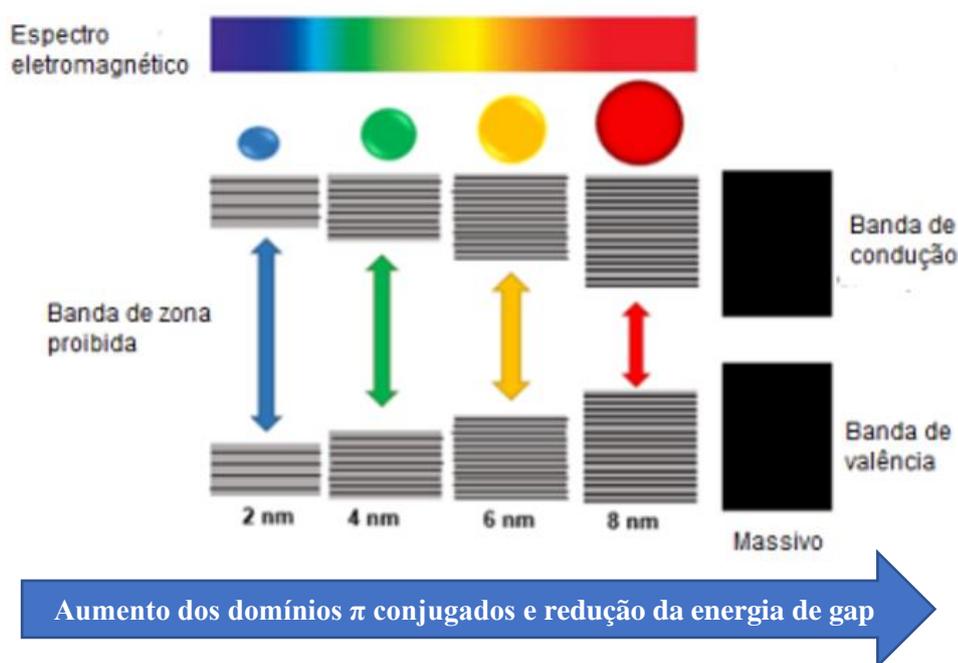
O centro de fluorescência associado aos grandes domínios π conjugados se baseia no efeito de confinamento quântico (QCE), que consiste em uma região espacial limitada em que os elétrons se movem em um átomo ou uma partícula e que aparece quando os CDs são menores que o raio do éxciton de Bohr (YAN et al., 2019; SONG et al., 2017). Quanto maior o tamanho dos CDs conjugados no domínio π , menor a diferença entre as bandas de condução e valência e mais desvio para o vermelho do pico de emissão, ou seja, para maiores comprimentos de onda (Figura 9), de acordo com a seguinte fórmula (Esquema 5):

Esquema 5: Equação de Planck

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Sendo E = Energia do fóton; h = Constante de Planck; c = Velocidade da luz e λ = Comprimento de onda.

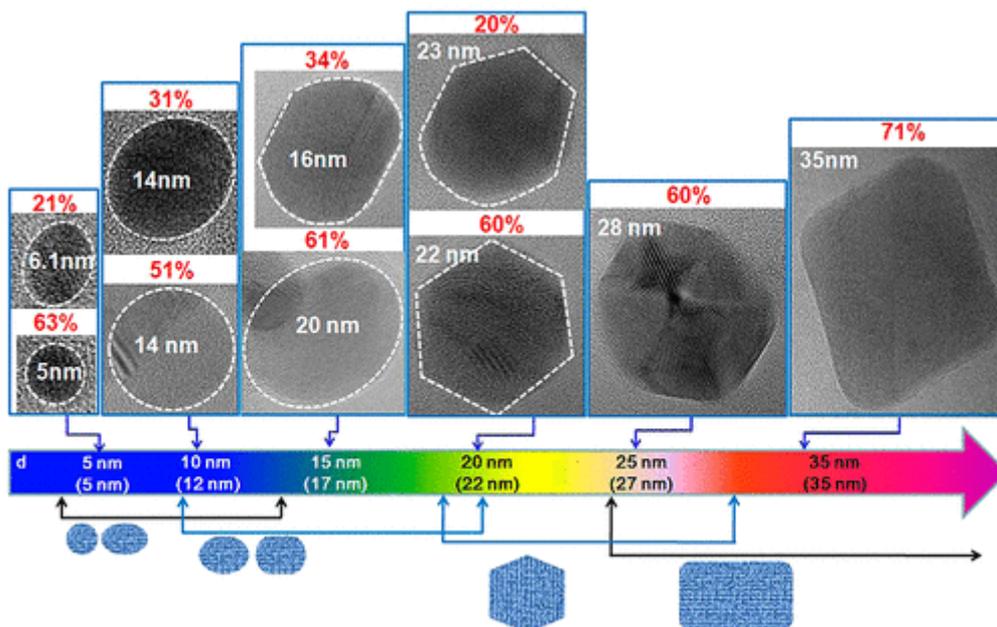
Figura 9: Aumento dos domínios π conjugados e efeito do confinamento quântico.



Fonte: Adaptado de BERNARDES, L.M.C., 2015

Ai et al. (2021) afirmaram que esse modelo é mais apropriado para explicar a fluorescência dos GQDs e CQDs, pois normalmente possuem um elevado nível de grafitização com poucos grupos de superfície, sendo a maior parte da estrutura formada por carbonos de domínios π conjugados com hibridização sp^2 . Kim et al. (2012) sintetizaram GQDs com diferentes tamanhos (5–35 nm) e diferentes morfologias, e observaram que seus espectros de absorção e fluorescência dependentes do tamanho, em que quanto maior os tamanhos dos GQDs, maiores os comprimentos de onda de emissão (Figura 10).

Figura 10: Efeito dos domínios π conjugados na emissão dos C-dots avaliados por MET

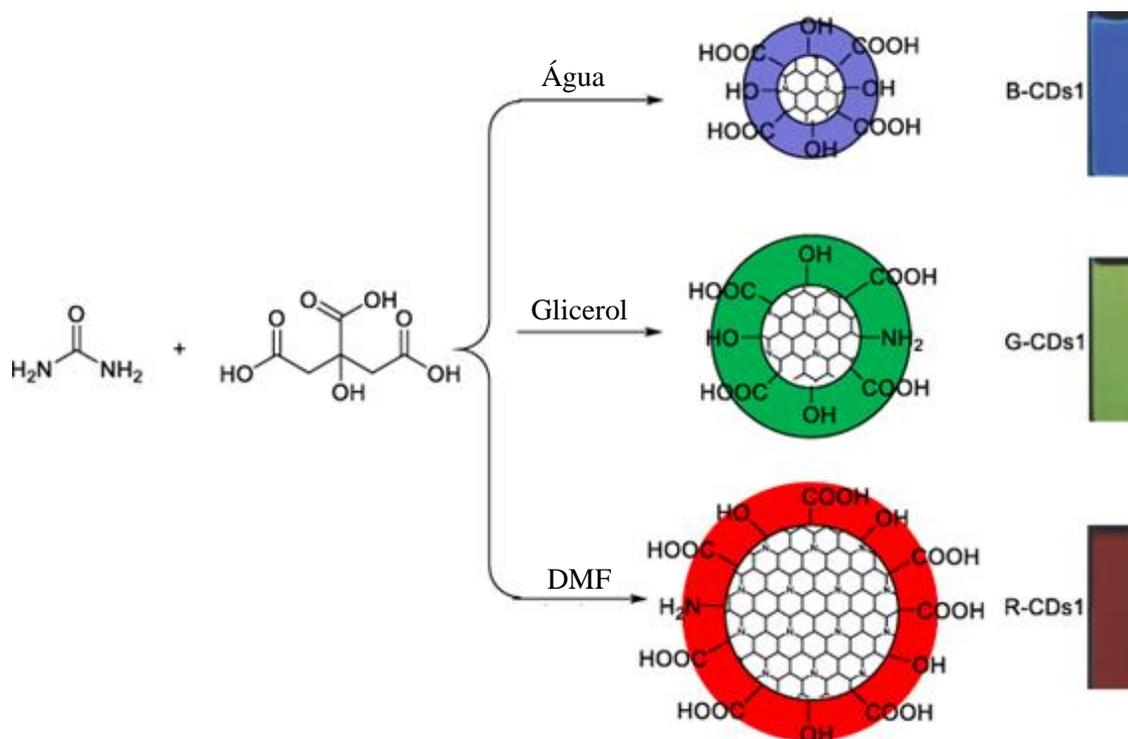


Fonte: KIM et al., 2012

O tamanho dos domínios π conjugados dos C-dots podem ser ajustados por diferentes condições sintéticas como uso de diferentes solventes, tempos, temperaturas e proporções molares. A emissão dos C-dots pode ser modificada por diferentes precursores e tempo de reação. Yuan et al. (2017) sintetizaram C-dots com emissão multicolorida do azul ao vermelho, controlando a fusão e carbonização de ácido cítrico e diaminaftaleno (DAN) com diferentes tempos reacionais (4 – 9 h), e obtiveram C-dots com tamanhos médios de cerca de 1,95, 2,41, 3,78, 4,90 e 6,68 nm, sendo o menor com menos tempo e emissão azul, enquanto o maior no maior tempo e emissão no vermelho.

Zhan et al. (2018) sintetizaram C-dots a partir do 1,3,6-trinitropireno (TNP) em água, etanol e dimetilformamida (DMF) e observaram que o tamanho dos C-dots variou de acordo com o uso do solvente e consequentemente a emissão de fluorescência desses, em que os obtidos em DMF apresentaram maior tamanho de diâmetro e emissão em maiores comprimentos de onda (vermelho). O mesmo comportamento foi observado por Tian et al. (2017), os quais obtiveram C-dots a partir do ácido cítrico e ureia em água, glicerol e DMF, em que os C-dots preparados em DMF tiveram maior domínios π conjugados e emissão no vermelho (Esquema 6). Yan et al. (2019) ressaltam que os solventes controlam os processos de desidratação e carbonização dos precursores, resultando na formação de domínios π conjugados de diferentes tamanhos em C-dots, levando a diferentes emissões do azul para o vermelho.

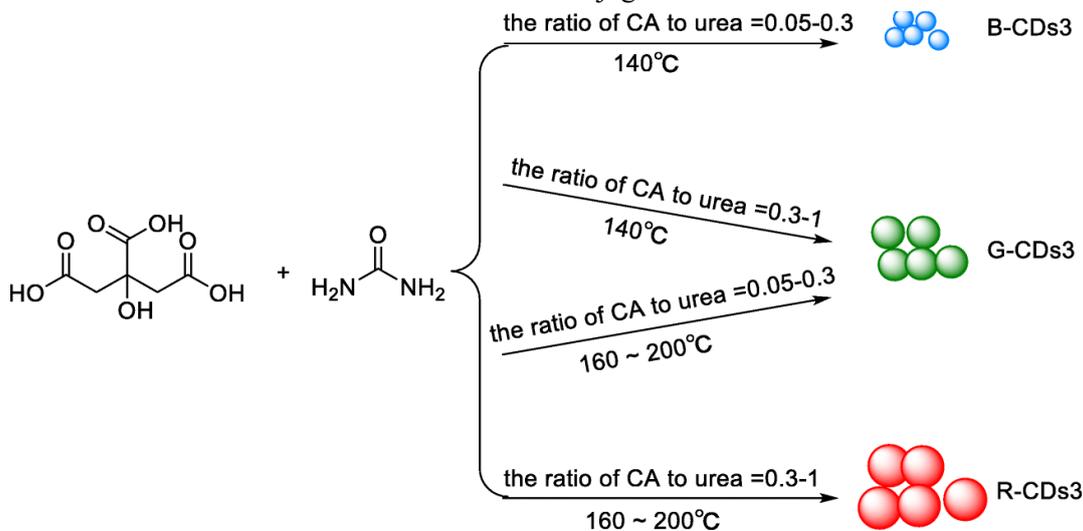
Esquema 6: Influência dos solventes na obtenção dos C-dots com diferentes domínios π conjugados



Fonte: Adaptado de TIAN et al., 2017

A temperatura e proporção molar também controlam o grau de grafitação e o número de grupos de superfície, reduzindo o intervalo de banda causada por deslocalização de elétrons π nos domínios sp^2 , que quando reduzida o comprimento de onda de emissão é deslocado para o vermelho. Esse comportamento foi comprovado por Miao et al. (2018) ao sintetizarem C-dots a partir do ácido cítrico e uréia em diferentes proporções molares e temperaturas, em que em maiores temperaturas os C-dots foram formados com maiores núcleos grafitados e emissão no vermelho, enquanto temperaturas mais brandas levaram a C-dots menores e emissão no azul (Esquema 7).

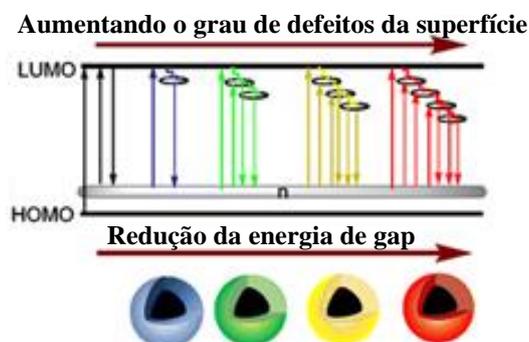
Esquema 7: Influência da temperatura e razão molar na obtenção dos C-dots com diferentes domínios π conjugados



Fonte: MIAO et al., 2018

A teoria do centro de fluorescência ser associado aos grandes domínios π conjugados se baseia na premissa de fragmentos de grafeno de camada única, porém falha quando C-dots são fragmentos de grafeno empilhados. Diante disso, essa teoria é usada em conjunto com a teoria do estado de defeitos de superfície, a qual está relacionada ao grau de oxidação da superfície e os grupos funcionais da superfície e tem sido a teoria mais aceita (LIU et al., 2019). A fluorescência dos defeitos de superfície é causada pelo relaxamento da radiação do estado excitado para o estado fundamental e quanto maior o grau de oxidação da superfície dos C-dots, mais defeitos de superfície e locais de emissão, menor a energia entre as bandas de condução e valência, resultando no desvio para o vermelho do comprimento de onda da emissão (Figura 11) (YAN et al., 2019; VAZ et al., 2015; ZHAN et al., 2017).

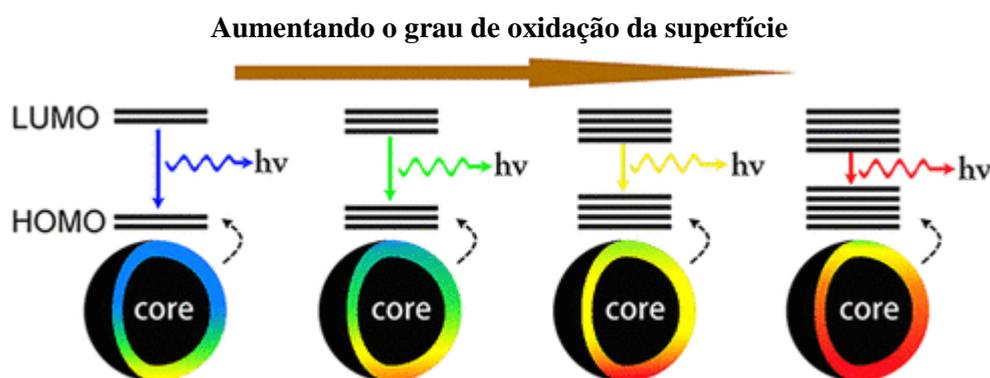
Figura 11: Influência do grau de defeitos na emissão dos C-dots



Fonte: Adaptada de YAN et al., 2019

O efeito do grau de oxidação de superfície dos C-dots foi observado por Ding et al. (2016) ao sintetizarem C-dots a partir da uréia e *p*-fenildiamina, posteriormente purificados em coluna cromatográfica, com emissão do azul ao vermelho. O grau de oxidação superficial dos C-dots aumentou gradualmente junto com o desvio para o vermelho da emissão de fluorescência. E atribuíram o desvio da emissão para o vermelho ao aumento de oxigênio na superfície dos C-dots e não ao tamanho das nanopartículas (Figura 12).

Figura 12: Influência do grau de oxidação na emissão dos C-dots

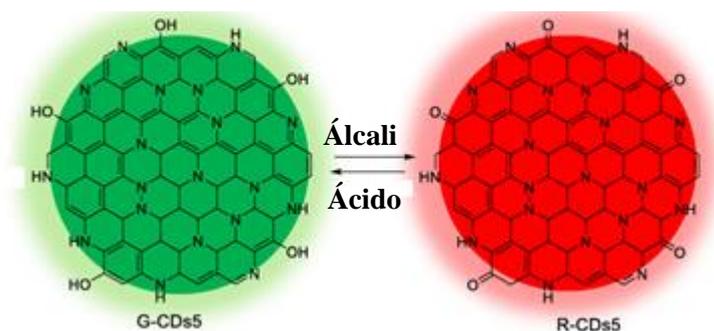


Fonte: Adaptada de DING et al., 2016

Os defeitos de superfície são gerados principalmente pela oxidação da superfície com grupos distintos e podem atuar como um centro de captura de éxcitons, resultando em fluorescência do estado de defeito de superfície. Porém, estudiosos têm observado que não somente com a presença de grupos oxigenados influenciam na emissão dos C-dots, mas também grupos nitrogenados, uma vez que apresentam diferentes cromóforos e níveis energéticos (LIU et al., 2019; YAN et al., 2019; SONG et al., 2017). Zhang et al. (2019) obtiveram C-dots a partir do citrato de amônio e ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA) com emissões do azul ao vermelho e observaram que todos apresentaram grau de oxidação de superfície similar, atribuindo então a emissão dos C-dots aos grupos nitrogenados presentes na superfície desses.

Ao alterar os grupos funcionais na superfície, é possível ajustar a emissão de cores dos C-dots. Yuan et al. (2018) sintetizaram C-dots com emissão verde e vermelha usando perileno nitrado como precursor. Observaram que a basicidade pode causar o aumento da estrutura quinona do C-dot vermelho, resultando em uma estrutura rica em elétrons, levando a HOMO a níveis mais altos de energia, causando um desvio vermelho da fluorescência (Esquema 8).

Esquema 8: Influência da basicidade e acidez na emissão dos C-dots



Fonte: Adaptada de YUAN et al., 2018

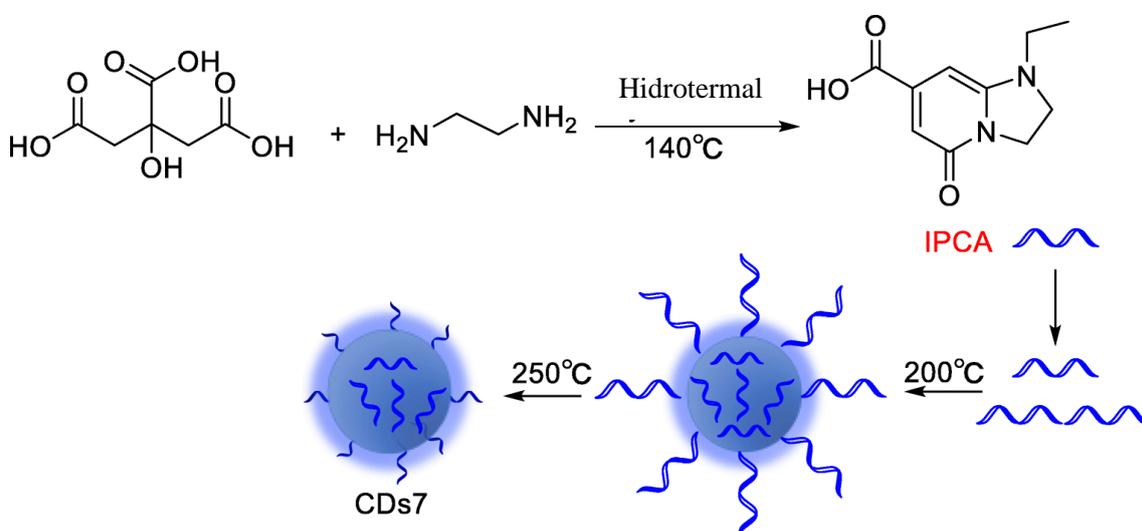
O mecanismo dos estados de superfície foi considerado o principal mecanismo de fluorescência dos C-dots, pois apresenta uma maneira primária de modular a emissão desses por meio do controle dos estados da superfície. Porém, ignora o papel dos estados do núcleo de carbono na emissão de fluorescência, especialmente em regiões de comprimentos de onda curtos (LIU et al., 2019; YAN et al., 2019; YUAN et al., 2018)

Na superfície dos C-dots podem ser encontradas pequenas moléculas orgânicas fluorescentes, fluoróforos ou cromóforos semelhantes às moléculas de corantes que estão conectadas com grupos de superfície ou no núcleo de carbono. Essas moléculas podem exibir fluorescência diretamente, em geral com altos rendimentos quânticos de fluorescência, mas baixa estabilidade de luminescência, enquanto os C-dots com centro de fluorescência dos domínios π conjugados apresentam alta estabilidade de luminescência e baixos rendimentos quânticos de fluorescência (AI et al., 2021; YAN et al., 2019; LIU et al., 2019).

Ai et al. (2021) observaram que o mecanismo de fluorescência com centro nas moléculas fluorescentes na superfície ocorre com maior frequência em sínteses pela rota "bottom-up", visto que os C-dots se formam por meio de reações entre pequenas moléculas. Além disso, perceberam que à medida que a temperatura e/ou o tempo de síntese aumenta, o núcleo de carbono é formado pela desidratação das moléculas precursoras ou formação de fluoróforos, em que quanto maior o tempo e/ou temperatura de síntese, maior o núcleo formado e menos estados moleculares estarão presentes na superfície (AI et al., 2021; LIU et al., 2019).

Uma vez que o núcleo de carbono grafitizado pode interagir com as moléculas fluorescentes da superfície, ocorre uma melhora significativa na emissão desses C-dots (YAN et al., 2019). Esse efeito foi observado por Song et al. (2015) na síntese de C-dots usando ácido cítrico e etilenodiamina (EDA) como precursores. Eles obtiveram um fluoróforo azul brilhante na superfície dos C-dots que era o centro de fluorescência desses. Conforme aumentaram a temperatura, observaram que a fluorescência molecular foi perdendo força e a fluorescência dos domínios π conjugados aumentou, indicando que as moléculas fluorescentes da superfície foram consumidas para formar um núcleo de carbono grafitizado (Esquema 9).

Esquema 9: Efeito da temperatura na fluorescência molecular dos C-dots



Fonte: Adaptada de SONG et al., 2015

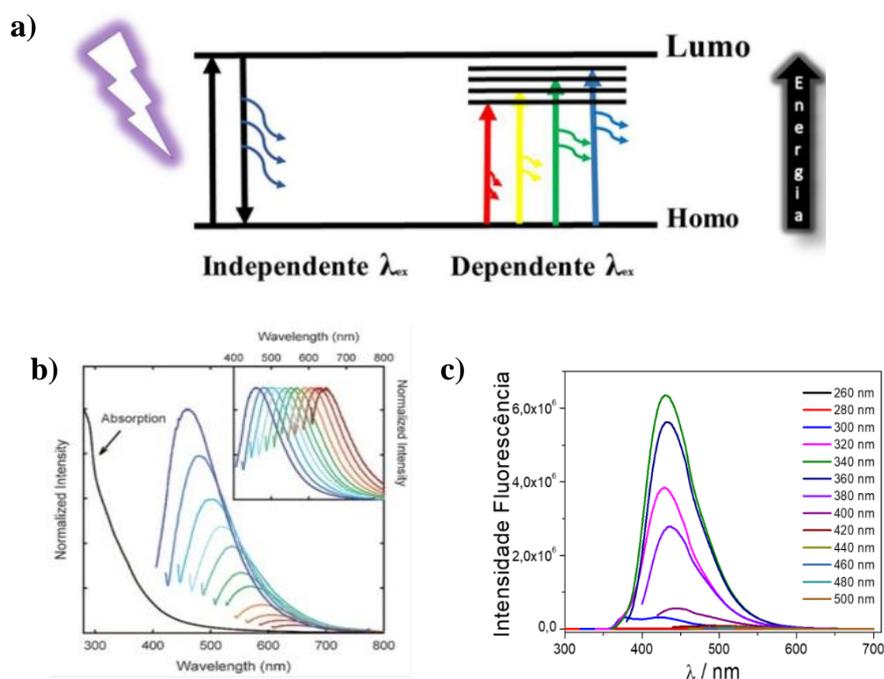
Diante disso, é possível observar quantas teorias são reportadas para explicar a fluorescência dos C-dots, além dessas apresentadas nesse trabalho, outras continuam sendo abordadas e estudadas, que têm mostrado que os mecanismos de fluorescência dos C-dots dependem de vários fatores, principalmente dos precursores e condições da síntese em que são formados (AI et al., 2021; YAN et al., 2019; LIU et al., 2019).

A literatura reporta também que a emissão de fluorescência dos C-dots é classificada em dependente e independente do comprimento de onda de excitação (Figura 13). A emissão dependente do comprimento de onda de excitação ocorre quando C-dots emitem luz em vários comprimentos de onda, passando do azul ao vermelho do espectro, ou seja, dependendo do comprimento de onda em que seja excitado a emissão é observada em um determinado comprimento de onda. Essa emissão é abordada como sendo

ocasionada pela presença dos grupos de superfície, que são ditos como defeitos, e esses defeitos criam vários estados emissores (Figura 13.a), que garantem uma emissão dependente, que irão levar a uma banda larga de emissão, ou seja, podendo ter emissão em diversos comprimentos de onda (Figura 13.b). A utilização de moléculas orgânicas torna possível um controle da superfície formada, obtendo um C-dot com emissão desejada. (LIU et al., 2019; SONG et al., 2017; VAZ et al., 2015; ZHAN et al., 2017).

Enquanto isso, a emissão independente do comprimento de onda de excitação ocorre quando C-dots emitem luz em um único comprimento de onda, independente de qualquer excitação (Figura 13.a,c). Essa emissão tem sido associada a poucos defeitos de superfícies, tamanhos uniformes, estados moleculares na superfície, entre outros (DAVI et al., 2021; SONG et al., 2017; VAZ et al., 2015; ZHAN et al., 2017).

Figura 13: Emissão de fluorescência dos C-dots. **a)** Emissão dependente e independente, **b)** Espectro de emissão dependente da excitação, **c)** Espectro de emissão independente da excitação



Fonte: Adaptado de DAVI et al., 2021 e VAZ et al., 2015

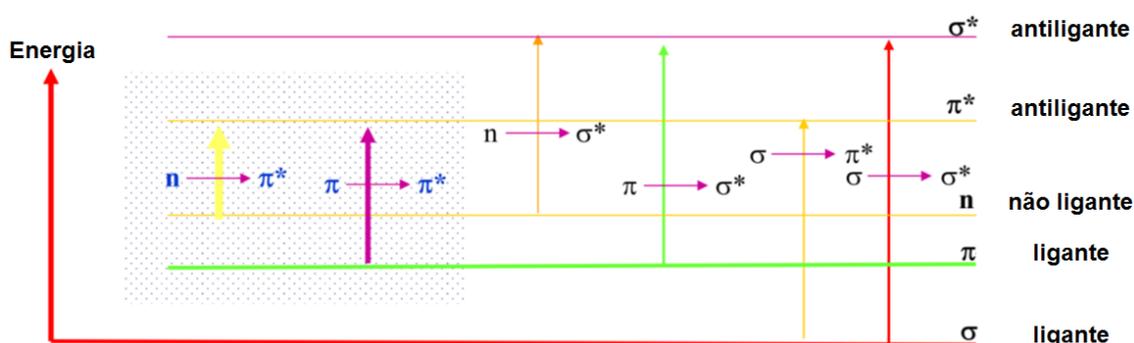
2.1.3.2. Absorção dos C-dots

A absorção de radiação eletromagnética necessária para excitação eletrônica pode ocorrer por diferentes transições, que podem ser proibidas quando envolvem mudanças do número quântico de spin ou permitidas entre níveis de mesmo spin. As transições

ocorrem quando a radiação incidente tem a energia necessária para que o fóton absorvido promova a excitação de elétrons de um orbital preenchido para um orbital vazio, sendo mais comum do orbital preenchido de mais alta energia (HOMO) para o orbital vazio de mais baixa energia (LUMO) (LAKOWICZ, 2006; SILVA, 2016).

Na Figura 14 é observado que os elétrons σ são mais estáveis com menor energia, sendo necessária uma maior energia para excitá-los ao orbital π , correspondendo à faixa de UV distante da normalmente usada nos espectrofotômetros (185 a 900 nm). Dessa forma, são os elétrons n e π do estado fundamental que aparecem no UV próximo, sendo as transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ de menor energia e as mais importantes. A transição $n \rightarrow \pi^*$ ocorre quando um par de elétrons não-ligante recebe energia e vai para um nível de mais alta energia π anti-ligante, essa é observada em compostos com oxigênio, enxofre, nitrogênio ou halogênios. Por outro lado, a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ ocorre em sistemas aromáticos e compostos insaturados, uma vez que quanto maior a extensão do sistema conjugado, menor será a energia necessária para ocorrer a transição e maiores os comprimentos de onda da banda de absorção, o que é bastante observado em sistemas conjugados (polímeros, polímeros conjugados, C-dots) e em sistemas cíclicos conjugados (compostos aromáticos) (ALMEIDA, 2016; KALAYNI et al., 2012; KIDO et al., 2002; SILVA, 2016). Nos C-Dots as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ são atribuídas ao núcleo grafítico, enquanto a $n \rightarrow \pi^*$ é atribuída aos grupos funcionais que variam de acordo com o precursor utilizado para síntese (DAVI, 2021).

Figura 14: Transições eletrônicas e níveis de energia



Fonte: PAVIA et al., 2010, apud ALMEIDA, 2016

Diante desse panorama, os C-dots são estruturas versáteis e promissoras em diversas aplicações como em diodos emissores de luz, sonda fluorescentes, nanotermômetros, bioimagem, entre outros. De modo que, promover novas rotas

sintéticas e precursores têm se mostrado relevantes para modulação das propriedades fotofísicas e estruturais dos *carbon dots* (RECKMEIER et al., 2016).

2.2. Carbon dots em diodos emissores de luz branca (WLEDs)

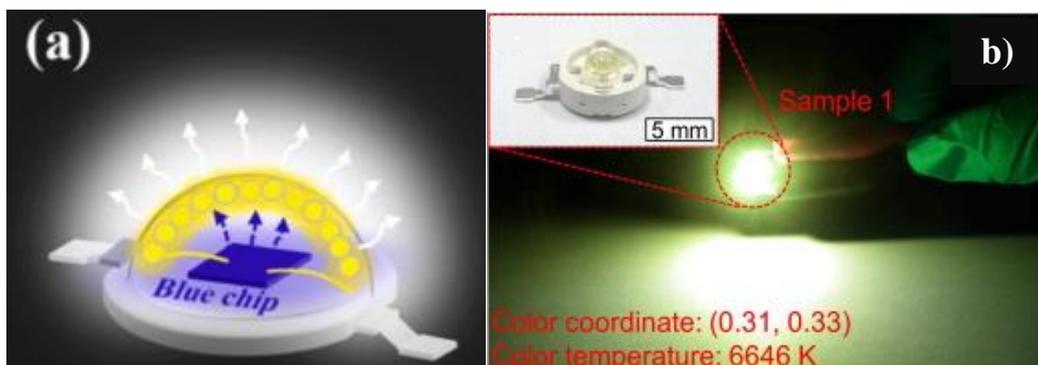
Os WLEDs vêm recebendo atenção devido à sua notável capacidade de conservação de energia, o que significa que são ecologicamente corretos e têm uma longa vida útil (ZHAI et al., 2018). No entanto, embora esses dispositivos apresentem alta conversão de luz, os materiais tradicionalmente usados para fabricá-los, como os fósforos de terras raras e os pontos quânticos semicondutores (QDs), geralmente são caros, escassos e não renováveis. Além disso, esses materiais estão associados a inúmeros impactos ambientais adversos e apresentam alto risco à saúde humana (FENG et al., 2019; SONG et al., 2015; LIANG et al., 2014). Assim, é importante a busca por novos materiais com alta eficiência, que estejam disponíveis em abundância e possuam propriedades de biocompatibilidade, como os C-dots (ZHAI et al., 2018; FENG et al., 2019; SONG et al., 2015; LIANG et al., 2014; XU et al., 2004; YUAN et al., 2017).

Os C-dots são capazes de emitir na faixa do visível de 400 a 800 nm, com alta luminescência, excelente fotoestabilidade e baixa toxicidade, além de serem obtidos a partir de matéria-prima abundante. Portanto, eles têm grande potencial para uso na fabricação de LEDs coloridos e WLEDs (CHUNG et al., 2014; MADHU et al., 2019; AHMAD et al., 2018). Em geral, os C-dots são aplicados na construção desses dispositivos de duas maneiras: C-dots com emissão amarela (fósforos amarelos) em LED chip de emissão azul (KIM et al., 2016; FENG et al., 2019) ou uma combinação de C-dots azuis, verdes e vermelhos, em proporções ideais, para obter o sistema RGB (red, green e blue) suportado em LED chip, levando à emissão de luz branca (LIN et al., 2017; WANG et al., 2017; SUN et al., 2015).

O primeiro caso faz uso de um LED chip azul combinado com fósforos de C-dots que emitem luz amarela após serem excitados, então quando o LED é ligado a emissão branca é gerada com a combinação da luz azul do LED e a amarela emitida pelos C-dots (Figura 15.a). Esse sistema apresenta um problema relacionado à temperatura de cor correlacionada estável (CCT), devido às diferentes correntes dos LEDs azuis e pureza de cor na ausência do laranja-vermelho levando a um aumento da CCT (JOSEPH et al., 2016; KIM et al., 2016; FENG et al., 2019). Li et al. (2022) sintetizaram C-dots a partir

do ácido salicílico e tiouréia, que apresentaram emissão amarela. Quando esses C-dots foram suportados em LEDs azuis foram observadas coordenadas CIE de (0,31, 0,33) e uma temperatura de cor de 6646 K, muito próximo do branco puro (0,33; 0,33) (Figura 15.b).

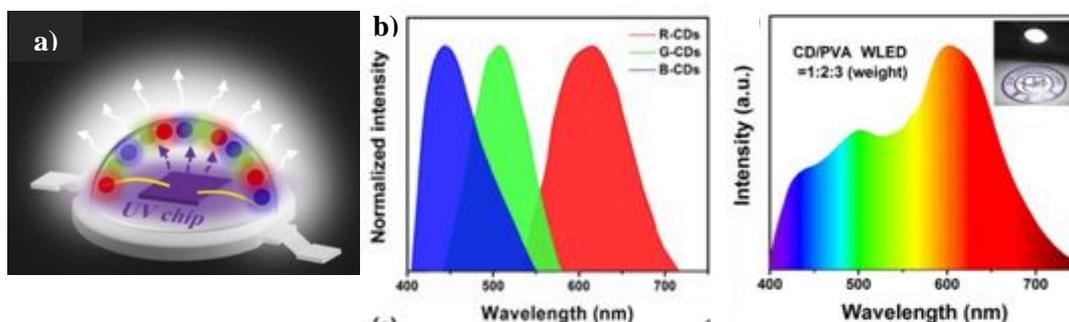
Figura 15: *Carbon dots* como fósforo amarelo para confecção de WLEDs



Fonte: Adaptada de JI et al., 2023 e LI et al., 2022

No segundo caso, a emissão da luz branca se dá pela modulação de três C-dots com emissão de luz azul, verde e vermelha em proporções ideais. Essa combinação de C-dots é suportada em LED UV, que ao ser ligado excita os C-dots e a luz branca é emitida (Figura 16.a). Zhu et al. (2018) sintetizaram C-dots a partir do ácido cítrico e uréia com emissão de luzes azuis, verdes e vermelhas, que tiveram QYs de 34%, 19% e 47%, respectivamente. Os três C-dots foram misturados para formar um filme de luz branca, que foi então aplicado para construir WLEDs com coordenadas CIE de (0,38, 0,34), CCT de 3913 K e CRI de 91, cujo desempenho foi equivalente ao comercial WLEDs (Figura 16.b).

Figura 16: *Carbon dots* para confecção de WLEDs pelo método RGB



Fonte: Adaptada de JI et al., 2023 e ZHU et al., 2018

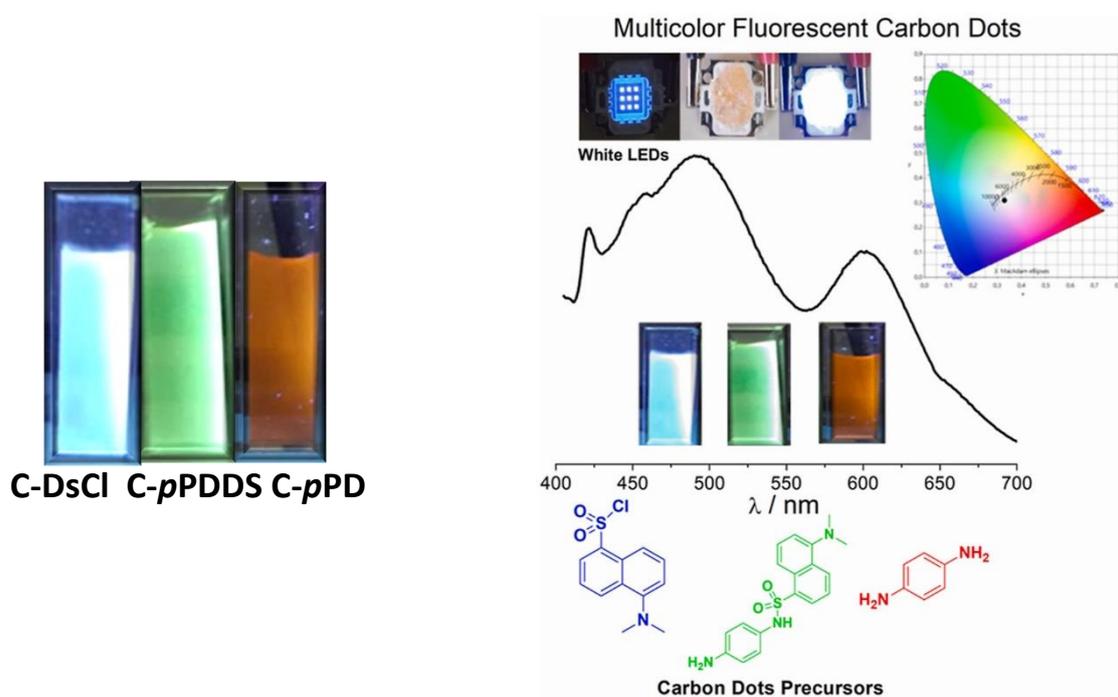
Essa metodologia evita o aumento de CCT e evita vazamento de luz azul, uma vez que LEDs UV têm luz UV que não é detectada por olhos humanos, em sua grande maioria. Porém, a junção no uso prolongado pode deteriorar a cor, o dispositivo apresenta baixa estabilidade e o processo de preparação do dispositivo pode ser complexa e onerosa. Além disso, tem a dificuldade associada à síntese de C-dots com emissão vermelha e com alto rendimento quântico (QY) (JOSEPH et al., 2016; KIM et al., 2016; FENG et al., 2019).

Na literatura, vários estudos sobre a síntese de C-dots com emissão de vermelho usando *p*-fenilenodiamina como precursor têm sido relatados (YUAN et al., 2018; GE et al., 2015; JIANG et al., 2015; DING et al., 2016; ZHU et al., 2019). No entanto, os C-dots de emissão vermelha obtidos têm QY baixo. É possível suprir o QY baixo do emissor vermelho com os outros emissores verdes e azuis de QYs altos. Todavia, outra questão é que os C-dots de emissão vermelha são obtidos usando ácidos, solventes orgânicos e procedimentos de purificação onerosos. Assim, estão associados a danos ambientais e são trabalhosos de produzir (ZHU et al., 2019; DING et al., 2016). Isso demonstra a importância da necessidade de uma abordagem para a síntese de C-dots (principalmente com emissão vermelha) em que condições mais amenas podem ser aplicadas para fornecer alto rendimento quântico.

As propriedades de luminescência e QY dos C-dots são influenciadas por vários fatores, como o uso de diferentes reagentes/ dopantes moleculares, parâmetros sintéticos e solventes (QU et al., 2013; BAO et al., 2015; ZHANG et al., 2016; VAZ et al., 2015; AHMAD et al., 2018; LIN et al., 2017). Para melhorar essas propriedades uma estratégia comumente aplicada é a adição de dopantes ou moléculas com diversos heteroátomos, pois esses permitem a formação de diferentes estados emissivos (DING et al., 2018; ZHOU et al., 2017). Yu e colaboradores (2013) relataram C-dots com alto rendimento quântico (QY) (73%) usando nitrogênio (N) e enxofre (S) como dopantes, que foram obtidos a partir de ácido cítrico (CA) e L-cisteína como fontes de N e S. Da mesma forma, Ding et al (2018) produziram C-dots com emissão azul e, por meio da dopagem envolvendo N e S, foi possível obter C-dots com alta eficiência de fluorescência. O cloreto de dansila (DsCl) é um composto orgânico com N, S, O e Cl presentes em sua composição, que é um atrativo precursor de C-dots, pois permite a adição de diferentes estados superficiais, devido à sua diversidade composicional (DAVI et al., 2021; DONG et al., 2013; PARK et al., 2016; KUMARI et al., 2020; WANG et al., 2013).

Como mencionado anteriormente, em trabalho de dissertação da autora desta tese de doutorado, foram desenvolvidos C-dots pela rota “*bottom-up*” a partir das moléculas orgânicas *p*-fenildiamina (*p*-PD), cloreto de dansila (DsCl) e *p*-fenildiaminadansila (*p*-PDDS), após reação em diferentes solventes. Os C-dots obtidos apresentaram emissão de fluorescência em diferentes comprimentos de onda (Figura 17.a). Diante dessas observações, foi notada seu potencial para aplicação na construção de WLEDs pelo sistema RGB (LIN et al., 2017). Davi et al. (2021) obtiveram dois WLEDs com coordenadas CIE de (0,33, 0,31) e (0,28, 0,33) para excitações em 370 e 390 nm, respectivamente com a combinação desses C-dots sintetizados em água, incorporados em polímero e suportados em LEDs UV (Figura 17.b).

Figura 17: a) C-dots pela rota “*bottom-up*” a partir das moléculas orgânicas *p*-fenildiamina (*p*-PD), cloreto de dansila (DsCl) e *p*-fenildiaminadansila (*p*-PDDS) em síntese hidrotermal sob luz UV 365 nm; b) WLEDs obtidos com C-dots.



Fonte: Adaptado de DAVI, 2019 e DAVI et al., 2021.

2.3. Carbon dots como sensor de pH

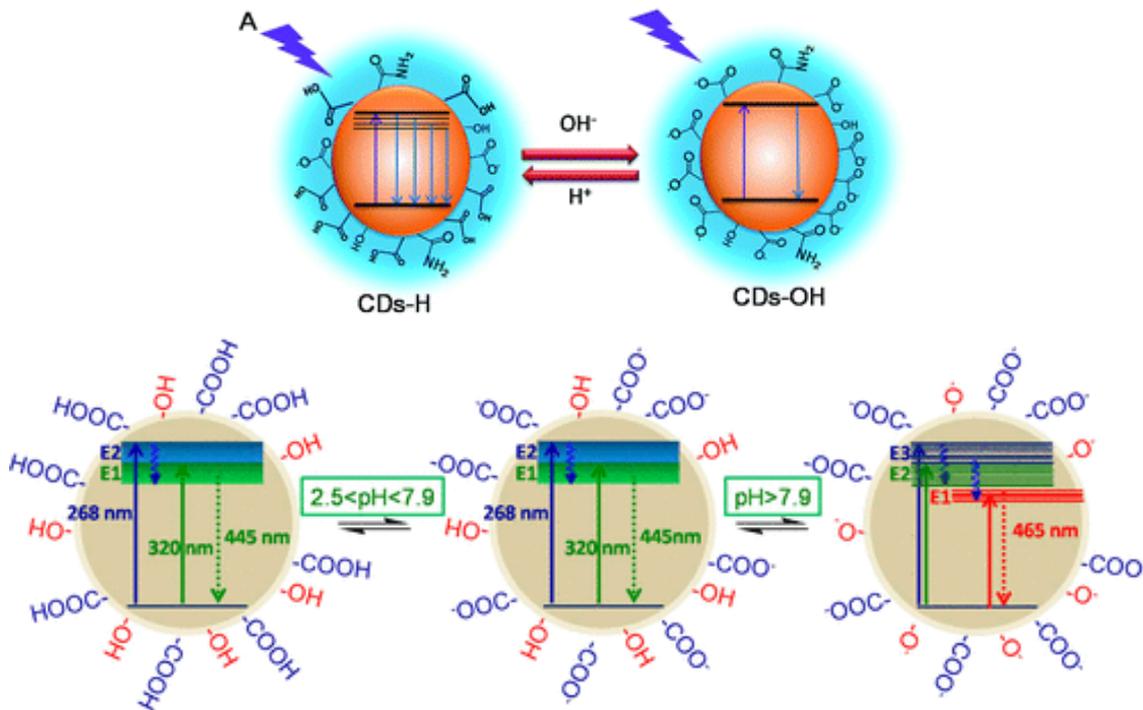
Os C-dots apresentam diversas propriedades e por isso possuem muitas aplicações, uma vez que a emissão de fluorescência pode ser alterada com alguns fatores. Uma das propriedades mais intrigantes dos C-dots é a fluorescência dependente do pH, à

medida que o pH muda, os espectros de fluorescência ou a intensidade de emissão dos C-dots são alterados (YANG et al., 2018). Diante disso, os C-dots chamaram atenção como materiais versáteis e promissores para detecção de pH em vários sistemas (YANG et al., 2018; LIU et al., 2019; SHI et al., 2016).

O controle do pH é fundamental nos processos industriais, agrícolas, ambientais, alimentícias, saúde, biomedicinais, entre outras áreas (YIN et al., 2015; LEI et al., 2017; MANI et al., 2017). Na literatura, são encontradas nanosondas para detecção de pH baseadas em corantes orgânicos e nanocarreadores que foram projetados para superar as dificuldades de fototoxicidade e interferência de autofluorescência dos corantes orgânicos fluorescentes comumente utilizados. Porém, esses ainda apresentam baixa compatibilidade com meio biológico e dificuldade de medição de pH a longo prazo sem danos devido ao grande tamanho de suas partículas (CHOUDHURY et al., 2017 e ZHENG et al., 2015).

Os C-dots são de nanopartículas com tamanho pequeno, apresentam excelente fotoestabilidade e são biocompatíveis, por isso têm se mostrado uma alternativa aos corantes orgânicos e nanocarreadores para detecção de pH em aplicações ambientais, farmacêuticas e médicas *in vivo*. Os C-dots demonstram bom desempenho com uma resposta rápida em diferentes ambientes, até mesmo em células. Em sua grande maioria, os C-dots identificam o pH dentro de uma faixa estreita, apenas em condições ácida, básicas ou neutras. Tem sido relatado que a sensibilidade da emissão de fluorescência dos C-dots a pequenas flutuações de pH ocorre pela protonação/desprotonação dos grupos de superfície, levando à geração de novos estados, mudanças no nível de energia, agregação dos C-dots, formando ligações π deslocalizadas e aumento de n elétrons (SHI et al., 2016 CHOUDHURY et al., 2017; ZHENG et al., 2015), dando assim origem a uma fluorescência brilhante em maiores comprimentos de onda (Figura 18).

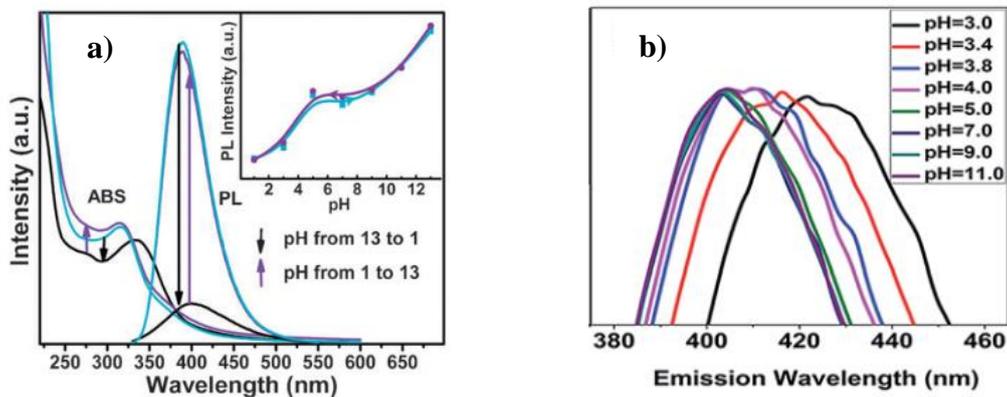
Figura 18: Efeito do pH nos grupos de superfície e emissão dos C-dots



Fonte: Adaptado de CHOUDHURY et al., 2017 e ZHENG et al., 2015.

Pan et al. (2010) prepararam C-dots a partir da fuligem de vela e verificaram que ao aumentar o pH de 1 para 13, a intensidade de emissão de fluorescência aumentou em condições básicas (pH de 8 a 13) e diminuiu em meio ácido (pH 5,5 a 1), com máxima intensidade e constância em condições neutras (pH 5,5 a 8) (Figura 19.a). Já Zheng et al. (2015) ao obterem C-dots a partir do ácido cítrico e tris-(hidroximetil)aminometano, submeteram a diferentes pH e observaram um deslocamento da emissão de fluorescência para o azul do espectro conforme o pH aumentava (Figura 19.b).

Figura 19: Influência do pH no espectro de emissão de fluorescência dos C-dots



Fonte: Adaptado de PAN et al., 2010 e ZHENG et al., 2015.

Liu et al. (2021) pontuou que a maioria dos estudos de sensibilidade dos C-dots frente à variação de pH, resulta numa diminuição da emissão de fluorescência conforme aumenta o pH. Essa tem sido uma desvantagem na aplicação prática dos C-dots como sensores de pH, uma vez que para desativação da fluorescência (*quenching*) muitos fatores podem ser considerados e existem muitas influências, não deixando claro que foi causado pelo pH (LIU et al., 2021; PAN et al., 2010). Diante disso, é observado que a sensibilidade da emissão de fluorescência dos C-dots ao pH, depende em grande parte da estrutura desses, que é influenciada pelo método de síntese, precursores e condições reacionais. Porém, até o momento não se tem um consenso do mecanismo da sensibilidade dos C-dots ao pH, dificultando o controle e limitando suas aplicações práticas, o que demonstra a necessidade de mais pesquisas e estudos nessa área.

3. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

✓ OBJETIVO GERAL

- ✓ Sintetizar moléculas dansiladas e seus respectivos *Carbon dots* para aplicar como diodos emissores de luz branca e sensores de pH.

✓ OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar os derivados dansilados: *o*, *m* e *p*-fenildiaminadansila (*o*, *m* e *p*-PDDS), *o*-aminotiofenildansila (*o*-ATPDS) e hidroquinonadansila (OHDS);
- ✓ Caracterizar os derivados dansilados sintetizados por RMN ¹H, RMN ¹³C, FTIR e EM;
- ✓ Sintetizar C-dots a partir dos compostos acima e seus precursores por via hidrotermal;
- ✓ Caracterizar os C-dots sintetizados por FTIR, MET, UV-Vis e Fluorescência;
- ✓ Aplicar os C-dots como camada externa emissiva em LEDs UV comerciais para confecção de WLEDs;
- ✓ Aplicar os C-dots frente a diferentes pHs e avaliá-los como sensores de pH;

4. METODOLOGIA

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Química Orgânica Aplicada a Materiais e Compostos Bioativos (LMC) e Laboratório de Materiais Luminescentes e Estudos Ambientais (LUMIAM) do Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

4.1. Reagentes e Solventes

Os reagentes e solventes utilizados foram todos de grau P.A. e estão descritos na Tabela 1. As reações envolvendo condição anidra foram realizadas sob atmosfera de argônio. A trietilamina (Et_3N), clorofórmio (CHCl_3), diclorometano (CH_2Cl_2) foram previamente secos com pentóxido de fósforo e destilados imediatamente antes do uso.

Tabela 1: Pureza e origem dos reagentes e solventes utilizados.

Reagentes e Solventes	Pureza (\geq %)	Origem
<i>o</i> -fenildiamina (<i>o</i> -PD)	99	Aldrich
<i>m</i> -fenildiamina (<i>m</i> -PD)	99	Aldrich
<i>p</i> -fenildiamina (<i>p</i> -PD)	99	Aldrich
Cloreto de Dansila (DsCl)	99	Sigma
Ácido Clorídrico (HCl)	P.A.	Synth
<i>o</i> -aminotiofenol (<i>o</i> -ATP)	99	Sigma
Ácido Acético Glacial	P.A.	Vetec
Acetato de Sódio	P.A.	Acros Organics
Hidroquinona	P.A.	Merck
Ácido Bórico	99,5	Sigma
Ácido Fosfórico	99,99	Sigma
Ácido Nítrico	68-70	Alphatec
Dimetilformamida	P.A.	Vetec
Clorofórmio	P.A.	Dinâmica
Trietilamina	99,5	Sigma
Acetona	P.A.	Dinâmica
Acetato de Etila	P.A.	Dinâmica
Metanol	P.A.	Dinâmica
Etanol	P.A.	Dinâmica
Diclorometano	P.A.	Vetec
Rodamina B	95	Sigma
Rodamina 6G	99	Sigma
Sulfato Quinina	P.A.	Merck
Hidróxido de Sódio	98	Sigma
<i>p</i> -clorobenzaldeído	97	Sigma
Hidreto de Sódio	90	Sigma
Tetrahydrofurano	99,9	Sigma

Trietil fosfonoacetato	98	Sigma
Cloreto de Amônio	P.A.	Dinâmica
Hidróxido de Lítio	98	Sigma
Ácido Sulfúrico	P.A.	Synth
Polivinilpirrolidona	P.A.	Merck
N,N'-Diciclohexilcarbodiimida (DCC)	99	Sigma
4-Dimetilaminopiridina (DMAP)	99	Sigma
Bicarbonato de Potássio	P.A.	Vetec
Hexano	P.A.	Dinâmica
Sulfato de Sódio Anidro	P.A.	Êxodo Científica

Fonte: Autora, 2024.

4.2. Cromatografia em Camada Delgada (CCD) e em Coluna

As reações foram acompanhadas por CCD, utilizando placas cromatográficas (Merck do tipo AL TLC 20x20 cm Sílica-gel 60 F254) eluídas com Hexano, Acetato de Etila, Benzeno e Metanol, ou misturas destes em diferentes proporções. A purificação dos produtos foi realizada em colunas cromatográficas (Merck Sílica-gel 60-240 Mesh) sob pressão atmosférica, usando mesmos solventes que as CCD.

4.3. Métodos Espectroscópicos

As análises de espectrometria de absorção molecular (UV-Vis) foram realizadas em Espectrofotômetro UV-vis-NIR da Shimadzu, modelo UV-3600, disponível no Laboratório do Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR) da UFAL.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) e Carbono (RMN ^{13}C) utilizando a técnica DEPT Q e DEPT 90 foram obtidos em solução de Clorofórmio deuterado (CDCl_3) em equipamento Bruker Avance 400 (400 MHz para ^1H e 100 MHz para ^{13}C) no Núcleo de Análises e Pesquisa em Ressonância Magnética Nuclear (NAPRMN) da UFAL. O deslocamento químico (δ) foi expresso em ppm, usando Tetrametilsilano (TMS) ou Hidrogênio residual do CDCl_3 como padrão interno.

As análises de fluorescência foram realizadas no espectrofluorímetro modelo RF-5301 PC, Shimadzu (Tóquio, Japão), disponível na Central Analítica da UFAL. Foi utilizada uma cubeta de quartzo de 1,0 cm (caminho óptico) com janela de excitação (*slit*) e emissão ajustados entre 1,5 e 15 nm. Foram realizadas também em equipamento da Horiba, modelo Fluorog 3-22, disponível no Instituto de Física (IF) da UFAL. Foi

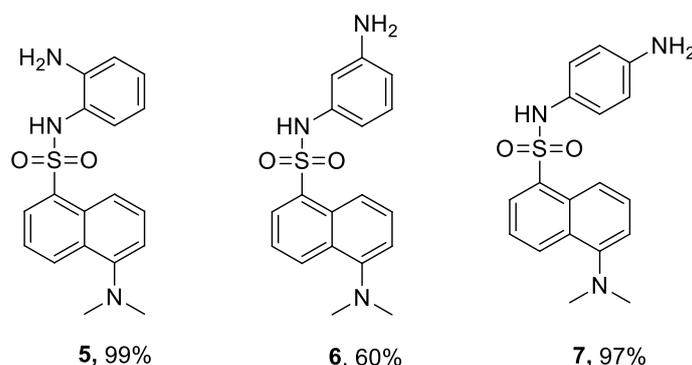
utilizada uma cubeta de quartzo de 1,0 cm (caminho óptico) com janela de excitação (*slit*) e emissão ajustados entre 2 e 5 nm.

Os espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em equipamento da Shimadzu, modelo IR PRESTIGE – 21 com reflexão total atenuada (ATR) da Pike com cristal de ZnSe, disponível na Central Analítica da UFAL.

4.4. MET (microscopia eletrônica de transmissão)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos C-dots foram obtidas com um microscópio eletrônico de transmissão (JEOL modelo JEM 2100, Tóquio, Japão) operado a uma tensão de aceleração de 200 kV.

4.5. Síntese da *o*, *m* e *p*-fenildiaminadansila (*o*, *m* e *p*-PDDS) (5, 6 e 7)



Em um balão bitubulado de 50 mL foram pesados 107,9 mg (0,4 mmol) de cloreto de dansila (DsCl), 43,25 mg (0,4 mmol) de *n*-fenildiamina (*o*, *m* ou *p*-PD) e 10 mL de clorofórmio (CHCl₃). Posteriormente, foi adicionado 0,1 mL (0,4mmol) de trietilamina gota a gota. A reação foi mantida em refluxo (~80 °C externo) por 7 horas. A fase orgânica foi extraída com 3 frações de 10 mL de Acetato de Etila, e lavada com 3 frações de 10 mL de água destilada. A solução foi seca com Na₂SO₄ anidro, filtrada e concentrada em rota evaporador. O produto bruto foi purificado em coluna cromatográfica.

A *o*-PDDS (5), após purificada com mistura Benzeno/Metanol (95:5) como eluente, foi obtida com sólido amarelo com 99% de rendimento (183,55 mg).

RMN ¹H (400 MHz, CHCl₃, δ (ppm)): 2,91 (s, 6H), 6,23 (dd, 1H, *J* = 1,4 e 7,8 Hz), 6,34 (m, 1H), 6,65 (dd, 1H, *J* = 1,2 e 8,0 Hz), 6,94 (t, 1H, *J* = 7,76 Hz), 7,21 (d, 1H, *J* = 7,7 Hz), 7,42 (dd, 1H, *J* = 7,4 e 8,4 Hz), 7,60 (t, 1H, *J* = 8,5 Hz), 8,10 (dd, 1H, *J* = 1,1 e 7,3 Hz), 8,38 (d, 1H, *J* = 8,6 Hz) e 8,53 (d, 1H, *J* = 8,5 Hz).

RMN ¹³C (Técnica DEPT Q, 100 MHz, CHCl₃, δ (ppm)): 45,4; 115,2; 116,8; 118,3; 118,5; 121,0; 123,2; 128,4; 128,7; 128,8; 129,6; 129,7; 130,8; 130,9; 144,5 e 152,2.

FTIR (cm⁻¹): 750 e 785 (νC-S), 916 (δC-H Aromático (fora do plano)), 1141 e 1305 (ν_s e ν_{as}S=O), 1454 (δC-H (CH₃)), 1496, 1570 e 1614 (νC=C Aromático), 2787, 2848 e 2918 (ν_sCH₂/CH₃ e ν_{as}CH₂/CH₃), 3298 e 3346 (νN-H (NH₂)) e 3429 (νN-H (NH)).

Após purificação da *m*-PDDS (**6**) com mistura Hexano/Acetato de Etila (7:3) como eluente, foi obtido um material viscoso de coloração amarela com 60% de rendimento (111,24 mg) referente ao produto desejado e um sólido amarelo com 40% de rendimento (74,16 mg) caracterizado por RMN ¹H como o bidansilado (*m*-PDDSDS).

RMN ¹H (400 MHz, CHCl₃, δ (ppm)): 2,91 (s, 6H), 6,22 (ddd, 1H, *J* = 2,4; 2,0 e 9,2 Hz), 6,33 (ddd, 1H, *J* = 0,7; 2,3 e 4,9 Hz), 6,38 (t, 1H, *J* = 2,0 Hz), 6,86 (t, 1H, *J* = 8,0 Hz), 7,18 (d, 1H, *J* = 7,5 Hz), 7,43 (dd, 1H, *J* = 7,4 e 8,5 Hz), 7,57 (dd, 1H, *J* = 7,6 e 8,6 Hz), 8,17 (dd, 1H, *J* = 1,2 e 7,3 Hz), 8,32 (d, 1H, *J* = 8,7 Hz) e 8,53 (d, 1H, 8,6 Hz).

RMN ¹³C (Técnica DEPT 90, 100 MHz, CHCl₃, δ (ppm)): 45,4; 113,0; 115,3; 116,9; 118,3; 123,12; 128,6; 129,7; 130,4; 130,9.

FTIR (cm⁻¹): 788 (νC-S), 947 (δC-H Aromático (fora do plano)), 1141 e 1309 (ν_s e ν_{as}S=O), 1456 (δC-H (CH₃)), 1496, 1575 e 1606 (νC=C Aromático), 2779, 2831 e 2912 (ν_sCH₂/CH₃ e ν_{as}CH₂/CH₃), 3253 e 3361 (νN-H (NH₂)) e 3450 (νN-H (NH)).

RMN ¹H (400 MHz, CHCl₃, δ (ppm)) – *m*-PDDSDS: 2,86 (s, 12H), 6,51 (d, 1H, *J* = 2,1 Hz), 6,53 (d, 1H, *J* = 2,0 Hz), 6,74 (t, 1H, *J* = 2,0 Hz), 6,82 (t, 1H, *J* = 8,1 Hz), 7,18 (d, 2H, *J* = 7,3 Hz), 7,34 (dd, 2H, *J* = 7,4 e 8,5 Hz), 7,51 (dd, 2H, *J* = 7,6 e 8,5 Hz), 8,01 (dd, 2H, *J* = 1,2 e 7,3 Hz), 8,32 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz) e 8,47 (d, 2H, 8,5 Hz).

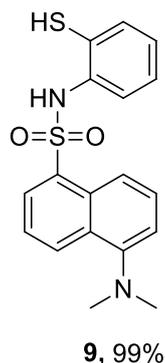
A *p*-PDDS (**7**), após purificada com mistura com mistura Hexano/Acetato de Etila (7:3) como eluente, foi obtida como sólido amarelo em 97% de rendimento (179 mg).

RMN ¹H (400 MHz, CHCl₃, δ (ppm)): 2,89 (s, 6H), 6,40 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz), 6,63 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz), 7,20 (d, 1H, *J* = 7,5 Hz), 7,38 (dd, 1H, *J* = 7,5 e 8,4 Hz), 7,58 (dd, 1H, *J* = 7,7 e 8,5 Hz), 8,03 (dd, 1H, *J* = 1,2 e 7,3 Hz), 8,34 (d, 1H, *J* = 8,7 Hz) e 8,48 (d, 1H, *J* = 8,5 Hz).

RMN ¹³C (Técnica DEPT Q, 100 MHz, CHCl₃, δ (ppm)): 45,4; 115,09; 118,3; 118,7; 122,8; 123,1; 126,4; 126,5; 128,4; 128,5; 129,7; 130,4; 130,8; 134,2; 145,1 e 152,0.

FTIR (cm⁻¹): 783 (νC-S), 912 (δC-H Aromático (fora do plano)), 1134 e 1305 (ν_s e ν_{as}S=O), 1456 (δC-H (CH₃)), 1510, 1577 e 1616 (νC=C Aromático), 2781, 2839 e 2922 (ν_sCH₂/CH₃ e ν_{as}CH₂/CH₃), 3238 e 3331 (νN-H (NH₂)) e 3412 (νN-H (NH)).

4.6. Síntese do *o*-aminotiofenoldansilado (*o*-ATPDS) (9)

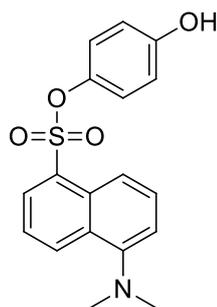


Em um balão bitubulado de 50 mL foram pesados 107,9 mg (0,4 mmol) de cloreto de dansila (DsCl), 50 mg (0,4 mmol) de *o*-aminotiofenol (*o*-ATP) e 10 mL de clorofórmio (CHCl₃). Posteriormente, foi adicionado 0,05 mL (0,4mmol) de trietilamina gota a gota. A reação foi mantida em refluxo (~80 °C externo) por 7 horas. A fase orgânica foi extraída com 3 frações de 10 mL de Acetato de Etila, e lavada com 3 frações de 10 mL de água destilada. A solução foi seca com Na₂SO₄ anidro, filtrada e concentrada em rota evaporador. O produto bruto foi purificado em coluna cromatográfica.

A *o*-ATPDS (**9**), após purificada com mistura Hexano/Acetato de Etila (7:3) como eluente, foi obtida como sólido amarelo com 99% de rendimento (183,55 mg).

RMN ¹H (600 MHz, CHCl₃, δ (ppm)): 2,90 (s, 6H), 6,41 (dd, 1H, *J* = 1,18 e 7,53 Hz), 6,54 (ddd, 1H, *J* = 1,08, 7,40 e 7,90 Hz), 6,67 (dd, 1H, *J* = 1,53 e 6,30 Hz), 6,93 (m, 1H), 7,22 (d, 1H, *J* = 7,78 Hz), 7,45 (t, 1H, *J* = 7,45 Hz), 7,64 (d, 1H, *J* = 7,51 Hz), 7,78 (dd, 1H, *J* = 1,13 e 7,37 Hz), 8,49 (d, 1H, *J* = 8,62 Hz) e 8,52 (d, 1H, *J* = 8,39 Hz).

4.7. Síntese da hidroquinonadansilada (OHDS) (11)



11, 97%

Em um balão bitubulado de 50 mL foram pesados 107,9 mg (0,4 mmol) de cloreto de dansila (DsCl), 44 mg (0,4 mmol) de hidroquinona (*p*-OH), 4 mg (0,04 mmol) de dimetilaminopiridina (DMAP) e 10 mL de clorofórmio (CHCl₃). Posteriormente, foi adicionado 0,05 mL (0,4mmol) de trietilamina gota a gota. A reação foi mantida em refluxo (~80 °C externo) por 7 horas. A fase orgânica foi extraída com 3 frações de 10 mL de Acetato de Etila, e lavada com 3 frações de 10 mL de água destilada. A solução foi seca com Na₂SO₄ anidro, filtrada e concentrada em rota-evaporador. O produto bruto foi purificado em coluna cromatográfica.

A OHDS (**11**), após purificada com mistura Hexano/Acetato de Etila (7:3) como eluente, foi obtida como sólido amarelo com 99% de rendimento (183,55 mg).

RMN ¹H (600 MHz, CHCl₃, δ (ppm)): 2,91 (s, 6H), 6,60 (d, 1H, *J* = 9,03 Hz), 6,70 (s, 3H), 7,24 (d, 1H, *J* = 7,49 Hz), 7,43 (t, 1H, *J* = 8,51 Hz), 7,63 (t, 1H, *J* = 8,04 Hz), 7,98 (dd, 1H, *J* = 1,05 e 6,52 Hz), 8,37 (d, 1H, *J* = 8,52 Hz) e 8,61 (d, 1H, *J* = 7,80 Hz).

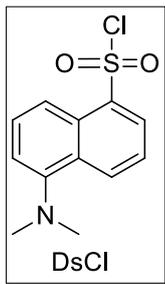
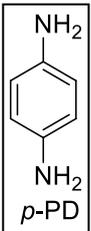
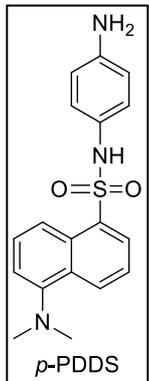
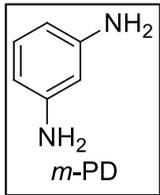
RMN ¹³C (Técnica DEPT Q, 150 MHz, CHCl₃, δ (ppm)): 45,68; 115,97; 116,02; 116,18; 119,95; 123,17; 123,22; 126,34; 128,76; 128,99; 129,48; 130,15; 130,77; 131,36; 131,98; 147,92 e 154,55.

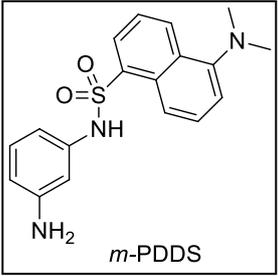
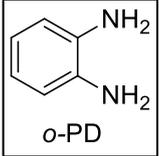
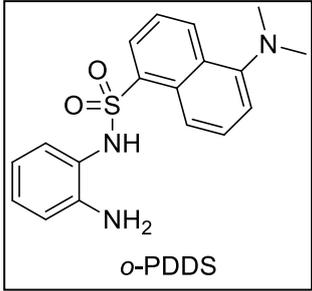
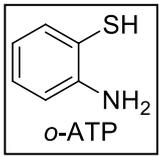
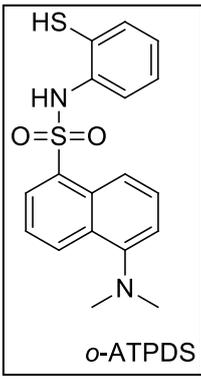
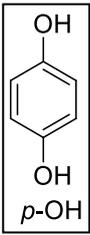
4.8. Síntese dos C-dots

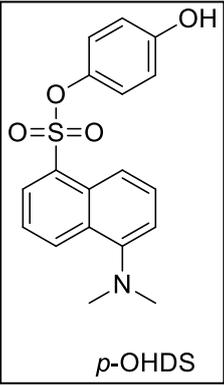
Em diferentes reatores de teflon foram adicionados 10 mg dos compostos (Tabela 2), juntamente com 10 mL de água destilada. Os reatores foram deixados em estufa a 200 °C por 4 horas. Os produtos foram centrifugados a 14000 rpm por 10 minutos para separação dos C-dots de partículas grandes, posteriormente foram filtrados em membrana

de 0,20 μm . Foram obtidas nanopartículas com as características apresentadas na tabela 2.

Tabela 2: Características dos C-dots sintetizados.

Composto	Nome <i>Carbon dot</i>	Massa (mg)	Número de mols (mmol)	Coloração de solução C-dot
 <p>DsCl</p>	C-DsCl	10	0,037	Amarela
 <p>p-PD</p>	C-pPD	10	0,092	Vermelha
 <p>p-PDDS</p>	C-pPDDS	10	0,032	Laranja
 <p>m-PD</p>	C-mPD	10	0,092	Laranja

 <p><i>m</i>-PDDS</p>	C-<i>m</i>PDDS	10	0,032	Amarela
 <p><i>o</i>-PD</p>	C-<i>o</i>PD	10	0,092	Laranja
 <p><i>o</i>-PDDS</p>	C-<i>o</i>PDDS	10	0,032	Incolor
 <p><i>o</i>-ATP</p>	C-<i>o</i>ATP	10	0,079	Incolor
 <p><i>o</i>-ATPDS</p>	C-<i>o</i>ATPDS	10	0,028	Incolor
 <p><i>p</i>-OH</p>	C-OH	10	0,091	Laranja

 <p><i>p</i>-OHDS</p>	C-OHDS	10	0,029	Incolor
--	---------------	-----------	-------	---------

Fonte: Autora 2024

4.9. Medições de sensibilidade de pH

A sensibilidade dos C-dots frente a diferentes valores de pH foi realizada usando solução tampão Britton-Robinson com pH 3 ao 10. Soluções de HCl (0,1 M) ou NaOH (0,1 M) foram usadas para ajustar o pH das soluções de Britton-Robinson, usando um medidor de pH. Posteriormente, 100 μ L da solução de C-dots foram dispersos em 2 mL de soluções de Britton-Robinson com valores de pH distintos. O espectro de fluorescência de cada mistura foi registrado usando um espectrofluorímetro modelo RF-5301 PC, Shimadzu (Tóquio, Japão), disponível na Central Analítica da UFAL. As condições das análises estão descritas na tabela abaixo (Tabela 3):

Tabela 3: Condições de análises de fluorescência para avaliação de sensibilidade dos C-dots ao pH

Nome <i>Carbon dot</i>	Comprimento de onda de excitação (nm)	Slit (nm)
C-DsCl	350	3 ; 5
C-<i>p</i>PD	420	10 ; 10
C-<i>p</i>PDDS	360	10 ; 3
C-<i>m</i>PD	350	1,5 ; 5
C-<i>m</i>PDDS	400	10 ; 10
C-<i>o</i>PD	380	5 ; 5
C-<i>o</i>PDDS	350	3 ; 5
C-<i>o</i>ATP	340	10 ; 5

C-oATPDS	300	10 ; 5
C-OH	340	3 ; 10
C-OHDS	320	3 ; 10

Fonte: Autora 2024

4.10. Preparação de filme emissivo e WLEDs

Os filmes emissivos foram preparados primeiramente dissolvendo 150 mg de poli (acetato de vinila) (PVA) em 2 mL de água destilada sob agitação e temperatura de 85 °C. Posteriormente, após a solução esfriar, foram adicionados 60 µL de glicerol e diferentes volumes dos C-dots nas proporções ideais (Tabela 4). Por fim, a solução foi agitada por 2 minutos e 3 mL foram depositados em placa de plástico (35mmx10mm) para secar em estufa em 50 °C por 24 horas. Em seguida, foi revestido na superfície de um chip de LED (390 nm). As proporções dos C-dots ideais foram definidas por meio da análise no espectrofluorímetro adicionando quantidades aos poucos até chegar o mais próximo possível do branco puro com coordenadas de cromaticidade CIE (0,33;0,33). As coordenadas de cromaticidade CIE foram obtidas usando o espaço de cores CIE-1931 de um software Color Calculator (Osram Sylvania, MA, EUA).

Tabela 4: Condições para preparo dos filmes WLEDs

WLEDs	C-dots combinados	Proporções de C-dots (µL)	Comprimentos de onda de excitação (nm)
1	C- <i>p</i> PD, C-DsCl e C- <i>p</i> PDDS	1800:15:15	370 e 390
2	C- <i>p</i> PD, C- <i>o</i> PD e C- <i>o</i> ATP	1000:500:800	380
3	C- <i>p</i> PD, C- <i>m</i> PD e C- <i>o</i> ATPDS	1300:150:100	390, 400 e 410
4	C- <i>p</i> PD, C-OH, C-OHDS e C- <i>o</i> PDDS	2000:600:200:200	370, 380, 390, 400 e 410

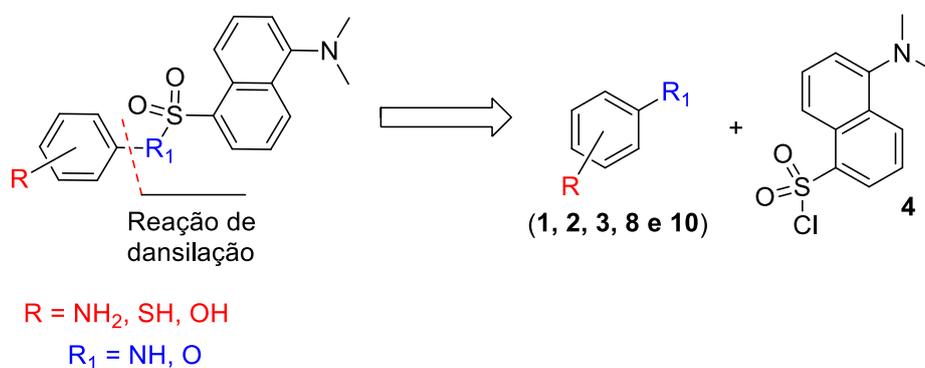
Fonte: Autora 2024

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Planejamento sintético para obtenção dos derivados *o*, *m* e *p*-fenildiaminadansila (*o,m* e *p*-PDDS) (5, 6 e 7), *o*-aminotiofenildansilado (*o*-ATPDS) (9) e hidroquinonadansilada (OHDS) (11).

A análise retrossintética para os derivados dansilados mostra que esses podem ser obtidos a partir da reação de dansilação entre os precursores *o*, *m* e *p*-fenildiamina (**1**, **2** e **3**), *o*-aminotiofenol (**8**) e hidroquinona (**10**) e o cloreto de dansila (**4**) (Esquema 10).

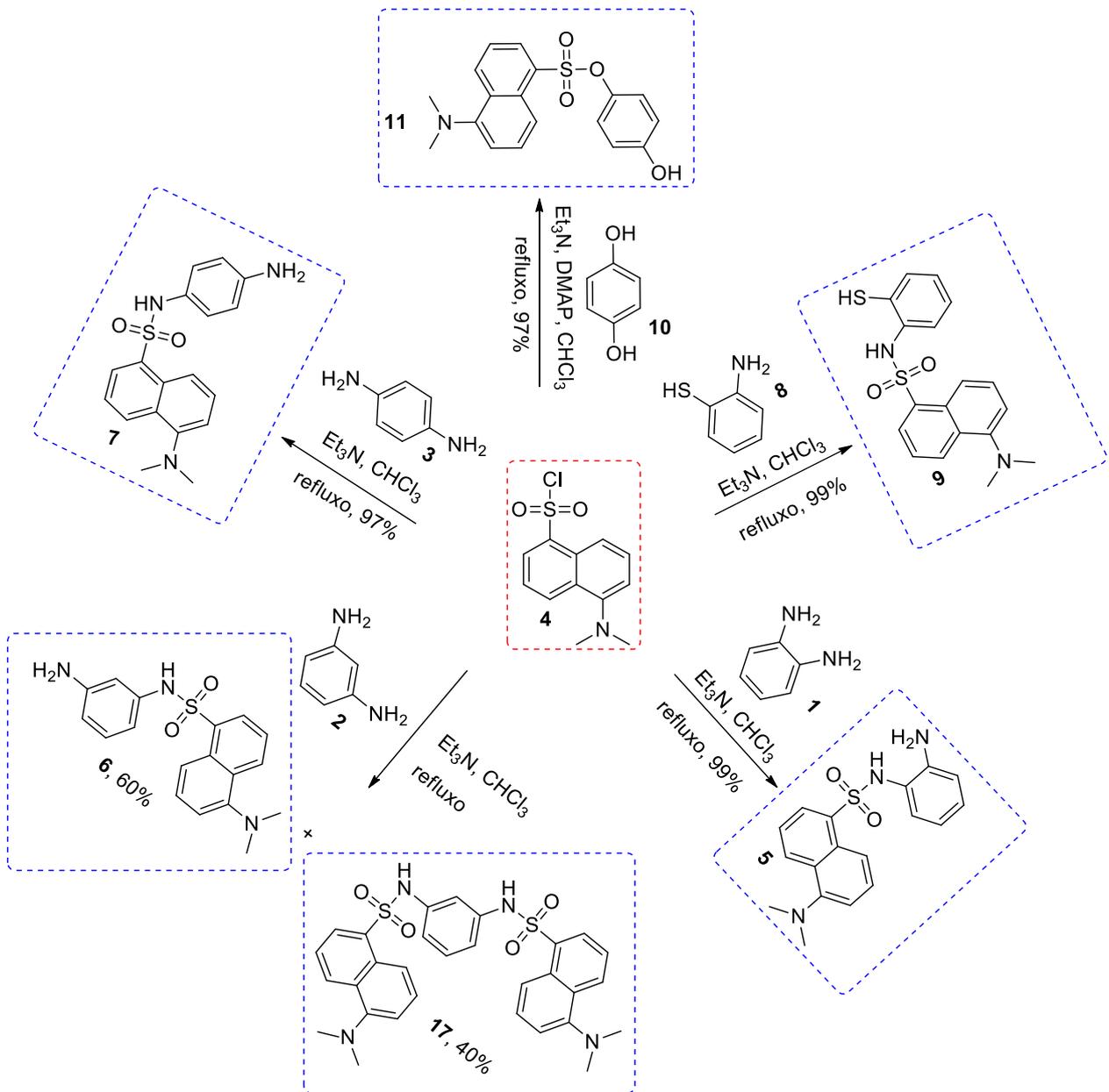
Esquema 10: Retrossíntese dos derivados *o*, *m* e *p*-fenildiaminadansilados (*o,m* e *p*-PDDS) (**5,6** e **7**), *o*-aminotiofenildansilado (*o*-ATPDS) (**9**) e hidroquinonadansilada (OHDS) (**11**)



Fonte: Autora, 2024.

A síntese dos derivados pela reação substituição nucleofílica acíclica entre a *o*, *m* e *p*-fenildiamina (**1**, **2** e **3**), *o*-aminotiofenol (**8**) e hidroquinona (**10**) e o cloreto de dansila (**4**) na presença de trietilamina em clorofórmio conduziu-se após purificação por coluna cromatográfica para os produtos desejados: o *o*-PDDS (**5**) em 99% de rendimento, o *m*-PDDS (**6**) em 60% de rendimento e o sub-produto *m*-fenildiamina bidansilado (**17**) em 40% de rendimento, o *p*-PDDS (**7**) em 97% de rendimento, o *o*-aminotiofenildansilado (*o*-ATPDS) (**9**) em 99 % de rendimento e a hidroquinonadansilada (OHDS) (**11**) em 97% de rendimento (Esquema 11).

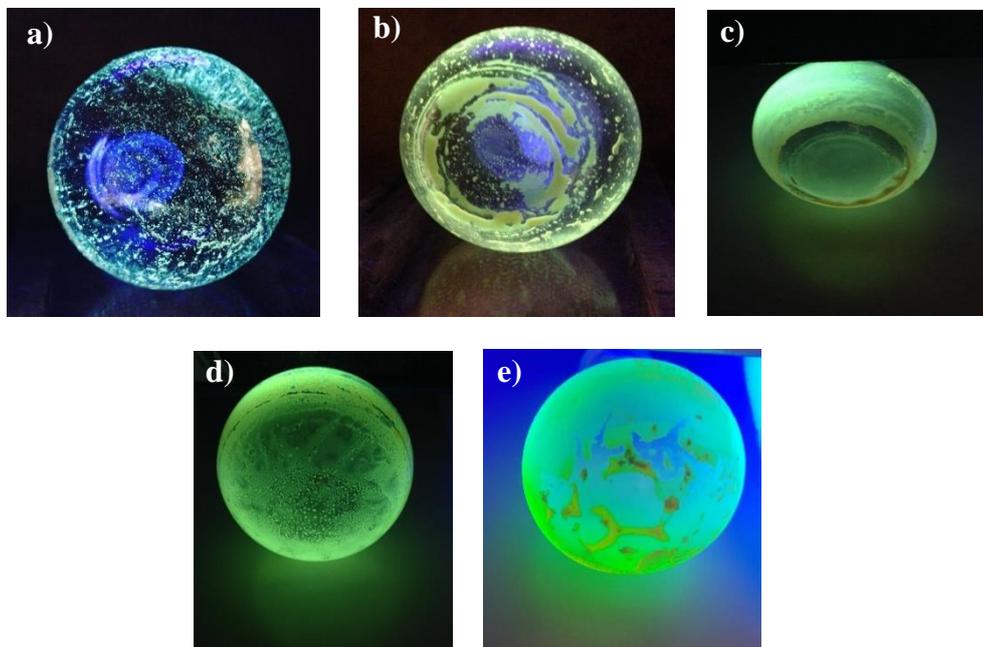
Esquema 11: Síntese dos derivados *o,m* e *p*-PDDS (**5,6** e **7**), *o*-ATPDS (**9**), OHDS (**11**)



Fonte: Autora, 2024

Os derivados dansilados foram obtidos como sólidos amarelos amarronzados e apresentaram emissão com coloração amarela esverdeada no estado sólido ao serem expostos à radiação UV na frequência de 365 nm (Figura 20).

Figura 20: Comportamento da a) *o*-PDDS (5), b) *m*-PDDS (6), c) *p*-PDDS (7), d) *o*-ATPDS (9) e e) OHDS (11) quando exposto a luz UV 365 nm



Fonte: Autora, 2024

5.2. Caracterização dos derivados *o*, *m* e *p*-fenildiaminadansilada (*o*,*m* e *p*-PDDS) (5,6 e 7), *o*-aminotiofenildansilado (*o*-ATPDS) (9) e hidroquinonadansilada (OHDS) (11).

Os derivados *o*, *m* e *p*-fenildiaminadansilada (*o*,*m* e *p*-PDDS) (5,6 e 7) foram caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de Hidrogênio (^1H) e Carbono (^{13}C) pela técnica DEPT Q, e por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). E os derivados *o*-aminotiofenildansilado (*o*-ATPDS) (9) e hidroquinonadansilada (OHDS) (11) por RMN ^1H e FTIR.

5.2.1. Caracterização do *o*-fenildiaminadansila (5)

O espectro de RMN ^1H da *o*-PDDS obtido a 400 MHz (Figura 21, Tabela 5) permitiu reconhecer a presença de vários sinais na região de 6,23 a 8,53 ppm referentes aos dez hidrogênios aromáticos, em que os seis hidrogênios mais desblindados correspondem ao hidrogênios da dansila (7,21 a 8,53 ppm) e o singlete em 2,91 ppm

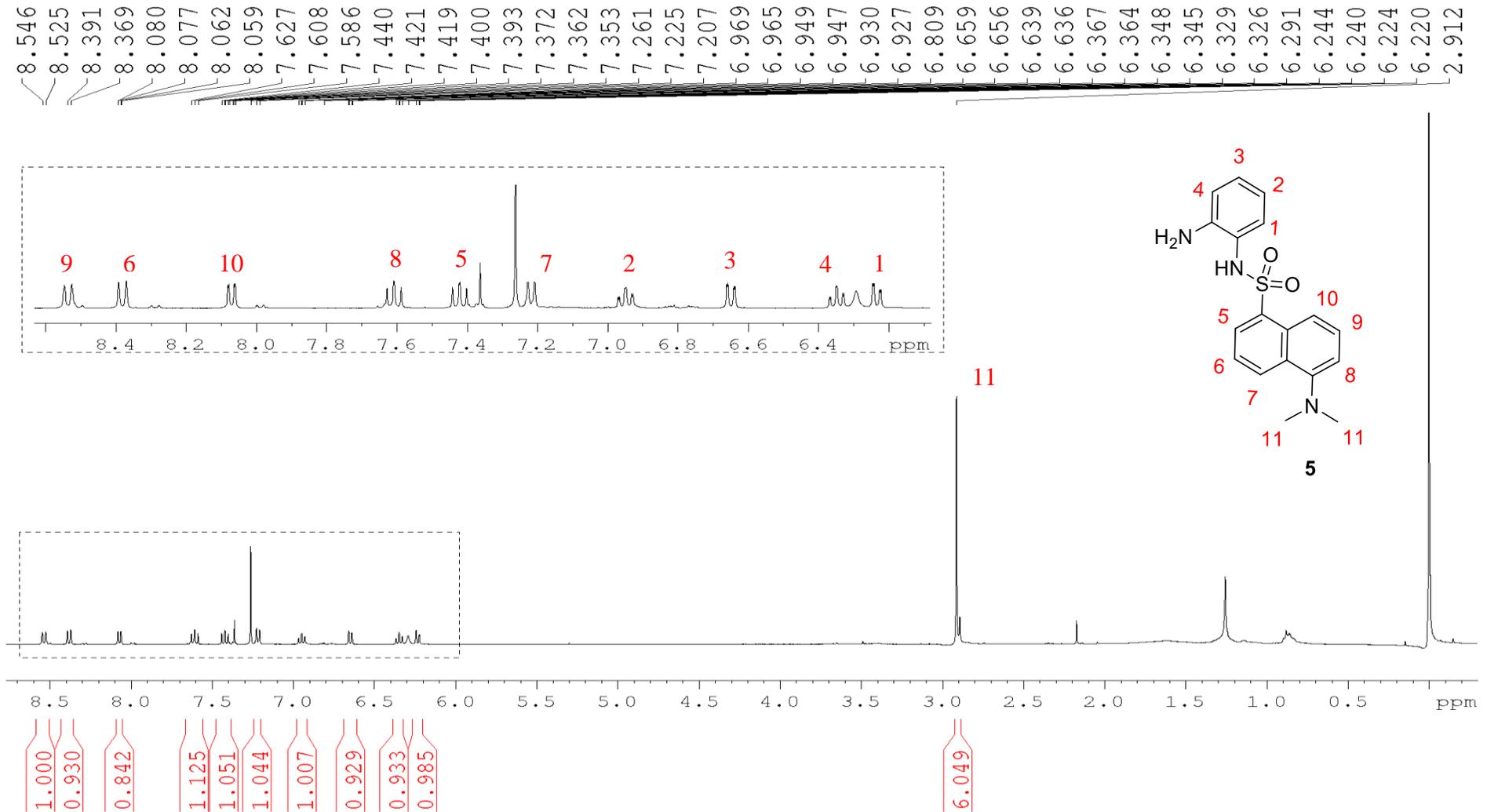
referente as metilas do grupo dimetil amino os quais foram confirmados pelos RMN bidimensionais (anexos).

Tabela 5: Dados do espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) da *o*-PDDS (5)

Atribuição	δ (ppm)	Multiplicidade	Constante de acoplamento J (Hz)	Integração do sinal
9	8,53	Dubleto	8,5	1H
6	8,38	Dubleto	8,6	1H
10	8,10	Duplo Dupleto	1,1 e 7,3	1H
8	7,60	Tripleto	8,5	1H
5	7,42	Duplo Dupleto	7,4 e 8,4	1H
7	7,21	Dupleto	7,7	1H
2	6,94	Tripleto	7,76	1H
3	6,65	Duplo Dupleto	1,2 e 8,0	1H
4	6,34	Multipleteo	--	1H
1	6,23	Duplo Dupleto	1,4 e 7,8	1H
11	2,91	Singleto	--	6H

Fonte: Autora, 2024

Figura 21: Espectro de RMN¹H da *o*-PDSS



Fonte: Autora, 2024

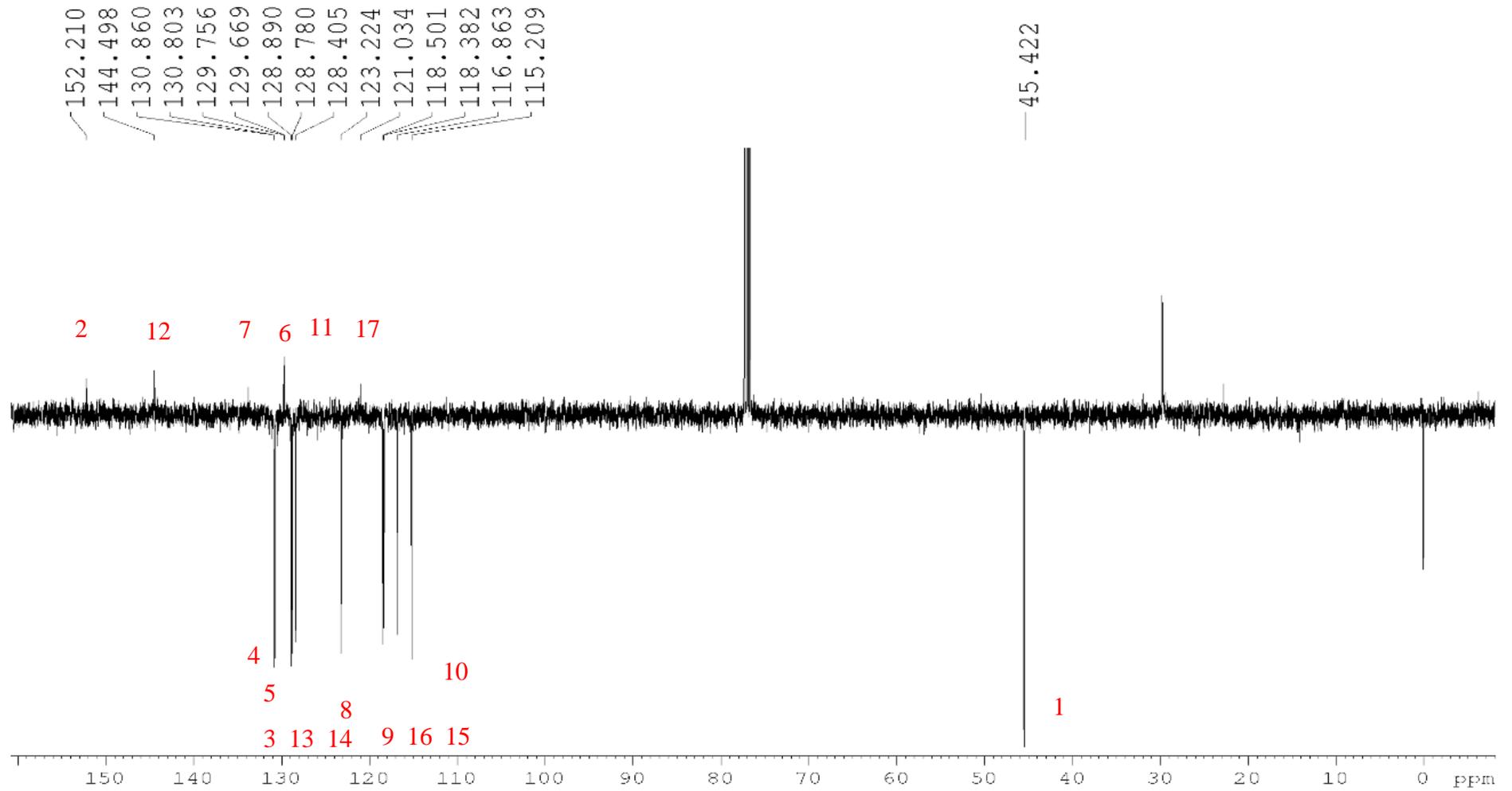
A análise dos dados obtidos do espectro de RMN ^{13}C da *o*-PDDS (Figura 22, Tabela 6) pela técnica DEPT Q, em que os carbonos em fase negativa são referentes aos carbonos monohidrogenados (CH) e trihidrogenados (CH_3) e os de fase positiva são referentes aos carbonos não hidrogenados e aos dihidrogenados (CH_2), evidenciou a presença de seis carbonos não hidrogenados, dez carbonos monohidrogenados e dois carbonos trihidrogenados.

Tabela 6: Dados do espectro de RMN ^{13}C da *o*-PDDS

Atribuição	δ (ppm)
2	152,2
12	144,5
7	130,9
4	130,8
5	129,7
6 e 11	129,6
3	128,8
13	128,7
14	128,4
8	123,2
17	121,0
9	118,5
16	118,3
15	116,8
10	115,2
1	45,4

Fonte: Autora, 2024

Figura 22: Espectro de RMN¹³C da *o*-PDDS



Fonte: Autora, 2024

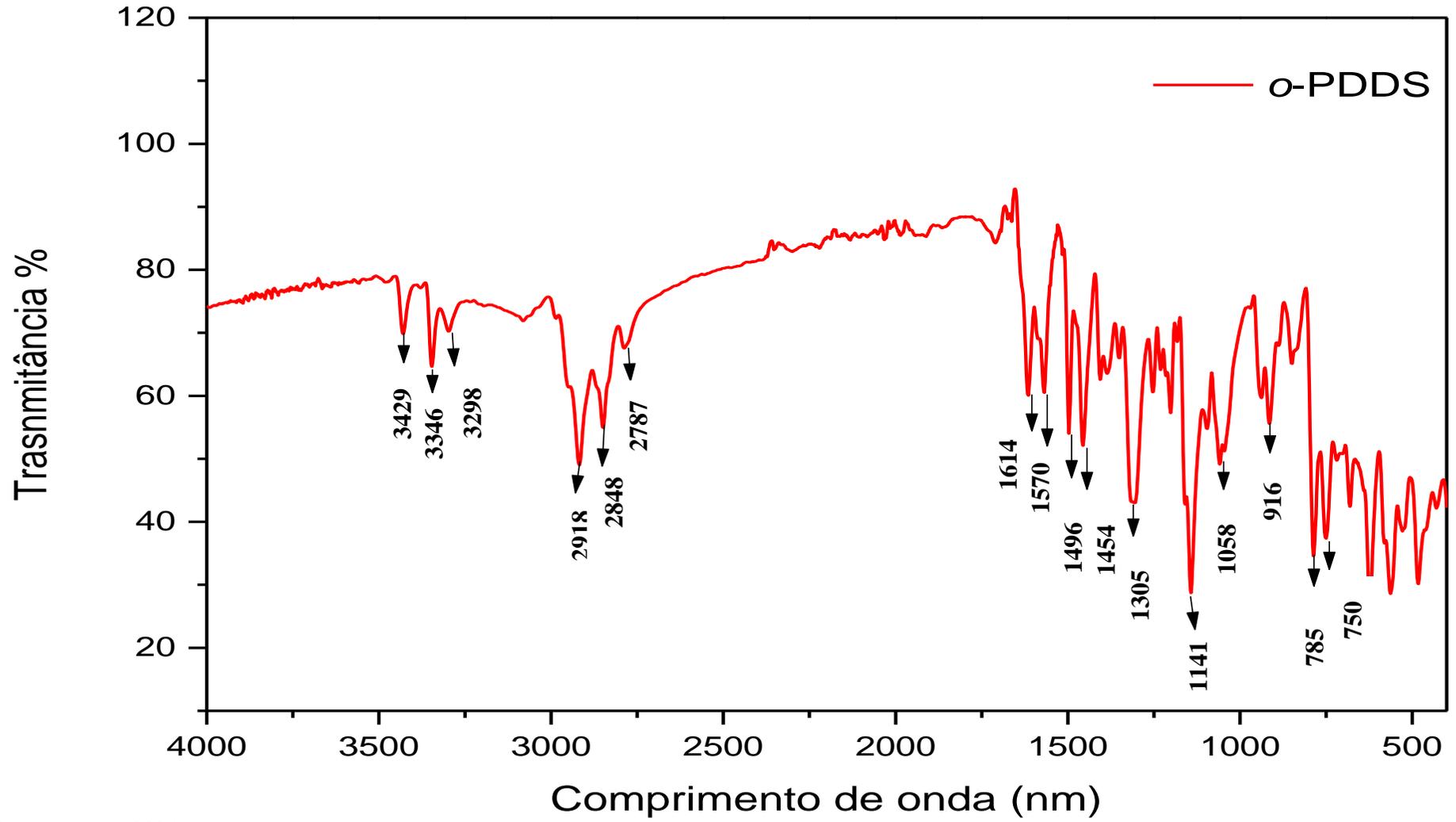
O espectro de FTIR da *o*-PDDS, apresentado na Figura 23 e os seus dados na Tabela 7, mostra as principais bandas que caracterizam o produto. As bandas em 3429 cm^{-1} é referente ao estiramento (ν) N-H de amina secundária, em 3346 e 3298 cm^{-1} ao ν N-H de amina primária, em 1614, 1570 e 1496 cm^{-1} de ν C=C da região aromática, em 1305 e 1141 cm^{-1} referentes aos estiramentos assimétricos (ν_{as}) e simétricos (ν_s) da ligação S=O, respectivamente.

Tabela 7: Dados do espectro de FTIR da *o*-PDDS

Frequência (cm^{-1})	Atribuição
3429	ν N-H (NH)
3346	ν N-H (NH ₂)
3298	ν N-H (NH ₂)
2918	ν_s CH ₂ /CH ₃ e ν_{as} CH ₂ /CH ₃
2848	ν_s CH ₂ /CH ₃ e ν_{as} CH ₂ /CH ₃
2787	ν_s CH ₂ /CH ₃ e ν_{as} CH ₂ /CH ₃
1614	ν C=C Aromático
1570	ν C=C Aromático
1496	ν C=C Aromático
1454	δ C-H (CH ₃)
1305	ν_{as} S=O
1141	ν_s S=O
916	δ C-H Aromático (fora do plano)
785	ν C-S
750	ν C-S

Fonte: Autora, 2024

Figura 23: Espectro de FTIR da *o*-PDDS



Fonte: Autora, 2024

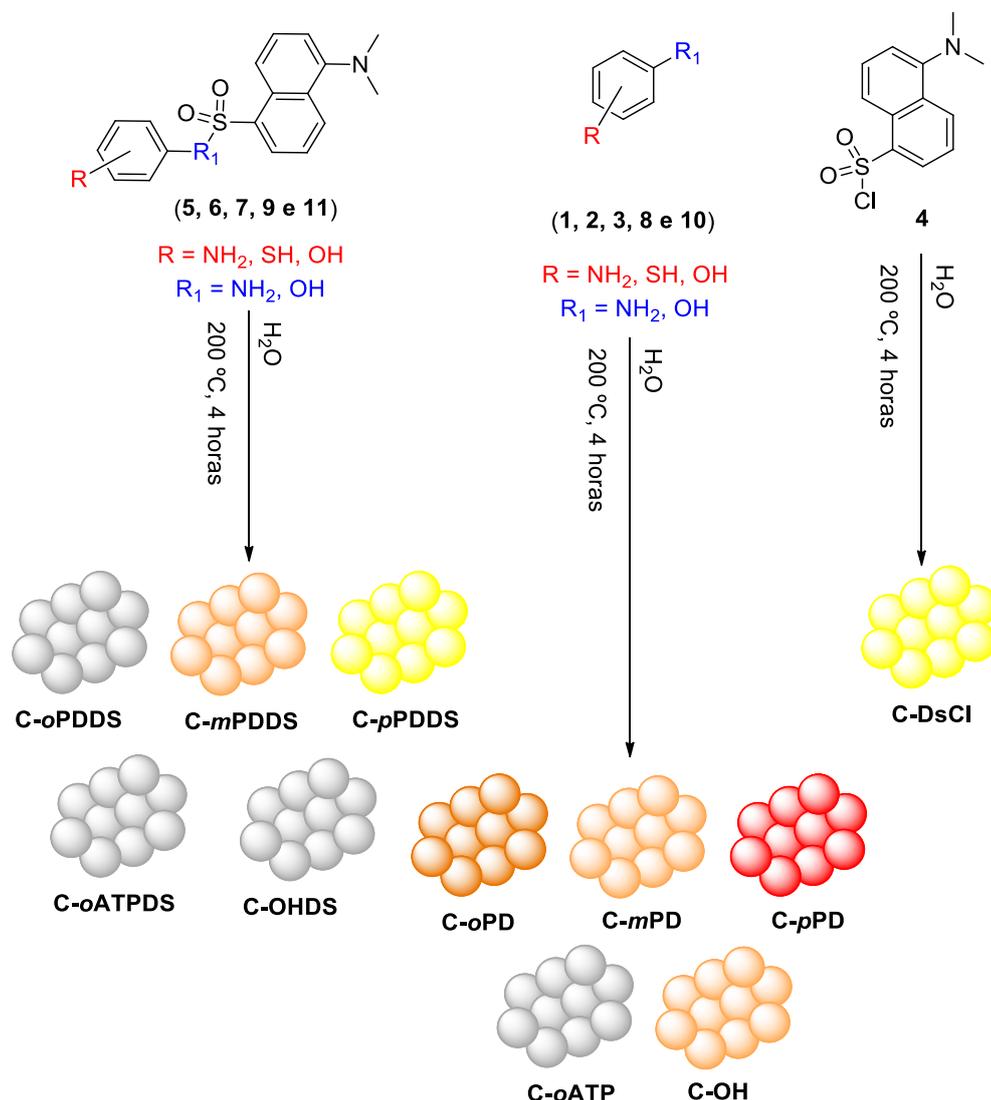
Para os demais derivados, os seus dados espectroscópicos de RMN de ^1H , ^{13}C e FTIR são similares aos da *o*-PDDS uma vez que suas estruturas diferenciam somente na posição do grupo amino (NH_2) e grupos OH e SH (Ver em anexo).

Diante dos resultados observados nos espectros de RMN ^1H , RMN ^{13}C com técnica DEPT Q e FTIR, foi possível confirmar a formação dos derivados *o*, *m* e *p*-fenildiaminadansilada, *o*-aminotiofenildansilado e hidroquinonadansilada desejados. Estes foram utilizados como precursores na síntese de C-dots e serão avaliados como sensores fluorescentes.

5.3. Síntese e caracterização dos C-dots a partir *o*, *m* e *p*-fenildiaminadansilada (*o,m* e *p*-PDDS) (5,6 e 7), (*o*-ATPDS) (9) e hidroquinonadansilada (OHDS) (11), e seus precursores.

Os *carbon dots* (C-dots) foram obtidos pela rota “*bottom-up*”, adaptado da metodologia descrita na literatura (ZHAN et al., 2017; ZHANG et al., 2017). As moléculas orgânicas *o*, *m* e *p*-fenildiaminadansilada (*o,m* e *p*-PDDS) (5,6 e 7), (*o*-ATPDS) (9) e hidroquinonadansilada (OHDS) (11) e seus precursores, descritas acima, foram convertidas em C-dots após reação hidrotermal (Esquema 12).

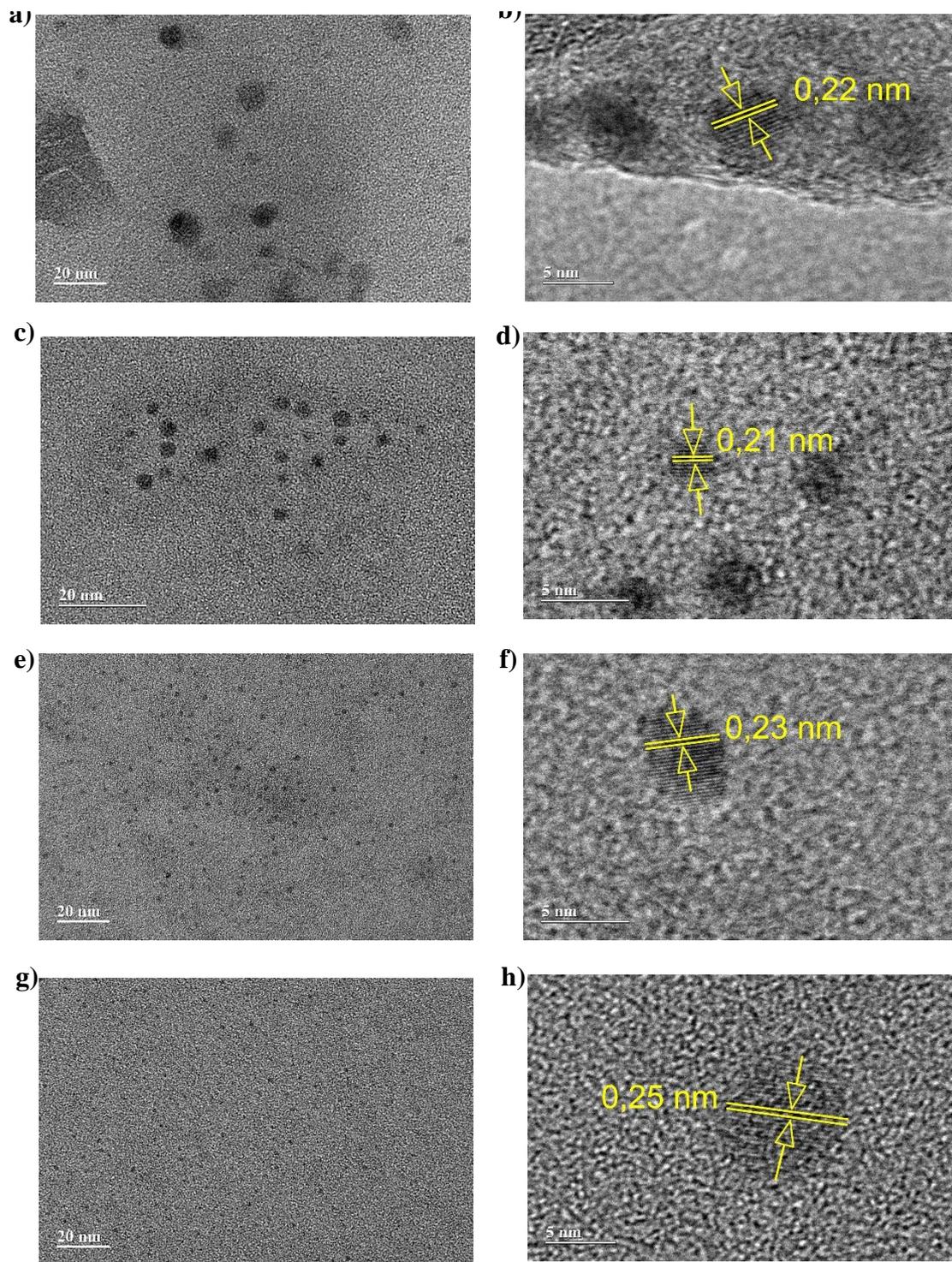
Esquema 12: Síntese dos C-dots: C-DsCl, C-*p*PD, C-*p*PDDS, C-*m*PD, C-*m*PDDS, C-*o*PD, C-*o*PDDS, C-*o*ATP, C-*o*ATPDS, C-OH e C-OHDS.

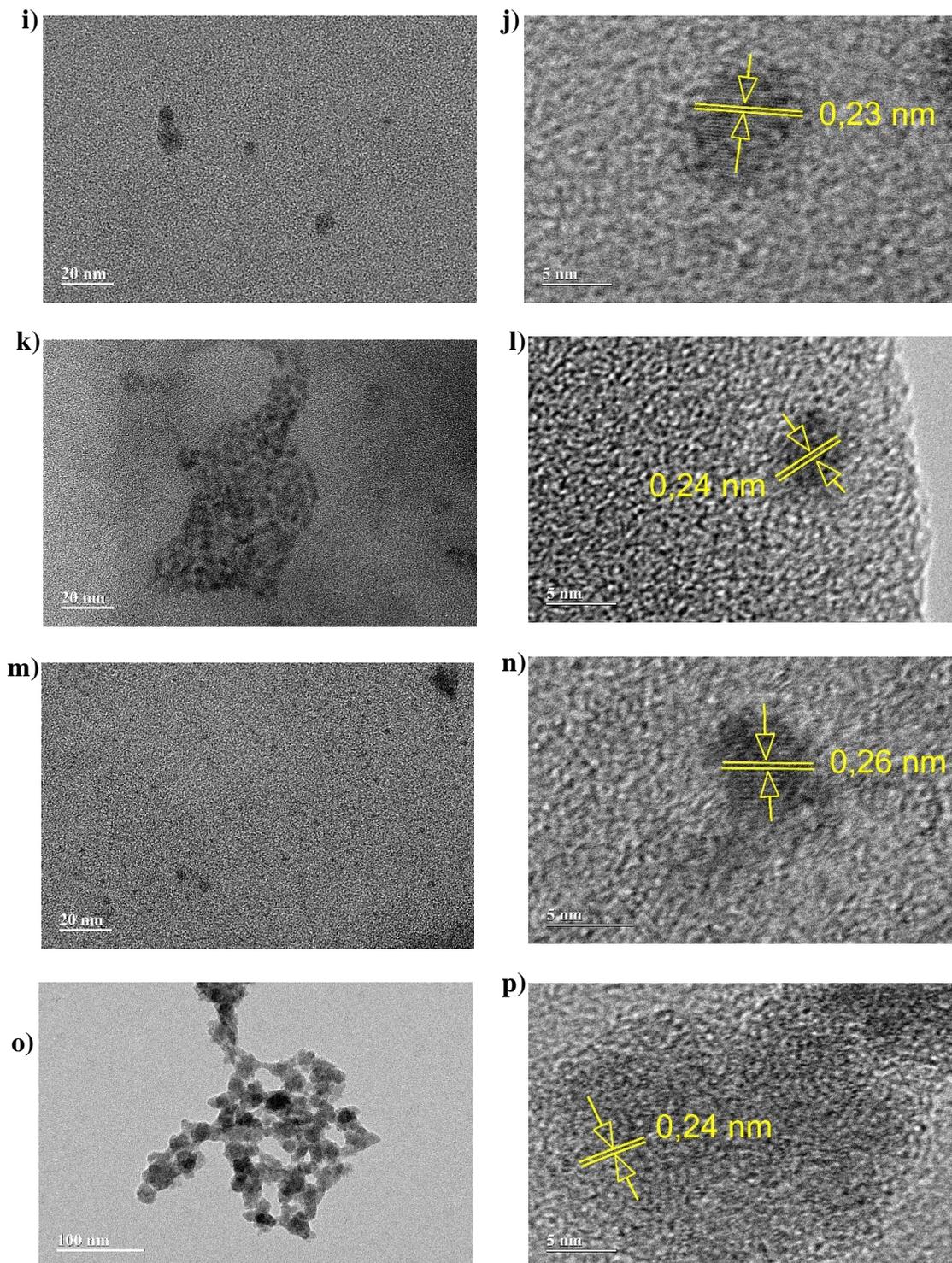


Fonte: Autora, 2024.

Os dados morfológicos e de tamanho dos C-dots também foram obtidos a partir de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) (Figura 24 (a-p)) [23, 24, 30]. As imagens de MET de alta resolução (METAR) dos C-dots demonstraram uma rede cristalina bem resolvida com espaçamentos interplanar de 0,21 a 0,26 nm, que é consistente com o espaçamento padrão do plano de grafeno (100) e o espaçamento da camada de grafeno (002) (Figura 24) [31, 32].

Figura 24: Imagens de MET dos C-dots: C-DsCl (a,b), C-pPD (c,d), C-pPDDS (e,f), C-mPD (g,h), C-mPDDS (i,j), C-oPD (k,l), C-oPDDS (m,n), C-oATP (o,p).





Fonte: Autora, 2024

Além do tamanho e morfologia das nanopartículas de carbono é importante identificar a presença de grupos funcionais em sua estrutura. A técnica de FTIR auxilia na confirmação desses grupos, uma vez que os precursores dos C-dots deste trabalho apresentam estruturas e grupos funcionais bem definidos, os quais promovem uma funcionalização superficial nos C-dots (WU et al., 2017). Diante disso, os C-dots

sintetizados pela via hidrotermal foram submetidos a análises de FTIR (Figuras 25, 26, 27 e 28 e Tabela 9).

Tabela 8: Dados do espectro de FTIR dos C-dots: C-DsCl, C-*p*PD, C-*p*PDDS, C-*m*PD, C-*m*PDDS, C-*o*PD, C-*o*PDDS, C-*o*ATP, C-OH.

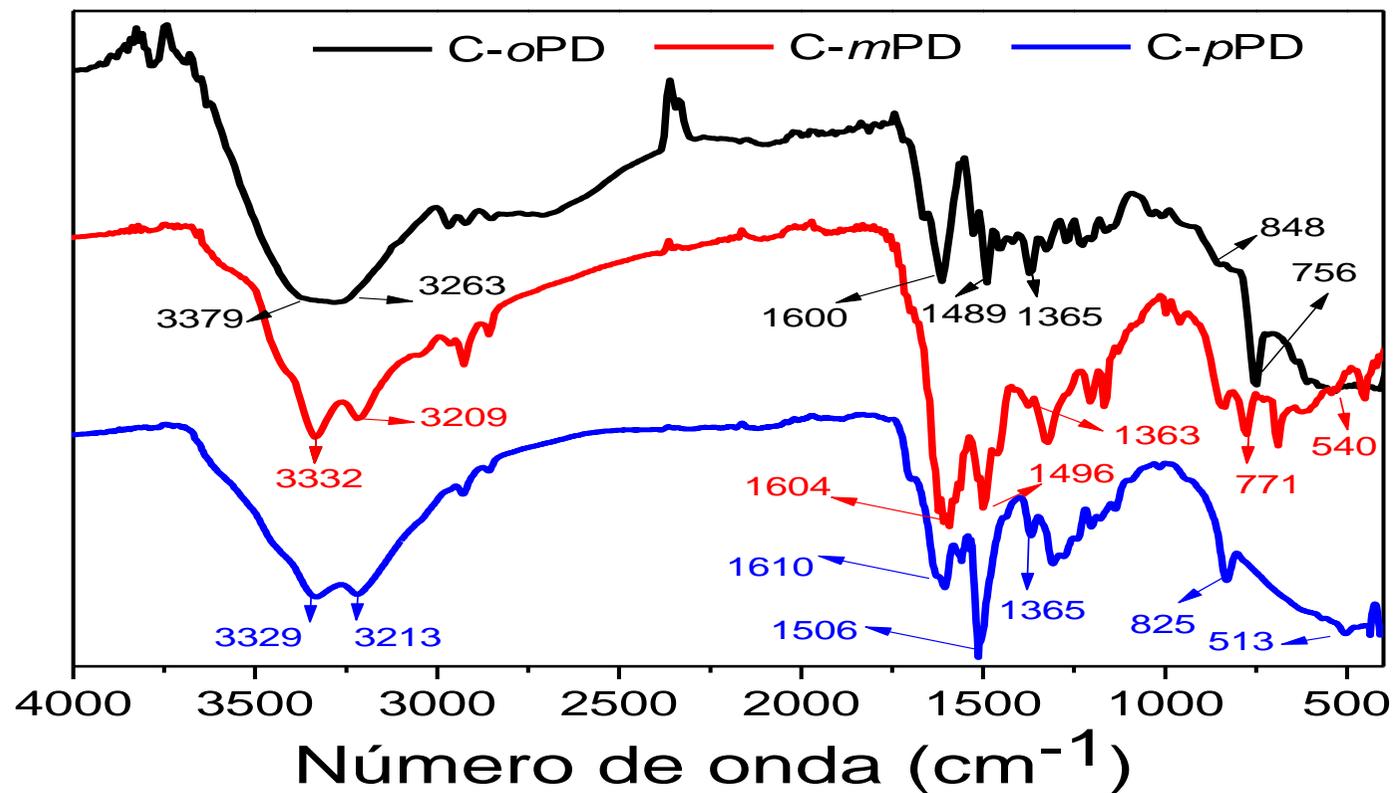
Frequência (cm ⁻¹)											Atribuição
C-DsCl	C- <i>p</i> PD	C- <i>p</i> PDDS	C- <i>m</i> PD	C- <i>m</i> PDDS	C- <i>o</i> PD	C- <i>o</i> PDDS	C- <i>o</i> ATP	C- <i>o</i> ATPDS	C-OH	C-OHDS	
3385 e 3211	3329 e 3213	3381 e 3253	3332 e 3209	3379 e 3255	3379 e 3263	3379 e 3248	3379 e 3232	3448 e 3410	—	—	ν N-H (NH e NH ₂)
1712	1635	1650	—	1705	1620	1690	1705	1720	1693	1720	ν C=O (acetona)
1371	—	1355	—	1357	—	1396	—	1388	—	1365	ν_{as} S=O
1170	—	1174	—	1172	—	1180	—	1195	—	1188	ν S=O (N(CH ₃) ₂ SO ₂)
1037	—	1020	—	1065	—	1080	—	1033	—	1033	ν_s S=O
657	—	646	—	640	—	617	—	648	—	632	ν_s S-O
756	—	783	—	—	—	748	640	748	—	802	ν C-S
522	513	552	540	532	522	540	540	540	—	—	δ N-H (fora do plano)
—	1506 e 825	1469 e 788	1496 e 771	1435	1479, e 848	1458 e 794	—	—	—	—	δ e γ N-H (dentro e fora do plano) (NH ₂)
—	—	—	—	—	—	—	2924	2924	—	—	ν_{as} S-H
—	—	—	—	—	—	—	2846	2854	—	—	ν_s S-H
—	1365	—	1363	—	1365	1365	1365	1381	—	1404	ν C-N
—	1610	1579	1604	1627	1600	1620	—	—	—	—	ν C=N

—	—	—	—	—	—	—	—	—	1201	1211	ν C-O (aromático)
—	—	—	—	—	—	—	—	—	1238	1249	δ C-O-H (aromático)
—	—	—	—	—	—	—	—	—	3340	3402	ν O-H
—	—	—	—	—	—	—	—	—	1360	1381	δ O-H (dentro do plano)
—	—	—	—	—	—	—	—	—	750	756	γ O-H (fora do plano)

Fonte: Autora, 2024

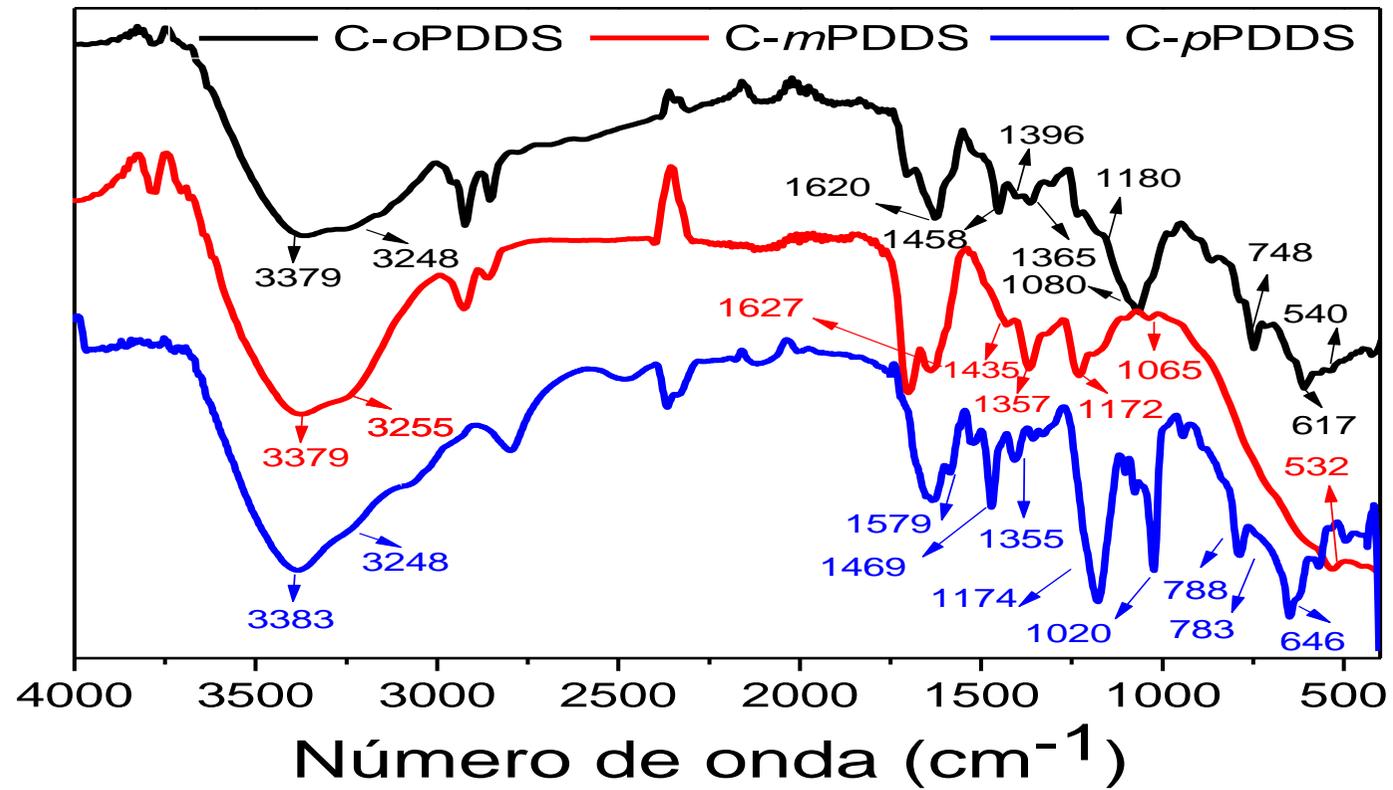
Nos espectros de FTIR das nanopartículas formadas não foi observada influência quanto à posição do grupo amino (NH_2), porém apresentaram influência dos precursores, uma vez que foram observadas bandas características. Nos C-dots obtidos a partir da *o*, *m* e *p*-PD foram observadas as bandas de aminas com estiramentos (ν) $\nu\text{N-H}$ (NH e NH_2) ($3383\text{-}3209\text{ cm}^{-1}$) e desdobramento angular (δ) fora do plano ($\delta\text{N-H}$) (522 cm^{-1}), e $\nu\text{C-N}$ (1365 cm^{-1}), confirmando a funcionalização dos C-dots com aminas em sua superfície (Figura 25). Nos espectros das nanopartículas das *o*, *m* e *p*-PDDS, C-*o*ATPDS e DsCl também apresentaram essas bandas de nitrogenadas, porém nesses e no C-OHDS foram observadas bandas com grupos de enxofre da estrutura desses precursores, como as bandas características do grupo SO_2 , com estiramentos assimétricos ($1355\text{-}1396\text{ cm}^{-1}$) e simétricos (1020 e 1080 cm^{-1}), $\nu\text{C-S}$ ($748\text{-}802\text{ cm}^{-1}$) (Figura 26, 27 e 28). A análise da superfície dos C-*o*ATP demonstrou além dos $\nu\text{C-S}$ e $\nu\text{N-H}$ (NH) a presença do $\nu\text{S-H}$ simétricos e assimétricos (2924 e 2846 cm^{-1}), também observadas na superfície do C-*o*ATPDS (2924 e 2854 cm^{-1}) (Figura 27 e 28). As nanopartículas com a estrutura mais diferente são as C-OH e C-OHDS, uma vez que em sua superfície contém grupos oxigenados com bandas de estiramentos $\nu\text{O-H}$ em 3340 e 3402 cm^{-1} , $\nu\text{C-O}$ em 1201 e 1211 cm^{-1} e de deformações dentro $\delta\text{C-O-H}$ em 1238 e 1249 cm^{-1} , $\delta\text{O-H}$ em 1360 e 1381 cm^{-1} e fora do plano $\gamma\text{O-H}$ em 750 e 756 cm^{-1} , respectivamente (Figura 27 e 28).

Figura 25: Espectro de FTIR dos C-dots: C-oPD, C-mPD e C-pPD



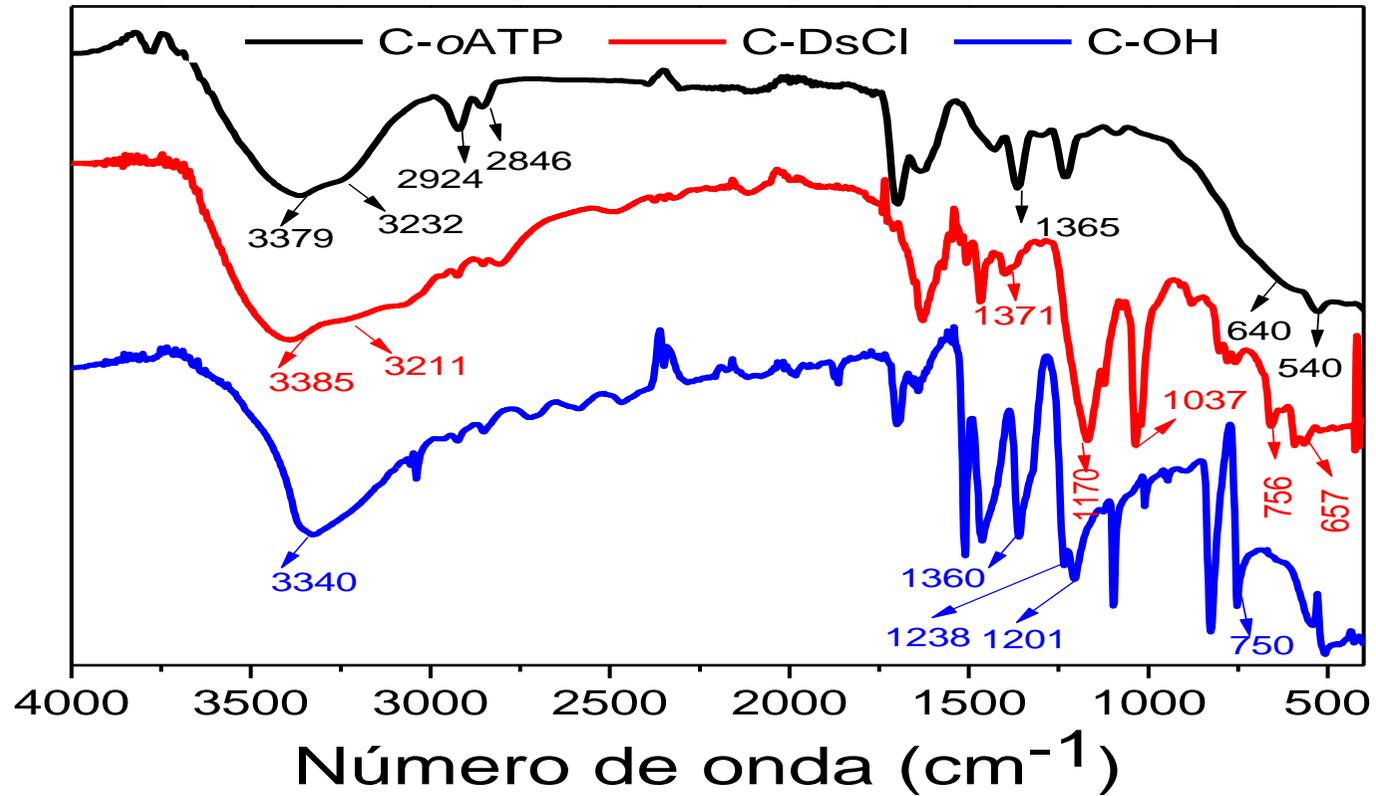
Fonte: Autora, 2024

Figura 26: Espectro de FTIR dos C-dots: C-*o*PDDS, C-*m*PDDS e C-*p*PDDS



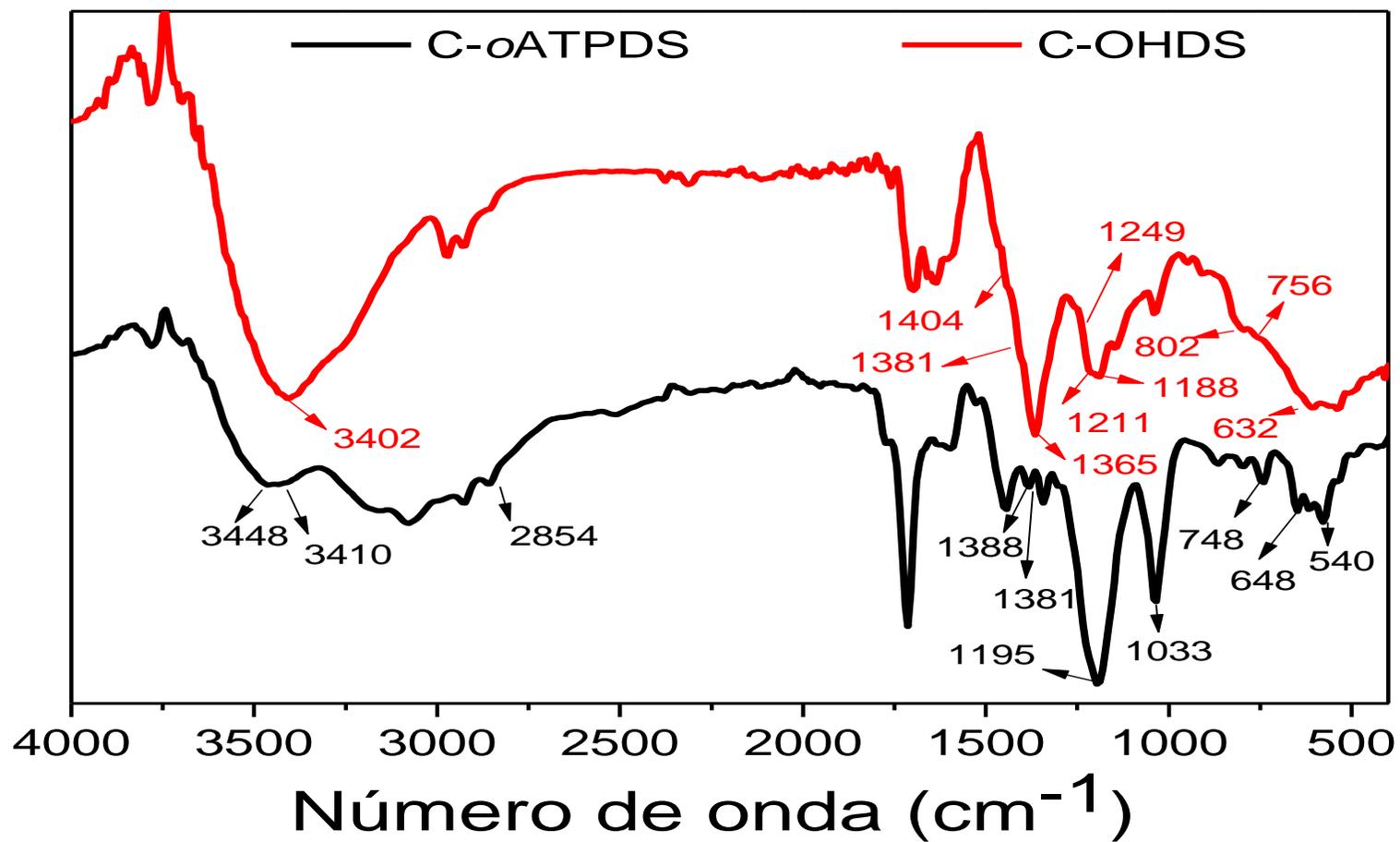
Fonte: Autora, 2024

Figura 27: Espectro de FTIR dos C-dots: C-oATP, C-DsCl e C-OH



Fonte: Autora, 2024

Figura 28: Espectro de FTIR dos C-dots: C-oATPDS e C-OHDS



Fonte: Autora, 2024

As propriedades ópticas dos C-dots sintetizados também foram investigadas pelas técnicas de espectroscopia de absorção (UV-Vis) e emissão (fluorescência). Os C-dots geralmente exibem duas bandas características no espectro UV-Vis, uma entre 200-280 nm, atribuídas às transições π - π^* (do núcleo de grafite hibridizado sp^2) e outra entre 280-360 nm, referentes às transições n - π^* (associadas a grupos funcionais de superfície) (ENAM et al., 2017). Dessa forma, foram observadas nos espectros de UV-Vis de todos os C-dots (Figura 29 (a-d), Tabela 10), bandas intensas na região de 200 a 270 nm que podem ser referentes às ligações C=C e C-C aromáticas, C=O e C=N do núcleo grafitizado com hibridização sp^2 , e bandas de baixa intensidade na faixa de 270 a 520 nm que são associadas a grupos funcionais de superfície (C=O, C-N, N-H, C-S, S=O) provenientes das aminas, hidroxilas e sulfonamidas presentes nas moléculas precursoras (Figura 29 (a-d), Tabela 10) (ENAM et al., 2017; DAVI et al., 2021).

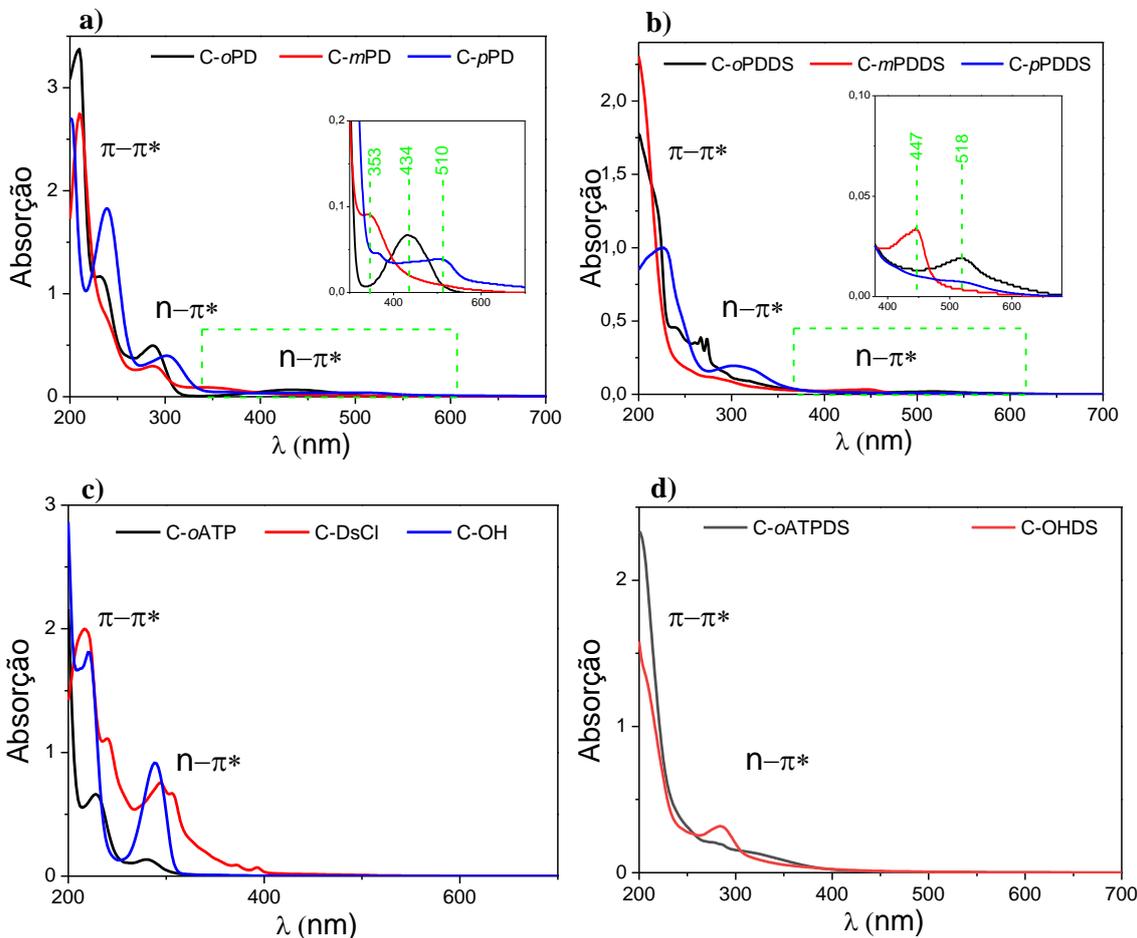
A análise dos espectros dos C-dots aminados C-*o*PD, C-*m*PD, C-*p*PD, C-*o*PDDES, C-*m*PDDES e C-*p*PDDES mostra bandas numa faixa maior para regiões de transição n - π^* , indicando a presença de grupos nitrogenados, possuindo uma banda em 434, 353, 510, 518, 447 e 518 nm, respectivamente, associada a ligações C-N e C=N (Figura 29 (a,b)). Pode ser observado que as nanopartículas obtidas dos derivados dansilados essa banda deslocada para energias mais baixas, devido à presença de enxofre na estrutura. Esses dados de UV-Vis corroboram com os dados do FTIR (ENAM et al., 2017; DAVI et al., 2021).

Tabela 9: Dados dos espectros de UV-Vis dos C-dots obtidos.

Nome <i>Carbon dot</i>	Transições $\pi-\pi^*$ (nm)	Transições $n-\pi^*$ (nm)
C-DsCl	217 e 240	294 e 306
C-pPD	202 e 239	302 e 510
C-pPDDS	226	306 e 518
C-mPD	211 e 241	287 e 353
C-mPDDS	257	281 e 447
C-oPD	210 e 232	286 e 434
C-oPDDS	220, 242, 267 e 273	293 e 518
C-oATP	228	280
C-oATPDS	204	278, 286 e 322
C-OH	220	288
C-OHDS	209	285

Fonte: Autora, 2024

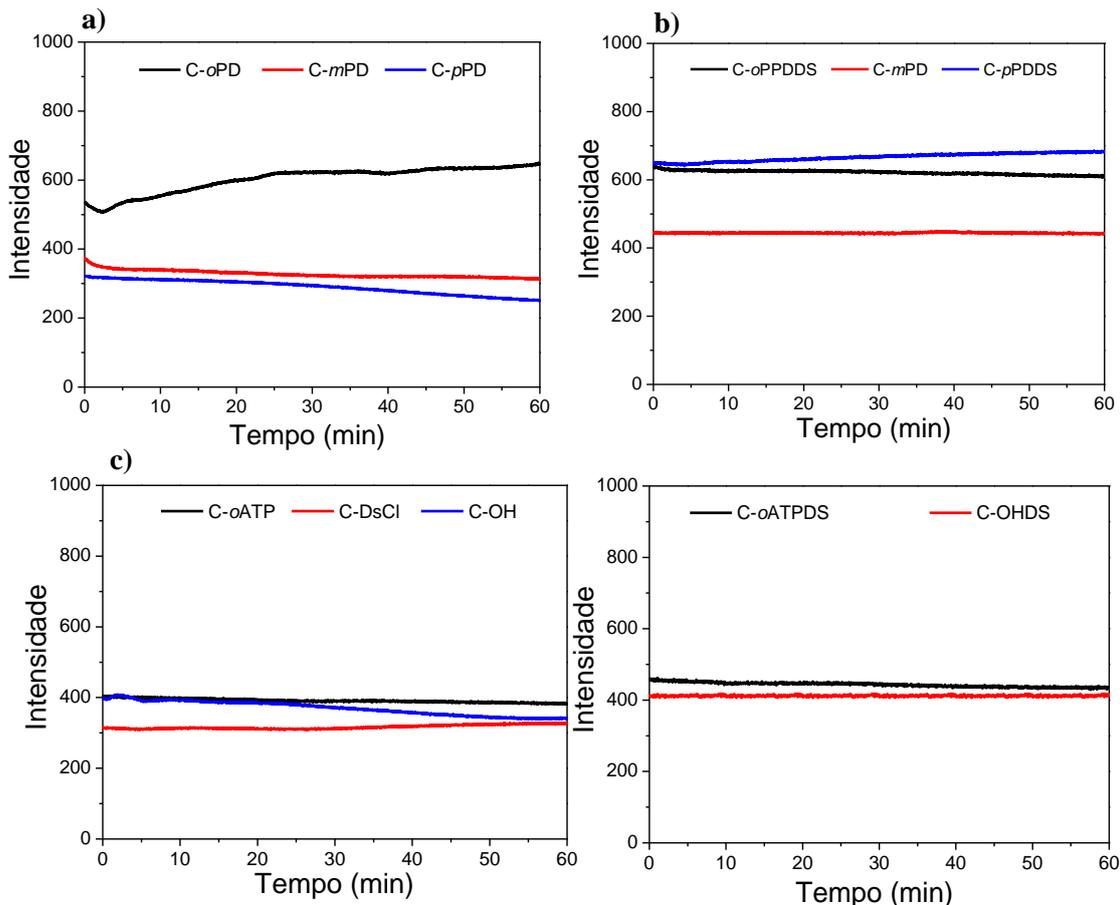
Figura 29: Espectros de UV-Vis dos C-dots: C-*o*PD, C-*m*PD, C-*p*PD (a), C-*o*PDDS, C-*m*PDDS e C-*p*PDDS (b), C-*o*ATP, C-*Ds*Cl, C-OH (c), C-*o*APTDS e C-OHDS (d).



Fonte: Autora, 2024

A fotoestabilidade dos C-dots foi realizada sob excitação contínua a 350 nm por um período de 60 min e nenhuma mudança significativa foi encontrada na intensidade de fluorescência sugerindo que os C-dots são fotoestáveis, uma vez que as variações no sinal de fluorescência foram inferiores a 10% (Figura 30 (a-d)) (EL-SHAFFEY E ASMA, 2021; JAVED E O'CARROLL, 2021).

Figura 30: Espectros de fotoestabilidade dos C-dots: C-*o*PD, C-*m*PD, C-*p*PD (a), C-*o*PPDDS, C-*m*PPDDS e C-*p*PPDDS (b), C-*o*ATP, C-DsCl, C-OH (c), C-*o*APTDS e C-OHDS (d).



Fonte: Autora, 2024

As emissões dos C-dots foram analisadas e de posse dos espectros foram montados os diagramas de cromaticidade CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*) no software v.2.0 Beta *SpectraLux*® a fim de verificar a região da cor da emissão. Os espectros de emissão para os C-dots apresentaram comportamento óptico distinto em relação ao perfil espectral em diferentes comprimentos de onda de excitação (λ_{exc}), que variaram de 260 a 550 nm (Figura 31 (a-x); Tabela 11). Foi observado que os C-*p*PD, C-*o*PD e C-*m*PPDDS demonstraram comportamento de emissão independente do λ_{exc} , com emissão máxima em 628 nm ($\lambda_{exc}=360$ nm), 555 nm ($\lambda_{exc} = 380$ nm) e 478 nm ($\lambda_{exc} = 440$ nm), centrada no vermelho, amarelo e azul, respectivamente (Figura 31 (c,i,h); Tabela 11). As demais nanopartículas tiveram comportamento dependente do λ_{exc} , sendo uns mais variáveis como C-DsCl, C-OH e C-*o*APTDS (Figura 31 (a,t e r) e outros menos como C-*p*PPDDS, C-*m*PD e C-OHDS (Figura 31 (e, i, e, v)).

Ao analisar o comportamento dos C-*o*PD, foram verificadas duas bandas de emissão centradas em 385 e 560 nm quando excitados na faixa de 260 a 340 nm. Além

disso, os C-*o*PD mostraram uma banda de emissão independente do λ_{exc} centrada em 560 nm quando excitados de 360 a 500 nm, a qual abrange do verde ao laranja do espectro visível conforme diagrama de CIEE (Figura 31 (l e m)).

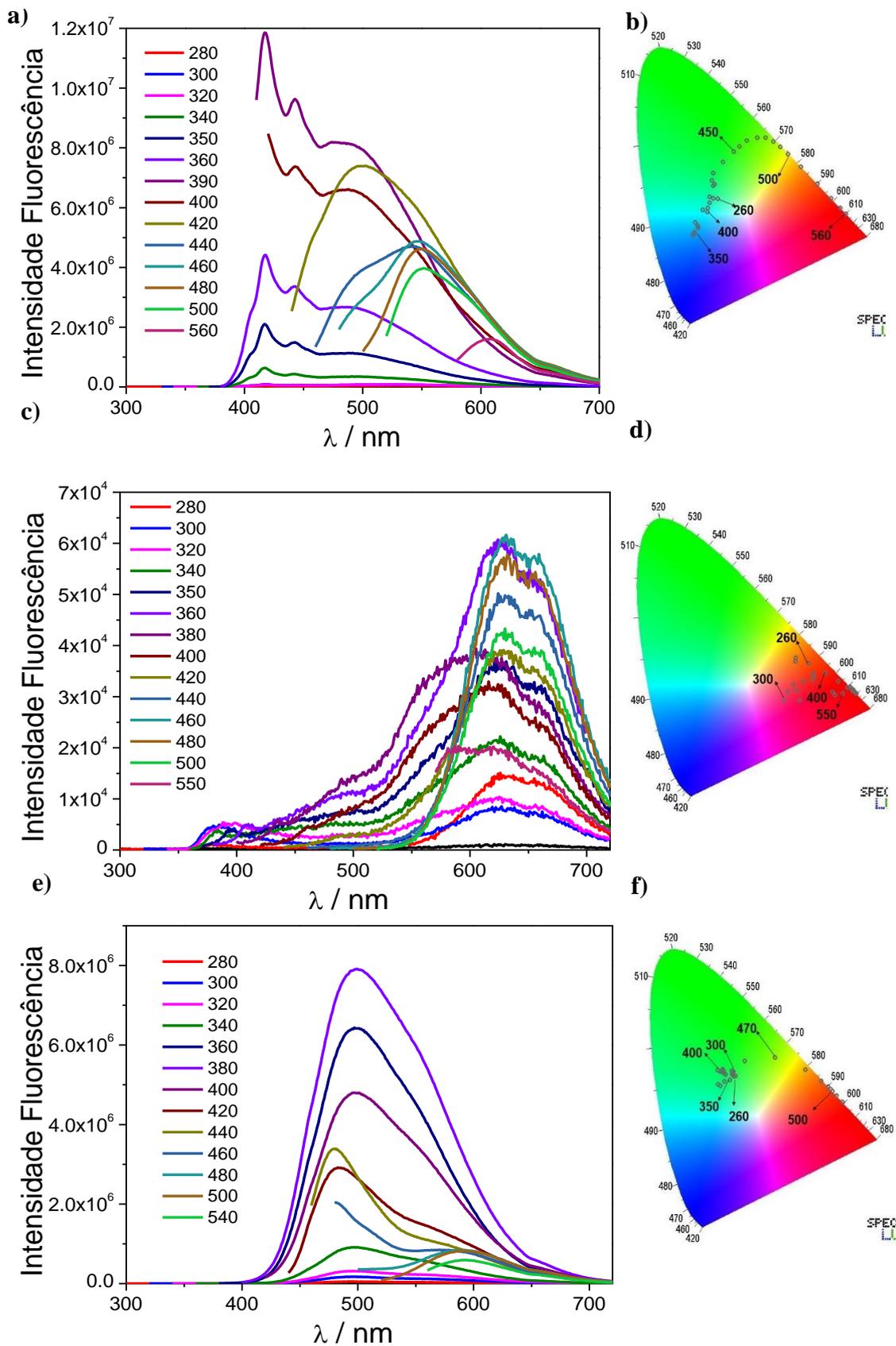
Foi observado que os C-dots obtidos a partir dos derivados de fenildiamina dansilados e *o*-aminotiofenol dansilado (C-*o*PDDS, C-*m*PDDS, C-*p*PDDS e C-*o*ATPDS) apresentaram um deslocamento hipsocrômico (deslocamento para o azul), um deslocamento para energia mais alta, ou seja, para comprimentos de onda menor, quando comparadas com os C-dots dos derivados aminados (Figura 31 (c-s)). Os C-*o*PD, C-*m*PD, C-*p*PD e C-*o*ATP tiveram emissão máxima em 555, 522, 628 e 431 nm, respectivamente, enquanto os C-*o*PDDS, C-*m*PDDS, C-*p*PDDS e C-*o*ATPDS foram em 487, 478, 497 e 425 nm, respectivamente (Tabela 11), evidenciando que a dopagem com enxofre contribui para emissão mais para o azul do espectro (Figura 31 (c-s)).

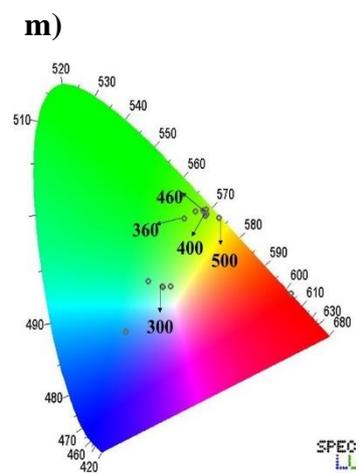
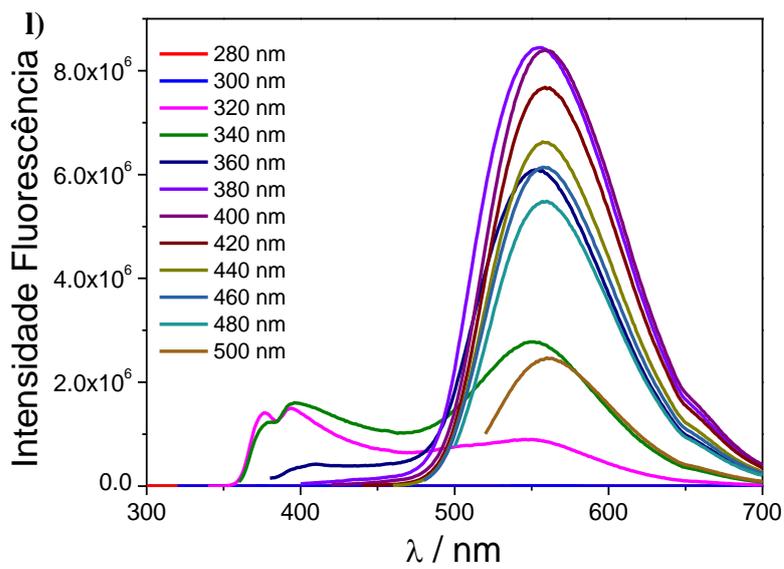
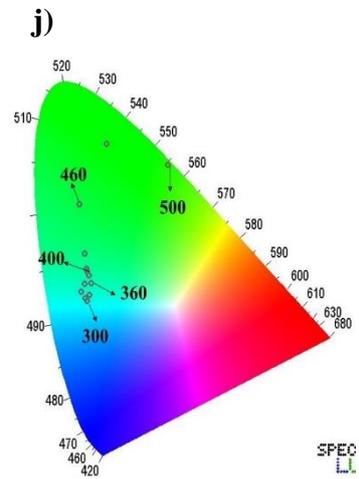
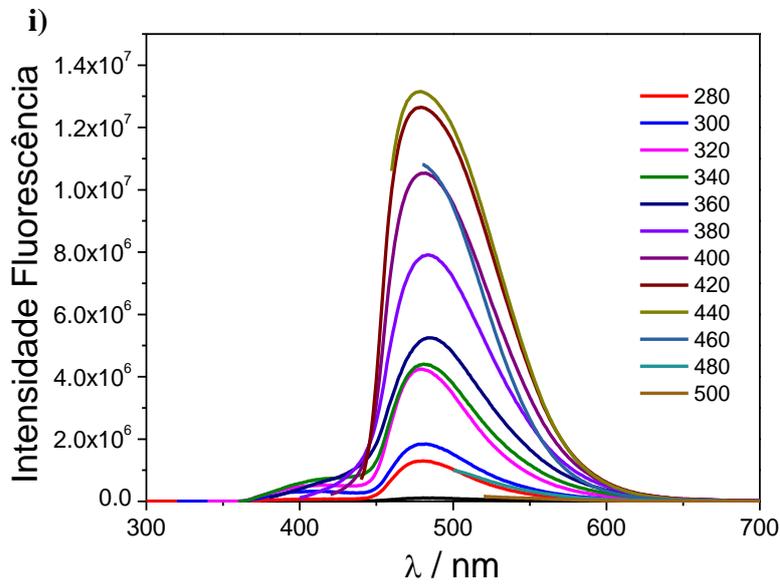
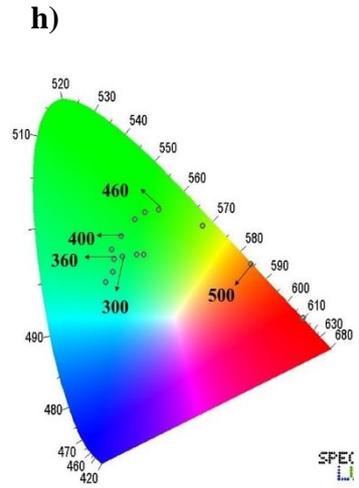
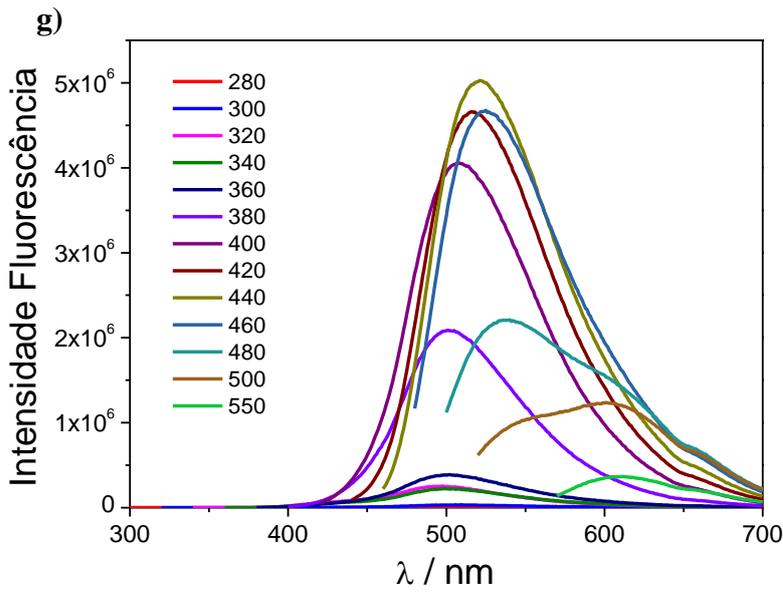
Tabela 10: Dados de emissão dos C-dots obtidos.

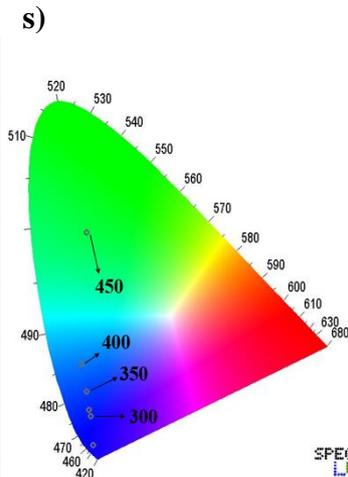
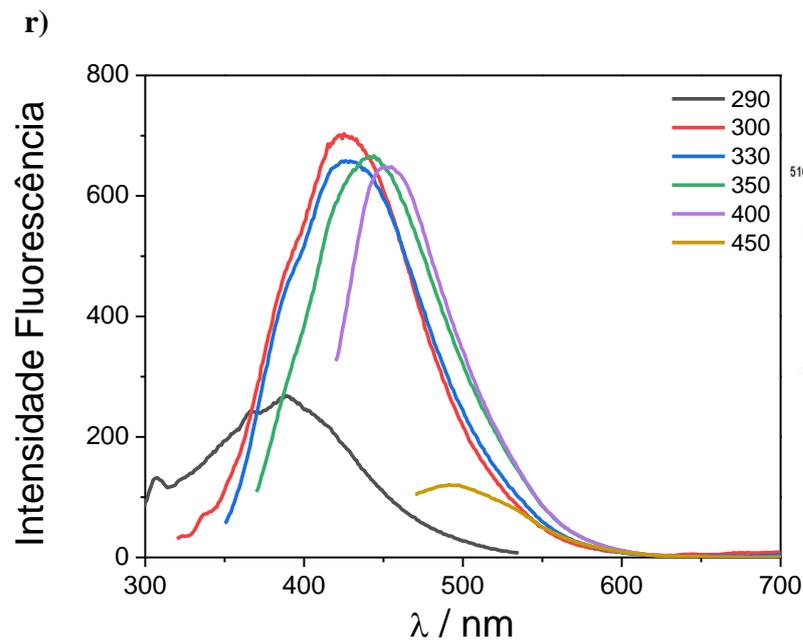
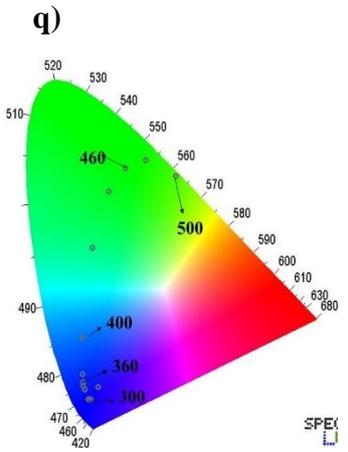
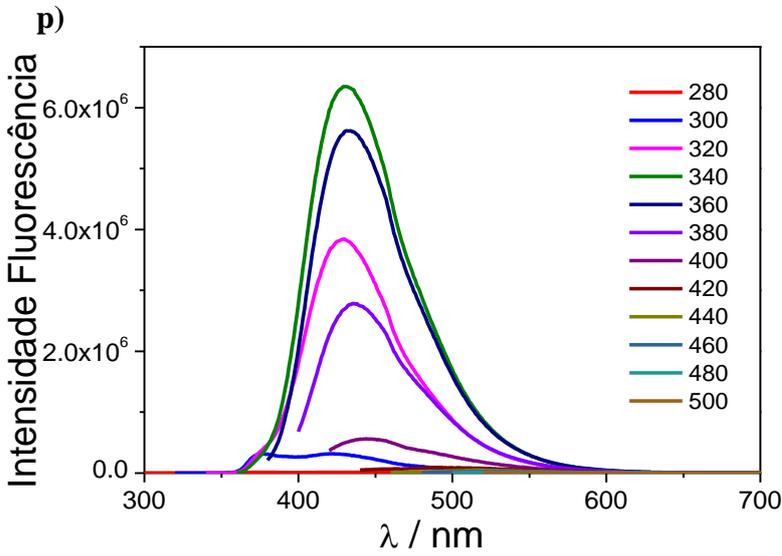
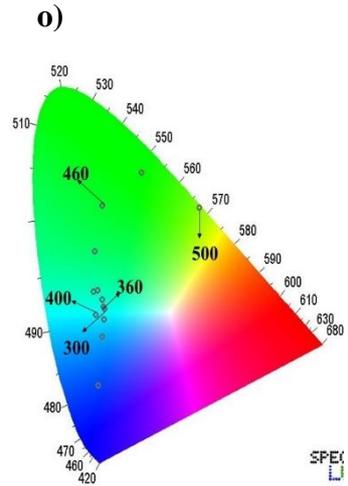
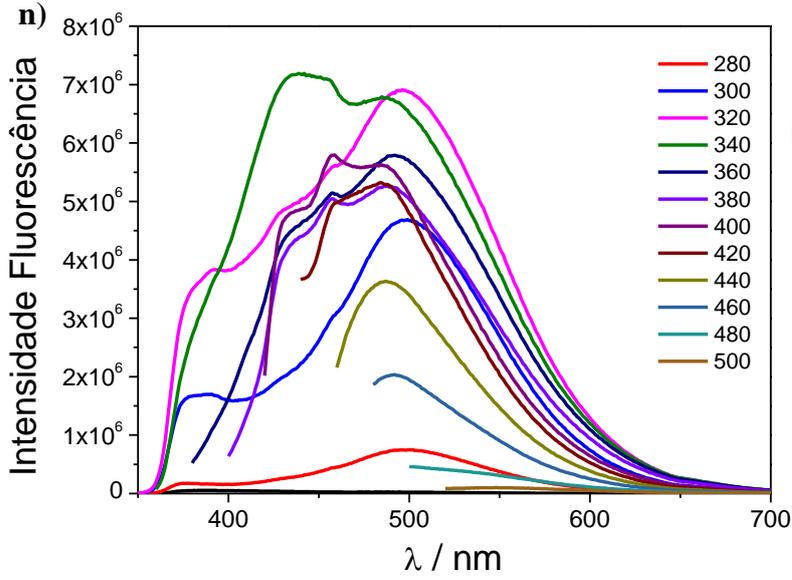
Nome <i>Carbon dot</i>	Comprimentos de onda de excitação (λ_{exc}) (nm)	Comprimentos de onda de emissão máxima ($\lambda_{em\ máx}$) (nm)	Comportamento de emissão frente ao λ_{exc}
C-DsCl	390	417	Dependente
C-<i>p</i>PD	360	628	Independente
C-<i>p</i>PDDS	360	497	Dependente
C-<i>m</i>PD	440	522	Dependente
C-<i>m</i>PDDS	440	478	Independente
C-<i>o</i>PD	380	555	Independente
C-<i>o</i>PDDS	340	487	Dependente
C-<i>o</i>ATP	340	431	Dependente
C-<i>o</i>ATPDS	300	425	Dependente
C-OH	340	447	Dependente
C-OHDS	300	450	Dependente

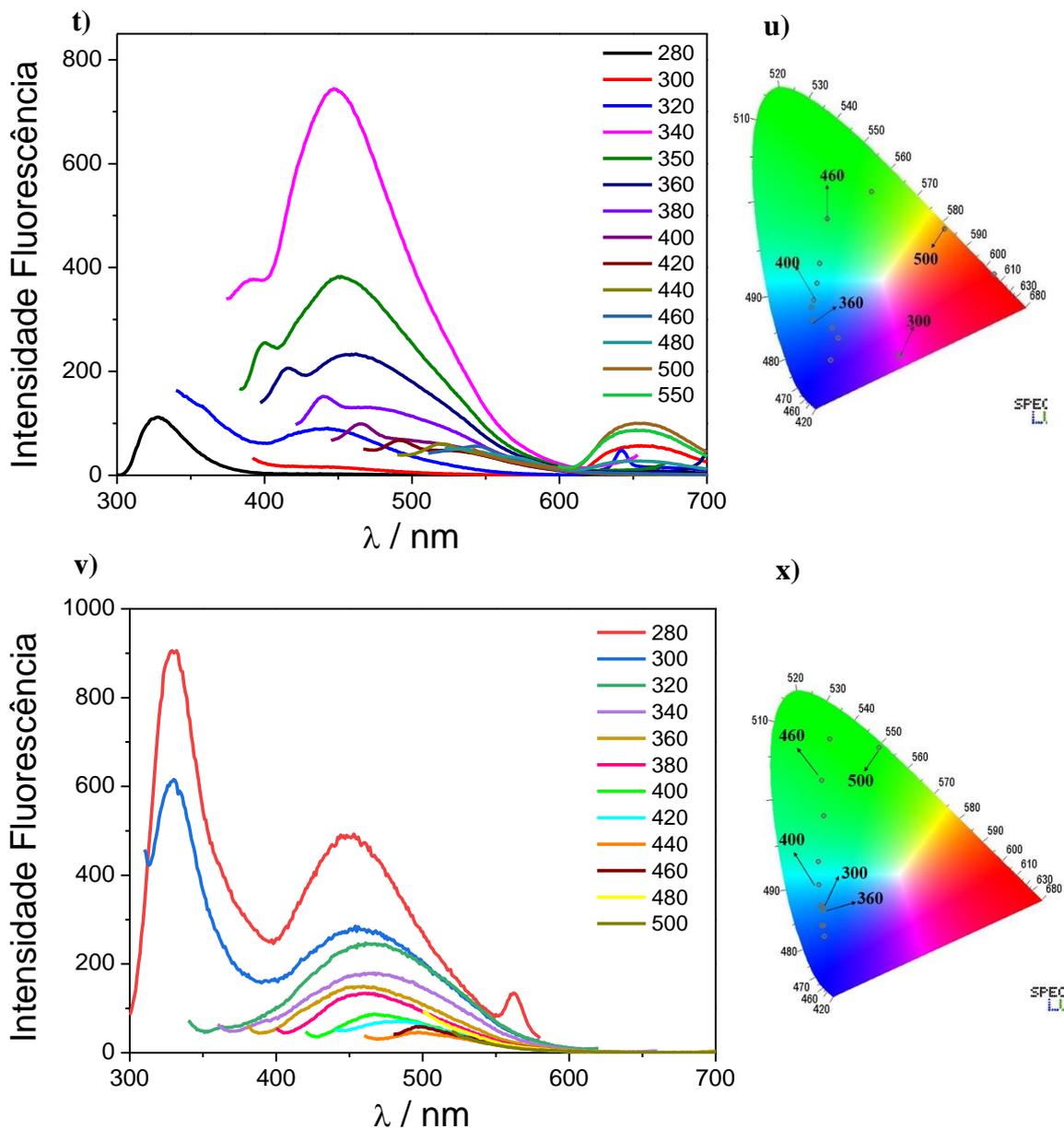
Fonte: Autora, 2024

Figura 31: Espectros de de emissão de fluorescência e diagrama CIE dos C-dots: **a)** e **b)** C-DsCl, **c)** e **d)** C-*p*PD, **e)** e **f)** C-*p*PDDS, **g)** e **h)** C-*m*PD, **i)** e **j)** C-*m*PDDS, **l)** e **m)** C-*o*PD, **n)** e **o)** C-*o*PDDS, **p)** e **q)** C-*o*ATP, **r)** e **s)** C-*o*ATPDS, **t)** e **u)** C-OH, **v)** e **x)** C-OHDS









Fonte: Autora, 2024

Para melhor elucidar a dependência e independência dos C-dots, os dados são apresentados em um gráfico de λ_{exc} versus λ_{em} (Figura 32). Ao observar a emissão dos C-DsCl, a dependência de λ_{exc} é evidente, com um deslocamento para a região vermelha do espectro com o aumento do λ_{exc} e quatro níveis de emissão são apresentados (417, 502, 550 e 605 nm) (Figura 32.a).

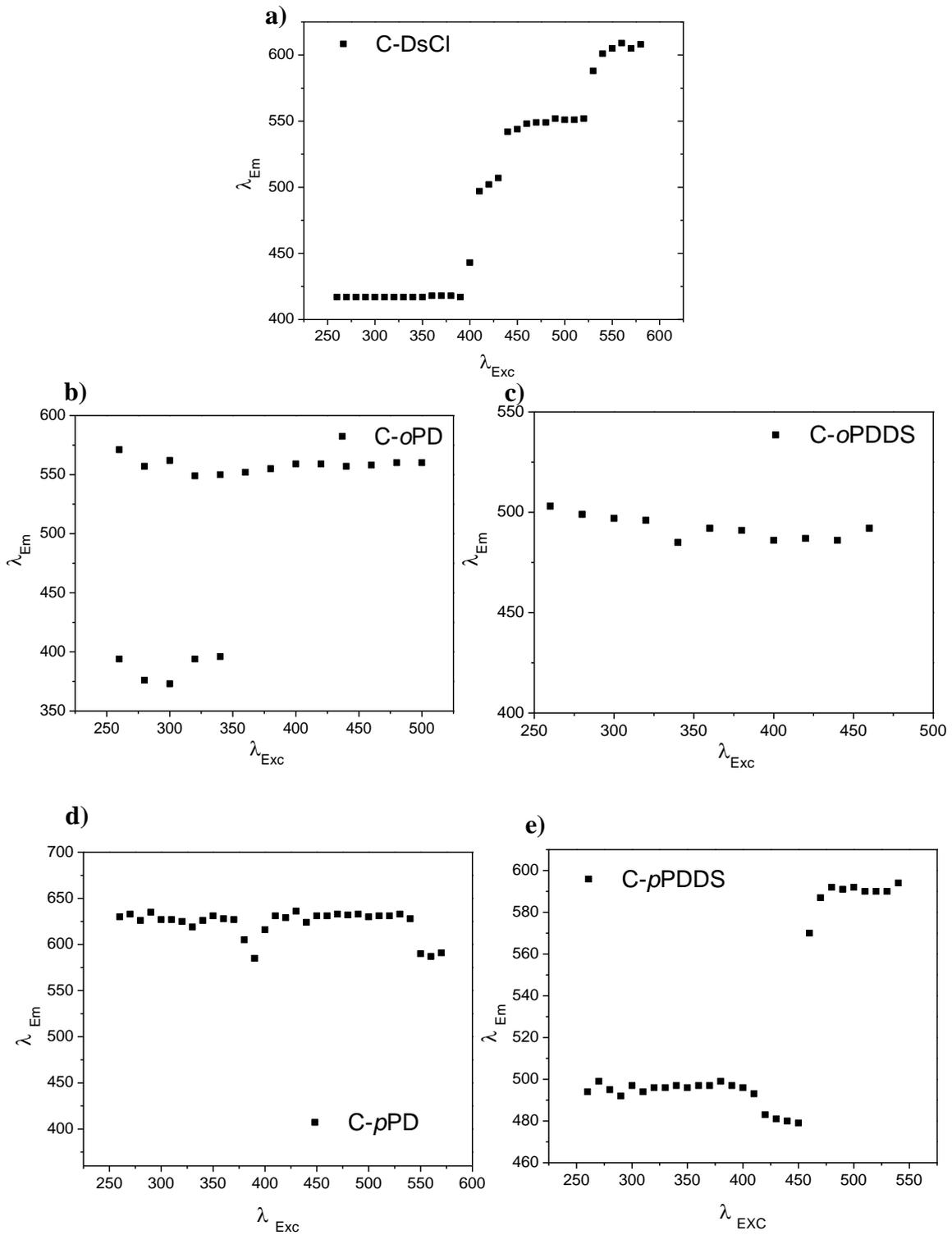
Quando observado o espectro dos C-oPD, foi notado um comportamento independente do λ_{Exc} , com o nível emissor centrado em torno de 560 nm, porém foi

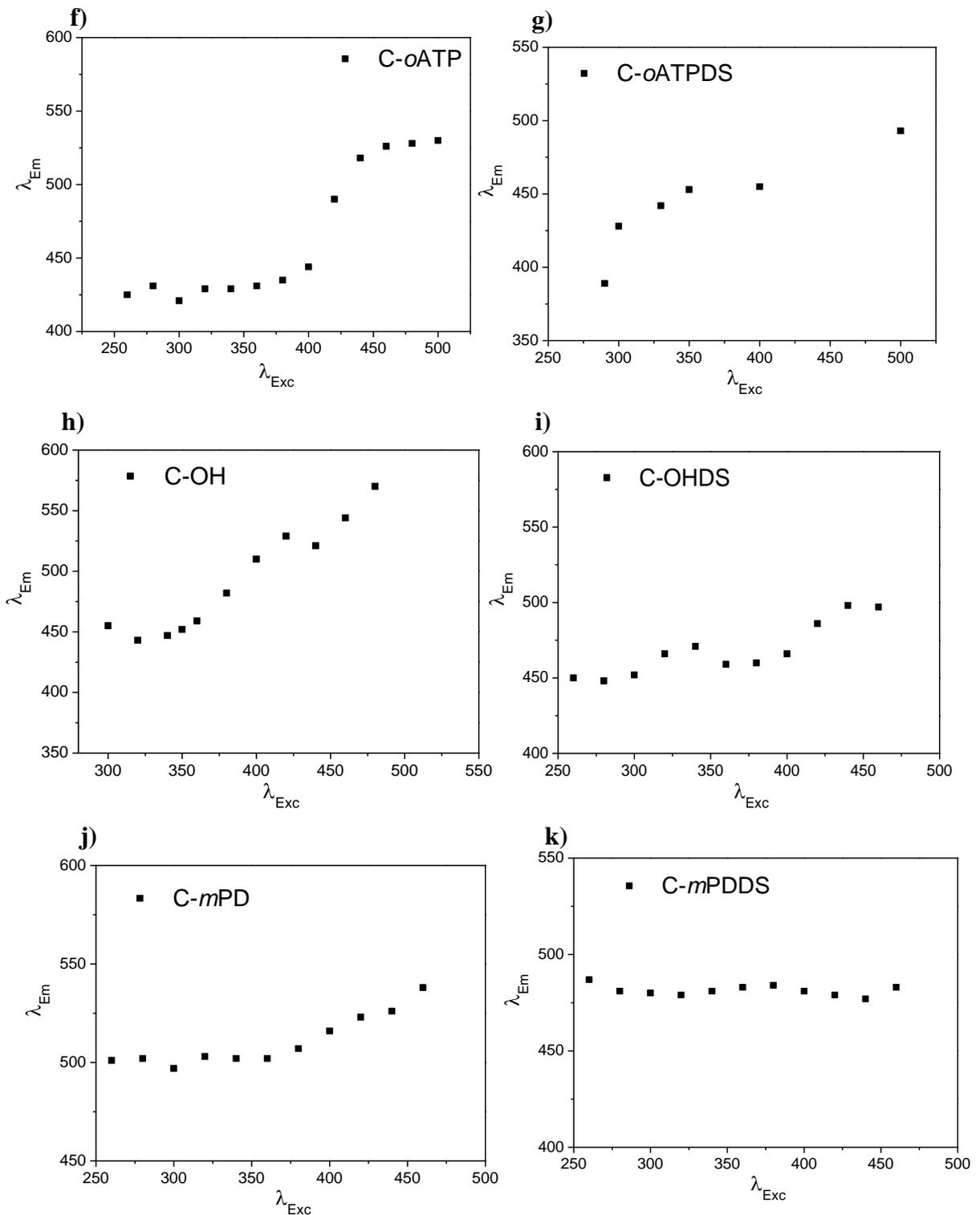
confirmada a presença de emissão dual centrada em 375 e 560 nm quando excitado na faixa de 260 a 340 nm, (Figura 32.b). Zhou, W. et al. sintetizaram C-dots a partir da *m*-fenildiamina e ácido sulfúrico e obtiveram dupla emissão, centradas no azul e amarelo, as quais estão atribuídas a efeitos de grupos funcionais de superfície e estruturas conjugadas eletrônicas intrínsecas, respectivamente. Além disso, os autores relataram como sendo raro a emissão dual com única excitação em C-dots. O comportamento de emissão dual na faixa de excitação 260-340 nm pode ser explorado para aplicações em sensores ratiométricos de diversos analitos ambientais e biológicos, os quais vêm atraindo atenção devido às suas vantagens em relação aos de canal único, principalmente a eliminação das interferências ambientais e resposta de sinal visual (CASTRO et al., 2019; JALILI et al., 2020; LI et al., 2019; LONG et al., 2020; LU et al., 2018; MA et al., 2017).

Para os C-*o*PDOS e C-*m*PD, ao analisar os espectros de emissão de fluorescência entende-se que a emissão é dependente da excitação (Figura 32.n e g), porém quando observado o gráfico de λ_{exc} versus λ_{em} é possível determinar que apresentam um comportamento independente da excitação com emissão centrada em torno de 500 nm, variando um pouco para o vermelho para o C-*m*PD (Figura 32.c e j). Já os C-OH, C-OHDS e C-*o*ATPDS apresentam comportamento dependente da excitação, com emissão variável e deslocamento para o vermelho do espectro (Figura 32.h, i e j).

Os C-*p*PDOS e C-*o*ATP apresentam um comportamento dependente da excitação com dois estados emissores principais, em torno de 500 e 590 nm para C-*p*PDOS e em torno de 425 e 525 nm para C-*o*ATP (Figura 32.c e f). Por fim, os C-*p*PD e C-*m*PDOS, assim como demonstrado no espectro de emissão de fluorescência, apresentam emissão independente da excitação, em torno de 630 nm para C-*p*PD e 490 nm C-*m*PDOS. (Figura 32.d e k).

Figura 32: Espectro de λ_{Exc} x λ_{Em} dos C-dots: **(a)** C-DsCl, **(b)** C-oPD, **(c)** C-oPDDS, **(d)** C-pPD, **(e)** C-pPDDS, **(f)** C-oATP, **(g)** C-oATPDS, **(h)** C-OH, **(i)** C-OHDS, **(j)** C-mPD e **(k)** C-mPDDS





Fonte: Autora, 2024

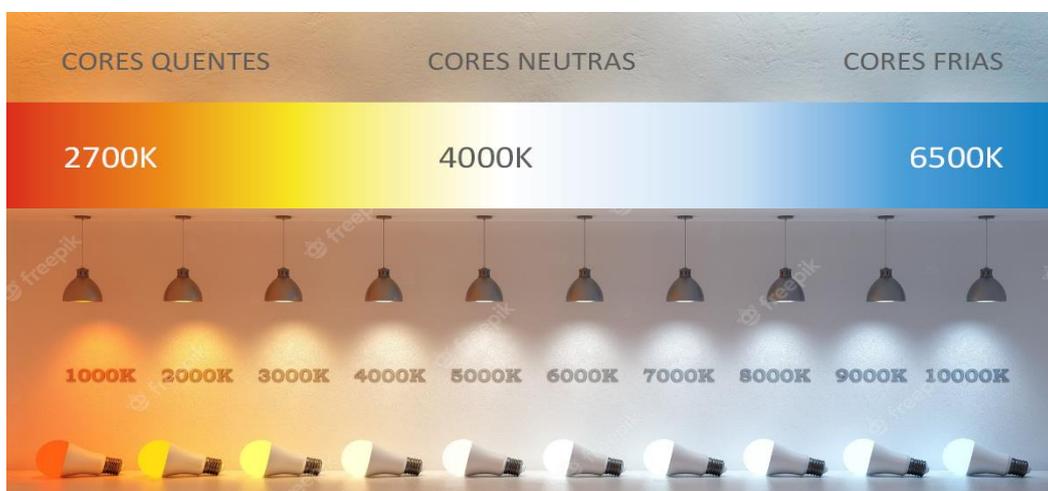
Diante dessas características dos C-dots sintetizados, esses se mostraram estruturas versáteis e promissoras em diversas aplicações. Dessa maneira, foram

aplicados aproveitando as propriedades de cada um, sendo usados como camada externa emissiva em LEDs UV para confecção de WLEDs e avaliados como sensores de pH.

5.4. Carbon dots como WLEDs

As propriedades de luminescência dos C-dots foram exploradas para modulação da emissão de luz branca via sistema RGB, com base nas diferentes contribuições de emissão dos C-dots em proporções ideais. A temperatura de cor (CCT) é um parâmetro usado quando se deseja ambientes com determinadas propriedades em relação ao conforto e segurança. A CCT é relacionada com a lei de Planck em que a temperatura de um objeto pela luz influencia a cor observada. Quanto menor a temperatura, mais vermelha é a cor observada (cor emitida) e é classificado como LED quente. Lâmpadas incandescentes tem uma emissão de luz amarelada, tendo uma CCT de 3000 K, enquanto as lâmpadas de WLED tem CCT em torno de 5000 K, ou seja, mais frias (Figura 33) (CAMPOS; MAROJA, 2017; LIN et al., 2017; SUN et al., 2015; MUHAMMED et al., 2021; WANG et al., 2021; AISLEDLIGHT et al., 2021).

Figura 33: Classificação dos LEDs por CCT



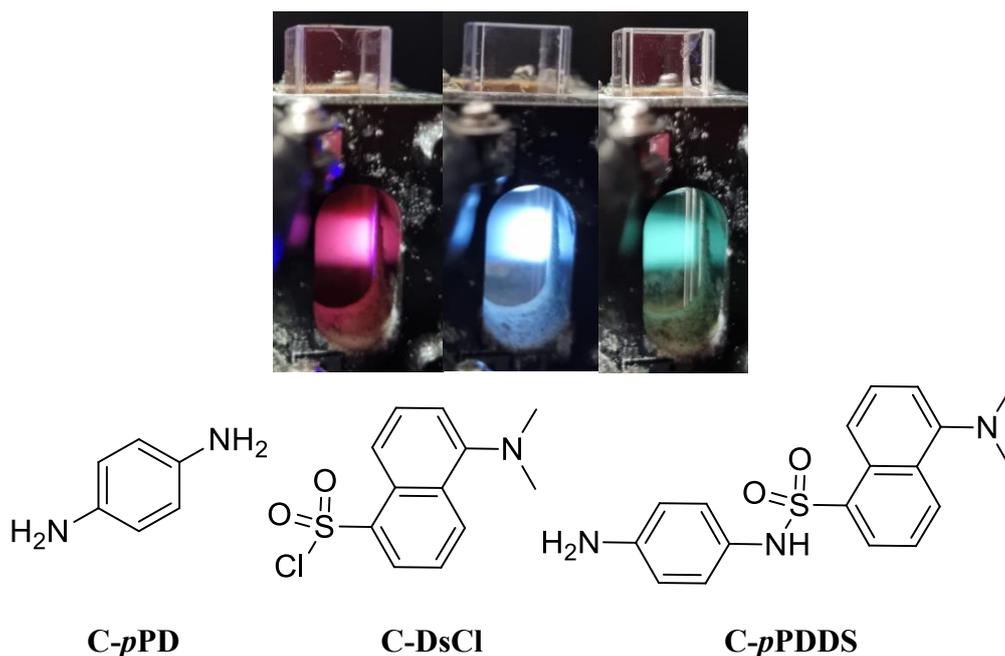
Fonte: Adaptado de AISLEDLIGHT et al., 2021

5.4.1. WLED 1: C-pPD, C-DsCl e C-pPDDS

Com base na emissão dos C-pPD, C-DsCl e C-pPDDS (vermelho, azul e verde) (Figura 34) foi realizada a combinação com as proporções ideais considerando a emissão branca da solução de C-dots. Foram produzidos filmes de emissão de luz branca (WLE)

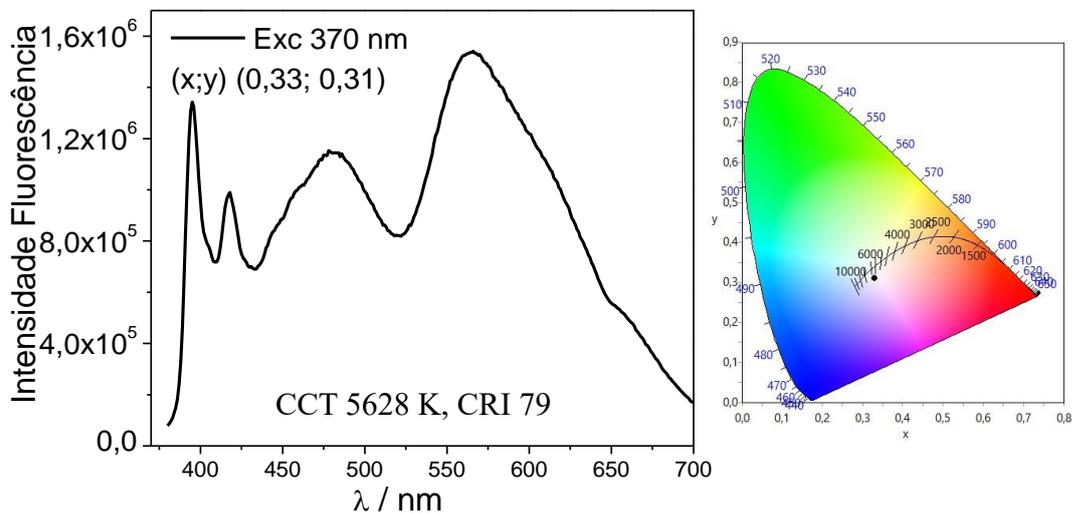
com C-dots combinados supracitados, utilizando uma solução aquosa de PVA para construir um filme polimérico. Os filmes C-dots/PVA preparados eram amarelo pálido à luz natural e quando excitados a 370 e 390 nm exibiam um coordenadas de cor CIE de (0,33, 0,31), CCT 5628 K, CRI 79 e (0,28, 0,33), CCT 8172 K, CRI 89 respectivamente, as quais são próximas a luz branca pura (0,33, 0,33) e classificados como WLEDs frios, uma vez que o CCT são maiores de 4000 K (Figura 35.a e b).

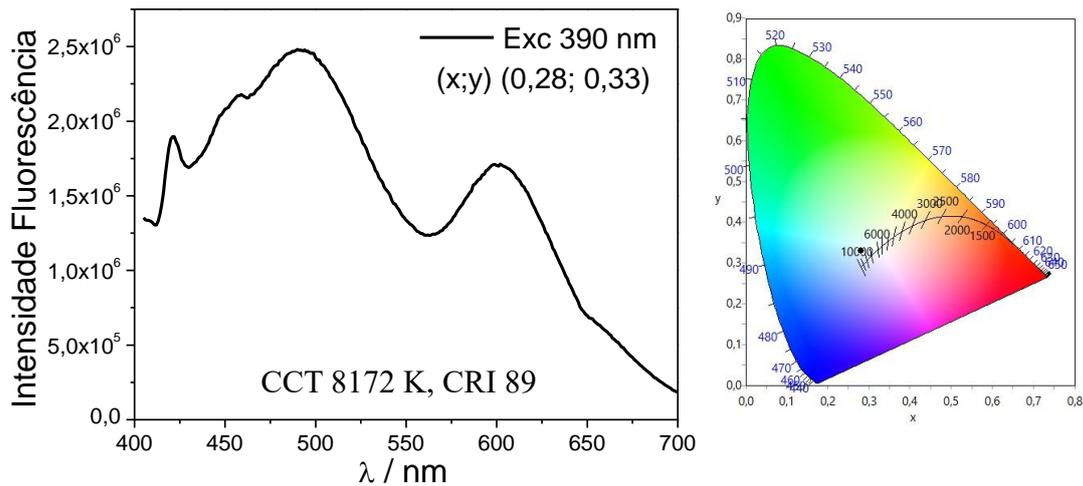
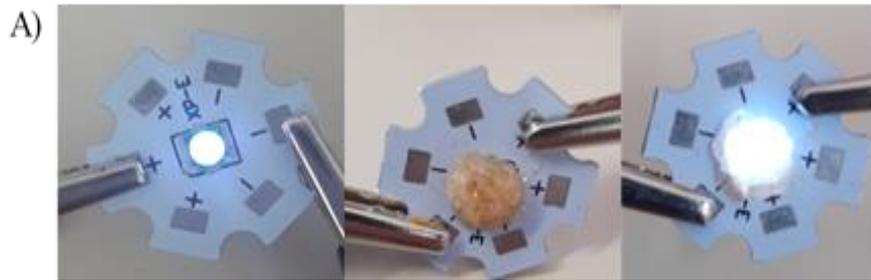
Figura 34: C-dots usados combinados para WLED 1



Fonte: Autora, 2024

Figura 35: Espectro de emissão de fluorescência, diagrama de cromaticidade CIE e fotos dos LEDs UV: Sem filme, com filme desligado, com filme ligado. **A)** 370 nm e **B)** 390 nm



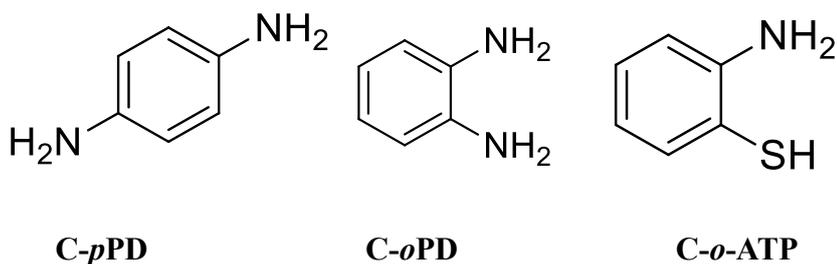
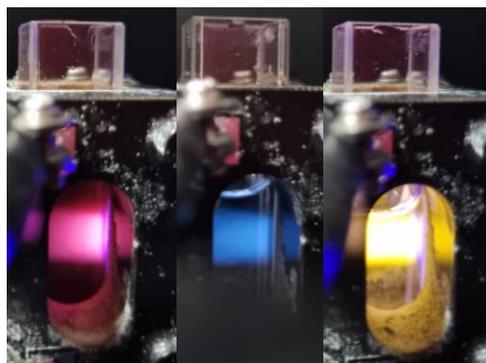


Fonte: Autora, 2024

5.4.2. WLED 2: C-pPD, C-oPD e C-oATP

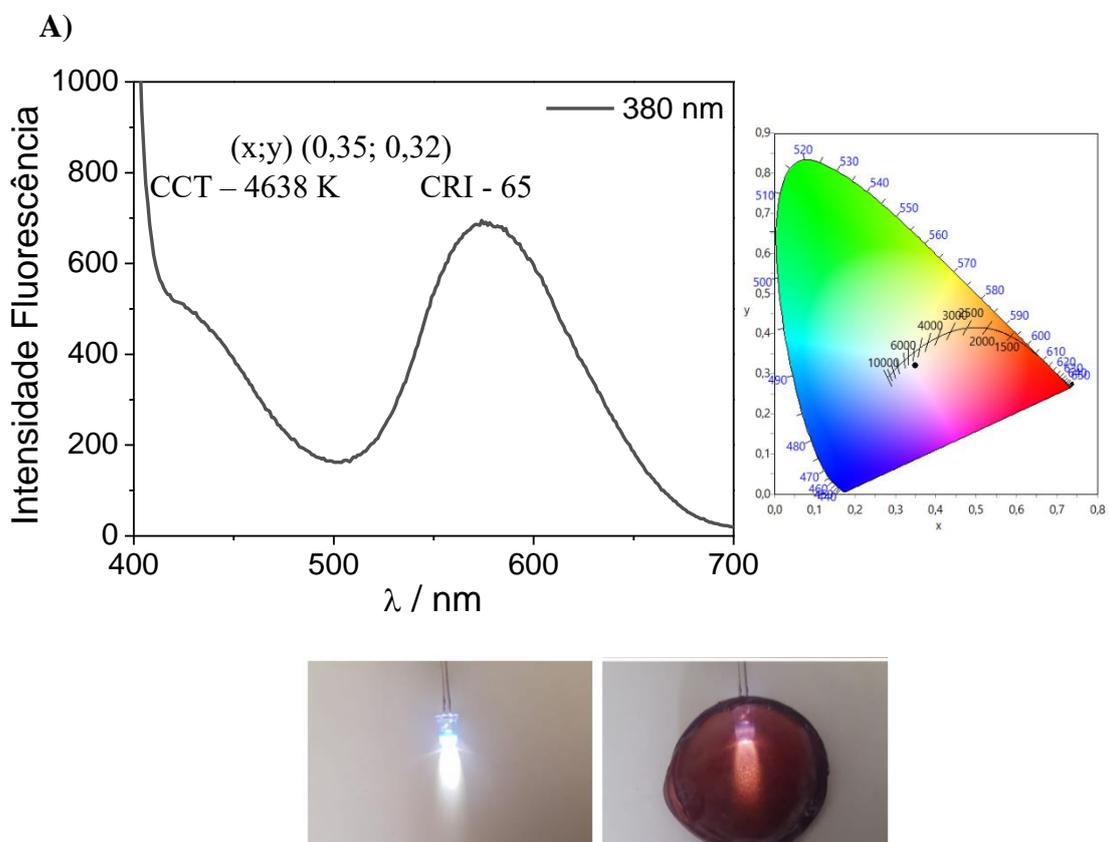
Com base na emissão dos C-pPD, C-oPD e C-oATP (vermelho, amarelo e azul) (Figura 36) foi realizada a combinação com as proporções ideais e os filmes produzidos com PVA. Os filmes C-dots/PVA preparados eram vermelhos à luz natural e quando excitados a 380 e 390 nm exibiam coordenadas CIE de (0,35, 0,32), CCT 4638 K, CRI 65 e (0,39, 0,32), CCT 3164 K, CRI 71 respectivamente (Figura 37.a e b). Quando analisado o CCT é observado que o WLED 2 excitado em 380 nm é classificado como LED neutro e o WLED 2 sob excitação em 390 nm como LED quente, com emissão mais amarela.

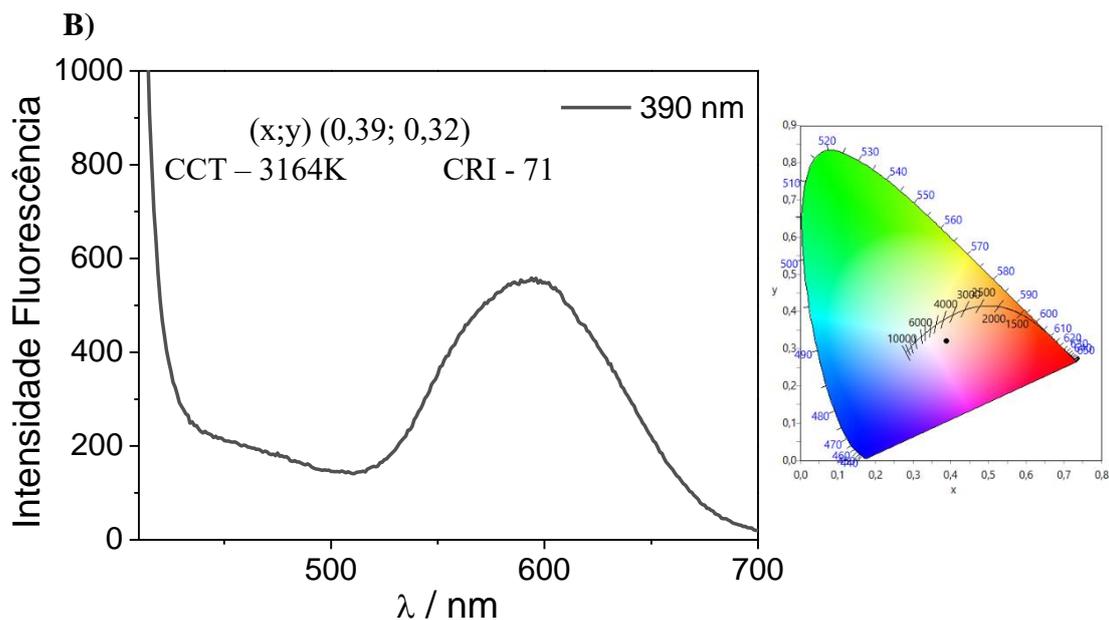
Figura 36: C-dots usados combinados para WLED 2



Fonte: Autora, 2024

Figura 37: Espectro de emissão de fluorescência, diagrama de cromaticidade CIE e fotos dos LEDs UV: Sem filme, com filme desligado, com filme ligado. **A)** 380 nm e **B)** 390 nm



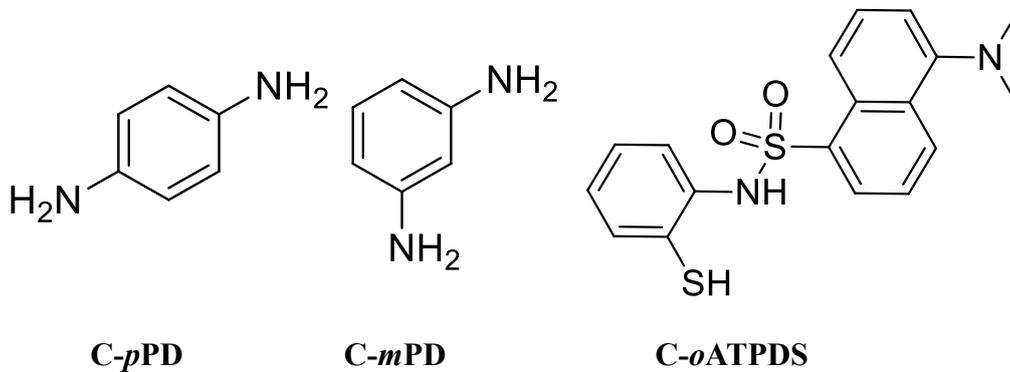
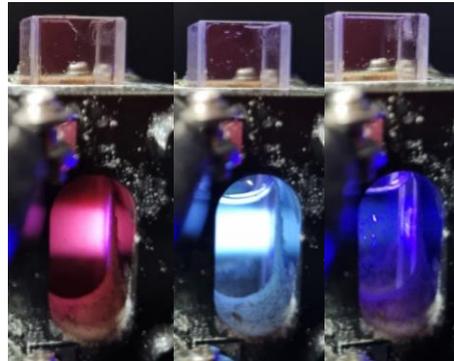


Fonte: Autora, 2024

5.4.3. WLED 3: C-pPD C-mPD C-oATPDS

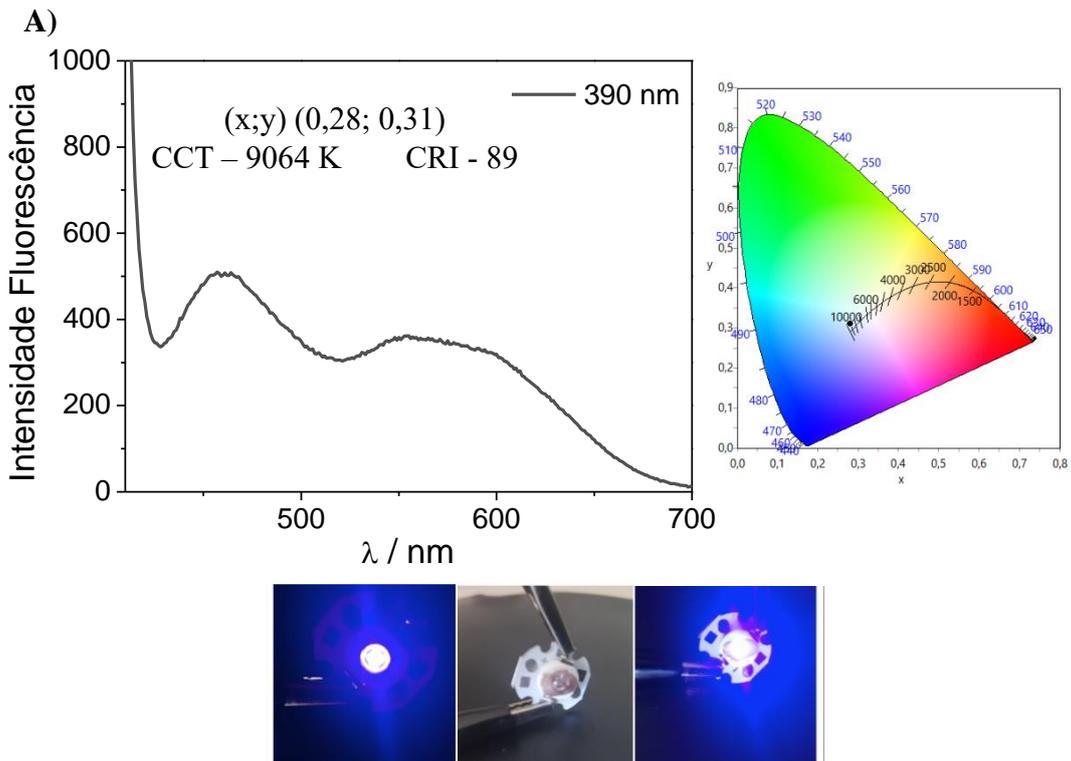
Com base na emissão dos C-pPD, C-mPD e C-oATPDS (vermelho, azul e azul) (Figura 38) foi realizada a combinação com as proporções ideais juntamente com PVA para formação dos filmes. Os filmes C-dots/PVA preparados eram vermelhos claros à luz do dia e quando excitados a 390, 400 e 410 nm exibiam coordenadas CIE de (0,28, 0,31), CCT 9064 K, CRI 89, (0,39, 0,33), CCT 6113 K, CRI 92 e (0,37, 0,33), CCT 3726 K, CRI 87, respectivamente (Figura 39.a e b). Quando analisado o CCT é observado que o WLED 3 excitado em 390 nm e 400 nm é classificado como LEDs frio e o WLED 3 sob excitação em 410 nm como LED quente, com emissão mais amarela, ou seja, conforme aumentou o comprimento de onda de excitação, a emissão foi deslocada pra maiores temperaturas (Figura 39.a, b e c).

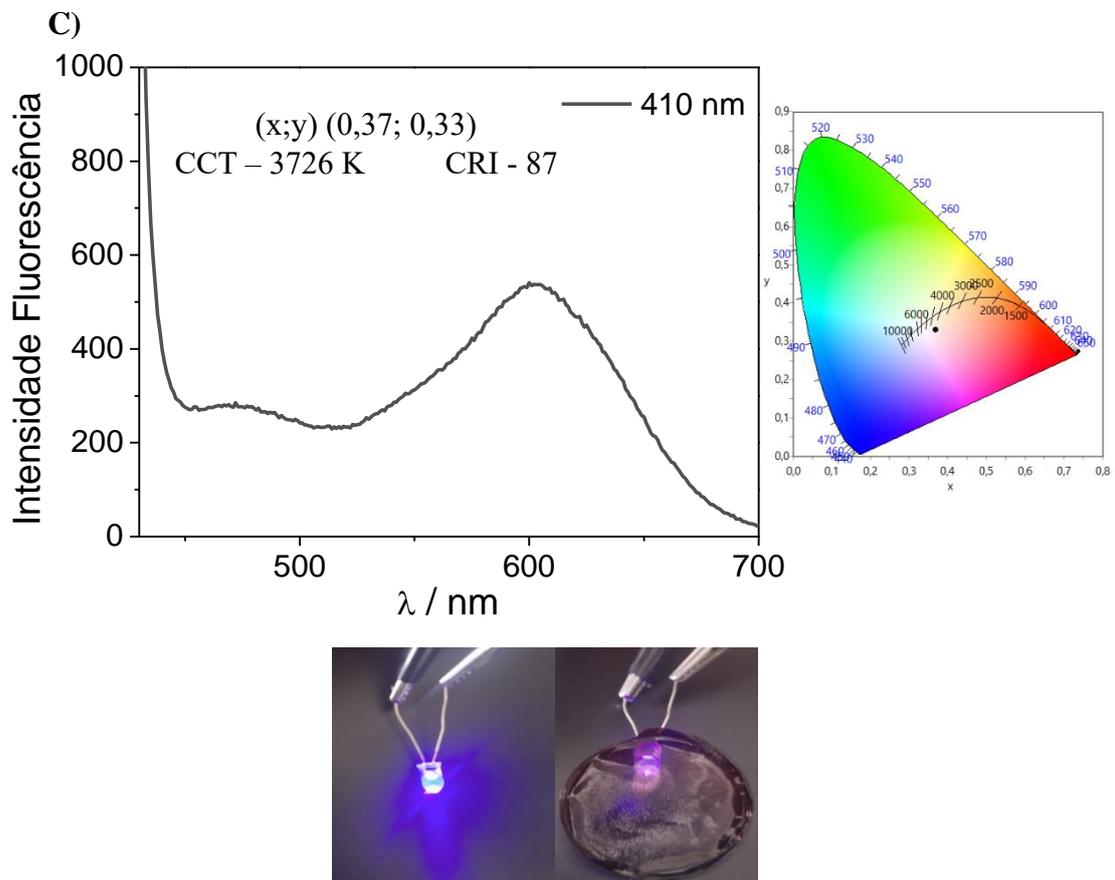
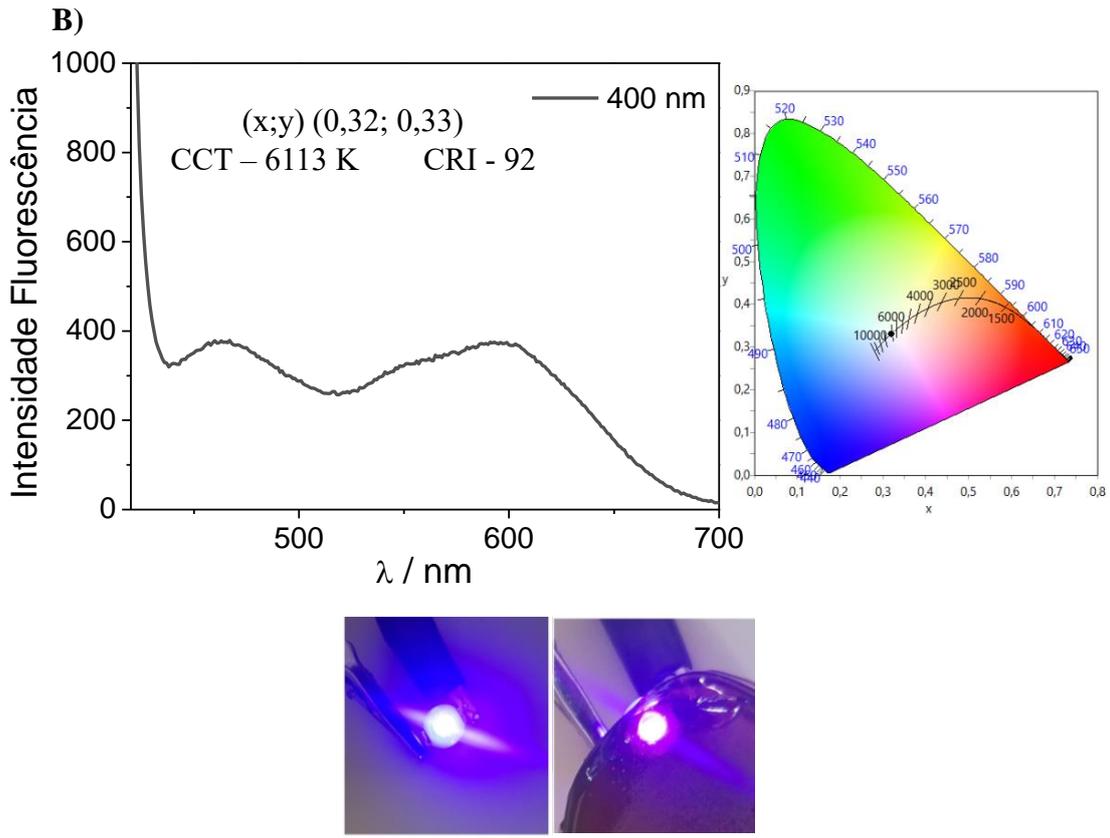
Figura 38: C-dots usados combinados para WLED 3



Fonte: Autora, 2024

Figura 39: Espectro de emissão de fluorescência, diagrama de cromaticidade CIE e fotos dos LEDs UV: Sem filme, com filme desligado, com filme ligado. **A)** 390 nm, **B)** 400 nm e **C)** 410 nm



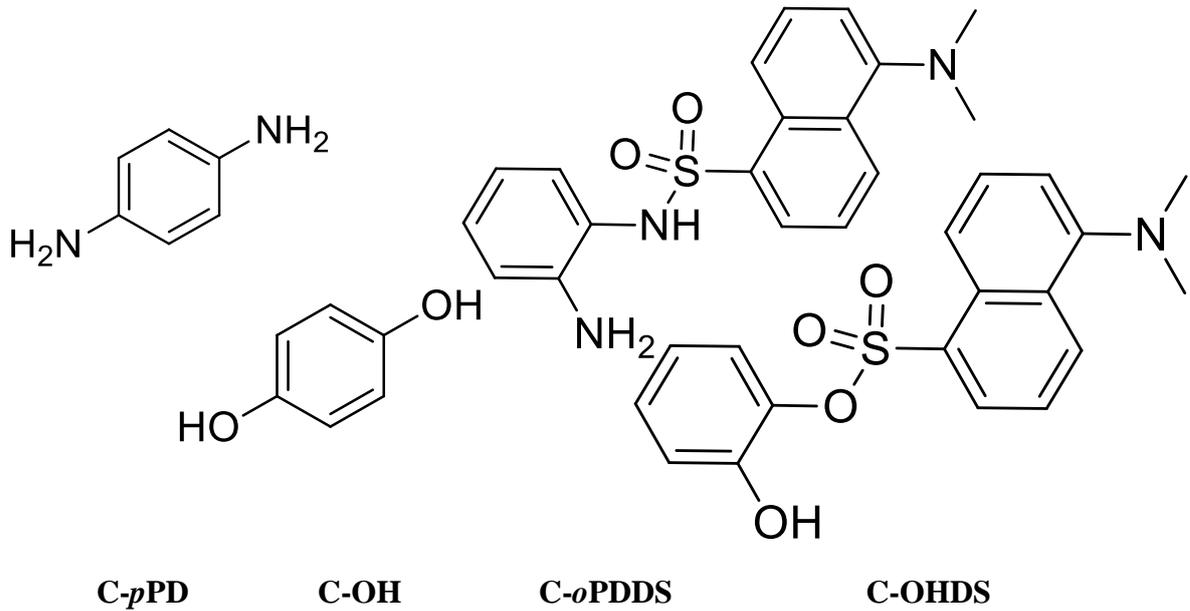
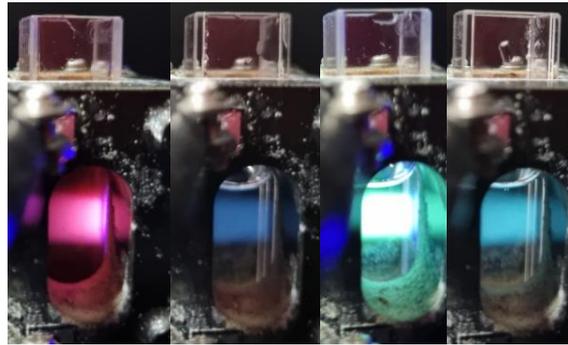


Fonte: Autora, 2024

5.4.4. WLED 4: CpPD, C-OH, C-oPDDS e C-OHDS

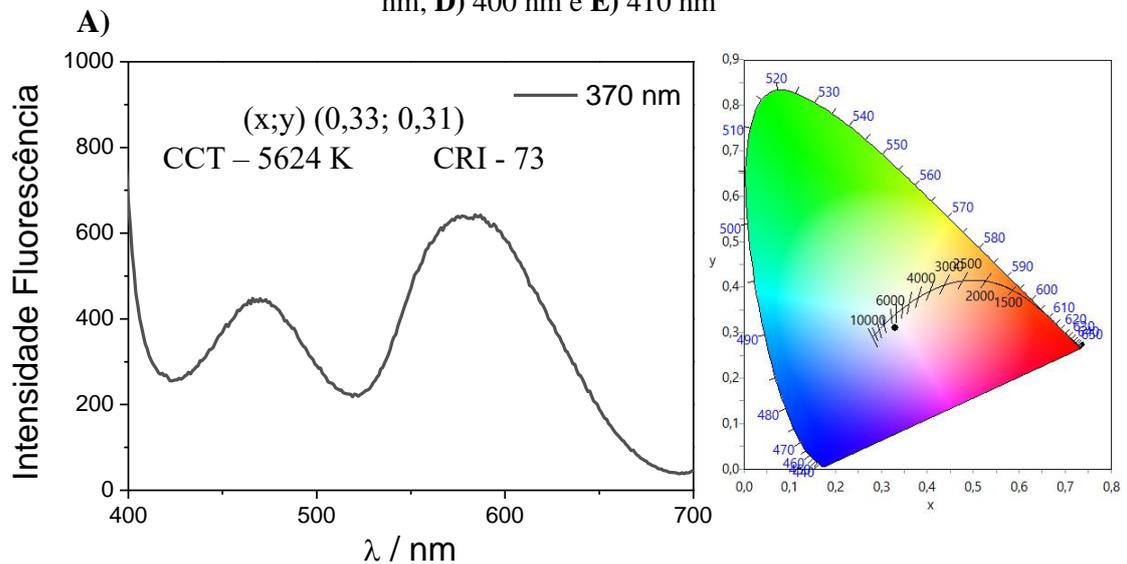
Com base na emissão dos CpPD, C-OH, C-oPDDS e C-OHDS (vermelho, azul, verde e azul) (Figura 40) foi realizada a combinação com as proporções ideais juntamente com PVA para formação dos filmes. Os filmes C-dots/PVA preparados eram vermelhos escuros à luz natural e quando excitados a 370, 380, 390, 400 e 410 nm exibiam coordenadas CIE de (0,33, 0,31), CCT 5624 K, CRI 73, (0,31, 0,31), CCT 6849 K, CRI 71, (0,30, 0,30), CCT 7739 K, CRI 73, (0,31, 0,29), CCT 7147 K, CRI 73 e (0,33, 0,30), CCT 5632 K, CRI 71, respectivamente, que é muito próximo aos da luz branca pura (0,33, 0,33) (Figura 41.a, b, c e d). Quando analisado o CCT é observado que os WLED 4 em todos os comprimentos de onda de excitação são classificados como LEDs frios com CCT maiores de 5000 K. Conforme aumentou o comprimento de onda de excitação, a emissão foi deslocada pra maiores temperaturas nos LEDs de 370 a 390 nm, porém quando aumentado pra 400 e 410 nm é observado uma diminuição na temperatura de cor (Figura 41.a, b, c e d).

Figura 40: C-dots usados combinados para WLED 4



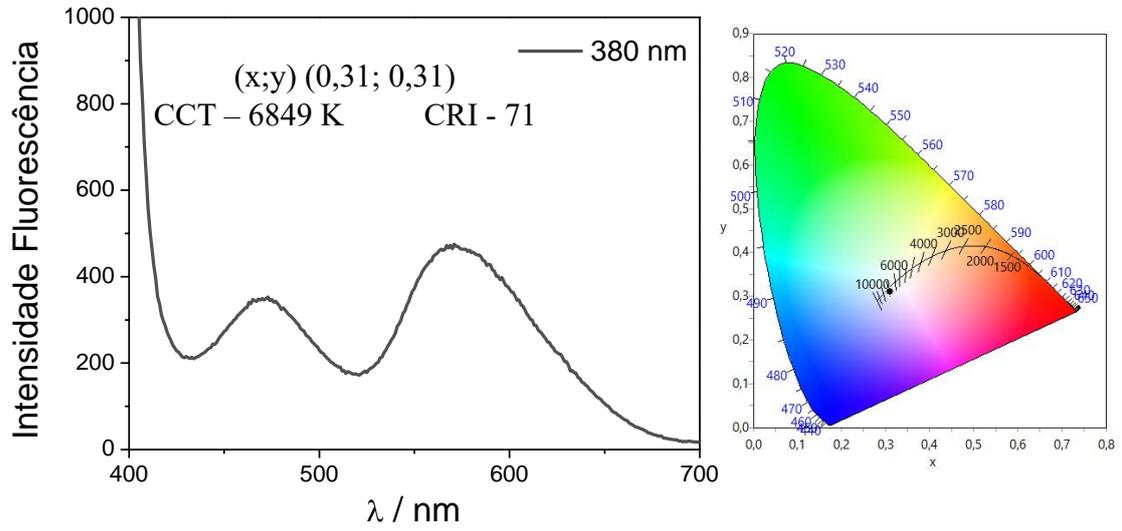
Fonte: Autora, 2024

Figura 41: Espectro de emissão de fluorescência, diagrama de cromaticidade CIE e fotos dos LEDs UV: Sem filme, com filme desligado, com filme ligado. **A)** 370 nm, **B)** 380 nm, **C)** 390 nm, **D)** 400 nm e **E)** 410 nm

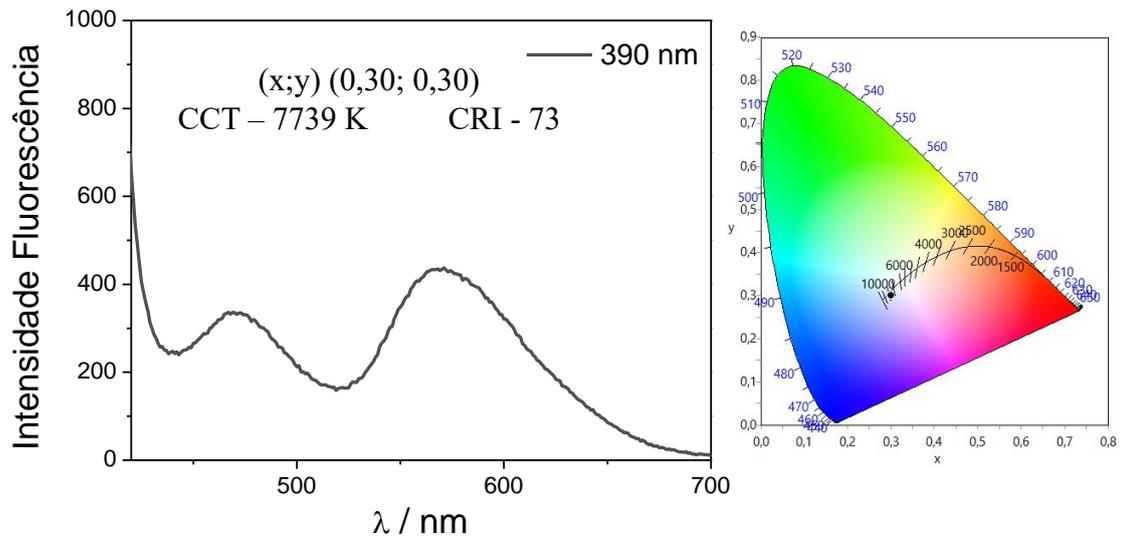


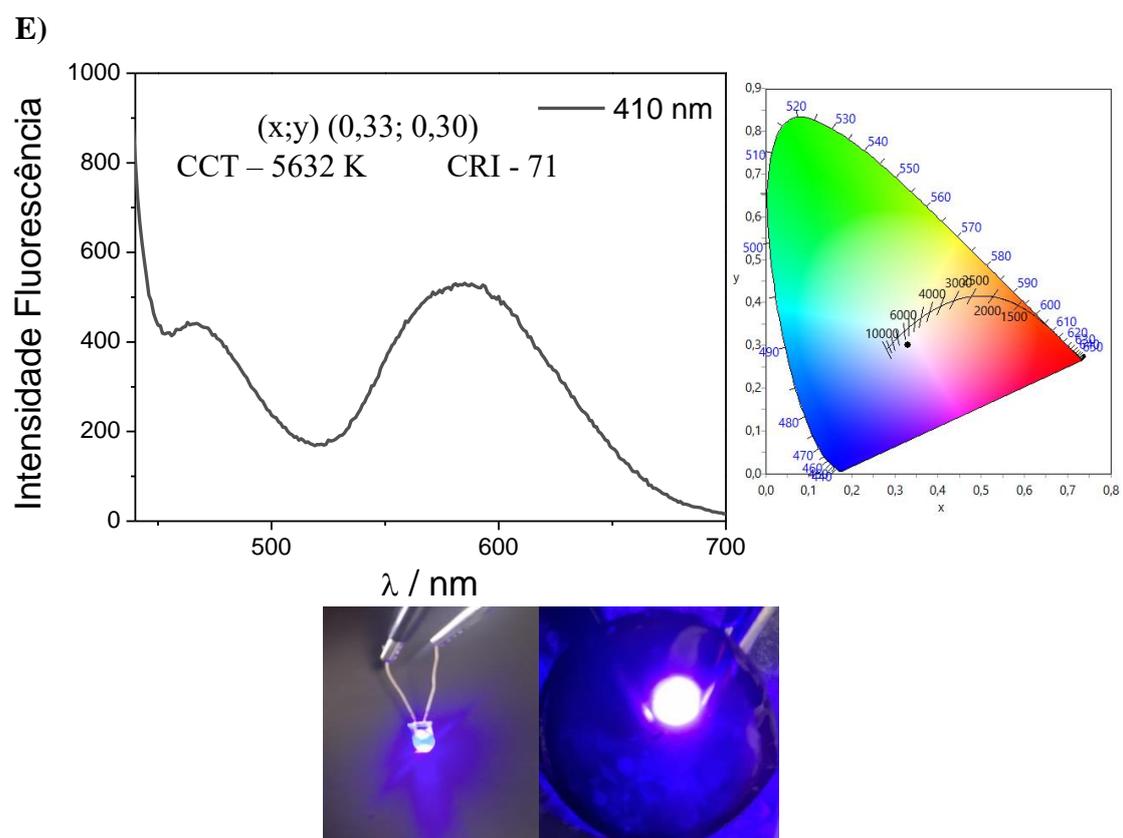
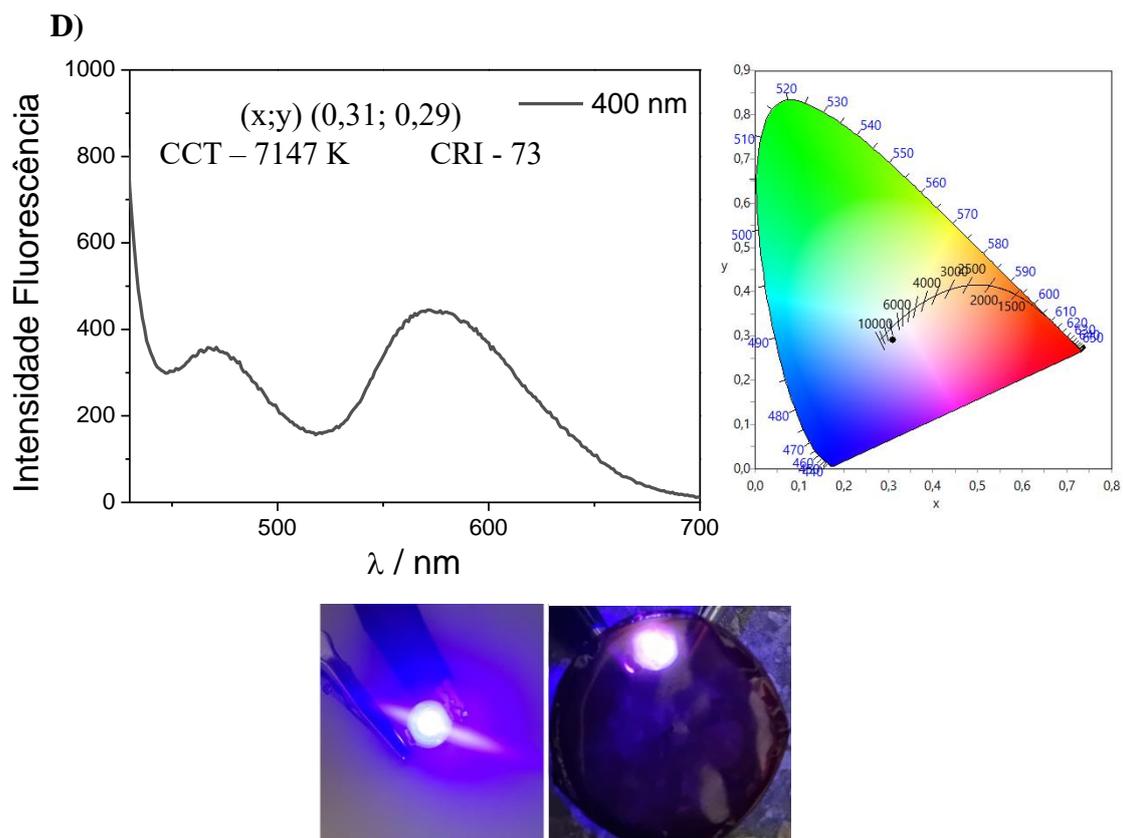


B)



C)





Fonte: Autora, 2024

Os C-dots demonstraram-se excelentes para aplicação como WLEDs quentes ou frios, dependendo do comprimento de onda de excitação. Foi possível observar que apresentam um ótimo índice de reprodução de cor (CRI), um dos parâmetros usados para avaliar a qualidade de uma iluminação, uma vez que geralmente as lâmpadas não conseguem reproduzir o efeito da iluminação solar. O baixo CRI pode causar fadiga ocular, uma vez que os objetos não terão uma alta resolução, sendo considerados ótimos LEDs com CRI acima de 70. Diante disso, é observado que os C-dots têm alto potencial para WLEDs e são necessários estudos aprofundados sobre os WLEDs dos C-dots, principalmente os parâmetros elétricos desses (LIN et al., 2017; SUN et al., 2015; MUHAMMED et al., 2021; WANG et al., 2021).

5.5. Carbon dots como sensores de pH

As propriedades luminescentes dos C-dots foram avaliadas frente à variação de pH, em que foi possível observar a influência do pH na emissão, seja na intensidade ou deslocamentos para azul ou vermelho do espectro. Em sua grande maioria, os C-dots analisados demonstraram aumento da intensidade de emissão de fluorescência conforme aumenta o pH. A literatura relaciona esse aumento da intensidade da emissão de fluorescência com a desprotonação de grupos de superfície (aminas, carboxílicos, tiós, sulfonas, entre outros), o que resulta em uma estrutura rica em elétrons, leva à geração de novos estados de superfície (YANG et al., 2018; SHI et al., 2016). Os C-dots C-oPD, C-oPDDS, C-oATPDS, C-OH, C-OHDS, C-mPD, C-pPD, C-pPDDS e C-DsCl tiveram suas intensidades de emissão aumentadas juntamente com o aumento dos valores de pH (Figura 42.g, h, d, e, f, a, i, j, k). Porém alguns além desse aumento, foi observado um decréscimo a partir de um determinado valor de pH, a exemplo o C-oPD aumentou do pH 3 ao 7, posteriormente teve decaimento na sua intensidade até o pH 10, o mesmo comportamento foi demonstrado pelos C-dots C-OH (aumentou de 3 ao 9), C-mPD (aumentou de 3 ao 8) e o C-pPDDS (aumentou de 3 ao 6) (Figura 42.g, e, a, j). Por outro lado, os outros C-dots apresentaram somente decréscimo em sua emissão de fluorescência, conforme aumentava os valores de pH. Por exemplo, os C-dots C-mPDDS e C-oATP (Figura 42.b, c).

Além da influência na intensidade, os C-dots sofreram deslocamento no comprimento de onda de emissão, em que os C-dots C-mPD apresentaram um

deslocamento para o azul do espectro em 21 nm (pH 3 445 nm e pH 8 424 nm, a máxima emissão) (Figura 42.a). Já os C-dots C-oATP, C-OHDS e C-pPD, apresentaram deslocamento para o vermelho do espectro, sendo o C-oATP em 12 nm (pH 3 435 nm e pH 7 449 nm, a mínima emissão), o C-OHDS em 30 nm (pH 3 453 nm e pH 10 483 nm, máxima emissão) e o C-pPD um caso ainda mais especial, por ter dual emissão, uma banda em 500 nm e outra em 600 nm. A banda de 600 nm sofreu influência do pH somente em sua intensidade, porém a banda de emissão em 500 nm além da intensidade, foi observado um deslocamento de 44 nm (pH 3 500 nm e pH 10 544 nm, máxima emissão) (Figura 42.c, f, i), demonstrando o potencial para ser aplicado como sensor ratiométrico. SHI et al. (2016), atribui o deslocamento da emissão de fluorescência de C-dots com a protonação/desprotonação dos grupos de superfície, uma vez que a desprotonação resulta em uma estrutura rica em elétrons, levando o HOMO a níveis mais altos de energia, causando um deslocamento para o vermelho do espectro, enquanto na protonação ocorre o inverso, o HOMO vai para menores níveis de energias, levando um deslocamento para o azul do espectro.

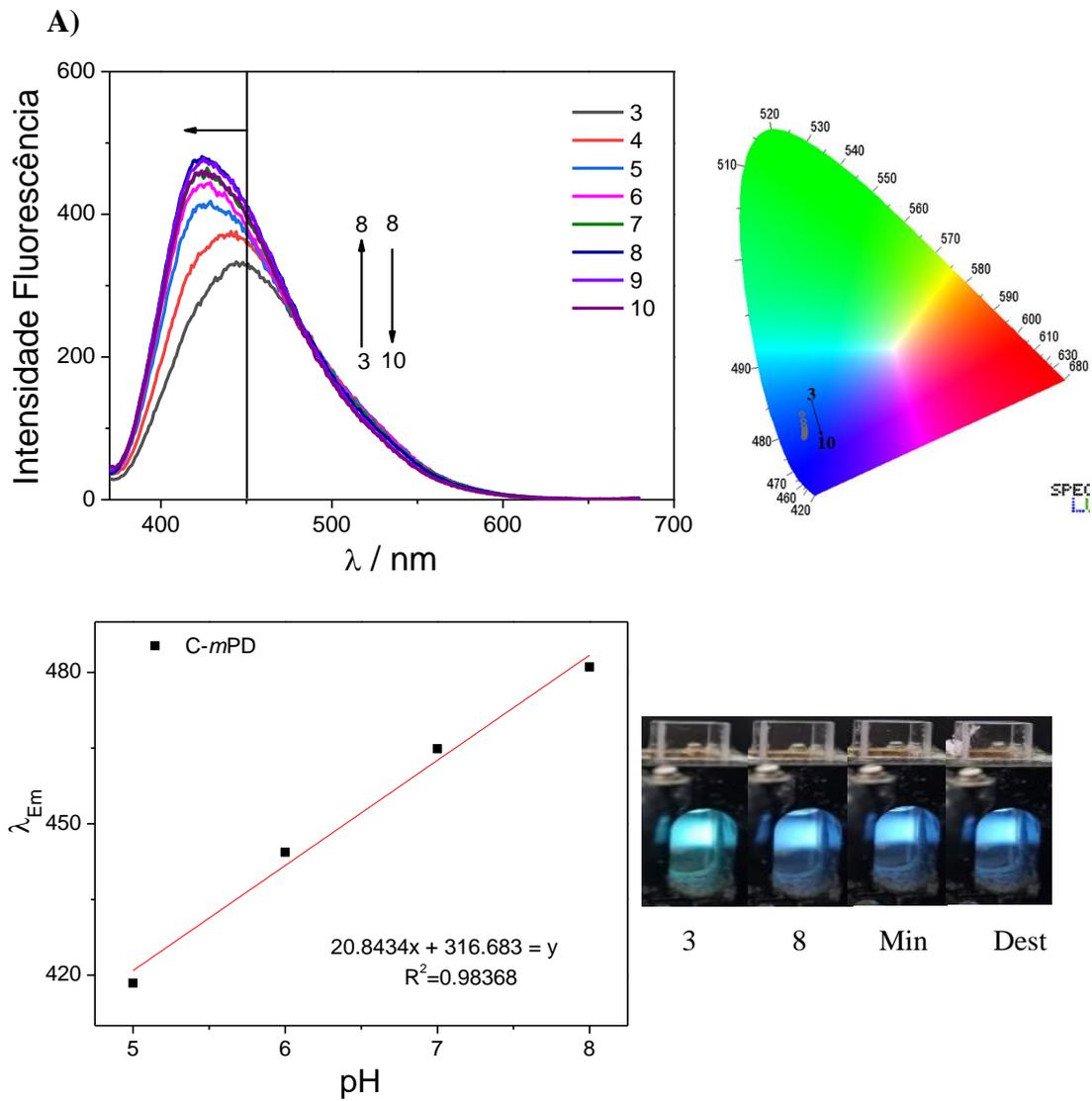
Quando aplicados como sensores de pH para monitoramento de pH em águas destilada e mineral, três desses C-dots se apresentaram com excelente potencial, uma vez que o pH encontrado foi bastante similar ao demonstrado no pHmetro (7,1 e 8,0, para água destilada e mineral, respectivamente) (Tabela 12). Os C-mPD tiveram uma faixa linear do pH 3 ao 8, com R^2 de 0,9837, e foram encontrados valores de pH 6,7 e 7,2 para as águas, destilada e mineral, respectivamente. Os C-oPD apresentaram uma faixa linear do pH 7 ao 10, com R^2 de 0,9262, na qual após análise, detectaram pH 7,2 e 8,1 para destilada e mineral, respectivamente. E os C-oPDDS foram linear do pH 3 ao 8, com R^2 de 0,9105, e os valores de pH 7,1 e 7,5 foram encontrados para as águas destilada e mineral, respectivamente (Tabela 12). Diante disso, foi possível observar que os C-dots demonstram grande potencial para aplicação como sensores de pH, uma vez que os valores encontrados foram próximos (diferenças inferiores a 10%), sejam em ambientes aquosos, biológicos ou industriais (ZHANG et al., 2016; BAO et al., 2015; QU et al., 2013).

Tabela 11: Valores de pH encontrados no pHmetro e com uso dos C-dots como sensores de pH

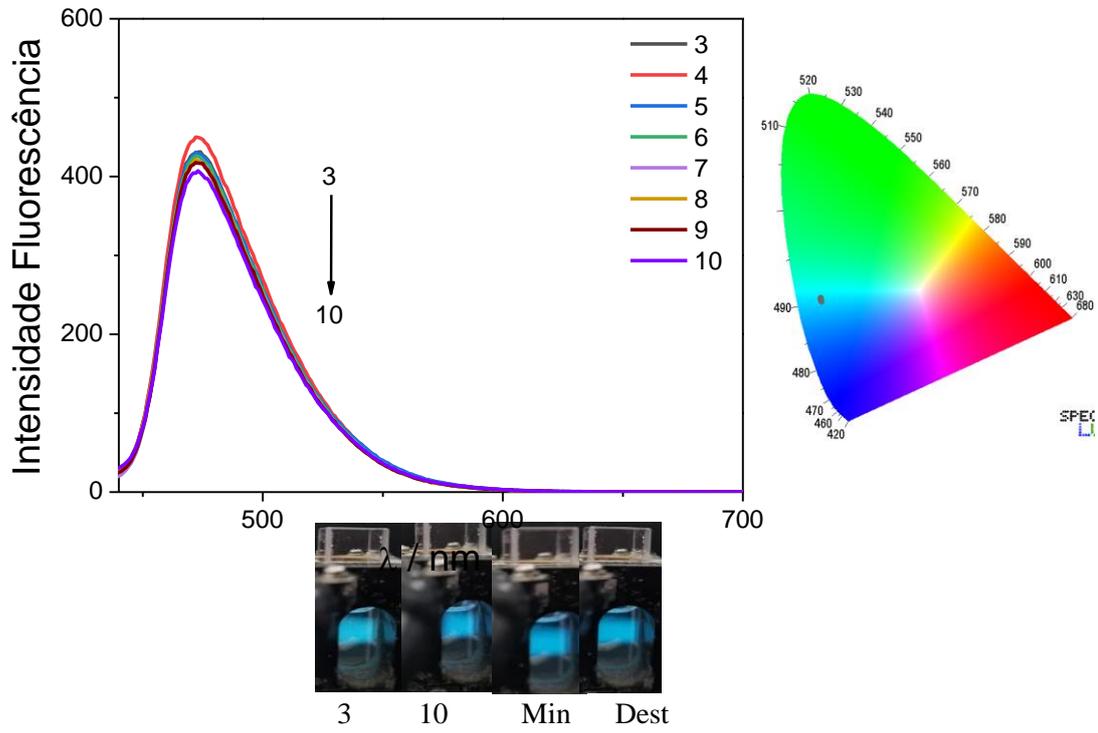
C-dot	Mineral	Destilada
pHmetro	8,0	7,1
C-mPD	7,8	7,4
C-mPDDS	2,2	5,0
C-oATP	15,9	12,3
C-oATPDS	6,1	10,2
C-OH	2,7	9,3
C-OHDS	4,5	7,4
C-oPD	8,1	7,2
C-oPDDS	7,5	7,1
C-pPD	6,7	7,2
C-pPDDS	4,2	5,6
C-DsCl	5,3	5,2

Fonte: Autora, 2024

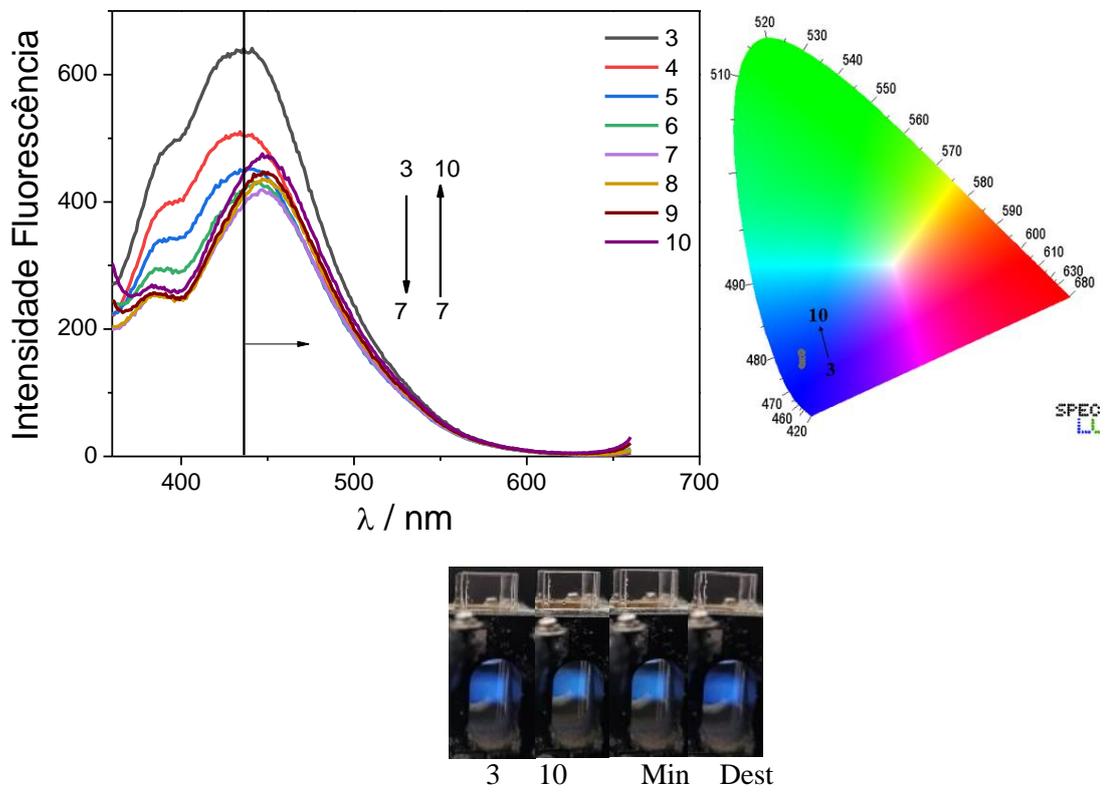
Figura 42: Espectros de emissão dos C-dots em diferentes valores de pH, Diagrama de cromaticidade CIE, Curva analítica (pH x Emissão), Espectro de emissão e fotos dos C-dots em água destilada e mineral. **A)** C-*m*PD, **B)** C-*m*PDDS, **C)** C-*o*ATP, **D)** C-*o*ATPDS, **E)** C-OH, **F)** C-OHDS, **G)** C-*o*PD, **H)** C-*o*PDDS, **I)** C-*p*PD, **J)** C-*p*PDDS, **K)** C-DsCl

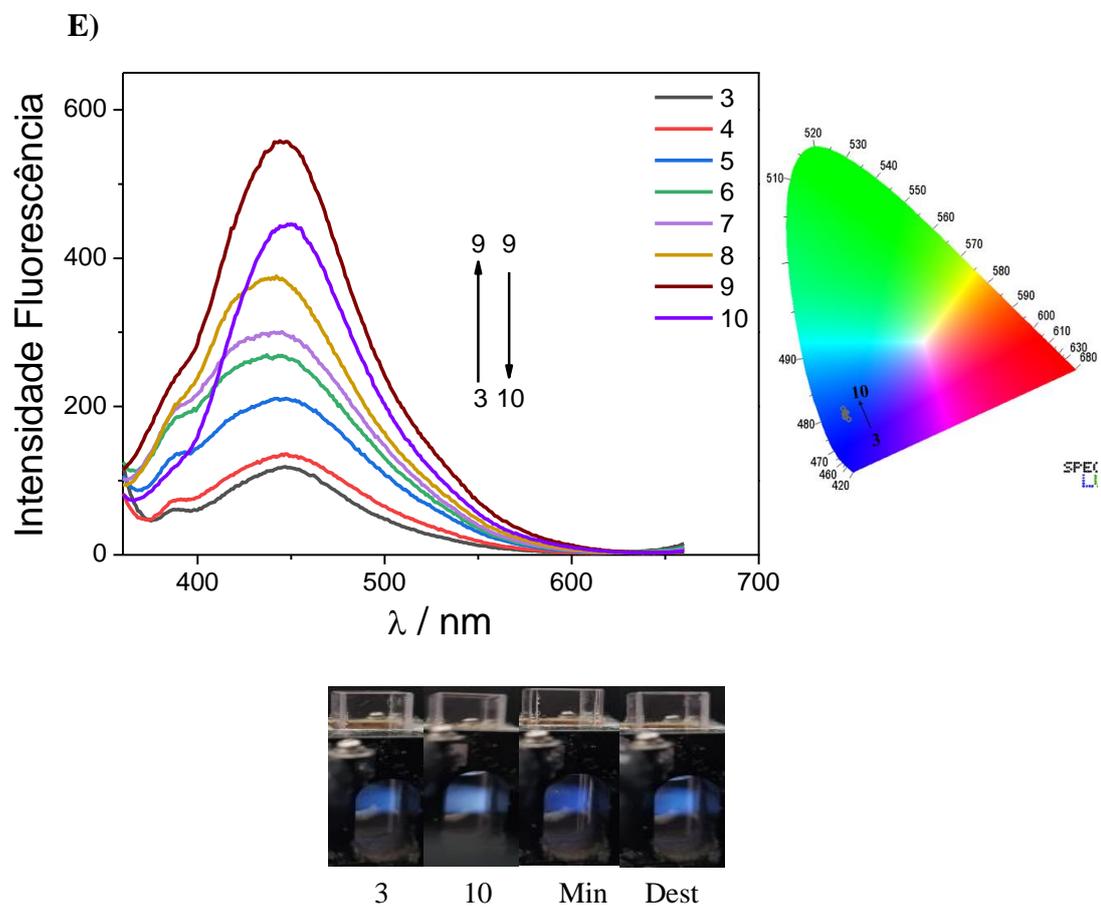
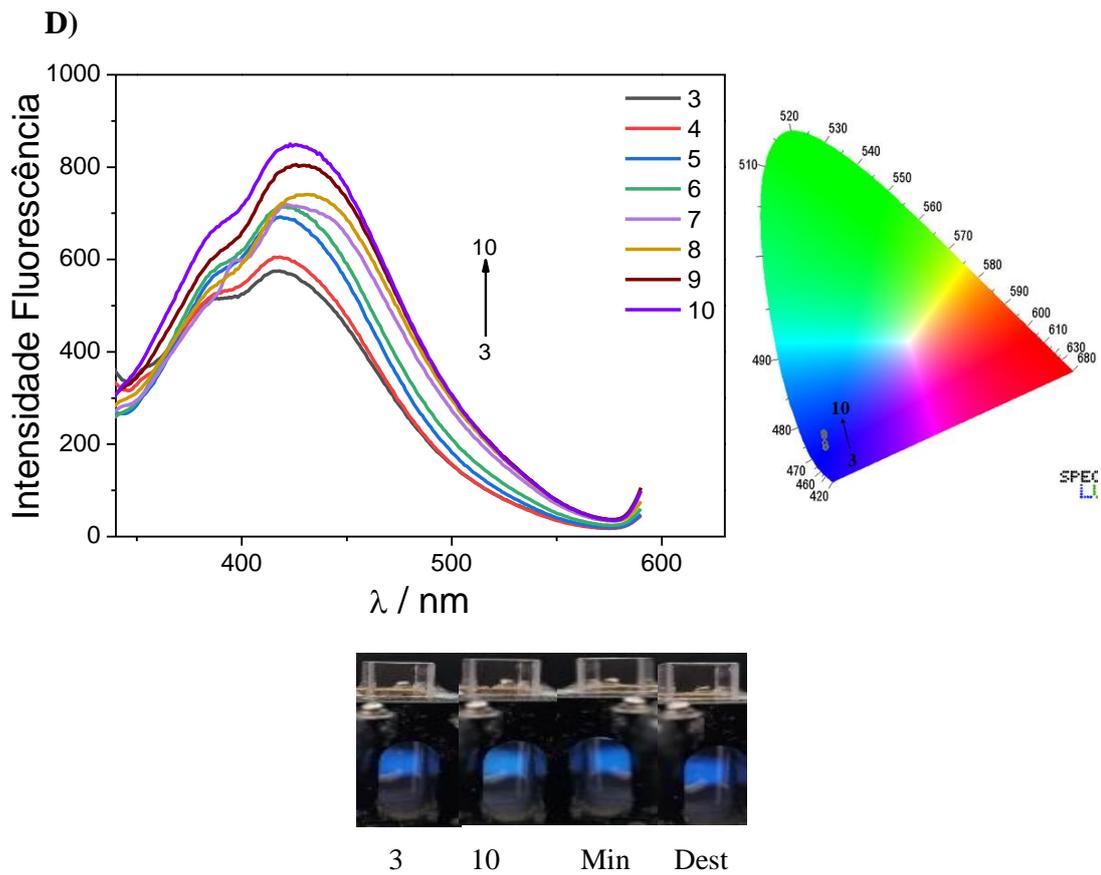


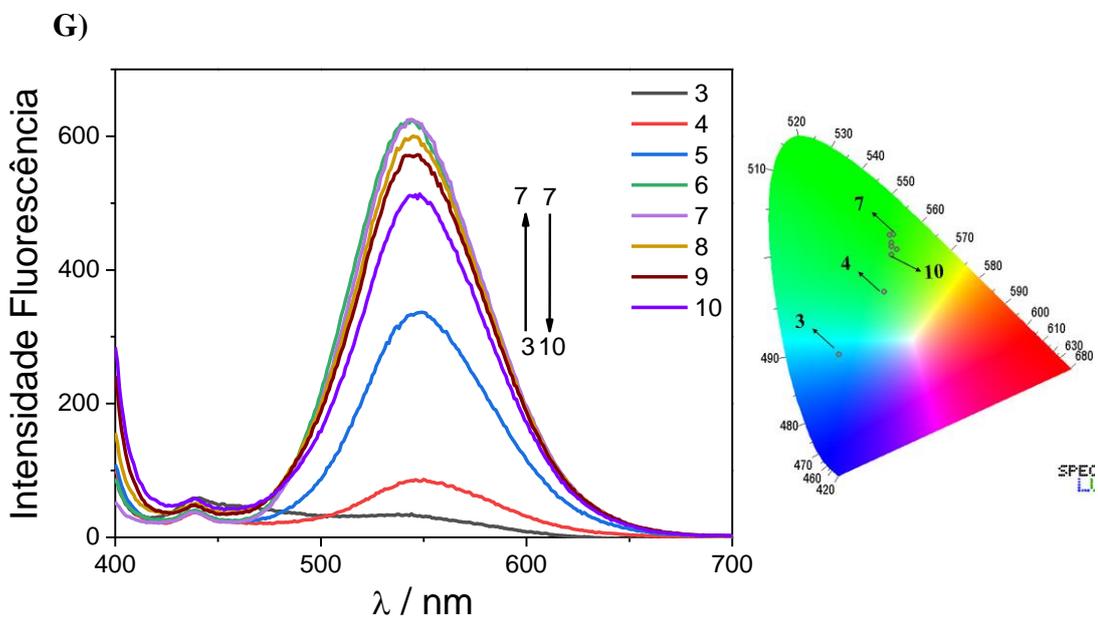
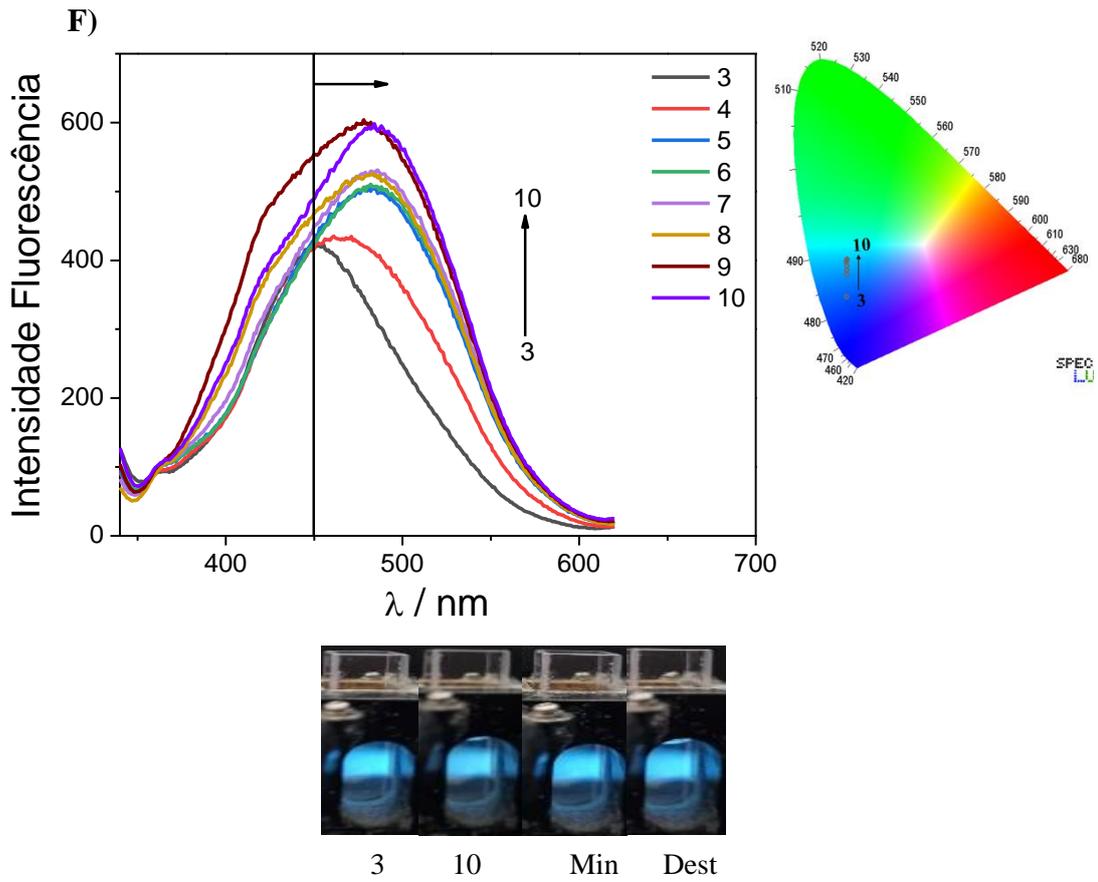
B)

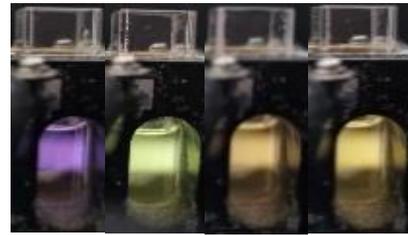
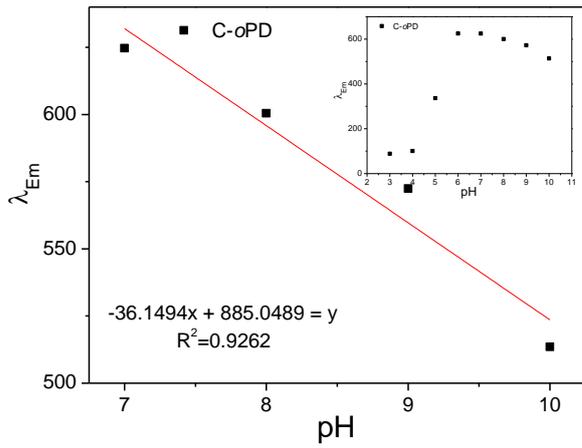


C)

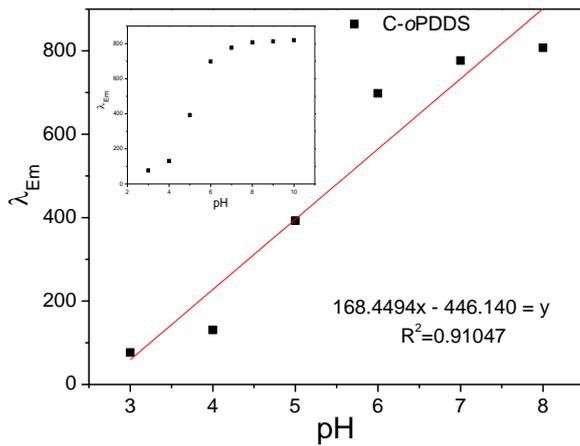
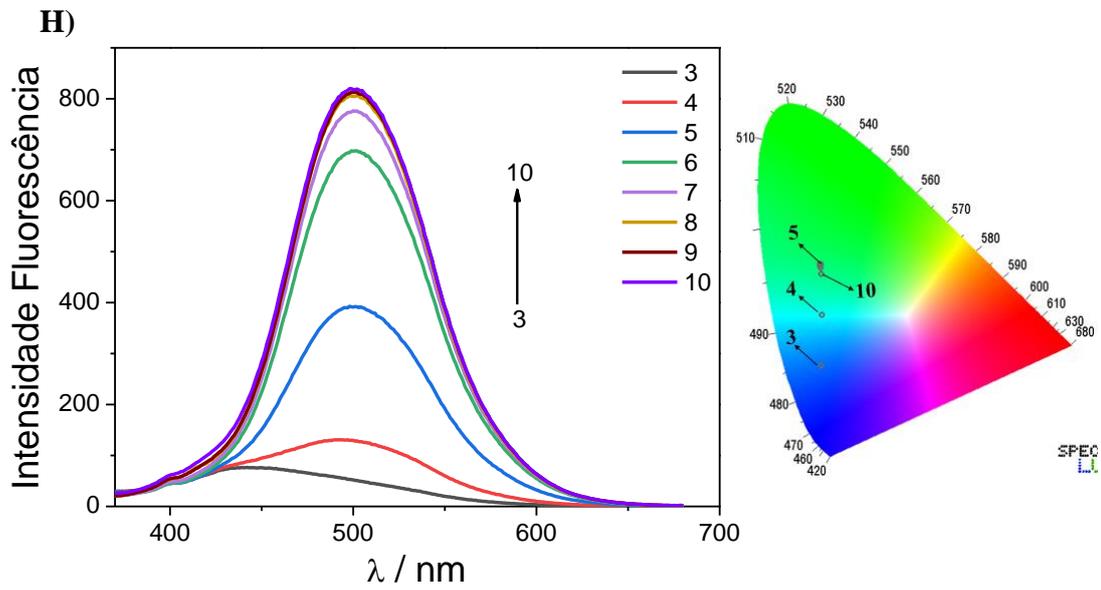




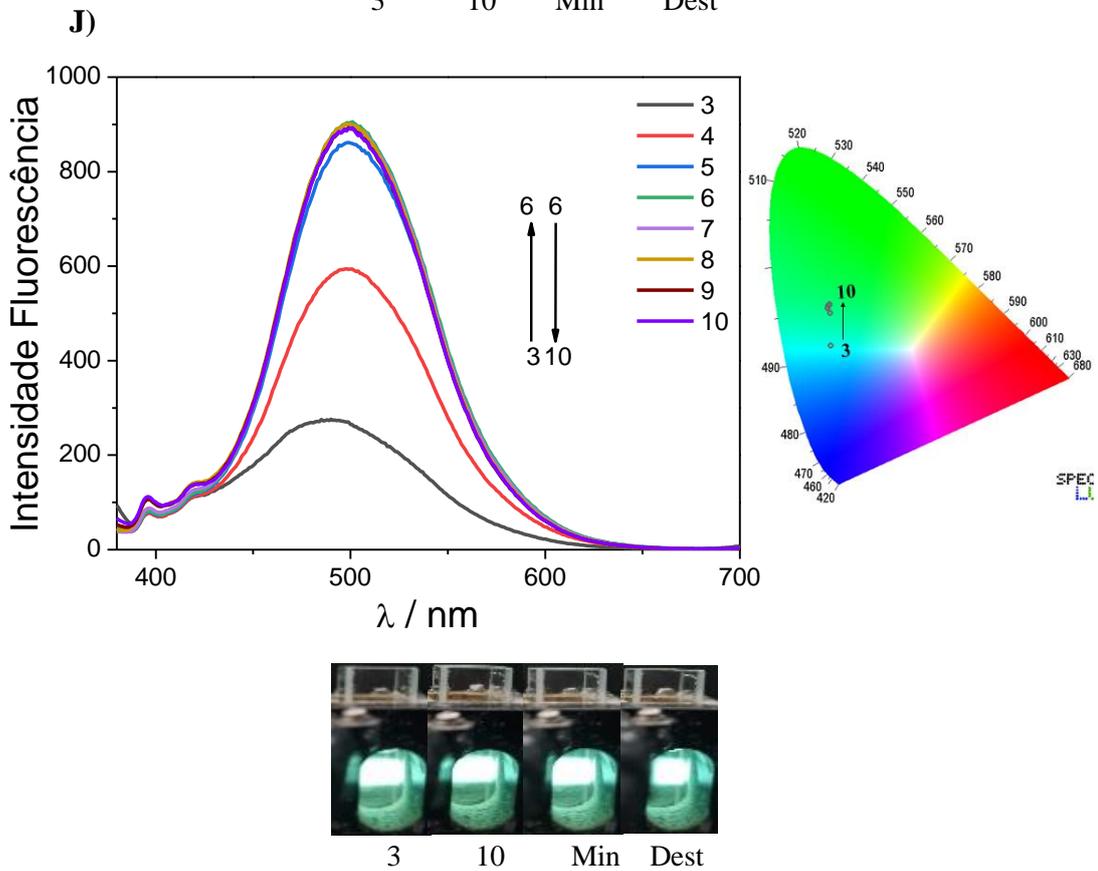
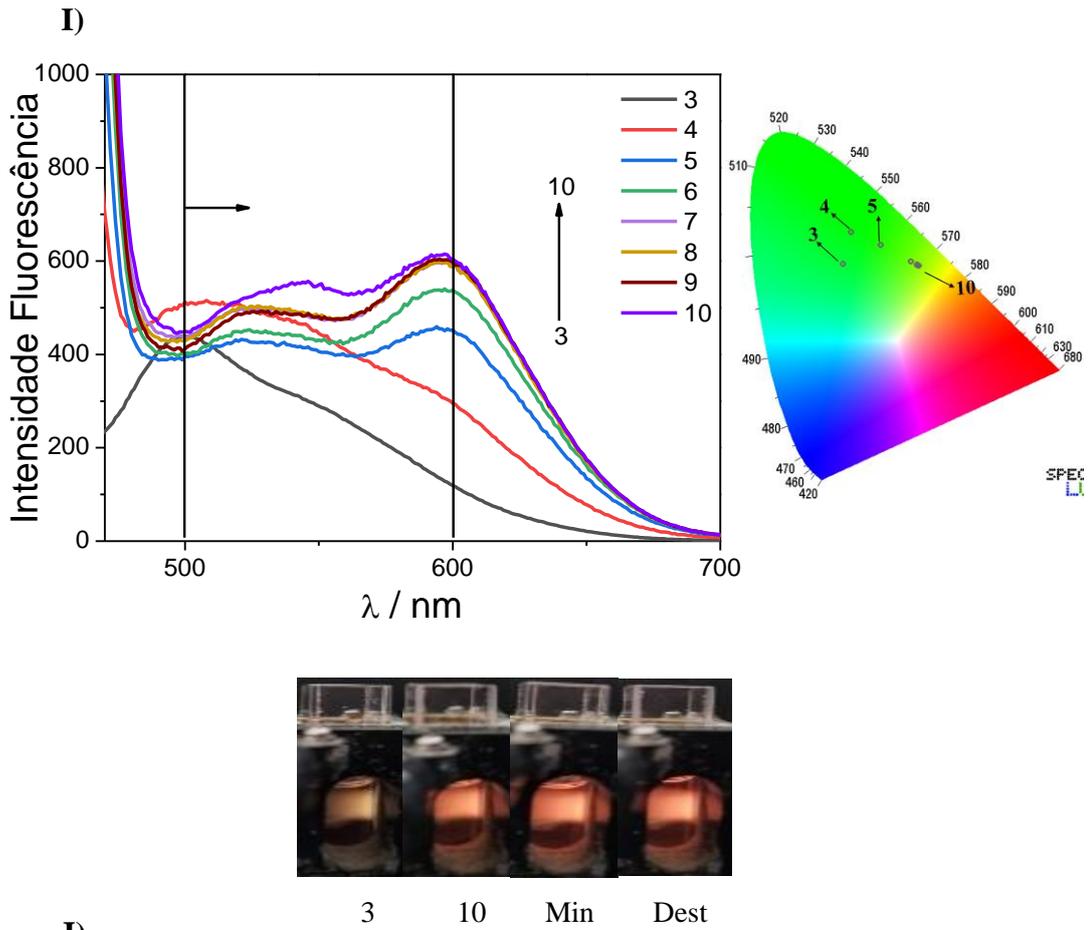




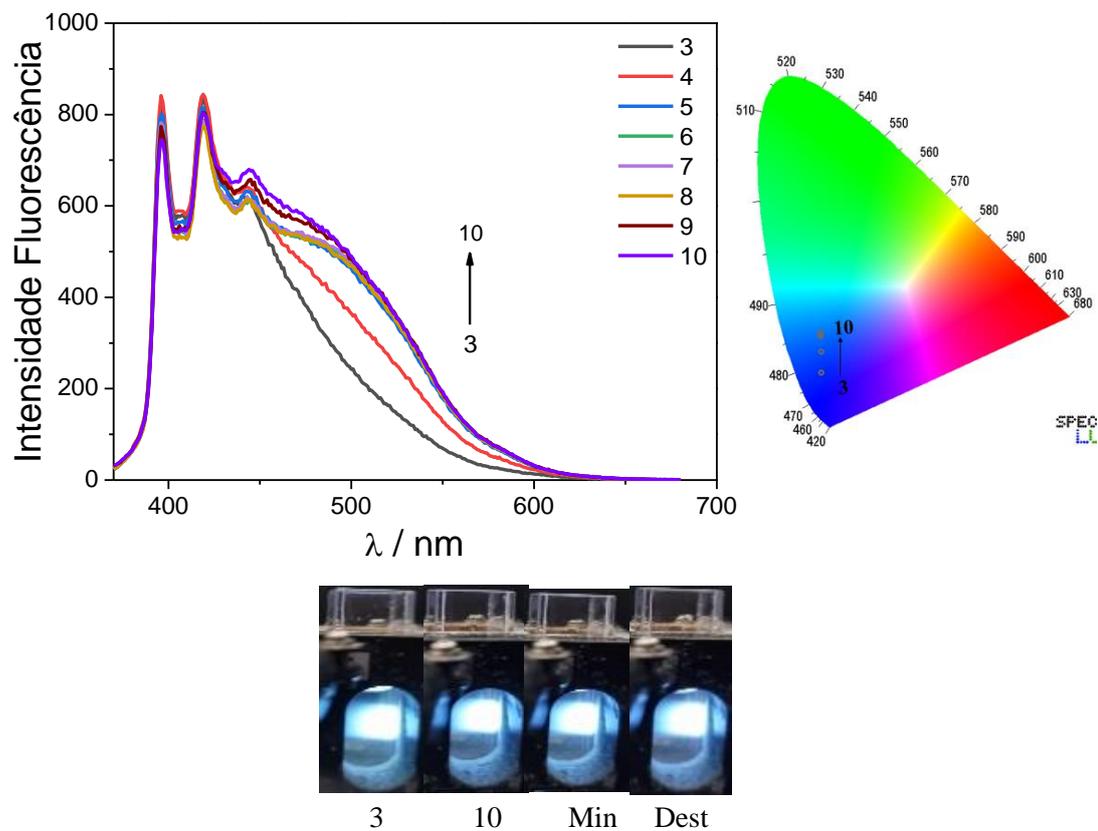
3 10 Min Dest



3 10 Min Dest



K)



Fonte: Autora, 2024

6. CONCLUSÃO

A síntese dos derivados ancorados ao marcador fluorescente dansila (*o*-PDDS, *m*-PDDS, *p*-PDDS, *o*-ATPDS e OHDS) foi realizada com sucesso, obtendo ótimos rendimentos de 60, 97, 99, 99 e 97%, respectivamente. Os produtos formados apresentaram fluorescência no estado sólido e suas estruturas foram confirmadas por técnicas espectroscópicas de RMN ¹H, RMN ¹³C e FTIR. Estes foram utilizados como precursores na síntese de C-dots, que foram obtidos com sucesso por rota *Bottom-up* por síntese hidrotermal. Os C-dots formados foram caracterizados por MET, FTIR, UV-Vis e Fluorescência.

Os C-dots obtidos foram aplicados para formação de WLEDs e demonstraram excelentes resultados, uma vez que foram obtidos WLEDs com coordenadas de cor CIE próximas do branco puro (0,33, 0,33) sob excitação UV, exibiram CRI acima de 70, e CCT de WLEDs frios a quentes, dependendo do comprimento de onda de excitação. Diante disso, é observado que os C-dots têm alto potencial para WLEDs, porém são necessários estudos aprofundados sobre os WLEDs dos C-dots, principalmente os parâmetros elétricos desses.

Por fim, os C-dots sintetizados foram avaliadas frente à variação de pH, em que foi possível observar a influência do pH na emissão, seja na intensidade ou deslocamentos para azul ou vermelho do espectro. Foi observado que a maioria dos C-dots apresentaram aumento da intensidade de fluorescência quando o pH é elevado, que é associado à proteção e desproteção dos grupos de superfície desses C-dots. E quando aplicados como sensores de pH para monitoramento de pH em águas destilada e mineral, três desses C-dots (C-mPD, C-oPD e C-oPDDS) se apresentaram com excelente potencial, pois o pH encontrado foi bastante similar (diferenças inferiores a 10%) ao demonstrado no pHmetro.

7. PERSPECTIVAS

- ✓ Caracterização completa dos derivados *o*-aminotiofenoldansilado e hidroquinonadansilada;
- ✓ Caracterização completa dos C-dots C-*o*ATPDS e C-OH;
- ✓ Análise dos parâmetros elétricos e eletroluminescentes dos WLEDs obtidos;
- ✓ Análise dos parâmetros analíticos dos C-dots C-*m*PD, C-*o*PD e C-*o*PDDS para sensores de pH.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACUNA, A.U., AMAT-GUERRI, F., Early history of solution fluorescence: the Lignum nephiticum of Nicolás Monardes. In: Fluorescence of Supramolecules, Polymers, and Nanosystems. **Springer Berlin Heidelberg**, p. 3-20, 2008.

AHMAD, K., PAL, A., PAN, ONU, CHATTOPADHYAY, A., & PAUL, A. Synthesis of single-particle level white-light-emitting carbon dots via a one-step microwave method. *Journal of Materials Chemistry C*. v. 6, p. 6691-6697, 2018.

AI, L., YANG, Y., WANG, B., CHANG, J., TANG, Z., YANG, B., & LU, S. Insights into photoluminescence mechanisms of carbon dots: advances and perspectives. *Science Bulletin*, v. 66, n. 8, p. 839–856, 2021.

ALIBERTI, A., VAIANO, P., CAPORALE, A., CONSALES, M., RUVO, M., & CUSANO, A. Fluorescent chemosensors for Hg 2+ detection in aqueous environment. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 247, p. 727–735, 2017.

ALMEIDA, A. K. A. Síntese e caracterização espectroeletróquímica de derivados eletrocromáticos e fluorescentes de polipirrol e politiofeno. 2016. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

BARTZATT, R. Dansylation of aromatic, aliphatic, and medicinal carboxylic acid compounds in 1 M Na₂CO₃ buffer. *Analytica Chimica Acta*, v. 488, n. 2, p. 203–209, jul. 2003.

CAMPOS, E. T.; MAROJA, A. Luminosidade, cores e fotometria. TCC, UNB, Brasília, DF, 2017.

CHANG, H.-T., PERIASAMY, A. P., WANG, C.-W., TSENG, Y.-T., HO, L.-C., SHIH, C.-C.;VEDAMALAI, M. Carbon nanodots prepared from o-phenylenediamine for sensing of Cu 2+ ions in cells. *Nanoscale*, v. 6, nº 21, p. 13119–13125, 2014.

CORRÊA, L.A. Síntese, caracterização e estudos luminescentes de novos híbridos orgânico inorgânicos: complexos de Eu(III), Tb(III) e Gd(III) com ligantes 1,3-dicarbonílicos não usuais. 2017. Dissertação (Mestrado em Química Industrial) - Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

DAVI, LBO, LIMA, DJP, & BARBOSA, CDAES. Synthesis and modulation of multicolor fluorescent carbon dots from p-phenylenediamine and dansyl derivative for white light emitting diodes. *Optical Materials*, v. 121, p. 111502, nov. 2021.

DAVI, LBO, SILVA, MS, FERREIRA, RL, MUNIZ, W., RIBEIRO, AS, LIMA, DJP, DE OLIVEIRA, IN, & BARBOSA, CDAES. Multifunctional carbon dots derived from dansyl chloride for ratiometric thermal sensor and reactive oxygen generation. *Dyes and Pigments*, v. 194, p. 109549, out. 2021.

DE ALMEIDA, AKA, DIAS, JMM, SILVA, AJC, NAVARRO, M., JUNIOR, SA, TONHOLO, J., & RIBEIRO, AS. Synthesis and characterization of a dansyl-based fluorescent conjugated polymer. *Synthetic Metals*, v. 171, p. 45–50, maio 2013.

DING, H., YU, S.-B., WEI, J.-S., & XIONG, H.-M. Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism. *ACS Nano*, v. 10, n. 1, p. 484–491, 2016.

DUTTA CHOUDHURY, S., CHETHODIL, J. M., GHARAT, P. M., P. K., P., & PAL, H. Ph-elicited luminescence functionalities of carbon dots: mechanistic insights. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 8, n. 7, p. 1389–1395, 2017.

ELISEEVA, S. V.; BUNZLI, J.-C. G. Y., Rare earths: jewels for functional materials of the future, *New Journal of Chemistry*, v. 6, p. 1165, 2011.

FERNÁNDEZ, S.M. Polímeros hiperramificados fluorescentes: síntesis, propiedades y aplicaciones como sensores. 2014. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química Macromolecular Aplicada, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del CSIC, Madrid.

GEDDES, C.D., Optical halide sensing using fluorescence quenching: theory, simulations and applications-a review. *Measurement Science and Technology*, v. 12, nº 9, p. R53, 2001.

GROS, C., & LABOUESSE, B. Study of the dansylation reaction of amino acids, peptides and proteins. *European Journal of Biochemistry*, v. 7, n. 4, p. 463–470, 3 mar. 2005.

HOWELL, S., DAKANALI, M., THEODORAKIS, EA, & HAIDEKKER, MA. Intrinsic and extrinsic temperature-dependency of viscosity-sensitive fluorescent molecular rotors. *Journal of Fluorescence*, v. 22, n. 1, p. 457–465, jan. 2012.

ITO, A .; ISHIZAKA, S .; KITAMURA, N. A ratiometric TICT-type dual fluorescent sensor for an amino acid. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 12, n. 25, p. 6641, 2010.

JI, C., XU, W., HAN, Q., ZHAO, T., DENG, J., & PENG, Z. Light of carbon: Recent advancements of carbon dots for LEDs. *Nano Energy*, v. 114, p. 108623, 2023.

KALYANI, N. T.; DHOBLE, S., Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology—A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n° 5, p. 2696-2723, 2012.

KARABACAK, M., CINAR, M., KURT, M., POIYAMOZHI, A., & SUNDARAGANESAN, N. The spectroscopic (Ft-ir, ft-raman, uv and nmr) first order hyperpolarizability and HOMO–LUMO analysis of dansyl chloride. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 117, p. 234–244, jan. 2014.

KAUFMAN, T.S.; RUVEDA, E.A. The quest for quinine: those who the battles and those who won the war. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, n. 6, p. 854-885, 2005.

KIDO, J.; OKAMOTO, Y. Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials, *Chemical Reviews*, v. 102, n° 6, p. 2357-2368, 2002.

KIM, S., HWANG, S. W., KIM, M.-K., SHIN, D. Y., SHIN, D. H., KIM, C. O., YANG, S. B., PARK, J. H., HWANG, E., CHOI, S.-H., KO, G., SIM, S., SONE, C., CHOI, H. J., BAE, S., & HONG, B. H. Anomalous Behaviors of Visible Luminescence from Graphene Quantum Dots: Interplay between Size and Shape. *ACS Nano*, v. 6, n. 9, p. 8203–8208, 2012.

KUHN, KS, SCHUHMANN, K., STEHLE, P., DARMAUN, D., & FÜRST, P. Determination of glutamine in muscle protein facilitates accurate assessment of proteolysis and de novo synthesis–derived endogenous glutamine production. *The American Journal of Clinical Nutrition*, v. 70, n. 4, p. 484–489, 1 out. 1999.

KUMAR, A., & KIM, H.-S. N-(3-imidazolyl)propyl dansylamide as a selective Hg²⁺ sensor in aqueous media through electron transfer. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015 set:148:250–254, doi: 10.1016/j.saa.2015.03.091.

LAKOWICZ, J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3.ed. New York: Springer, 2006.

LEE, Y.-H., LIN, Y.-C., FENG, C.-H., TSENG, W.-L., & LU, C.-Y. A derivatization-enhanced detection strategy in mass spectrometry: analysis of 4-hydroxybenzoates and their metabolites after keratinocytes are exposed to UV radiation. *Scientific Reports*, v. 7, n. 1, p. 39907, fev. 2017.

LI, G.; XU, J.; XU, K. Physiological Functions of Carbon Dots and Their Applications in Agriculture: A Review. *Nanomaterials*, v. 13, n. 19, p. 2684, 2023.

LI, X., ZHENG, M., WANG, H., MENG, Y., WANG, D., LIU, L., ZENG, Q., XU, X., ZHOU, D., & SUN, H. Synthesis of carbon dots with strong luminescence in both dispersed and aggregated states by tailoring sulfur doping. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 609, p. 54–64, 2022.

LIN, S., LIN, C., ELE, M., YUAN, R., ZHANG, Y., ZHOU, Y., & LIANG, X. Solvatochromism of bright carbon dots with tunable long-wavelength emission from green to red and their application as solid-state materials for warm WLEDs. *RSC Advances*. v. 7, n° 66, p. 41552-41560, 2017.

LINARES, RM, AYALA, JH, AFONSO, AM, & GONZÁLEZ DÍAZ, V. Rapid microwave-assisted dansylation of biogenic amines. *Journal of Chromatography A*, v. 808, n. 1–2, p. 87–93, maio 1998.

LIU, J.; LI, R.; YANG, B. Carbon Dots: A New Type of Carbon-Based Nanomaterial with Wide Applications. *ACS Central Science*, v. 6, n. 12, p. 2179–2195, 2020.

MANSURIYA, B. D.; ALTINTAS, Z. Carbon Dots: Classification, Properties, Synthesis, Characterization, and Applications in Health Care—An Updated Review (2018–2021). *Nanomaterials*, v. 11, n. 10, p. 2525, 27 set. 2021.

OZYURT, D., KOBALSI, M. A., HOCKING, R. K., & FOX, B. Properties, synthesis, and applications of carbon dots: A review. *Carbon Trends*, v. 12, p. 100276, 2023.

PARK, S. H., ROY, A., BEAUPRÉ, S., CHO, S., COATES, N., MOON, J. S., MOSES, D., LECLERC, M., LEE, K., & HEEGER, A. J. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nature Photonics*, v. 3, n. 5, p. 297–302, 2009.

PAZIN, WM, ALMEIDA, AKA, MANZONI, V., DIAS, JMM, DE ABREU, ACF, NAVARRO, M., ITO, AS, RIBEIRO, AS, & DE OLIVEIRA, IN. Thermal and solvatochromic effects on the emission properties of a thienyl-based dansyl derivative. *RSC Advances*, v. 10, n. 48, p. 28484–28491, 2020.

PLATER, M. J., GREIG, I., HELFRICH, M. H., & RALSTON, S. H. The synthesis and evaluation of o-phenylenediamine derivatives as fluorescent probes for nitric oxide detection. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*. v. 1, n° 20, p. 2553-2559, 2001.

QIAN, X., XIAO, Y., XU, Y., GUO, X., QIAN, J., & ZHU, W. “Alive” dyes as fluorescent sensors: fluorophore, mechanism, receptor and images in living cells. *Chemical Communications*, v. 46, n. 35, p. 6418, 2010.

QU, Z., ZHOU, X., GU, L., LAN, R., SUN, D., YU, D., & SHI, G. Boronic acid functionalized graphene quantum dots as a fluorescent probe for selective and sensitive glucose determination in microdialysate. *Chemical Communications*, v. 49, n° 84, p. 9830, 2013.

RECKMEIER, C. J., J. SCHNEIDER, A. S. SUSHA, E A. L. ROGACH. Luminescent Colloidal Carbon Dots: Optical Properties and Effects of Doping [Invited]. *Optics Express*. 2016 jan:24(2):A312, doi: 10.1364/OE.24.00A312.

REZENDE, L.C.D. Síntese caracterização e aplicações de fluoróforos derivados do BODIPY. 2019. Tese (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

RUSHA, L. ; MILLER, SC Design and application of esterase-labile sulfonate protecting groups. *Chemical Communications*, v. 47, n. 7, p. 2038, 2011.

SALI, S.; GUITTONNEAU, S.; GRABCHEV, I., A novel blue fluorescent chemosensor for metal cations and protons, based on 1,8-naphthalimide and its copolymer with styrene. *Polymers for advanced technologies*, v. 17, p. 180-185, 2006

SARIH, NM, ROMERO-PEREZ, D., BASTANI, B., RAUYTANAPANIT, M., BOISDON, C., PRANEENARARAT, T., TAJUDDIN, HA, ABDULLAH, Z., BADU-TAWIAH, AK, & MAHER, S . Accelerated nucleophilic substitution reactions of dansyl chloride with aniline under ambient conditions via dual-tip reactive paper spray. *Scientific Reports*, v. 10, n. 1, p. 21504, dez. 2020.

SARKAR, S., DAS, K., GHOSH, M., & DAS, P. K. Amino acid functionalized blue and phosphorous-doped green fluorescent carbon dots as bioimaging probe. *RSC Advances*, v. 5, nº 81, p. 65913–65921, 2015.

SHARMA, V., TIWARI, P., & MOBIN, S. M. Sustainable carbon-dots: recent advances in green carbon dots for sensing and bioimaging. *Journal of Materials Chemistry B*, v. 5, nº 45, p. 8904–8924, 2017.

SHRIVER, D.F., ATKINS, P.W., *Química Inorgânica*. 3. ed. São Paulo: Bookman, 2003.

SILVA, A.J.C. Preparação e caracterização espectroscópica de copolímeros eletrocromicos e fluorescentes derivados de pirrol e oligômeros de tiofeno para aplicação em dispositivos eletrocromicos e diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs). 2016. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Princípios de Análise Instrumental*. 6.ed. Bookman, São Paulo, 2009.

SONG, Y., ZHU, S., ZHANG, S., FU, Y., WANG, L., ZHAO, X., & YANG, B. Investigation from chemical structure to photoluminescent mechanism: a type of carbon dots from the pyrolysis of citric acid and an amine. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 3, n. 23, p. 5976–5984, 2015.

SONG, Z., QUAN, F., XU, Y., LIU, M., CUI, L., & LIU, J. Multifunctional N,S co-doped carbon quantum dots with pH- and thermo-dependent switchable fluorescent properties and highly selective detection of glutathione. *Carbon*, v. 104, p. 169–178, 2016.

STANEVA, D.; GRABCHEV, I.; SOUMILLION, J.-P.; BOJINOV, V., A new fluorosensor based on bis-1,8- naphthalimide for metal cations and protons. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 189 (2-3), p. 192-197, 2007.

TANG, Z.-R.; WANG, R.; LU, K.-Q.; XU, Y.-J. Recent progress in carbon quantum dots: synthesis, properties and applications in photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, n. 8, p. 3717–3734, 2017.

VALEUR, B., SANTOS, M.N.B. *Molecular Fluorescence – Principles and Applications*, 2. ed. WileyVCH, Weinheim, Alemanha, 2005.

VAZ, R., VIEIRA, K. O., MACHADO, C. E., FERRARI, J. L., & SCHIAVON, M. A. Preparação de pontos de carbono e sua caracterização óptica: um experimento para introduzir nanociência na GRADUAÇÃO. *QUIM. NOVA*, v. 38, n.10, p. 1366-1373, 2015.

WANG, H., LIU, C., LIU, Z., REN, J., & QU, X. Specific Oxygenated Groups Enriched Graphene Quantum Dots as Highly Efficient Enzyme Mimics. *Small*, v. 14, n. 13, p. 1703710, 2018.

WANG, M., ZHANG, H., WANG, C., HU, X., & WANG, G. Direct electrosynthesis of poly-o-phenylenediamine bulk materials for supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, v. 91, p. 144–151, 2013.

WEBER, G. Polarization of the fluorescence of macromolecules. 2. Fluorescent conjugates of ovalbumin and bovine serum albumin. *Biochemical Journal*, v. 51, n. 2, p. 155–167, 1 maio 1952.

WU, Z. L., LIU, Z. X., & YUAN, Y. H. Carbon dots: materials, synthesis, properties and approaches to long-wavelength and multicolor emission. *Journal of Materials Chemistry B*, v. 5, n° 21, p. 3794–3809, 2017.

XU, X., RAY, R., GU, Y., PLOEHN, H. J., GEARHEART, L., RAKER, K., & SCRIVENS, W. A. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, n° 40, p. 12736–12737, 2004.

YAN, F., SUN, Z., ZHANG, H., SUN, X., JIANG, Y. E BAI, Z. The fluorescence mechanism of carbon dots, and methods for tuning their emission color: a review. *Microchimica Acta*, v. 186, n. 8, p. 583, 2019.

YANG, M., SUN, M., ZHANG, Z., & WANG, S. A novel dansyl-based fluorescent probe for highly selective detection of ferric ions. *Talanta*, v. 105, p. 34–39, 2013.

YUAN, B., GUAN, S., SUN, X., LI, X., ZENG, H., XIE, Z., CHEN, P., & ZHOU, S. Highly efficient carbon dots with reversibly switchable green–red emissions for trichromatic white light-emitting diodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 10, n. 18, p. 16005–16014, 2018.

ZHAN, J., GENG, B., WU, K., XU, G., WANG, L., GUO, R., LEI, B., ZHENG, F., PAN, D., & WU, M. A solvent-engineered molecule fusion strategy for rational synthesis of carbon quantum dots with multicolor bandgap fluorescence. *Carbon*, v. 130, p. 153–163, 2018.

ZHAN, Q.; TAN, C.; SU, X.; ZHOU, C.; WANG, B.; HE, S. Acid-assisted hydrothermal synthesis of red fluorescent carbon dots for sensitive detection of Fe(iii). *RSC Advances*, v. 7, n. 65, p. 40952–40956, 2017.

ZHANG, L.; JIANG, K.; SUN, S.; LU, Y.; WU, A.; CAI, C.; LIN, H. Red, Green, and Blue Luminescence by Carbon Dots: Full-Color Emission Tuning and Multicolor Cellular Imaging. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 54, n. 18, p. 5360–5363, 2015.

ZHANG, T., ZHU, J., ZHAI, Y., WANG, H., BAI, X., DONG, B. & SONG, H. A novel mechanism for red emission carbon dots: hydrogen bond dominated molecular states emission. *Nanoscale*, v. 9, n° 35, p. 13042-13051, 2017.

ZHENG, C., AN, X., & GONG, J. Novel pH sensitive N-doped carbon dots with both long fluorescence lifetime and high quantum yield. *RSC Advances*, v. 5, n. 41, p. 32319–32322, 2015.

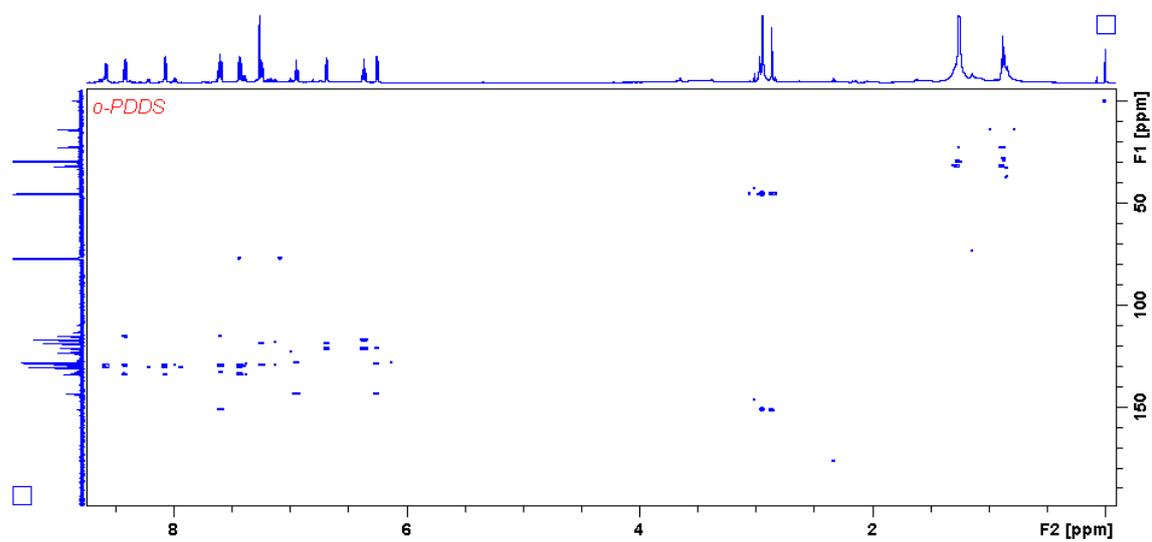
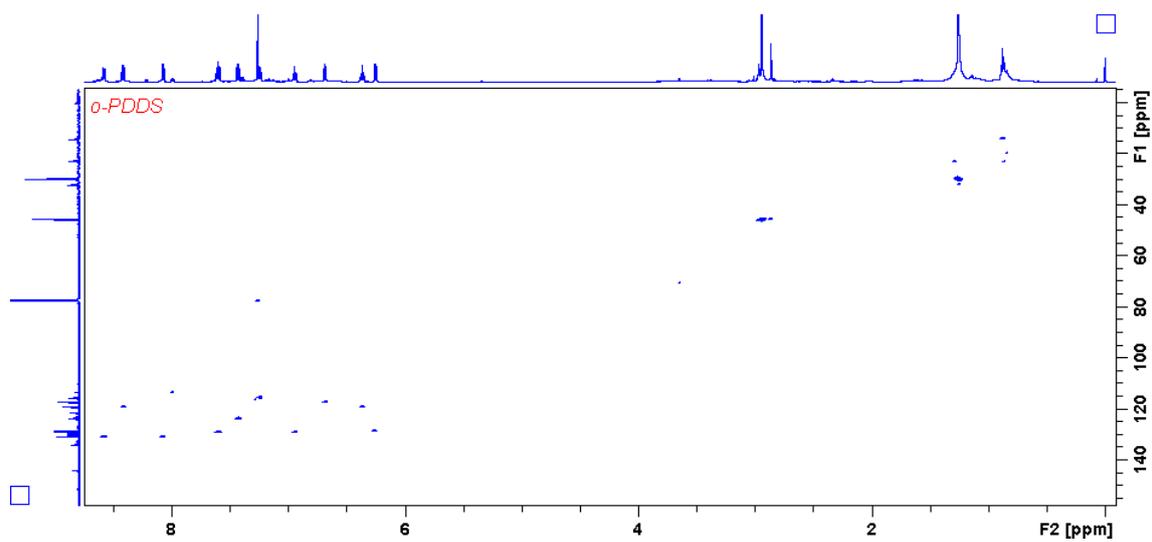
ZHOU, M., WANG, X., HUANG, K., HUANG, Y., HU, S., & ZENG, W. A fast, highly selective and sensitive dansyl-based fluorescent sensor for copper (II) ions and its imaging application in living cells. *Tetrahedron Letters*, v. 58, n. 10, p. 991–994, mar. 2017.

ZHOU, M., WANG, X., HUANG, K., HUANG, Y., HU, S., & ZENG, W. A fast, highly selective and sensitive dansyl-based fluorescent sensor for copper (I) ions and its imaging application in living cells. *Tetrahedron Letters*, v. 58, n° 10, p. 991–994, 2017.

ZHU, J., BAI, X., BAI, J., PAN, G., ZHU, Y., ZHAI, Y., SHAO, H., CHEN, X., DONG, B., ZHANG, H., & SONG, H. Emitting color tunable carbon dots by adjusting solvent towards light-emitting devices. *Nanotechnology*, v. 29, n. 8, p. 085705, 2018.

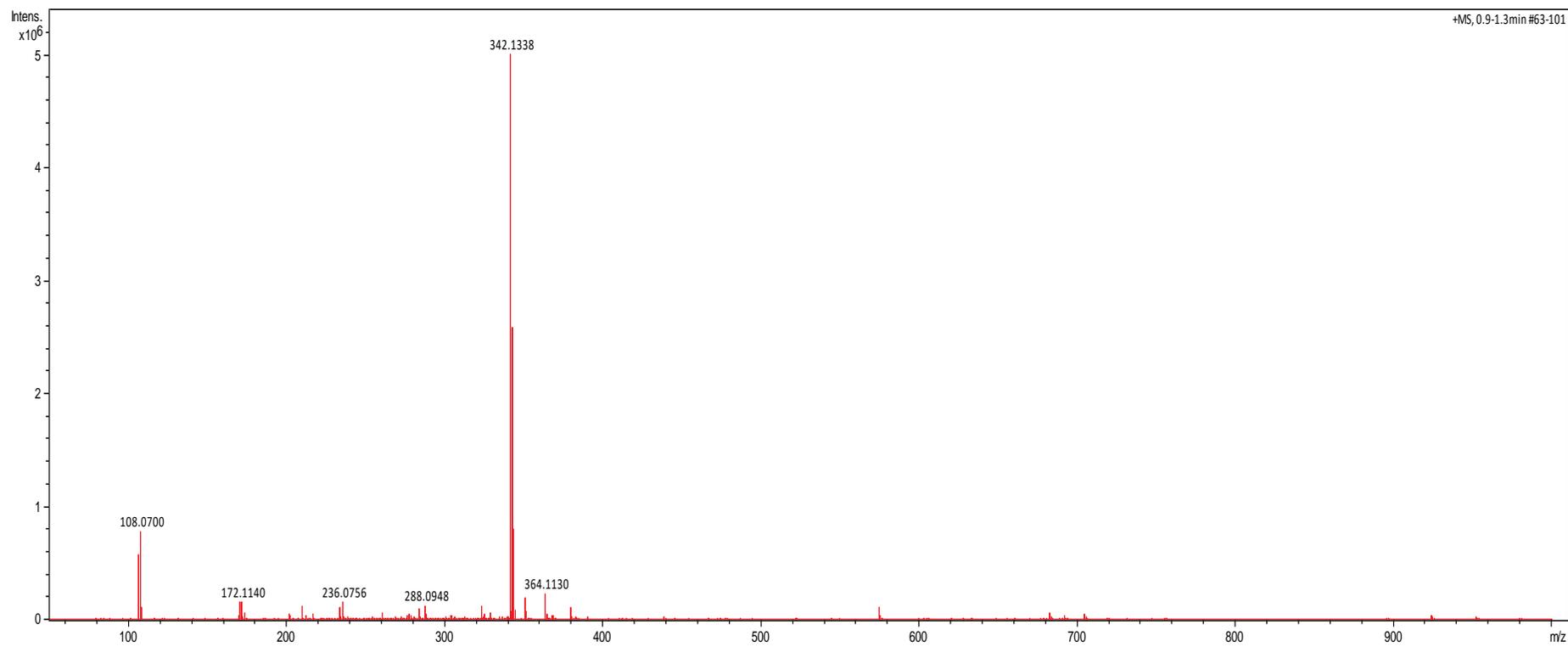
ANEXOS

Espectro de HSQC e HMBC da *o*-PDDS (5)



Fonte: Autora, 2019

Espectro de massa da *o*-PDDS (5)



Fonte: Autora, 2019

Dados RMN ¹H da *m*-PDDS (6)

Atribuição	δ (ppm)	Multiplicidade	Constante de acoplamento J (Hz)	Integração do sinal
9	8,53	Dubleto	8,6	1H
6	8,32	Dubleto	8,7	1H
10	8,17	Duplo Dupleto	1,2 e 7,3	1H
8	7,57	Duplo Dupleto	7,6 e 8,6	1H
5	7,43	Duplo Dupleto	7,4 e 8,5	1H
7	7,18	Dupleto	7,5	1H
3	6,86	Tripleto	8,0	1H
2	6,38	Tripleto	2,0	1H
4	6,33	D.D. Dupleto	0,7; 2,3 e 4,9	1H
1	6,22	D.D. Dupleto	2,4; 2,0 e 9,2	1H
11	2,91	Singleto	--	6H

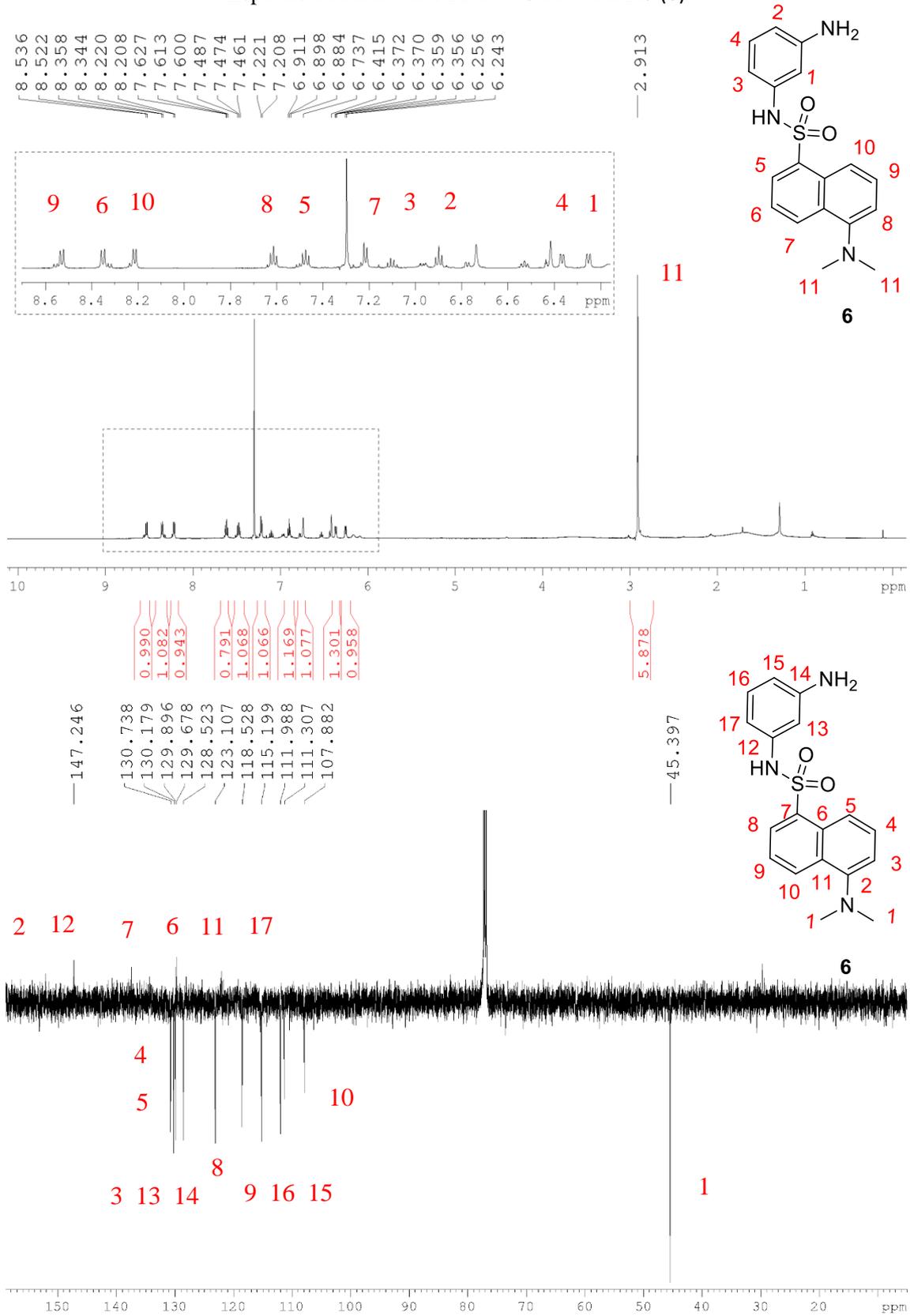
Fonte: Autora, 2019

Dados do espectro de RMN ^{13}C da *m*-PDDS (6)

Atribuição	δ (ppm)
2	152,2
12	144,5
7	130,9
4	130,8
5	129,7
3	129,6
13	128,8
17	128,7
6 e 11	128,4
8	123,2
9	121,0
14	118,5
16	118,3
15	116,8
10	115,2
1	45,4

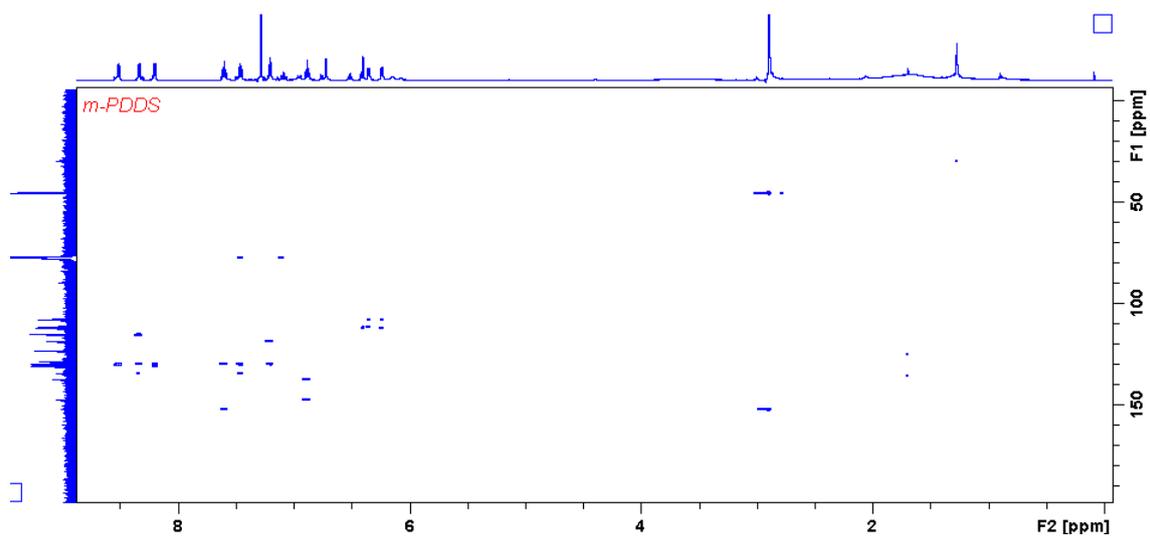
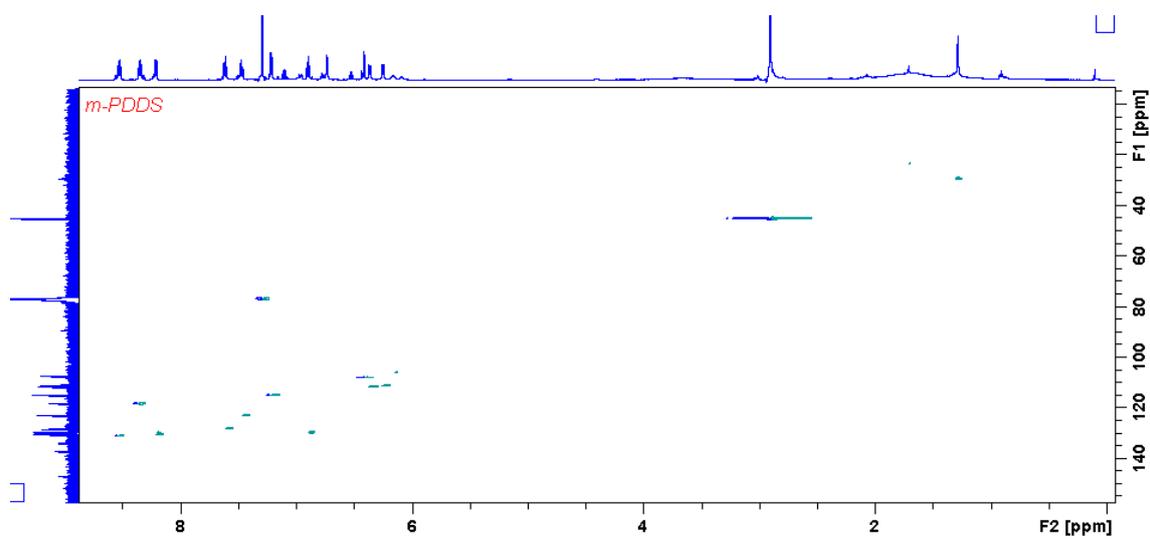
Fonte: Autora, 2019

Espectro de RMN ¹H e RMN ¹³C da *m*-PDDS (6)



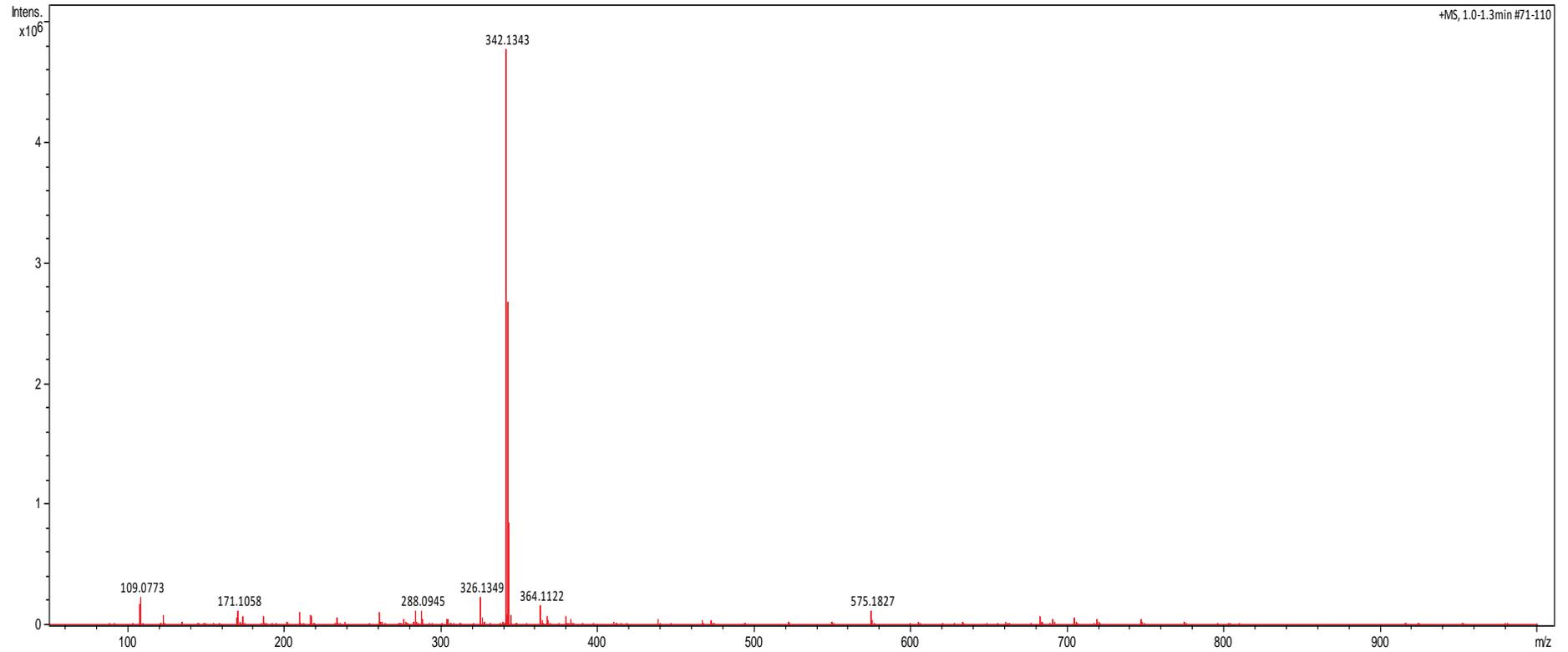
Fonte: Autora, 2019

Espectro de HSQC e HMBC da *m*-PDDS (6)



Fonte: Autora, 2019

Espectro de massa da *m*-PDDS (6)



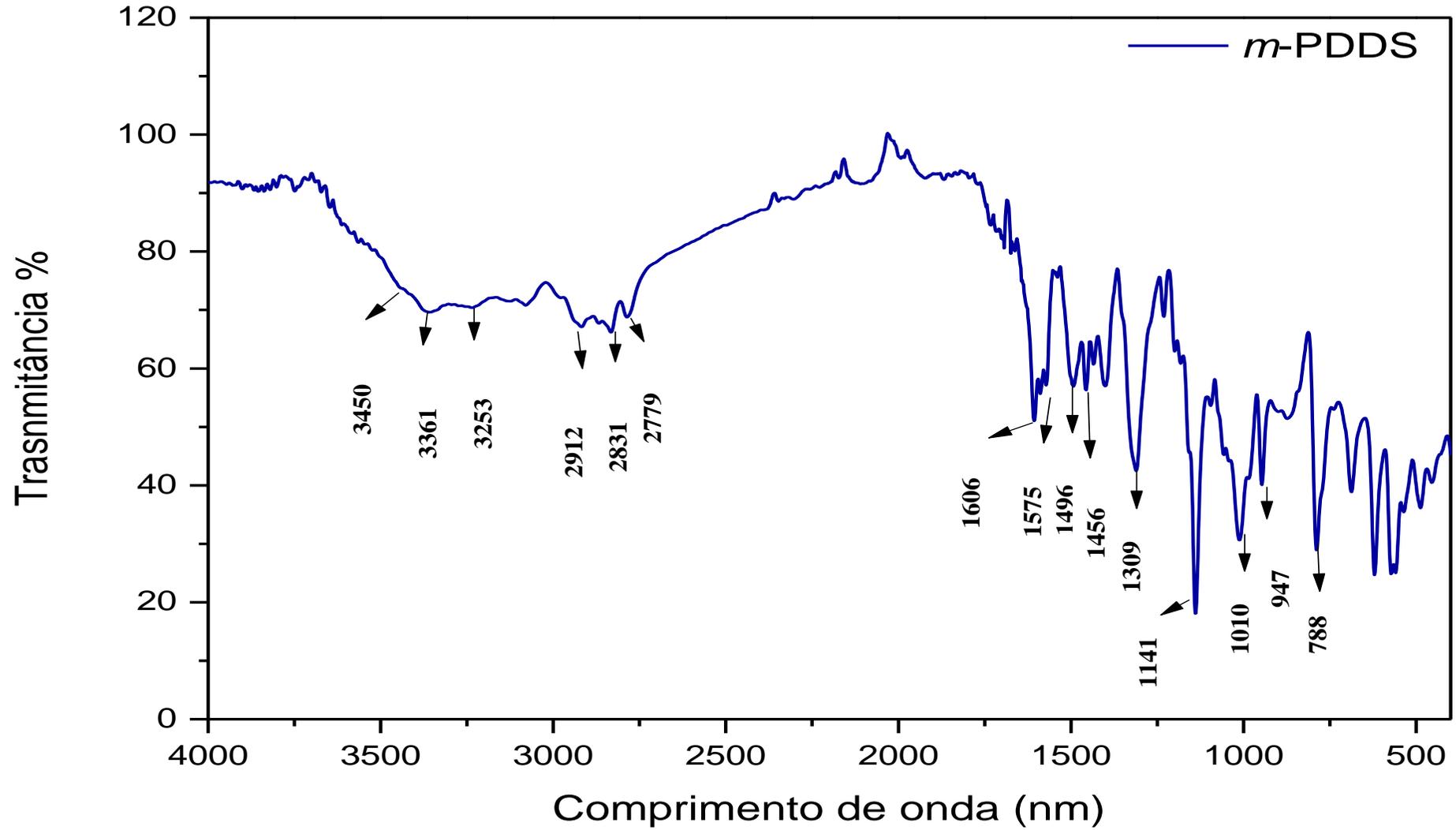
Fonte: Autora, 2019

Dados do espectro de FTIR da *m*-PDDS(6)

Frequência (cm⁻¹)	Atribuição
3450	ν N-H (NH)
3361	ν N-H (NH ₂)
3253	ν N-H (NH ₂)
2912	ν _S CH ₂ /CH ₃ e ν _{as} CH ₂ /CH ₃
2831	ν _S CH ₂ /CH ₃ e ν _{as} CH ₂ /CH ₃
2779	ν _S CH ₂ /CH ₃ e ν _{as} CH ₂ /CH ₃
1606	ν C=C Aromático
1575	ν C=C Aromático
1496	ν C=C Aromático
1456	δ C-H (CH ₃)
1309	ν _{as} S=O
1141	ν _S S=O
947	δ C-H Aromático (fora do plano)
788	ν C-S

Fonte: Autora, 2019

Espectro de FTIR da *m*-PDDS (6)

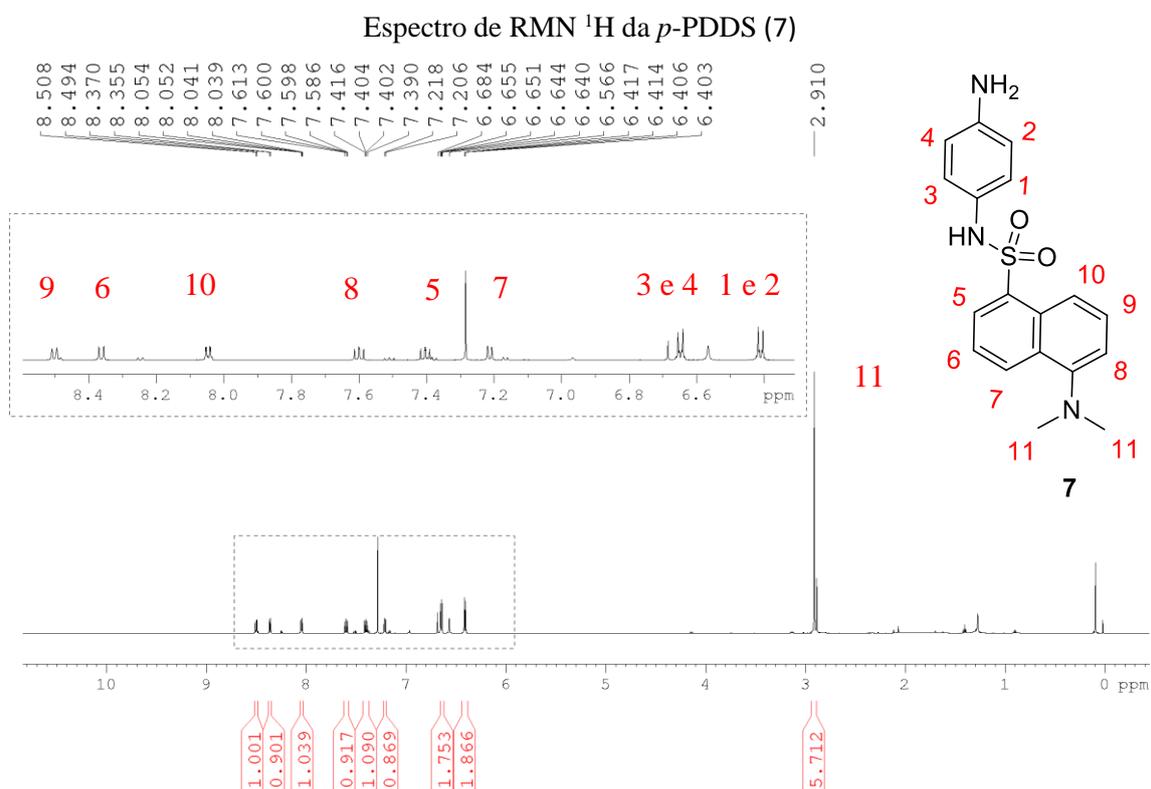


Fonte: Autora, 2019

Dados RMN ¹H da *p*-PDDS (7)

Atribuição	δ (ppm)	Multiplicidade	Constante de acoplamento <i>J</i> (Hz)	Integração do sinal
9	8,48	Dubleto	8,5	1H
6	8,34	Dubleto	8,7	1H
10	8,03	Duplo Dupleto	1,2 e 7,3	1H
8	7,58	Duplo Dupleto	7,7 e 8,5	1H
5	7,38	Duplo Dupleto	7,5 e 8,4	1H
7	7,20	Dupleto	7,5	1H
1 e 3	6,63	Dupleto	8,6	2H
2 e 4	6,40	Dupleto	8,6	2H
11	2,89	Singlete	--	6H

Fonte: Autora, 2019



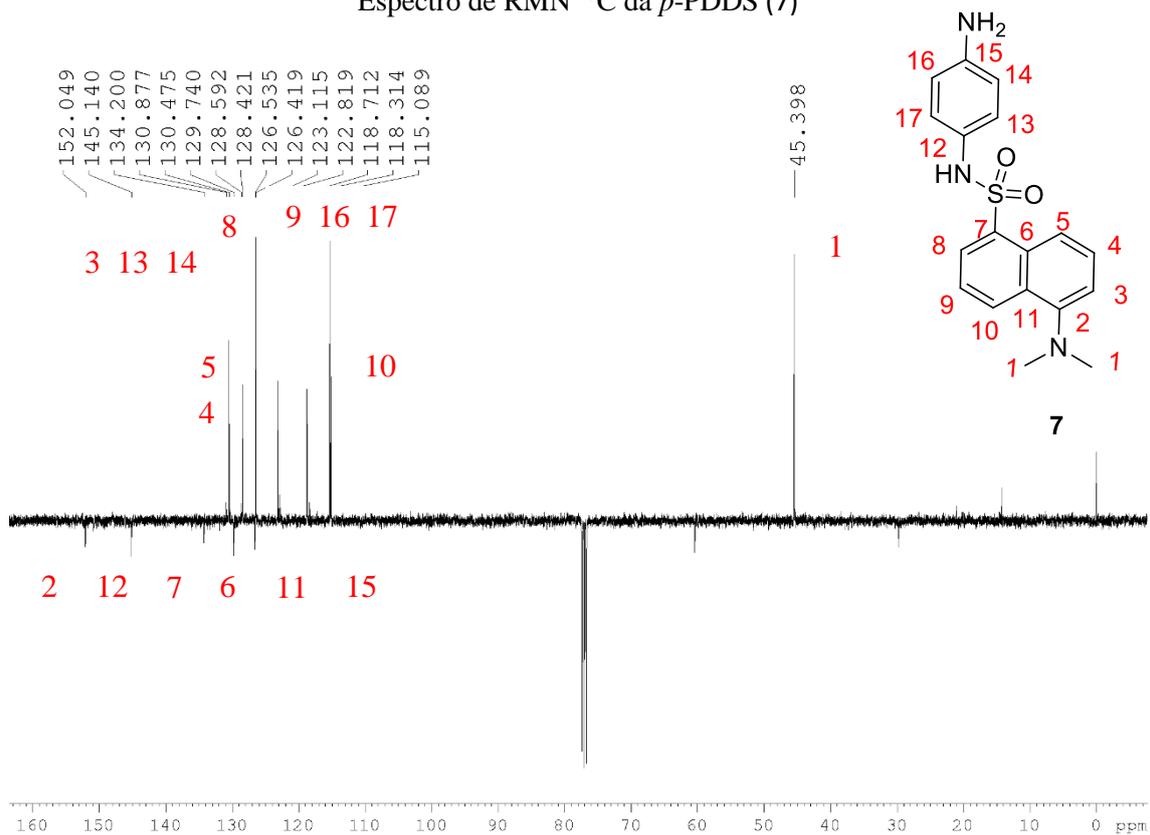
Fonte: Autora, 2019

Dados RMN ^{13}C da *p*-PDDS (7)

Atribuição	δ (ppm)
2	152,2
12	144,5
7	130,9
4	130,8
5	129,7
3	129,6
13	128,8
17	128,7
6 e 11	128,4
8	123,2
9	121,0
14	118,5
16	118,3
15	116,8
10	115,2
1	45,4

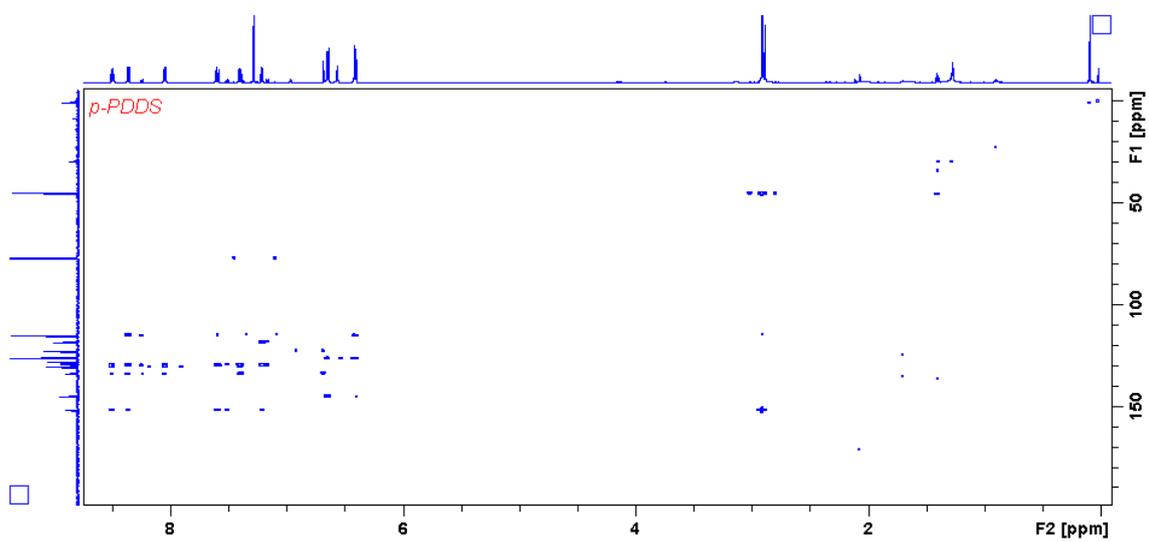
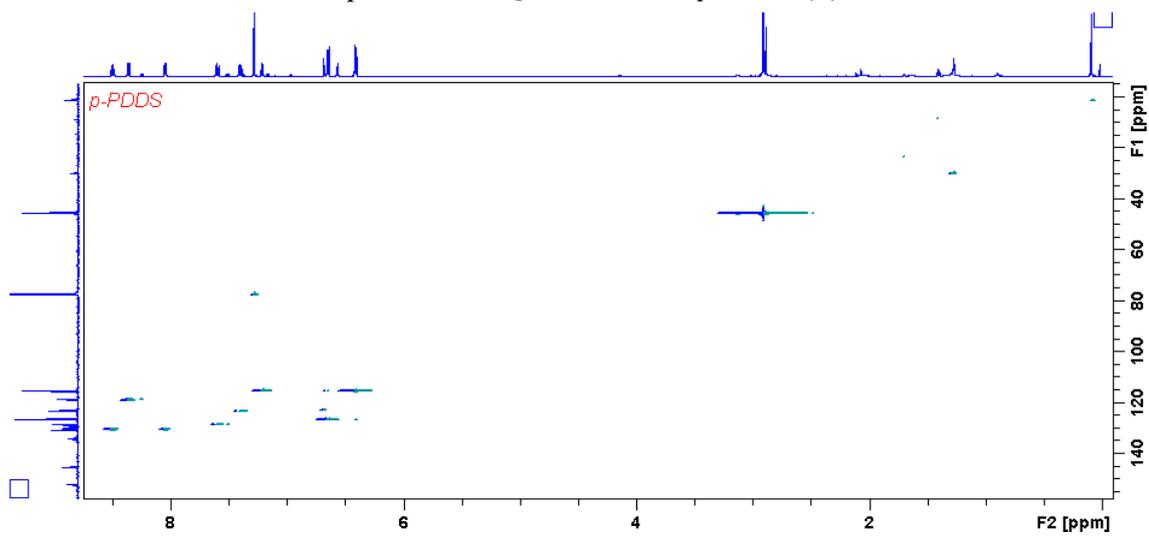
Fonte: Autora, 2019

Espectro de RMN ^{13}C da *p*-PDDS (7)



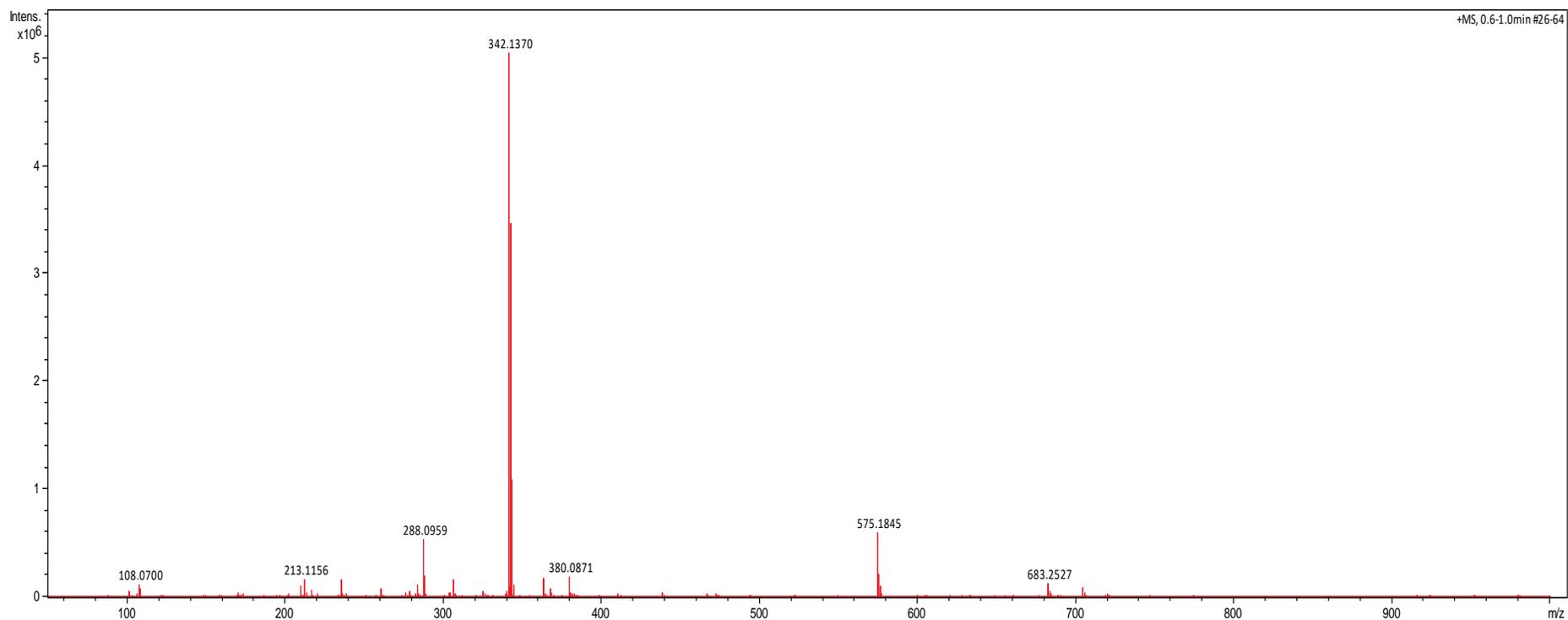
Fonte: Autora, 2019

Espectro de HSQC e HMBC da *p*-PDDS (7)



Fonte: Autora, 2019

Espectro de massa da *p*-PDDS (7)



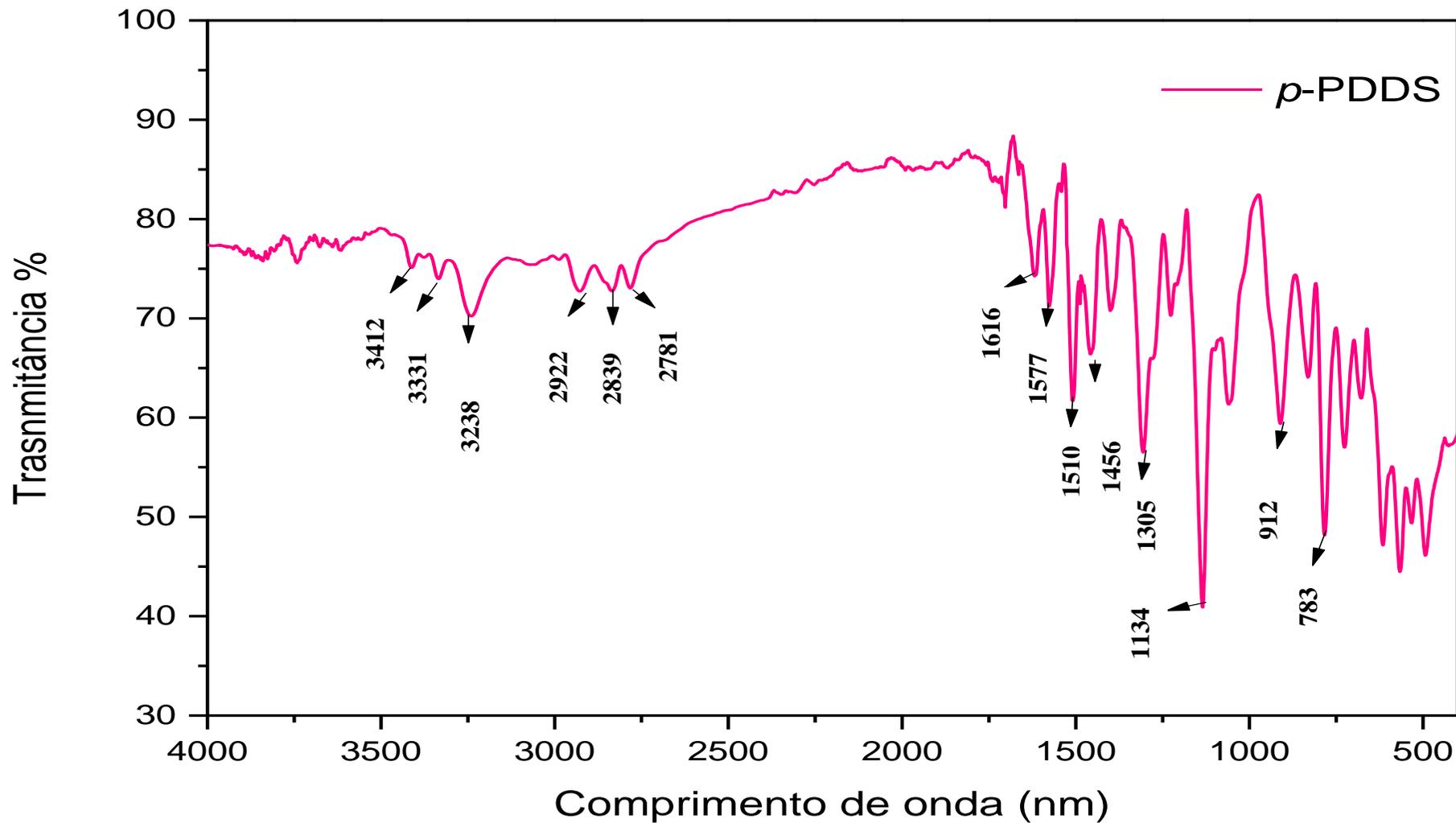
Fonte: Autora, 2019

Dados do espectro de FTIR da *p*-PDDS (7)

Frequência (cm⁻¹)	Atribuição
3412	ν N-H (NH)
3331	ν N-H (NH ₂)
3238	ν N-H (NH ₂)
2922	ν_s CH ₂ /CH ₃ e ν_{as} CH ₂ /CH ₃
2839	ν_s CH ₂ /CH ₃ e ν_{as} CH ₂ /CH ₃
2781	ν_s CH ₂ /CH ₃ e ν_{as} CH ₂ /CH ₃
1616	ν C=C Aromático
1577	ν C=C Aromático
1510	ν C=C Aromático
1456	δ C-H (CH ₃)
1305	ν_{as} S=O
1134	ν_s S=O
912	δ C-H Aromático (fora do plano)
783	ν C-S

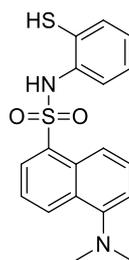
Fonte: Autora, 2019

Espectro de FTIR da *p*-PDDS (7)

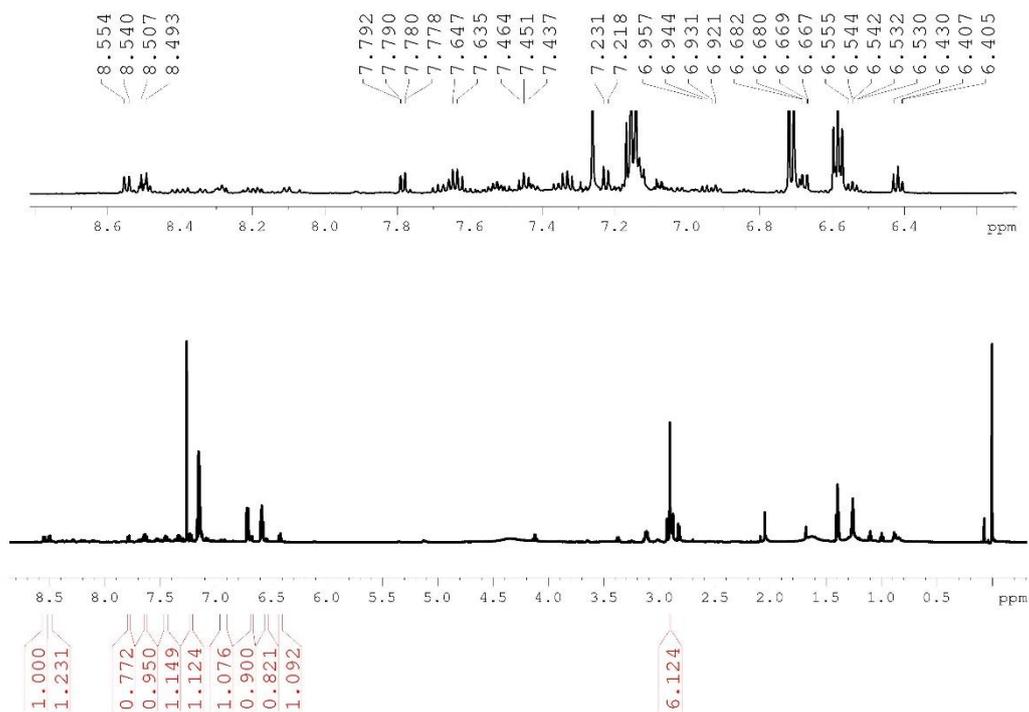


Fonte: Autora, 2019

Espectro de RMN ^1H do *o*-ATPDS (9)

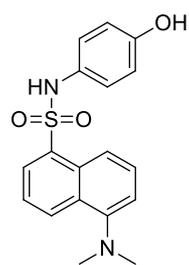


9, 99%

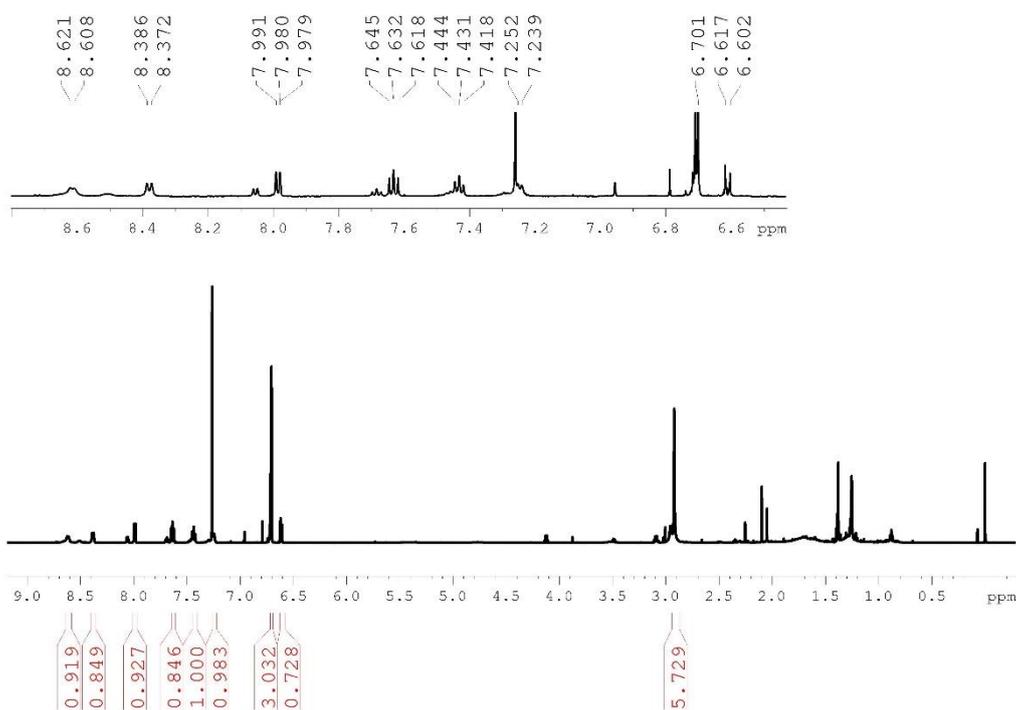


Fonte: Autora, 2024.

Espectro de RMN ^1H da OHDS (10)

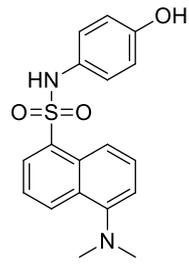


11, 97%

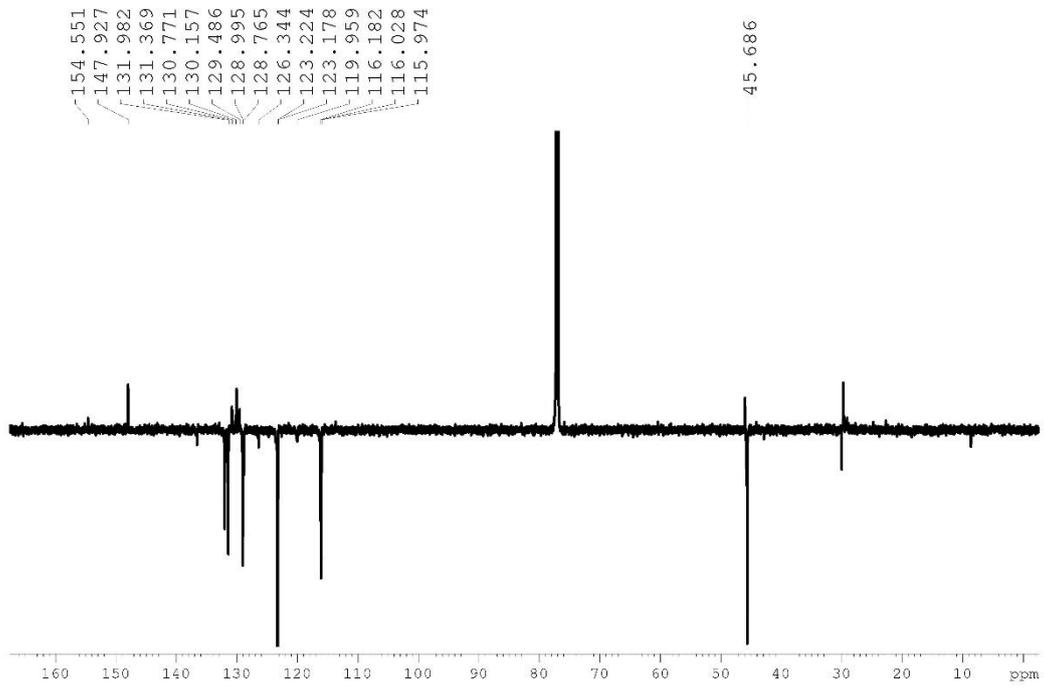


Fonte: Autora, 2024.

Espectro de RMN ^{13}C da OHDS (10)

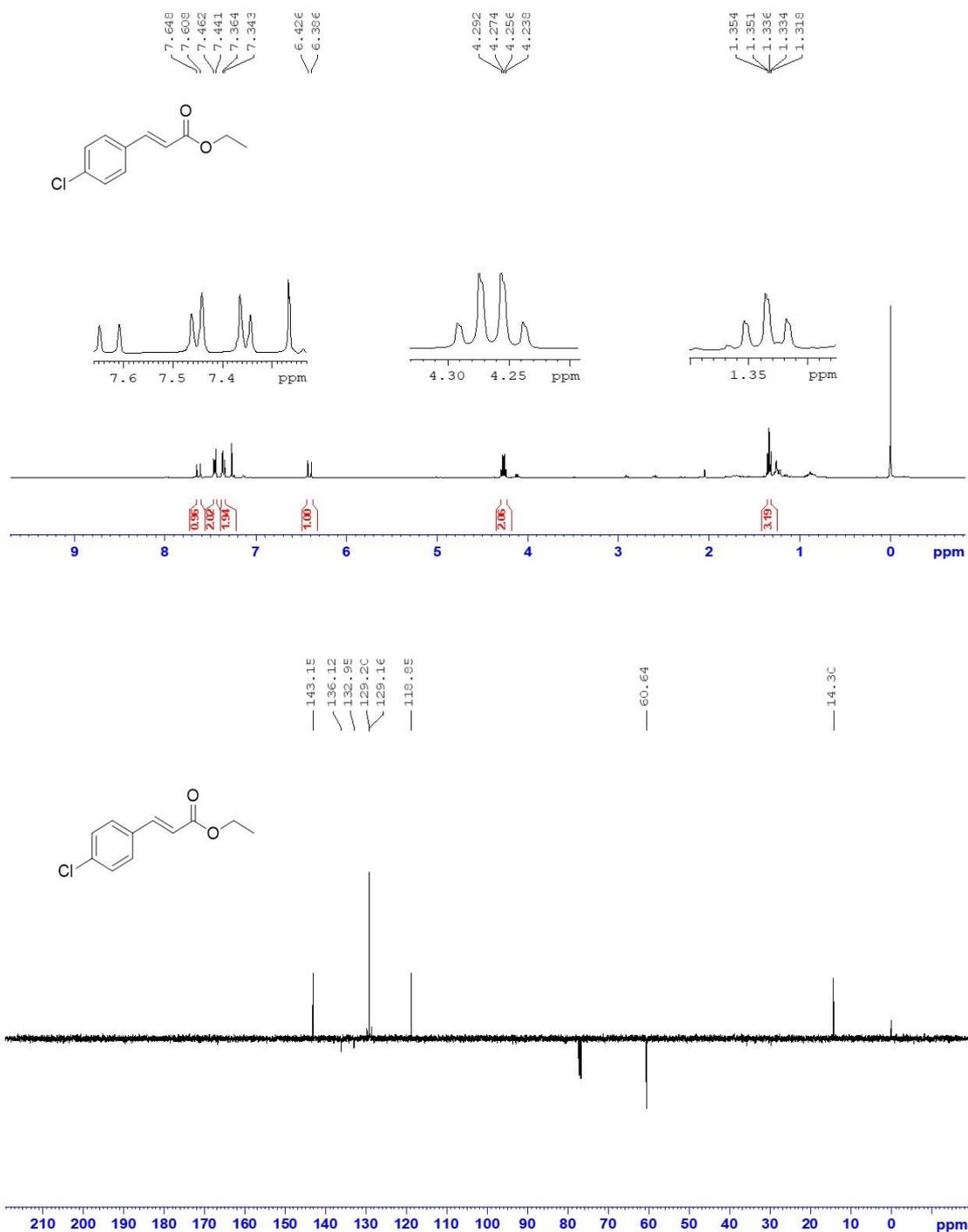


11, 97%



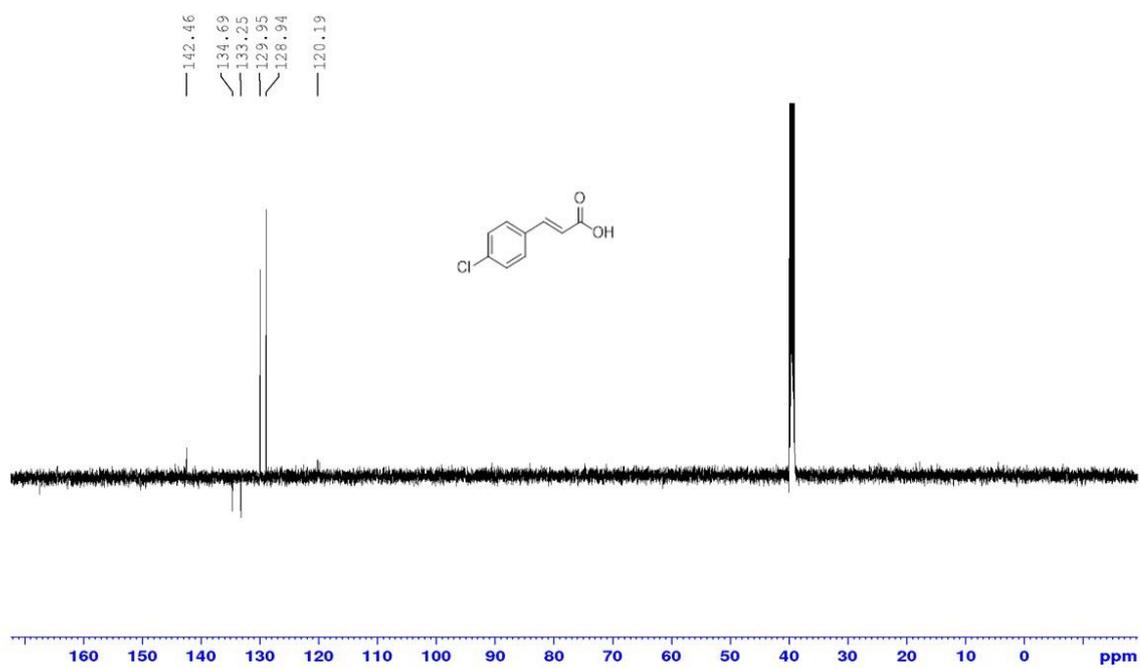
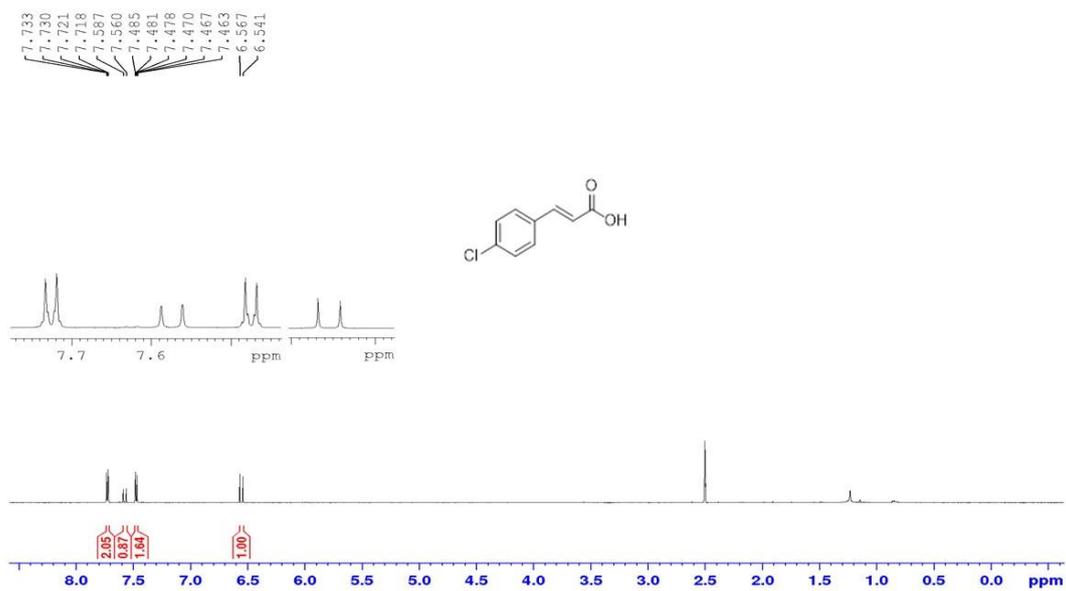
Fonte: Autora, 2024.

Espectro de RMN ¹H e ¹³C do cin-éster (13)



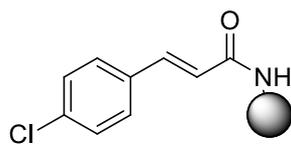
Fonte: Autora, 2024.

Espectro de RMN ^1H e ^{13}C do cin-ácido (14)

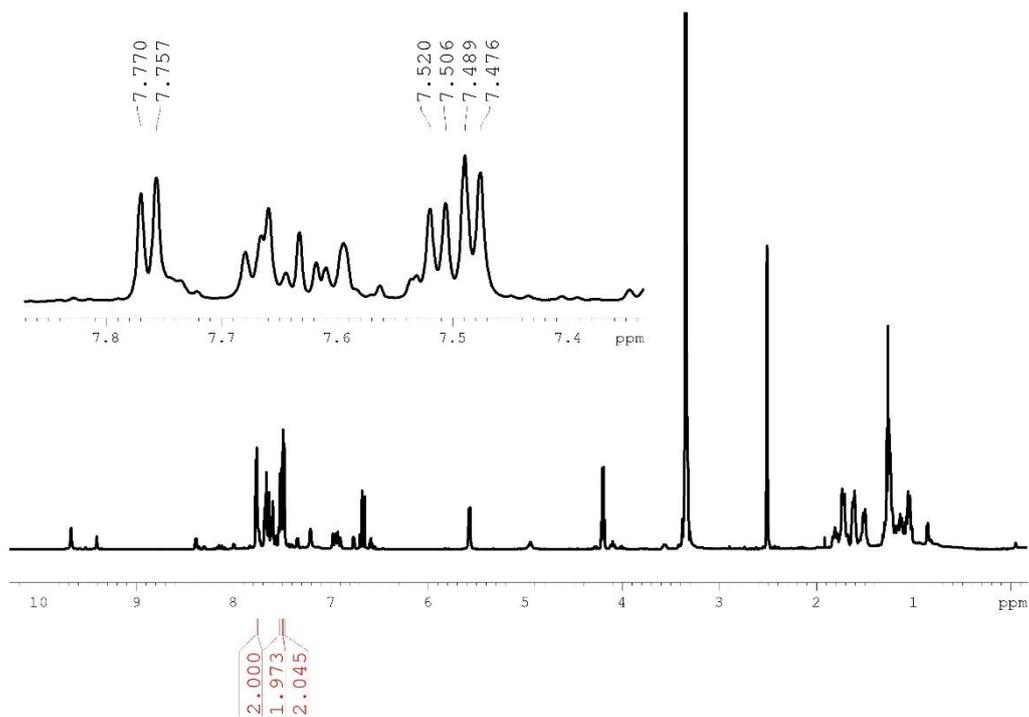


Fonte: Autora, 2024.

Espectro de RMN ^1H do C-cin amida (15)

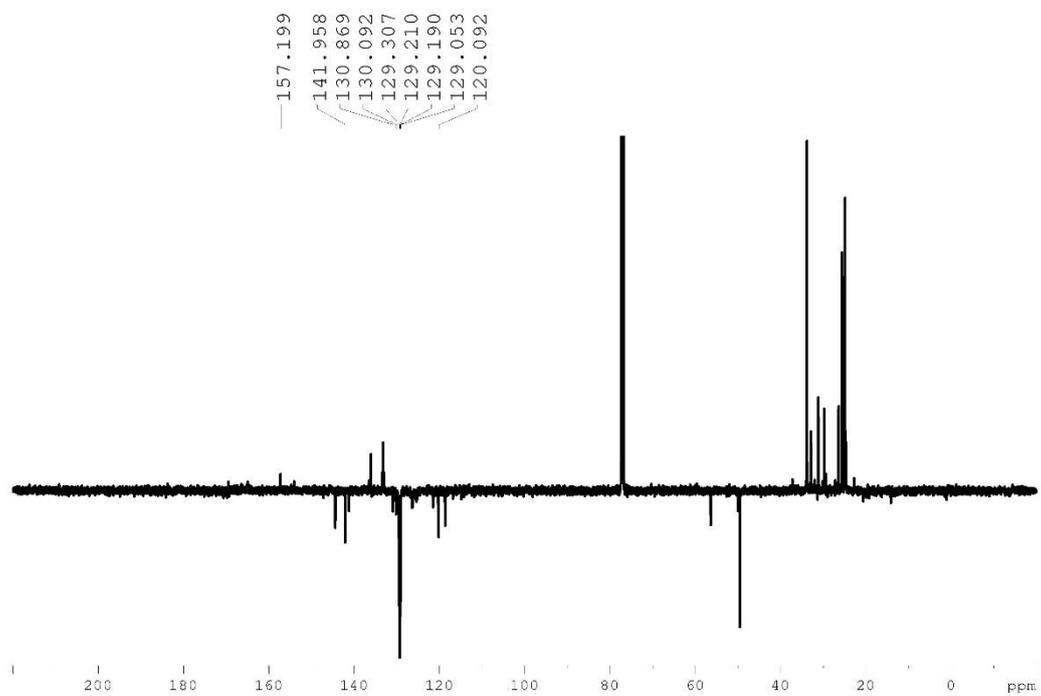
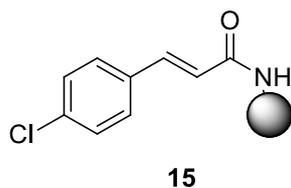


15



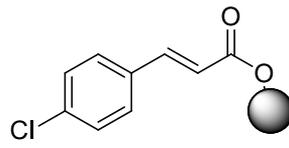
Fonte: Autora, 2024.

Espectro de RMN ^{13}C do C-cin amida (15)

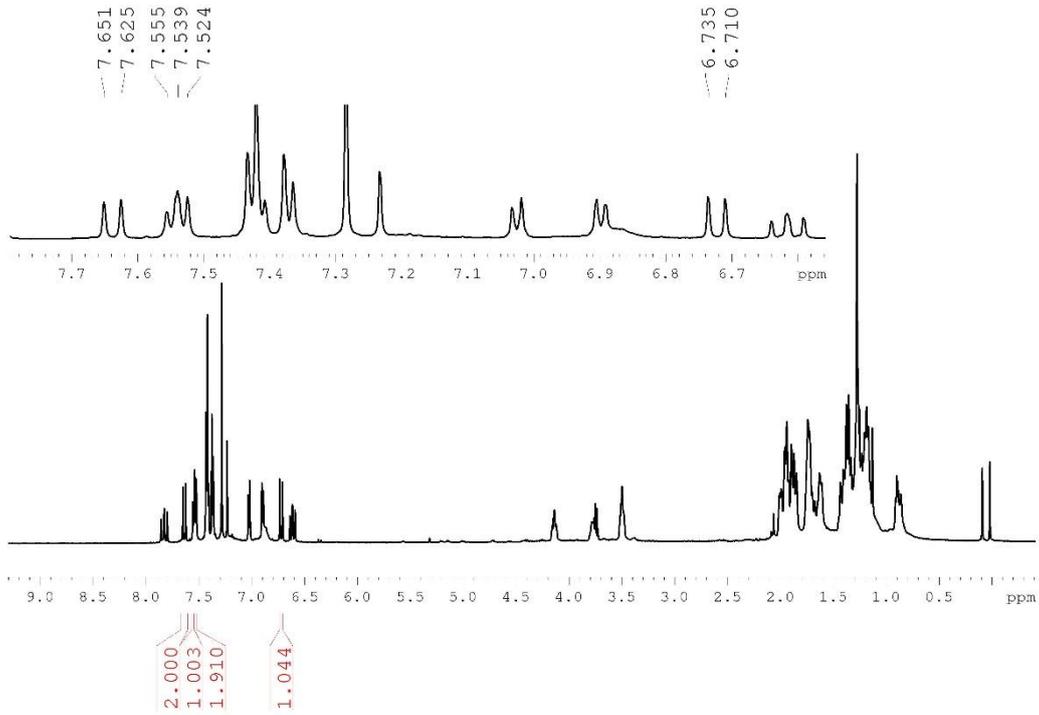


Fonte: Autora, 2024.

Espectro de RMN ^1H do C-cin éster (16)

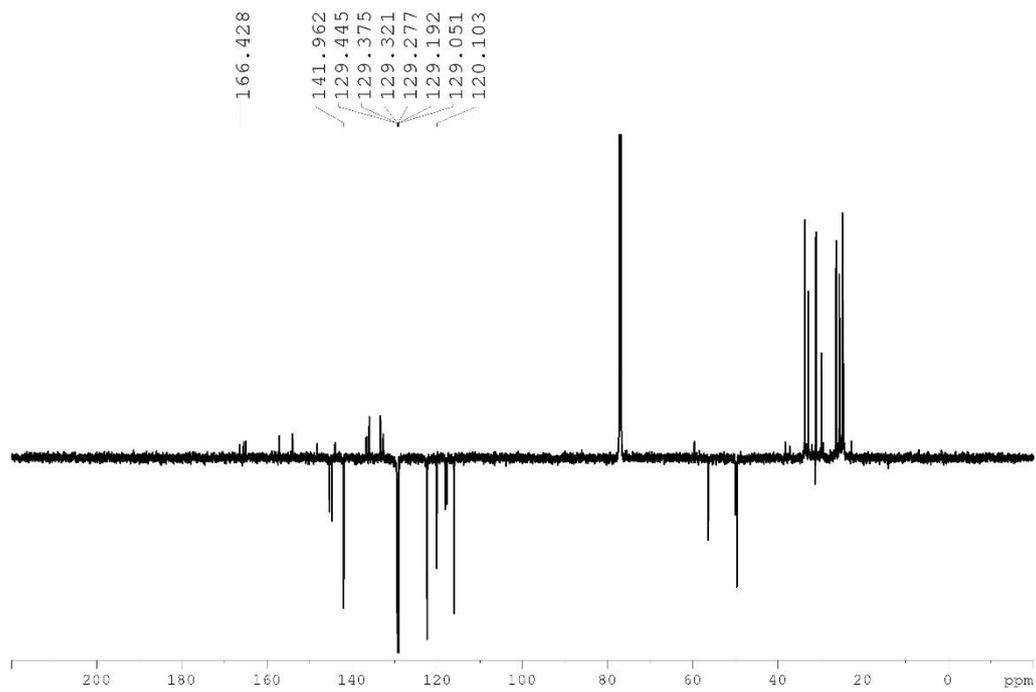
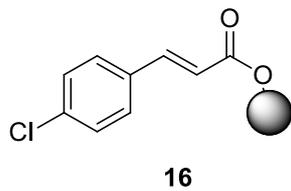


16



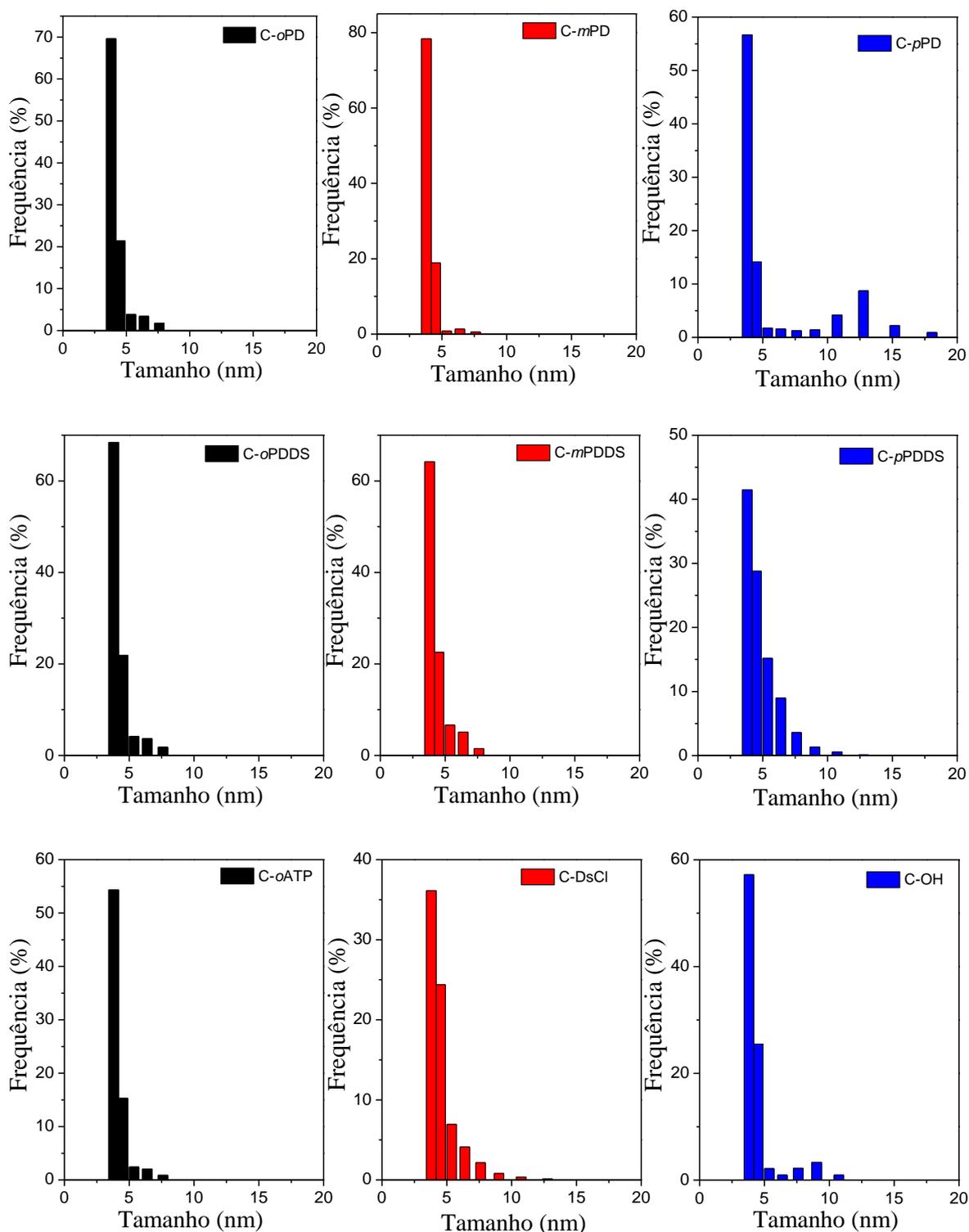
Fonte: Autora, 2024.

Espectro de RMN ^{13}C do C-cin éster (16)



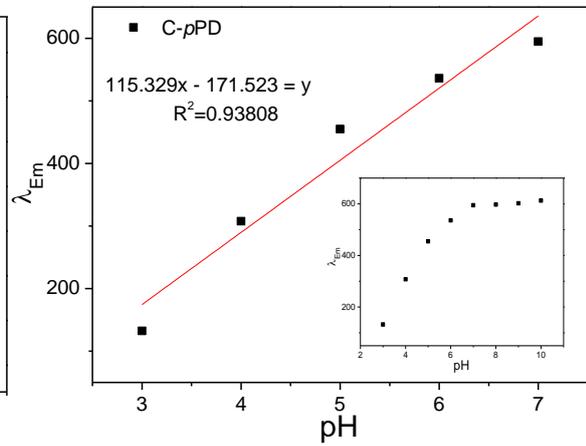
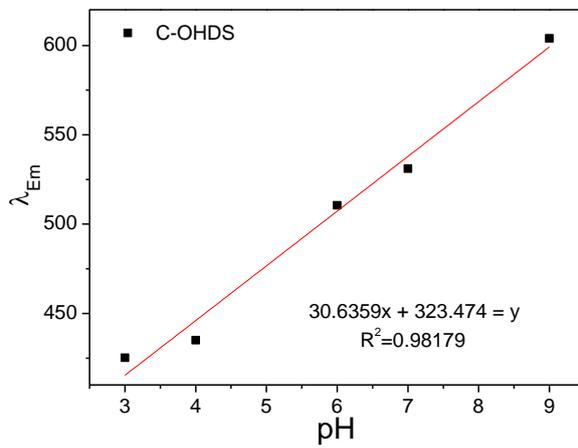
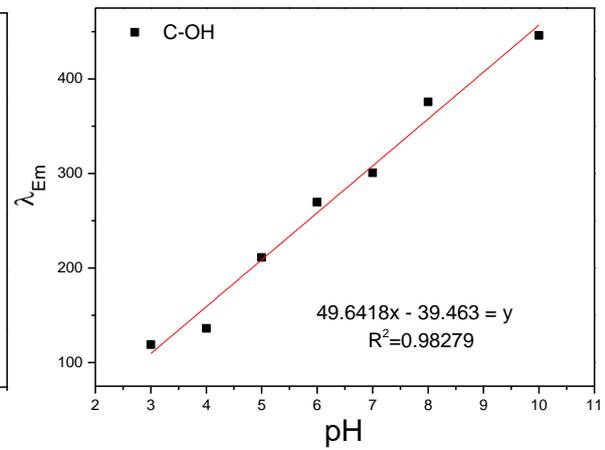
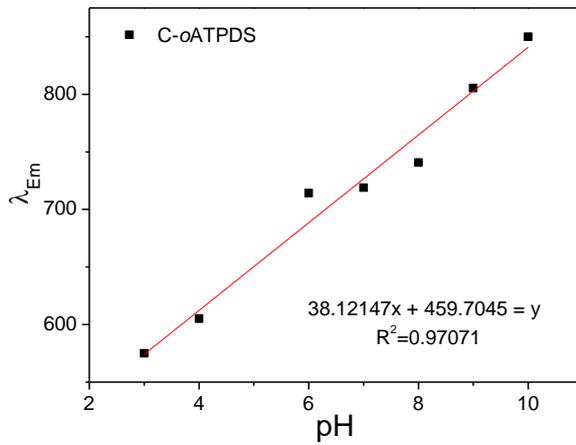
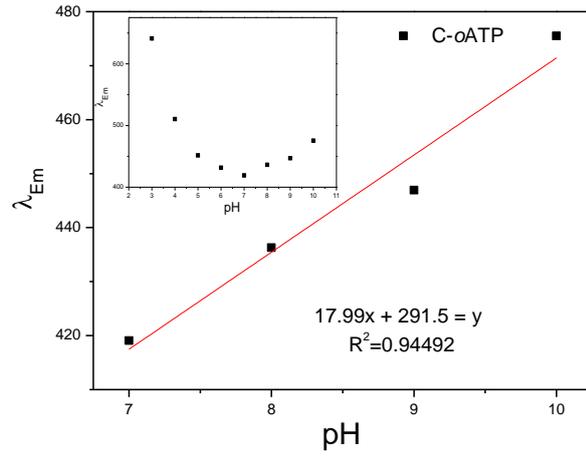
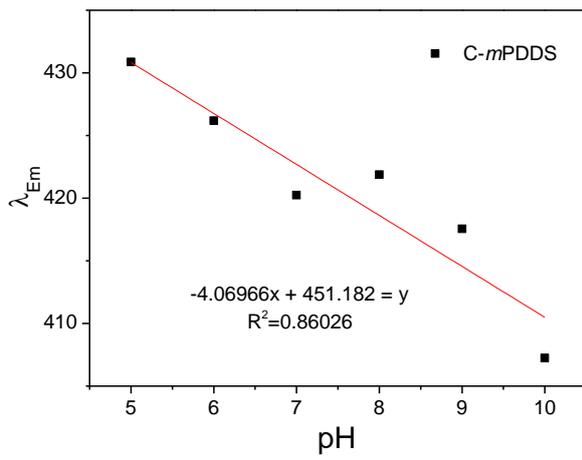
Fonte: Autora, 2024.

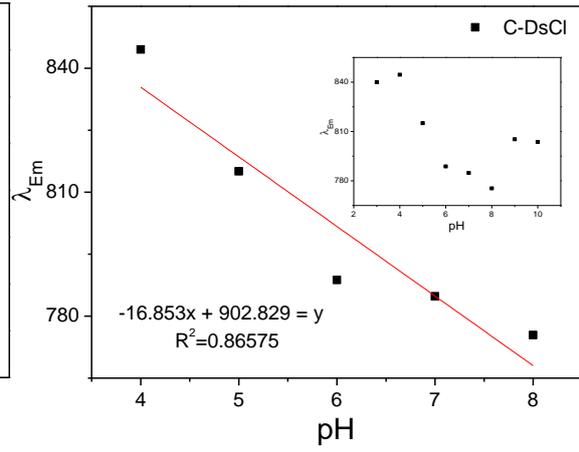
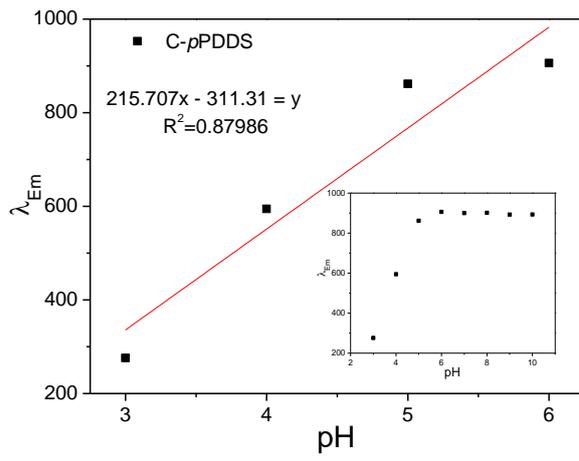
Dados da análise DLS para C-dots



Fonte: Autora, 2024.

Curvas analítica (pH x Emissão)





Fonte: Autora, 2024.

ARTIGOS PUBLICADOS