



# UFAL

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

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO  
CDots/EuBDC COMO SONDA RACIOMÉTRICA LUMINESCENTE DE  
TEMPERATURA E Cr(VI)**

**Kleyton Ritomar Monteiro da Silva**

**Universidade Federal de Alagoas**

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

**KLEYTON RITOMAR MONTEIRO DA SILVA**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO  
CDots/EuBDC COMO SONDA RACIOMÉTRICA LUMINESCENTE DE  
TEMPERATURA E Cr(VI)**

Defesa de dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Área Química Inorgânica, Linha de pesquisa Química de Materiais, da Universidade Federal de Alagoas como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de mestrado em Ciências.

**Orientador:** Cintya D Angeles do Espirito Santo Barbosa

**Maceió**

**2021**

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

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

S586s Silva, Kleyton Ritomar Monteiro da.

Síntese, caracterização e aplicação do nanocompósito CDots/EuBDC como sonda ratiométrica luminescente de temperatura e Cr(VI) / Kleyton Ritomar Monteiro da Silva. – 2021.

92 f. : il color.

Orientadora: Cintya D'Angeles do Espírito Santo Barbosa.

Dissertação (Mestrado em ciências) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2021.

Bibliografia: f. 83-89.

Apêndice: f. 90-92.

1. Nanocompósitos (Materiais). 2. Luminescência. 3. Termômetros e termometria. 4. Cromo. I. Título.

CDU: 661.143



**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: ppgqb.ufal@gmail.com

## **FOLHA DE APROVAÇÃO**

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de dissertação do mestrando KLEYTON RITOMAR MONTEIRO DA SILVA intitulada: “**Síntese, caracterização e aplicação do nanocompósito CDots/EuBDC como sonda ratiométrica luminescente de temperatura e Cr(VI)**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 22 de janeiro de 2021, às 14h, por meio de videoconferência pelo *Google Meet*.

### **Comissão Examinadora:**

Dr. FAUSTHON FRED DA SILVA, UFPB  
Examinador(a) Externo(a) à Instituição

Dr. UESLEN ROCHA SILVA, UFAL  
Examinador(a) Externo(a) ao Programa

Dr. JOSUE CARINHANHA CALDAS SANTOS, UFAL  
Examinador(a) Interno(a)

Dra. CINTYA D'ANGELES DO ESPIRITO SANTO BARBOSA,  
UFAL  
Presidente

A minha vó, Regina Monteiro, figura fundamental no meu crescimento e formação pessoal, nunca deixando de me apoiar e dar suporte para buscar os meus objetivos.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Jeová Deus, por sempre ter me concedido bênçãos em todos os aspectos da minha vida e, mesmo em momento de ausência, concedido-me sabedoria e discernimento.

Em segundo lugar, e não menos importante, agradeço a minha vó Regina, que tem sido figura fundamental em todos os aspectos da minha vida sendo fonte de inspiração, exercendo papel de mãe, pai e educadora, responsável por todas as minhas conquistas, sempre me apoiando e disciplinando quando necessário. Agradeço também a minha família, mãe Josefa, pai Luís, tios e tias Zé Wilsson, Eronildo, Edson, Alessandra, Eronice, Eronilda e ao meu irmão Reury, que sempre me apoiaram emocional, espiritual e financeiramente para que pudesse continuar essa jornada. Agradeço a minha namorada e cúmplice, Luciana, pela paciência, pelo carinho e pelo amor que sempre tem demonstrado.

Agradeço aos meus amigos que sempre se fizeram presente em momentos de alegria, tristeza e trabalho. Ao meu bom amigo e irmão Abner Magalhães, companheiro de muitas jornadas de trabalho no laboratório, sempre me ajudando em momentos difíceis, e incentivando a nunca desistir. Aos meus amigos Jamerson e Gebson, companheiros em momentos de descontração, de trabalho, mas principalmente de estudo me ajudando a nunca perder o foco. A minha amiga Thatiane Veríssimo, que contribuiu para a construção desse trabalho se mostrando sempre aberta para ajudar. Agradeço ao meu saudoso e eterno amigo Fernando Antônio, que, apesar da sua ausência, estará sempre no meu coração e na minha memória, o qual aguardo ansiosamente o dia de nos reencontrarmos, e ao seu irmão e amigo não menos importante Lucas, o qual tenho como um irmão.

Não poderia esquecer de agradecer aos amigos que a vida acadêmica me apresentou, meu amigo João, Cledson, Thomás, Cláudio, Antony, Rafael, Artur, Cristian, Felipe Altino, Junior, Wanderson, Robson e Felipe. As minhas amigas Andreia, Roberta, Dhara, Bruna, Raissa, Anderlane, Talia, Rose e Marta Angelo, que sempre fizeram parte do meu dia a dia com conversas agradáveis, com momentos de muitas risadas, com as histórias e as aventuras malucas da vida, com cafezinhos na copa, com refeições no RU, os quais estarão sempre em minha memória e os levarei sempre em meu coração. Agradeço também aos professores Mario e Simone Meneghetti, pela oportunidade e disponibilidade de trabalhar junto a eles, o que foi de grande aprendizado. Agradeço aos professores que compõem a banca de avaliação, Faustho,

Ueslen e Josué por se disponibilizarem a avaliar e contribuí para a finalização desse trabalho, em especial o professor Josué que acompanhou de perto a construção desse trabalho, sempre se mostrando disponível e de portas abertas. Agradeço ao meu praticamente coorientador Rodrigo Viana, que apesar da não oficialização sempre atuou como tal, instruindo-me e ensinando como desenvolver uma pesquisa de qualidade.

Quero agradecer também a todo o Grupo de Catalise e Reatividade Química, no qual desenvolvi grande parte da pesquisa, estendendo esse agradecimento aos seus membros, professores e alunos. Agradeço ao Grupo de Óptica e Nanoscopia e ao Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais, no qual também desenvolvi boa parte desse trabalho, onde tive a oportunidade de conhecer a Ana, que sempre se mostrou disponível para ajudar. Agradeço ao PPGQB e ao IQB por ter me concedido à oportunidade de fazer a minha graduação e pós-graduação e ter disponibilizado as condições necessárias para a realização desse trabalho. Agradeço aos Órgãos de fomento FAPEAL, CAPES e CNPq, pelo incentivo e financiamento à pesquisa, sem esses, fazer ciência com qualidade ficaria difícil.

E por último, e não menos importante que os demais, agradeço a minha orientadora Cintya D Angeles, por te me abraçado como seu aluno, sempre demonstrando paciência e dedicação, sua orientação foi fundamental para a finalização desse trabalho. A jornada de uma pós-graduação parece ser longa, mas o tempo urge, e sem a ajuda, o apoio, os ensinamentos de um bom professor(a), concluir essa jornada não seria possível, e nesse quesito, a Cintya foi implacável. Por isso, eu gostaria de expressar aqui o meu muito obrigado! Professora e Dr<sup>a</sup> Cintya D Angeles.

“Corro de modo nada incerto; dirijo os meus golpes de modo a não golpear o ar”.

Carta de Paulo aos coríntios (1 Coríntios 9:26).

## RESUMO

Materiais luminescentes vêm se destacando por apresentarem características promissoras em diversas áreas tecnológicas e científicas, a exemplo de termômetro óptico e sensores químicos. No entanto, esses tipos de sensores, em especial os com um único canal de emissão, podem apresentar algumas desvantagens, como a fotodegradação do material, a influência do microambiente entre outro que podem comprometer a confiabilidade da resposta. Nesse âmbito, o desenvolvimento de materiais luminescentes que apresentem dupla emissão surge como uma das estratégias utilizadas para a concepção de novos e avançados dispositivos luminescentes ratiométricos aplicados em diversas áreas, incluindo a de sensores químicos e de temperatura. Nessa perspectiva, pela primeira vez, foi preparado através de uma síntese assistida por ultrassom e mediada pelo agente passivante polivinilpirrolidona (PVP) um nanocompósito de dupla emissão baseado em *Carbon Dots* (CDots) derivado da quitosana e um *Metal-Organic Frameworks* (MOF) baseada em nitrato de európio e benzeno-1,4-dicarboxilato disódico (CDots/EuBDC), para ser aplicado como sensor ratiométrico de temperatura e Cr(VI). Os CDots sintetizados apresentaram tamanho médio de  $7,2 \pm 2,2$  nm e emissões predominantemente na região azul com máximo centrado em 440 nm ( $\lambda_{exc} = 350$  nm). A incorporação dessas nanopartículas *in situ* para obtenção do CDots/EuBDC não alterou a estrutura cristalina do EuBDC como indicado nos padrões de DRX. Além disso, o CDots/EuBDC e EuBDC exibiram grau de cristalinidade similares (~ 50%). A incorporação do CDots na formação do CDots/EuBDC foi comprovada pelas imagens de MET e porosimetria, que apresentou nanopartículas dispersa ao longo de todo o cristal e uma diminuição percentual expressiva no volume de poro de 42,1%, respectivamente. As análises termogravimétricas evidenciaram um aumento da estabilidade térmica para o CDots/EuBDC em relação ao EuBDC. As propriedades fotofísicas do nanocompósito revelaram a presença de uma dupla emissão, com uma banda larga centrada em 420 nm associada ao CDots e as linhas vistas do íon Eu(III) referentes às transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 1, 2, 3$  e  $4$ ). O sistema CDots/EuBDC foi explorado como sensor luminescente ratiométrico de Cr(VI) e temperatura. Os resultados de termometria revelaram que a emissão do CDots ( $I_{CDots}$ ) diminuía com o incremento da temperatura, enquanto a do európio ( $I_{Eu}; {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) permanecia constante (sinal de referência). A relação da razão das intensidades ( $I_{CDots}/I_{Eu}$ ) com a temperatura revelou que o CDots/EuBDC apresentou uma faixa linear de 303-393 K, com sensibilidade térmica relativa máxima de  $1,16\% K^{-1}$  em 333 K. Ademais, o nanocompósito foi incorporado em uma membrana de cianoacrilato (M\_CDots/EuBDC) e explorado para detecção de Cr(VI) em sistema aquoso de forma simples. Os ensaios em solução tampão Britton-Robinson a 1 mM pH 9 exibiu um faixa linear de 0,03 a  $0,15\text{ mgL}^{-1}$  correspondente à equação  $[(I_{CDots}/I_{Eu})_0 / (I_{CDots}/I_{Eu})] = 1,627 (\pm 0,074) C_{Cr(VI)} + 1,133 (\pm 0,007)$  com  $r^2 = 0,9916$ . Por fim, o CDots/EuBDC apresenta-se como um candidato tanto para a aplicação em termometria luminescente quanto na detecção de Cr(VI).

**Palavras-chave:** Nanocompósito, luminescência; termometria; emissão dual; cromo.

## ABSTRACT

Luminescent materials have been showing promising characteristics in several scientific and technological, such as optical thermometer and chemical sensors. Nevertheless, traditional sensors with a single emission channel may present some disadvantages, such as photodegradation of the material, the influence of the microenvironment and others that may compromise the reliability of the response. In this context, the development dual-emission luminescent materials has emerged as an excellent strategy for the design of new and advanced ratiometric luminescent devices applied in various areas, including chemical and temperature sensors. Thus, for the first time, an ultrasound-assisted synthesis has been prepared and mediated by the passive agent polyvinylpyrrolidone (PVP), a dual-emission nanocomposite based on Carbon Dots (CDots) from chitosan and Metal-Organic Frameworks (MOF) based on europium nitrate and disodium benzene-1,4-dicarboxylate (CDots/EuBDC), to be applied as a ratiometric temperature sensor and Cr(VI). The synthesized CDots presented an average size of  $7.2 \pm 2.2$  nm and emission in the blue region with maximum centered at 440 nm ( $\lambda_{exc} = 350$  nm). The incorporation of these nanoparticles in situ to obtain the CDots/EuBDC did not change the crystalline structure of EuBDC as indicated in the DRX patterns. Furthermore, the CDots/EuBDC and EuBDC exhibited similar degrees of crystallinity ( $\sim 50\%$ ). The incorporation of CDots in the formation of the CDots/EuBDC was confirmed by the images of MET and porosimetry, the last technique indicated a significant decrease in volume and pore diameter of 42.1% and 24.3%, respectively. The thermogravimetric analysis of the materials showed an increase in thermal stability for the CDots/EuBDC. The photophysical properties of the nanohybrid revealed the presence of a dual-emission, with a 420 nm centered broadband associated to the CDots and emission lines relative to the transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 1, 2, 3$  and 4) of the Eu(III) ion. The CDots/EuBDC system was explored as a ratiometric luminescent sensor of Cr(VI) and temperature. Thermometry results showed that the emission of CDots ( $I_{CDots}$ ) decreased with increasing temperature, while that of the europium ( $I_{Eu}; {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) remained constant (reference signal). The ratio of the intensities ( $I_{CDots}/I_{Eu}$ ) to temperature revealed that the CDots/EuBDC had one linear range in the intervals of 303-393 K, with maximum relative thermal sensitivity of  $1.16\% K^{-1}$  in 333 K. In addition, the nanohybrid was incorporated in a cyanoacrylate membrane (M\_CDots/EuBDC) and exploited for Cr(VI) detection in an aqueous system in a simple and easy and practical way. The preliminary tests in Britton-Robinson buffer solution at 1 mM pH 9 showed a linear range of 0.03 to 0.15  $mgL^{-1}$  corresponding to the equation  $[(I_{CDots}/I_{Eu})_0 / (I_{CDots}/I_{Eu})] = 1.627 (\pm 0.074) C_{Cr(VI)} + 1.133 (\pm 0.007)$  with  $r^2 = 0.9916$ . Finally, the CDots/EuBDC is a good candidate for both optical thermometry and Cr(VI) detection.

**Keywords:** Nanocomposite, luminescence; thermometry; dual-emission; chromium.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema representativo dos elementos que podem constituir uma MOF.....	24
Figura 2	Representação esquemática dos processos de transferência de energia mediados pelo efeito antena utilizando um diagrama de Jablonski simplificado.....	26
Figura 3	Estrutura química da polivinilpirrolidona (PVP).....	29
Figura 4	Imagem ilustrativa da estrutura esférica e tamanho do CDots.....	30
Figura 5	Esquema ilustrativo da abordagem <i>top dow</i> e <i>botton up</i> na formação de nanopartículas.....	31
Figura 6	Estrutura de uma unidade do amino-polissacarídeo, a quitosana.....	31
Figura 7	Esquema ilustrativo do comportamento luminescente dos CDots dependente do grau de oxidação da sua superfície.....	32
Figura 8	Esquema ilustrativo dos CDots de com defeitos de superfície e sua emissão dependente do comprimento de onda de excitação.....	33
Figura 9	Esquema representativo de sistema luminescente como sensor ratiométrico atuando com um sinal resposta e um sinal de referência.....	35
Figura 10	Esquema representativo do sistema luminescente como sensor ratiométrico atuando com dois sinais sensíveis.....	35
Figura 11	Sensor luminescente com dupla emissão baseado em CDots e Rodamina B como sensor ratiométrico de temperatura na faixa de 283 a 273 K.....	37
Figura 12	Diagrama esquemático da metodologia utilizada para síntese de CDots a partir da quitosana.....	40
Figura 13	Esquema ilustrativo da metodologia utilizada para a síntese do nanocompósito CDots/EuBDC.....	42
Figura 14	Esquema ilustrativo da metodologia utilizada para a incorporação do CDots/EuBDC na membrana de cianoacrilato (M_CDOTS/EuBDC).....	43

Figura 15	Imagem da solução de CDots sintetizado a partir da quitosana, exposta à luz UV a 365 nm.....	48
Figura 16	Imagens da MET das nanopartículas de carbono com <i>insert</i> : histograma de distribuição de tamanho dos CDots (A), Imagem dos CDots destacando o espaçamento interplanar característico de estrutura gráfica (B).....	49
Figura 17	(A) Espectro de FTIR do CDots sintetizado e da quitosana. (B) Esquema representativo do CDots sintetizado com seus respectivos grupos de superfície.....	50
Figura 18	Espectro de absorção no UV-Vis da dispersão aquosas do CDots derivado da quitosana.....	52
Figura 19	(A) Espectro de excitação com $\lambda_{em} = 450$ nm e (B) Espectros de emissão com excitados variada (310 – 410 nm) de CDots sintetizado a partir da quitosana.....	53
Figura 20	Difratogramas de raios-X em pó referente aos dados experimentais do EuBDC e CDots/EuBDC em comparação com o simulado.....	55
Figura 21	Ambiente de coordenação para a estrutura cristalina do EuBDC (Representação das cores: európio (azul), oxigênio (vermelho), carbono (preto) e hidrogênios (cinza).....	56
Figura 22	(A) Espectros de FT-IR do sal Na <sub>2</sub> BDC, do EuBDC, do CDots/EuBDC e do CDots derivado da quitosana, (B) Região destacando os espectros de FT-IR entre 2000 à 1300 cm <sup>-1</sup> com sobreposição do CDots/EuBDC e do CDots.....	57
Figura 23	(A) Imagens de MEV do EuBDC (B) e do CDots/EuBDC, com <i>insert</i> da ampliação 1 $\mu$ m. (C-D) Imagens de MET do nanocompósito CDots/EuBDC, com <i>insert</i> destacando a estrutura gráfica da nanopartícula de carbono.....	58
Figura 24	Isotermas dos materiais sintetizados EuBDC e CDots/EuBDC.....	59
Figura 25	Termogramas do EuBDC e CDots/EuBDC.....	61

Figura 26	Espectros de excitação (em vermelho) monitorado a $\lambda_{em} = 615$ nm e emissão (em preto) com $\lambda_{exc} = 280$ nm da EuBDC em estado sólido e à temperatura ambiente.....	63
Figura 27	Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 440$ nm e $\lambda_{em} = 615$ nm) e emissão ( $\lambda_{ex} = 370$ nm) do CDots/EuBDC, em estado sólido a temperatura ambiente.....	64
Figura 28	(A) Espectros de emissão do EuBDC com $\lambda_{ex} = 280$ nm (traçado em preto), do CDots/EuBDC com $\lambda_{ex} = 370$ nm (traçado em vermelho), do CDots com $\lambda_{ex} = 350$ nm (traçado em azul); (B) Composição espectrais dos materiais EuBDC, CDots/EuBDC e CDots.....	65
Figura 29	Tempo de vida do EuBDC e do CDots/EuBDC com $\lambda_{ex} = 295$ nm e $\lambda_{em} = 615$ nm.....	66
Figura 30	(A) Espectros de emissão para o CDots/EuBDC frente a diferentes comprimentos de onda de excitação; (B) Composições espectrais em diferentes comprimentos de excitação.....	67
Figura 31	A) Espectros de emissão do CDots/EuBDC em função da temperatura (303-393 K) com excitação em 370 nm. B) Intensidades das componentes de emissão utilizando as áreas integradas $I_{CDots}$ (azul) e $I_{Eu}$ (vermelho) em função da temperatura.....	69
Figura 32	Diagrama de cromaticidade com coordenada de cores CIE para emissão do CDots/EuBDC em função da temperatura. ....	70
Figura 33	(A) Curvas da razão das áreas integradas referente aos componentes de emissão ( $\Delta = I_{CDots}/I_{Eu}$ ) em função da temperatura para o CDots/EuBDC. Os círculos em preto e azul representam os dados da amostra e as linhas sólidas em vermelhas correspondem ao ajuste das curvas obtidos pela equação $\Delta(T) = 0,010xe^{-0,011T} - 0,004$ . (B) Curvas das sensibilidades relativas calculadas experimentalmente em função da temperatura referente a $\Delta$ .....	71
Figura 34	Estudo preliminar do CDots/EuBDC disperso em água frente a diferentes íons metálicos sob radiação UV (365 nm).....	73

Figura 35	CDots/EuBDC incorporado em uma membrana de cianoacrilato (M_CDots/EuBDC) exposta a luz UV (365 nm). M_CDots/EuBDC imersa em uma solução na ausência e presença de Cr(VI).....	74
Figura 36	Espectros de emissão do nanocompósito CDots/EuBDC (traçado em cinza) e do M_CDots/EuBDC (traçado em azul) com $\lambda_{ex} = 370$ nm.....	74
Figura 37	(A) M_CDots/EuBDC (B) Espectro de emissão com $\lambda_{ex} = 340$ nm da M_CDots/EuBDC em tampão Britton-Robinson para diferentes pH (5-9).....	75
Figura 38	Avaliação da intensidade de fluorescência M_CDots/EuBDC na presença de Cr(VI) ( $0,05 \text{ mgL}^{-1}$ ) em diferentes intervalos de tempo (pH 5, 7 e 9 e $\lambda_{ex} = 340$ nm) durante 60 min.....	76
Figura 39	(A) Sinal de fluorescência da sonda M_CDots/EuBDC na presença de diferentes concentrações de Cr(VI). (B) Curva analítica para quantificação de Cr(VI) ( $0,01-0,15 \text{ mgL}^{-1}$ ) em tampão de pH 9.....	78
Figura 40	Espectros de absorção do Cr(VI) e de excitação com $\lambda_{em} = 615$ nm e $\lambda_{em} = 440$ nm e emissão com $\lambda_{ex} = 340$ nm do nanocompósito CDots/EuBDC.....	79
Suporte 1	MET do nanocompósito CDots/EuBDC evidenciando a presença de CDots ao longo de toda estrutura do cristal, em A) 50 nm em B) 10 nm.....	90
Suporte 2	Termogravimétrica com suas respectivas DTA, à esquerda EuBDC, à direita CDots/EuBDC.....	90
Suporte 3	Imagem da dispersão do nanocompósito CDots/EuBDC em solução mãe de tampão Britton-Robinson pH 7.....	92
Suporte 4	Cinética da reação dos ensaios do M_CDots/EuBDC para detecção de Cr(VI) em solução tampão Britton-Robinson a 1 mM em pH 9, com as medidas coletadas a cada 5 min no intervalo de 1 h.....	92

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Transições observadas nos espectros de luminescência do íon Eu(III) com suas respectivas intensidades relativas e caráter dipolar.....	27
Tabela 2	Área de superfície específica BET ( $S_{BET}$ ), volume de poros (V) e diâmetro médio dos poros ( $D_{BJH}$ ) para EuBDC e CDots/EuBDC.....	60
Tabela 3	Dados do TGA para os materiais EuBDC e o nanocompósito CDots/EuBDC.....	61
Tabela 4	Valores experimentais de taxas de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ) e não radiativo ( $A_{nr}$ ), tempo de vida ( $\tau$ ) e eficiência quântica ( $\eta$ ) para os compostos EuBDC e CDots/EuBDC.....	66
Tabela 5	Sensibilidades Relativas Máximas ( $S_r$ ) do nanocompósito CDots/EuBDC em relação a outros sensores ratiométricos luminescentes de temperatura....	72
Tabela 6	Coordenadas de cor CIE para CDots/EuBDC com temperatura de emissão dependente entre 303-393 K .....	91

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

°C	Celsius
Atm	atmosfera
$\lambda_{exc}$	Comprimento de onda de excitação
$\lambda_{em}$	Comprimento de onda de emissão
S <sub>0</sub>	Estado singleto fundamental
S <sub>1</sub>	Estado excitado singleto
T <sub>1</sub>	Estado excitado tripleto
$\tau$	Tempo vida
DMI	Transição de dipolo magnético induzido
DE	Transição de dipolo elétrico
PCs	Polímeros de coordenação
Ln	Lantanídeo
PVP	polivinilpirrolidona
MOFs	<i>Metal-organic frameworks</i>
BDC	benzeno-1,4-dicarboxilato
EuBDC	<i>Metal-organic frameworks</i> baseada em íon Eu(III) e BDC
CDots	<i>carbon dots</i>
CDots/EuBDC	CDots incorporado na EuBDC
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
DRX	Difração de raios-x
NIR	Região de infravermelho próximo

FT-IR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
TGA	Análise termogravimétrica
UV-Vis	Espectroscopia na região do ultravioleta e visível

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>20</b>
<b>1.1 Considerações iniciais.....</b>	<b>20</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>22</b>
<b>2.1 Objetivo geral.....</b>	<b>22</b>
<b>2.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>22</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>23</b>
<b>3.1 Polímeros de Coordenação .....</b>	<b>23</b>
3.1.1. Unidades de coordenação, ligantes orgânicos e íons metálicos.....	24
3.1.2. Propriedades luminescentes dos íons lantanídeos.....	25
<b>3.2. Nanopartícula de carbono luminescentes <i>Carbon Dots</i>.....</b>	<b>29</b>
3.2.1 Propriedades luminescentes dos <i>Carbon Dots</i> .....	32
<b>3.3. Materiais de dupla emissão baseados em MOFs/CDots.....</b>	<b>33</b>
<b>3.4. Aplicações de sistemas ratiométricos.....</b>	<b>36</b>
3.4.1 Termômetro ópticos ratiométrico.....	36
3.4.2 Sensores luminescentes ratiométricos na detecção de íons.....	37
<b>4 PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>39</b>
<b>4.1 Considerações iniciais.....</b>	<b>39</b>
<b>4.2 Reagentes e soluções.....</b>	<b>39</b>
<b>4.3 Síntese e preparação dos materiais CDots, EuBDC e CDots/EuBDC.....</b>	<b>40</b>
4.3.1 Síntese dos <i>carbon dots</i> (CDots).....	40
4.3.2 Denzeno-1,4-dicarboxilato disódico [Na <sub>2</sub> BDC].....	41
4.3.3 Nitrato de Európio [Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .nH <sub>2</sub> O].....	41
4.3.4 Sínteses EuBDC e do nanocompósito CDots/EuBDC.....	41

4.3.5	Incorporação do CDots/EuBDC em membrana de cianoacrilato.....	42
<b>4.4</b>	<b>Caracterizações e Materiais .....</b>	<b>43</b>
4.4.1	Difrações de Raios-x de pó (DRX).....	43
4.4.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	43
4.4.3	Análises termogravimétrica (TGA/DTA).....	44
4.4.4	Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS).....	44
4.4.5	Prosimetria de nitrogênio.....	44
4.4.6	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	44
4.4.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	45
4.4.8	Espectroscopia por absorção na região do ultravioleta e visível (UV-vis).....	45
4.4.9	Espectroscopias de fotoluminescência.....	45
<b>4.5</b>	<b>Aplicações do CDots/EuBDC como sensor óptico termométrico.....</b>	<b>46</b>
<b>4.6</b>	<b>Ensaio de fluorescência para detecção de Cr (VI).....</b>	<b>47</b>
<b>5.0</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>48</b>
<b>5.1</b>	<b>Síntese do <i>Carbon Dots</i>.....</b>	<b>48</b>
5.1.1	Composição química e morfologia do <i>carbon dots</i> .....	48
5.1.2	Propriedades fotofísicas do CDots.....	51
<b>5.2</b>	<b>Sínteses da EuBDC e do nanocompósito CDots/EuBDC.....</b>	<b>53</b>
5.2.1	Aspectos estruturais e morfológicos da EuBDC e do CDots/EuBDC.....	54
5.2.2	Análise de porosimetria para a EuBDC e o CDots/EuBDC.....	58
5.2.3	Análise termogravimétrica para a EuBDC e o CDots/EuBDC.....	60
5.2.4	Propriedades fotofísicas dos materiais EuBDC e CDots/EuBDC.....	62
<b>5.4</b>	<b>Aplicações multifuncionais do nanocompósito CDots/EuBDC.....</b>	<b>68</b>

5.4.1	CDots/EuBDC como sensor óptico ratiométrico de Temperatura.....	68
5.4.2	A Utilização do nanocompósito CDots/EuBDC como sonda luminescente na detecção de Cr(VI) em solução aquosa.....	73
<b>6.0</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>81</b>
<b>7.0</b>	<b>PERSPECTIVAS.....</b>	<b>82</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>83</b>
	<b>APÊNDICE.....</b>	<b>90</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Considerações iniciais

Os polímeros de coordenação são sólidos formados a partir de unidades de coordenação, íons metálicos e ligantes orgânicos multidentados, que se repetem e se estendem em 1D, 2D e 3D. Esses componentes, se combinados adequadamente, dão origem a empacotamentos ou redes cristalinas tridimensionais, que quando apresentam poros em potenciais são melhor classificados como *metal-organic frameworks* (MOFs) (BATTEN et al., 2013a). Além do mais, as MOFs, a depende das unidades de coordenação escolhidas, podem apresentar características como área superficial elevada, alto volume de poros, propriedades magnéticas e ópticas, estabilidade química e tempo de vida de emissão longo (BAUMANN et al., 2019; KUMAR; DEEP; KIM, 2015). Tais características têm permitido que essa classe de materiais venha sendo utilizada em diversas áreas científicas, entre as quais, tem se destacado o armazenamento de gases, os carregadores de fármacos, os dispositivos ópticos e os sensores químicos e de temperatura (JIAO et al., 2019; KAILASA et al., 2019).

Dentro desse contexto, as MOFs constituídas de íons lantanídeos têm recebido uma atenção especial, devido à sua diversidade estrutural e óptica, abrindo possibilidade para aplicação nas áreas como a de sensores químicos e de temperatura (WANG; WOLFBEIS; MEIER, 2013; ZHENG et al., 2013). Esses tipos de sensores têm se destacado por apresentar características promissoras, como: alta sensibilidade, fácil operacionalidade e curto tempo de resposta (WANG; GUO; CAO, 2018). No entanto, eles podem enfrentar alguns obstáculos durante o processo de medição, a exemplo da fotodegradação do material, oscilação ou interferência da luz do equipamento ou a influência da concentração dos materiais envolvidos que, por sua vez, podem vim a comprometer a confiabilidade da resposta obtida (CHEN et al., 2020).

Assim, uma das estratégias usadas para melhorar as medidas por meio de sensores luminescentes de canal único é a utilização de um outro sinal de emissão, ou seja, a síntese de materiais que apresentem dupla emissão (fluorescência ratiométrica) (YAN et al., 2015). Desta forma, um dos componentes de intensidades da emissão poderia atuar como sinal de referência interno (auto-calibração) e minimizar ou extinguir as possíveis interferências dos sensores de canal único de emissão (BIGDELI et al., 2019).

Nesta perspectiva, a possibilidade de unir as características únicas das MOFs baseada em íons lantanídeos a outros luminóforos abre possibilidade para síntese de novos materiais

com propriedades avançadas, a exemplo dos sensores ratiométricos (QIN; YAN, 2018). Entre as MOFs reportadas na literatura, aquelas baseadas em íons de Eu(III) apresentam características únicas como emissões bem definidas na região do espectro do visível ao infravermelho próximo, com transições características do íon, como é o caso da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , que é hipersensível ao ambiente químico e bastante explorada em sensores luminescentes (YANG et al., 2018).

Um outro material promissor como plataforma para construção de luminescente de dupla emissão são os *carbon dots* (CDots). Os CDots são nanopartículas de carbonos com tamanho inferiores a 10 nm os quais apresentam propriedades que podem abranger todo espectro do visível (ALAS et al., 2020). Além do mais, esses materiais apresentam características como estabilidade físico-química considerável, solubilidade em água, não-toxicidade e métodos de obtenção baseados em química verde (TUERHONG; XU; YIN, 2017; WU et al., 2016). Desse modo, a união sinérgica entre CDots e MOFs baseada em íon lantanídeos pode servir como uma abordagem de síntese eficiente para a obtenção de novos materiais com propriedades luminescentes elevadas, por exemplo, sensores luminescentes de alto sensibilidade e seletividade.

Na literatura, já são relatados diversos sistemas e abordagem de sínteses para confecção de materiais luminescentes que apresentam característica de dupla emissão, os quais são mais amplamente aplicados nas áreas de sensores químicos e de temperatura devido as suas potencialidade ambiental e econômica (FU et al., 2018; XU; YAN, 2016). Entretanto, a síntese de materiais constituídos de CDots e MOFs baseadas em íons európio por meio de abordagens simples e relativamente barata ainda tem sido pouco explorada para a construção de sensores ratiométricos (QIN; YAN, 2018). Portanto, esse trabalho teve como objetivo a síntese, a caracterização e a aplicação de um novo material nanocompósito, baseado na combinação entre o CDots derivado da quitosana e uma MOF constituída de íon Eu(III) e o sal benzeno-1,4-dicarboxilato (EuBDC), para aplicá-los como sensores ratiométricos luminescentes de temperatura e Cr(VI).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Esse trabalho teve como objetivo geral sintetizar, caracterizar e aplicar um novo nanocompósito luminescente baseado na combinação entre o CDots e EuBDC, como sensores ratiométricos de temperatura e Cr(VI).

### **2.2 Objetivos específicos**

- Sintetizar CDots por via hidrotermal utilizando a quitosana como material precursor;
- Sintetizar o EuBDC utilizando abordagens de sínteses alternativas de síntese já trabalhada pelo nosso grupo, como a síntese assistida por irradiação de ultrassom e agente passivante (polivinilpirrolidona);
- Sintetizar um novo nanocompósito luminescente por meio da união sinérgica do CDots e EuBDC, utilizando a mesma abordagem de síntese do EuBDC, porém na presença de CDots;
- Caracterizar os materiais obtidos frente aos aspectos estruturais e morfológicos por meio de técnicas de difração de raios-X de pó (DRX), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), análise de porosimetria, análise térmica (TGA/DTA), Espalhamento Dinâmico de luz (DLS), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);
- Estudar as propriedades fotoluminescentes dos CDots, EuBDC e o novo nanocompósito
- Investigar o perfil de dupla emissão do nanocomposito sintetizado frente à variação de temperatura entre 303 a 393 K como sensor ratiométrico luminescente;
- Incorporar o nanocompósito a uma membrana de cianoacrilato, objetivando a formação de uma membrana luminescente de dupla emissão;
- Aplicar a membrana luminescente como sensor ratiométrico de Cr(VI) em sistemas aquoso na faixa entre 0,01 a 0,15 mgL<sup>-1</sup> nas condições otimizadas.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

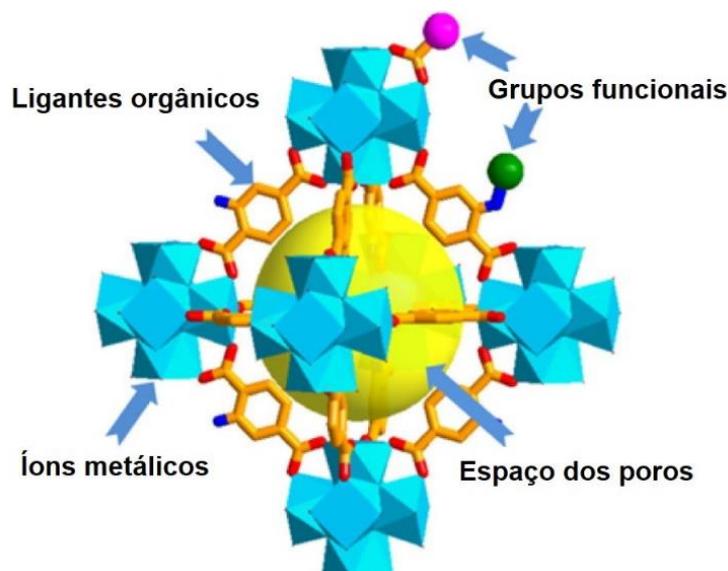
#### 3.1. Polímeros de Coordenação

União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) (BATTEN; CHAMPNESS, CHEN; et al, 2013) define polímeros de coordenação como um composto formado por unidades de coordenação (oriundas das reações entre os íons metálicos e ligantes orgânicos) que apresentam dimensionalidade da estrutura em 1D, 2D ou 3D, sendo o termo rede de coordenação melhor utilizado para definir as estruturas 2D e 3D. Nesse caso, quando as redes de coordenação passam a ter poros intrínsecos na estrutura, elas passam a ser uma subclasse dos polímeros de coordenação que são classificados como rede metalorgânica ou *metal-organic frameworks* (MOFs) (BATTEN et al., 2013b).

Desde o primeiro relato dessa classe de materiais, grandes avanços na ciência e na química dos compostos de coordenação levaram a comunidade científica a explorar MOFs com propriedades e características desejáveis, a exemplo de sólidos que apresentam microporos estáveis, tendo como inspiração os trabalhos pioneiros desenvolvidos por Yaghi e colaboradores (1995) (YAGHI; LI, 1995). Ao longo dos anos, esse tipo de material também ganhou destaque por apresentar propriedades ópticas, magnético inerente dos seus precursores, além de uma variedade estrutural oriunda das combinações metal-orgânico (KUMAR; DEEP; KIM, 2015).

A versatilidade desses materiais abriu possibilidades para diversas combinações estruturais possíveis, simplesmente pela escolha dos seus íons metálicos e ligantes orgânicos ou até mesmo por meio de grupos funcionalizantes, dopagem e/ou encapsulamento (**Figura 1**) (JIAO et al., 2019). A multifuncionalidade das MOFs tem sido alvo de constantes pesquisas há alguns anos e se mostrado uma importante plataforma no estudo da química dos sólidos para aplicações em áreas científicas e tecnológicas, como o armazenamento de gases, a síntese de novos transportadores de fármacos, o desenvolvimento de dispositivos ópticos e as questões ambientais (CHEONG; MOH, 2018; LUSTIG et al., 2017).

**Figura 1 - Esquema representativo dos elementos que podem constituir uma MOF.**



Fonte: Adaptação de JIAO et al., 2019.

### 3.1.1. Unidades de coordenação, ligantes orgânicos e íons metálicos

As unidades de coordenação, neste caso íons metálicos e ligantes orgânicos, atuam como ácidos e bases de Lewis, respectivamente, para formar estruturas com características diversas, a exemplo das MOFs que apresentam um alto volume de poro (FREM et al., 2018). As características e propriedades das MOFs dependem parcialmente de suas unidades de coordenação, neste caso, a escolha do ligante e a forma como ele está coordenado ao metal é um dos passos importantes desse processo.

Dentre os policarboxilatos aromáticos usados como ligantes orgânico de coordenação, o 1,4-benzenodicarboxilato ( $BDC^{-2}$ ) tem sido extensivamente estudado na síntese de várias MOFs por apresentar características, como múltiplo modos de coordenação, estabilidade térmica e caráter atóxico (BARBOSA et al., 2017; LI et al., 1999; REINEKE et al., 1999; WANDERLEY; JÚNIOR, 2011).

Assim como os ligantes orgânicos, a escolha do íon metálico para a confecção de uma MOF é uma etapa fundamental para o processo de construção desses materiais, e podem refletir diretamente em suas propriedades ópticas e magnéticas. O número de metais capazes de atuar como unidade de coordenação para confecções desses materiais é bastante amplo, e abrangem os metais de transição e a série dos lantanídeos (GALAÇO; LIMA; SERRA, 2018).

Dentro desse contexto, a introdução de íons lantanídeos atuando como centro metálico na composição destes materiais ganhou grande destaque por exibir características como elevado número de coordenação, longo tempo de vida, bandas emissões finas e bem definidas e propriedades luminescentes únicas que vão desde a região do visível ao infravermelho próximo (D'ALÉO et al., 2012; ZHAO et al., 2018). Além disso, esses metais, quando coordenados aos ligantes orgânicos contendo grupos oxigenados e estrutura mais rígida como e o caso do BDC, apresentam maior estabilidade química (LU et al., 2014).

### 3.1.2. Propriedades luminescentes dos íons lantanídeos

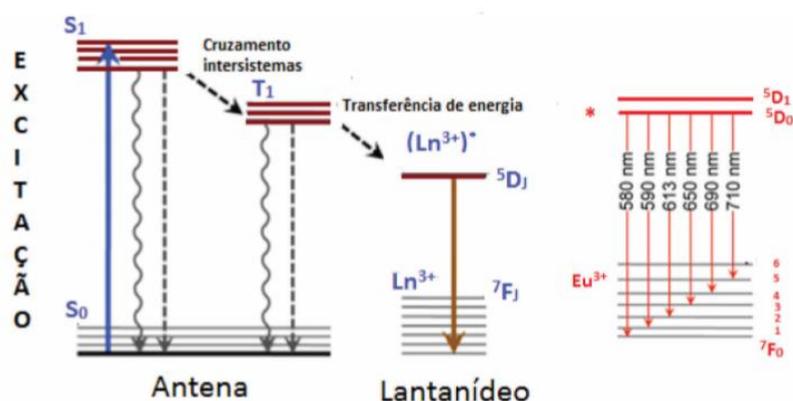
O crescente interesse nos lantanídeos é decorrente de suas propriedades, como tempo de vida longo, bandas emissões finas e bem definidas característica para íon lantanídeo e sonda estrutural. As propriedades luminescentes desses metais estão estreitamente ligadas aos seus orbitais semipreenchidos da camada  $4f$  que se encontram protegidos ou “blindados” pelos orbitais da camada mais externa ( $5s^25p^6$ ) os quais apresentam maior extensão radial, esse efeito faz com que os orbitais  $4f$  sofram pouca influência do ambiente químico da sua esfera de coordenação (ZHAO et al., 2018).

Uma característica comum dos íons lantanídeos é a sua baixa absorvidade molar, de forma que os processos de excitação para os estados mais energéticos do íon não são tão eficientes (DREISER, 2015; STOCK; MCCABE, 2016). Uma estratégia amplamente difundida para superar essa ineficiência é a sensibilização desse íon por meio de um ligante orgânico, o qual apresenta alta absorção molar e eficiente capacidade de transferência de energia para os lantanídeos, tal processo também é conhecido como efeito antena (EA) (GALAÇO; LIMA; SERRA, 2018).

O mecanismo de EA pode ser explicado utilizando o diagrama de Jablonski simplificado que representa a promoção de um elétron do estado fundamental ( $S_0$ ) para o estado eletronicamente excitado (singleto,  $S_1$  ou tripleto,  $T_1$ ) de um átomo ou molécula por meio da incidência de luz (**Figura 2**). Desta forma, quando há promoção de elétrons do estado fundamental para o estado eletronicamente excitado, eles podem voltar para o seu estado fundamental através das seguintes formas: decaimento não radioativo, que é quando a energia é perdida por meio de mudanças conformacionais, colisões ou vibrações e o decaimento radioativo, que é quando ocorrem o fenômeno da fluorescência oriundo do estado  $S_1$  e/ou a fosforescência oriundo do estado  $T_1$  que apresenta tempo de vida maior. Um outro mecanismo que pode ocorrer é a transferência de energia, que é quando um dos estados eletronicamente

excitado se encontra próximo de um ou vários estados excitados do íon e leva a sua luminescência através do EA (GALAÇO; LIMA; SERRA, 2018).

**Figura 2 - Representação esquemática dos processos de transferência de energia mediados pelo efeito antena utilizando um diagrama de Jablonski simplificado.**



Fonte: Adaptação de GALAÇO; LIMA; SERRA, 2018.

Entre os lantanídeos utilizados como íon metálico para síntese de MOFs, o íon Eu(III), que apresenta emissão na região do visível entre 580 a 720 nm, tem sido bastante explorado (ZHANG et al., 2018a), devido às suas transições características que se origina do nível  $^5D_0$  aos níveis dos estados fundamentais  $^7F_J$  ( $J = 1-6$ ), os quais apresentam vantagens em relação aos demais lantanídeos. Por exemplo, o surgimento de uma único componente para a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  pode indicar que o íon Eu(III) encontra-se em um único ambiente de coordenação, a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  que é de caráter dipolo magnético induzido e apresenta grande independência luminescente do ambiente químico, diferentemente da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  que é hipersensível e sofre mais facilmente influência do ambiente químico de coordenação em relação às outras (BINNEMANS, 2015) (**Tabela 1**).

**Tabela 1 - Transições observadas nos espectros de luminescência do íon Eu(III) com suas respectivas intensidades relativas e caráter dipolar.**

Transição	Caráter dipolar*	Faixa de comprimento de onda (nm)	Intensidade relativa
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	DE	570-585	Muito fraca a forte
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	DMI	585-600	Forte
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	DE	610-630	Forte a muito forte
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	DE	640-660	Muito fraca a forte
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	DE	680-710	Média a forte
$^5D_0 \rightarrow ^7F_5$	DE	740-770	Muito fraca
$^5D_0 \rightarrow ^7F_6$	DE	810-840	Muito fraca a forte

\*DMI = Transição de dipolo magnético induzida; DE = Transição de dipolo elétrico.

Fonte: adaptado de BINNEMANS, 2015.

Nesse sentido, alguns trabalhos que contêm em sua matriz Eu(III) têm utilizado as transições desse íon para identificar aspectos estruturais, como o de Matos e colaboradores (2018) onde se utilizou da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  para mostrar que o íons Eu(III) ocupava um sítio sem centro de inversão e que a emissão ocorria a partir de um único *sítio* na matriz (MATOS et al., 2018). Além do mais, outros trabalhos têm utilizado a transição hipersensível  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  como sinal de resposta na detecção de íons e moléculas, igualmente foi o caso de Yang e colaboradores (2018) que sintetizaram uma MOF dopada com íon Eu(III) a qual apresentou sensibilidade da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  na detecção de hidrazina (YANG et al., 2018).

Existem vários métodos utilizados para síntese de MOFs, a exemplo do solvotérmicos, do gradiente de concentração e dos alternativos, que, em geral, são considerados procedimentos simples, dentre os quais, os mais tradicionais são o solvotérmico ou o hidrotérmico (BUTOVA et al., 2016). Basicamente, esses métodos consistem em uma mistura líquida de solvente contendo os seus respectivos componentes, metal e ligante orgânico, onde normalmente são condicionados em uma autoclave e submetidos a temperaturas acima do seu ponto de ebulição (JÚNIOR, 2016). Esse tipo de método exige um controle preciso dos parâmetros de síntese em

tempos longos de reação, onde qualquer mudança das condições iniciais pode levar à modificação da estrutura cristalina pretendida (JÚNIOR, 2016).

Devido ao grande avanço nas rotas de sínteses e o interesse crescente nas MOFs em diversas áreas científicas e tecnológicas, métodos de síntese alternativos têm sido propostos para obtenção desses materiais. Na literatura, já são encontrados abordagem de síntese que utilizam-se da irradiação ultrassom (BRAINER et al., 2020), do uso de micro-ondas (III et al., 2020) e de processos eletroquímicos (HU et al., 2020), para obtenção de MOFs. O uso desses métodos tem por objetivo obter esses materiais, em um menor tempo reacional e com maior controle de crescimento dos seus cristais (SUN; ZHOU, 2015).

Dentre os métodos de síntese alternativos para obtenção das MOFs, o método assistido por ultrassom tem sido cada vez mais difundido devido ao curto tempo de reação e/ou à formação de nanocristais bem definidos. Essa técnica basicamente consiste em uma vibração mecânica cíclica que gera bolhas conhecidas como cavitação acústica, que crescem na faixa de alguns micrometros e, então, colapsam, formando pontos quentes de aproximadamente 5.000 K e pressão de 1.000 atm com taxas de esfriamento de  $10^{10}$  K s<sup>-1</sup> (KHAN; JHUNG, 2015). Essas cavitações podem criar mudanças físicas e químicas, que, quando ocorrem próximo de uma superfície sólida, produzem jatos de líquidos de alta velocidade comparados a ondas de choques capazes de causar danos substanciais a superfície do sólido (JÚNIOR, 2016). Essas ondas de choques podem promover a aceleração das partículas dos sólidos e aumentar o grau de colisões entre elas, resultando em mudanças drásticas na morfologia, na composição e na reatividade (LEE; KIM; AHN, 2013).

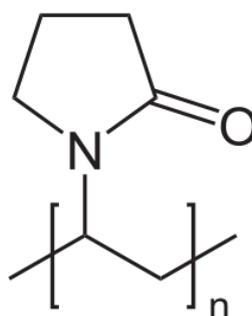
Como exemplo das vantagens que o método de síntese assistido por irradiação ultrassom poder proporciona ao material, o trabalho de Zadeh e colaboradores (2018) relata que, obtiveram MOFs baseadas em benzeno tricarboxílico de ferro (Fe-BTC) sob condições de temperaturas amenas (50 a 70 °C), em um menor tempo reacional (90 a 120 min) e com tamanho de partículas menores de morfologia homogênea em comparação com as sintetizadas pelo método hidrotermal. Além do mais, eles associaram esse efeito ao aquecimento rápido e uniforme que o método proporciona, resultando em nucleações homogênea e formação de cristais menores (HOSSEIN ZADEH; KERAMATI; MEHDIPOUR GHAZI, 2019).

Além do uso de métodos alternativos para síntese de MOFs, tem se destacado o uso de agentes passivantes, a exemplo da polivenilpirrolidona (PVP) (**Figura 3**) objetivando a modulação do crescimento dos cristais e alterações dos aspectos morfológicos (BARROS et al.,

2018). Neste caso, o PVP pode atuar como controlador de tamanho e de morfologia, por aderir à sua superfície do material durante o processo de síntese e/ou diminuir a velocidade de crescimento do cristal, que, por sua vez, pode favorecer planos preferenciais, resultando em materiais de morfologia bem controladas e de boa dispersão (KOCZKUR et al., 2015).

Li e colaboradores (2017) relataram a síntese de UiO-66 assistido por PVP, onde obtiveram o resultado de que o tamanho médio das partículas diminuía consideravelmente quando a concentração de PVP no processo de síntese era aumentada. Eles obtiveram UiO-66 com tamanho médio de partícula de até 758 nm para uma concentração de 42,5 mM de PVP, sem mudanças significativas na morfologia do material (LI et al., 2017). Uso de PVP também já foi relatado em trabalhos com o objetivo de mudar a morfologia do material, como é o caso de Xu e colaboradores (2016) que usaram o PVP para obter esferas ocas de ZIF-8 com tamanhos uniformes (XU et al., 2016).

**Figura 3 - Estrutura química da polivinilpirrolidona (PVP).**



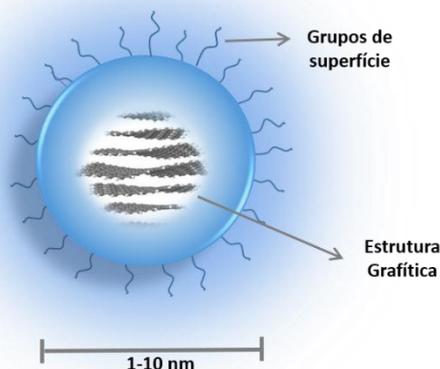
Fonte: AUTOR, 2021.

### 3.2. Nanopartícula de carbono luminescentes *Carbon Dots*

Uma outra classe de materiais luminescente que tem se destacado por apresentar características, como métodos de obtenção simples e barato e com propriedades luminescentes que abrangem todo o espectro do visível, são as nanopartículas de carbono mais comumente conhecidos como *Carbon Dots* (CDots) (WANG et al., 2014a). Descoberto em 2004, os CDots apresentam tamanhos que variam entre 1 a 10 nm, uma morfologia esférica, na qual o seu núcleo é basicamente constituído de uma estrutura gráfica de carbono  $sp^2$  e sua superfície apresenta grupos funcionais (C=O, C-N, -NH<sub>2</sub>, dentre outros) provenientes dos seus precursores (ALAS et al., 2020). Esses grupos, também conhecidos como defeitos, na maioria das vezes, são os

responsáveis pelas propriedades luminescentes dessas nanopartículas (**Figura 4**) (LIU et al., 2019; WANG et al., 2014a).

**Figura 4 - Imagem ilustrativa da estrutura esférica e tamanho do CDots.**

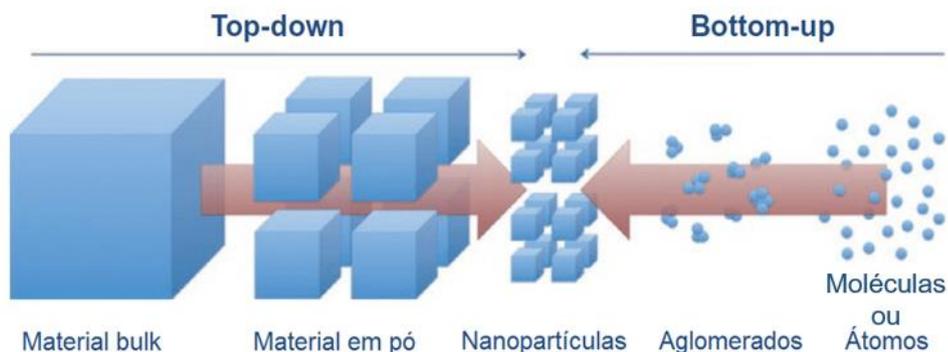


Fonte: AUTOR, 2021.

Em geral, os CDots possuem baixa toxicidade, baixo custo, alta solubilidade em água, elevada fotoestabilidade e comprimento de onda de emissão numa ampla região do visível (dependente da abordagem de síntese e do seu precursor utilizado) (TUERHONG; XU; YIN, 2017). Esses materiais, assim como a grande maioria das nanopartículas, podem ser sintetizados tanto pela abordagem *top-down* (de cima para baixo), como pela abordagem *bottom-up* (de baixo para cima) (**Figura 5**). Na abordagem *top-down*, o método consiste na clivagem ou quebra das ligações entre carbonos a partir de estruturas mais volumosas, como resíduos de carbono, fuligem de pneus e outros, normalmente essa abordagem necessita de rotas de sínteses mais agressivas que sejam capazes de promover a quebra dessas moléculas volumosas de forma eficiente (LIU et al., 2019).

Já a abordagem *bottom-up* envolve na maioria dos casos métodos de pirólise ou carbonização de pequenas moléculas orgânicas e são mais amplamente utilizadas na obtenção de CDots. O procedimento envolvendo a formação do CDots pode ser descrito em quatro etapas: i) condensação, onde os precursores de pequenas moléculas orgânicas podem formar cadeias de compostos intermediários; ii) polimerização, onde os intermediários são aglomerados em cadeias poliméricas, por interação covalentes ou não covalentes; iii) carbonização, os polímeros são carbonizados para formar o núcleo do CDots em altas temperaturas; iv) passivação, os precursores de resíduos como agentes passivadores de superfície podem modificar a superfície do CDots (LIU et al., 2019).

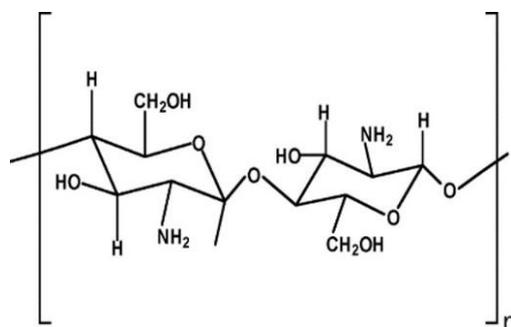
**Figura 5 - Esquema ilustrativo da abordagem *top down* e *bottom up* na formação de nanopartículas.**



Fonte: VÁZQUEZ, 2015.

As propriedades fotofísicas dos CDots estão estreitamente ligadas aos parâmetros de síntese pré-estabelecidos, como o tempo de reação, os solventes e, em especial, os seus precursores, os quais podem ser matérias primas de fácil obtenção e baixo custo. Neste contexto, a quitosana (**Figura 6**) que é um polissacarídeo natural derivado da quitina facilmente encontradas nas cascas de crustáceo e apresentam características como biocompatibilidade, antibacterianas, hidrofílica e sequestros de íons pesados, vem sendo amplamente utilizada na síntese de novos materiais com aplicações voltada para sensores químicos e bioimagem (RINAUDO, 2006; ZHAO et al., 2019). Dentre as vantagens de usar a quitosana como precursor de CDots, pode ser citada a sua grande quantidade de grupos aminas e grupos hidroxilas e que possibilita a síntese sem o uso de reagentes adicionais (WANG et al., 2015; YANG et al., 2012).

**Figura 6 - Estrutura de uma unidade do amino-polissacarídeo, a quitosana.**

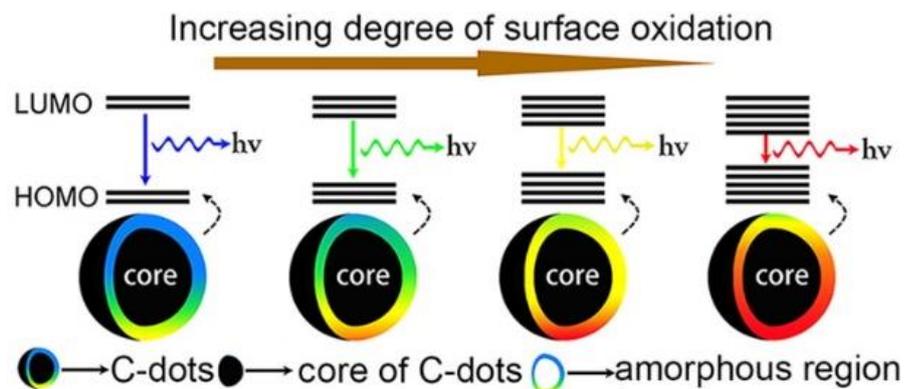


Fonte: AUTOR, 2021.

### 3.2.1 Propriedades luminescentes dos Carbon Dots

A origem dos mecanismos de emissão dos CDots ainda é alvo de estudos, uma vez que é dependente das variáveis sintéticas empregadas como: pH, temperatura, tempo de reação, rota de síntese, precursores e outros (LIU, 2020). Nesse caso, não é possível estabelecer um modelo universal para o mecanismo de luminescência dos CDots. No entanto, um dos mecanismos mais comumente citados e aceitos pela comunidade científica é o de estados de superfície (LIU, 2020). Esse mecanismo de emissão está inteiramente ligado ao grau de oxidação na superfície das nanopartículas de carbono e/ou à existência de grupos funcionalizantes (**Figura 7**) (LIU, 2020; WANG et al., 2015). Os CDots com maior grau de oxidação tendem a ter emissão com desvio para a região do vermelho, isso acontece devido ao encurtamento entre a distância do LUMO e HOMO, causando a diminuição da energia de gap e levando à emissão com comprimentos de ondas maiores (DING et al., 2016).

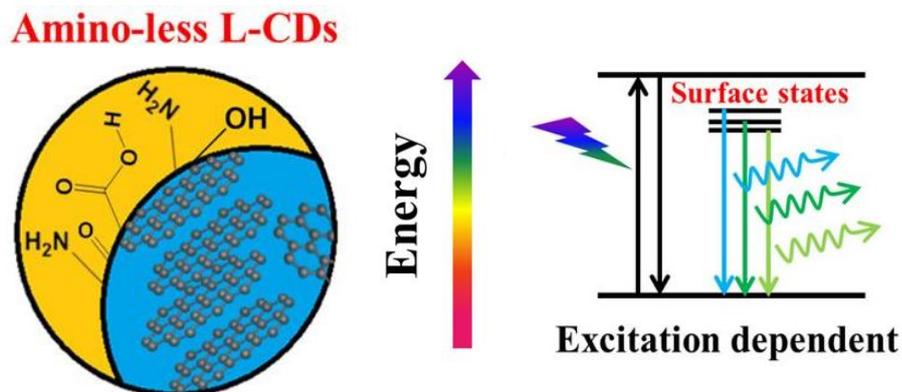
**Figura 7 - Esquema ilustrativo do comportamento luminescente dos CDots dependente do grau de oxidação da sua superfície.**



Fonte: Adaptação de XIONG, 2015.

Os grupos funcionalizantes também conhecidos como defeitos de superfície estão majoritariamente relacionados à existência de grupos polares na superfície dos CDots. Desse modo, cada grupo de superfície é responsável por introduzir novos níveis de energia, os quais produzem novas transições eletrônicas com comprimento de ondas específicos, fazendo com que a emissão seja dependente da excitação (**Figura 8**) (LI et al., 2014).

Figura 8 - Esquema ilustrativo dos CDots com defeitos de superfície e sua emissão dependente do comprimento de onda de excitação.



Fonte: Adaptação de LI; ZHANG; LIU; et al, 2014.

Devido a essas propriedades luminescentes e às características inerentes do CDots, a sua utilização em diversos campos científicos tem crescido. Quando comparados a alguns materiais como *quantum dots* e corantes luminescentes, os CDots apresentam maior biocompatibilidade, métodos de sínteses relativamente simples e mais ambientalmente compatível (DAS; BANDYOPADHYAY; PRAMANIK, 2018). Diante disso, esse material tem ganhando cada vez mais espaço nas aplicações de sensores químicos para detecção em solução ou sólido, bem como aplicações nas áreas de catálise, biomedicina, dispositivos ópticos e LEDs (WANG; HU, 2014). Além disso, os CDots também têm ganhado espaços na construção de novos dispositivos luminescentes de dupla emissão (SHI et al., 2019).

### 3.3. Materiais de dupla emissão baseados em MOFs/CDots

A união entre materiais capazes de exibirem propriedades luminescentes com dupla emissão surgiu como uma estratégia para obtenção de novos dispositivos ópticos que fossem capazes de apresentar maior grau de seletividade e sensibilidade, bem como diminuir possíveis interferências causadas nos dispositivos que apresentam um único componente de emissão (LEE; KIM; SESSLER, 2015). A união sinérgica de dois ou mais materiais também possibilita a construção de dispositivos com características e propriedades luminescentes elevadas (WANG et al., 2019a). A síntese desses materiais tem sido cada vez mais relatada na literatura e tem se apresentado como uma estratégia eficiente em várias áreas científicas (FU et al., 2018; QIN; YAN, 2018).

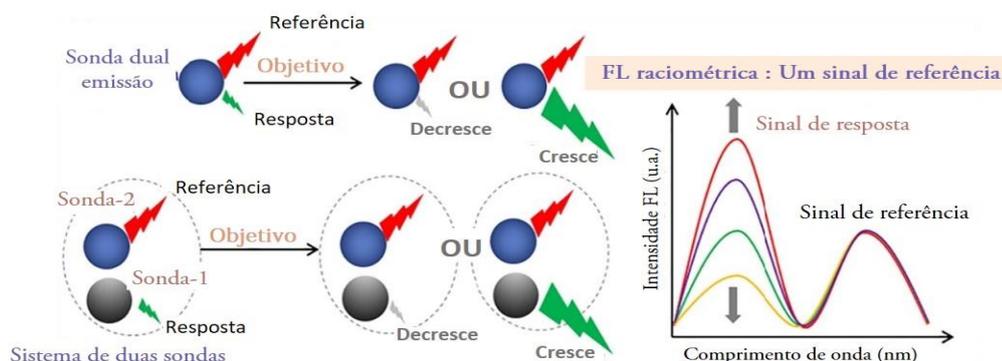
Nesta perspectiva, os CDots e as MOFs já têm sido relatados na construção de novos dispositivos de dupla emissão. Em particular, as MOFs por exibirem um alto volume de poro,

bem como a possibilidade de dopagem ou encapsulamento, além do que, quando constituídas de íons lantanídeos, exibem propriedades luminescentes únicas, apresentando-se como uma plataforma promissora na síntese de novos materiais com dupla emissão (FENG et al., 2015; YIN; YANG; YIN, 2017). Por outro lado, os CDots que apresentam luminescência ajustável a depender da abordagem de síntese utilizada podem servir como uma segundo componente de emissão, além do que, são materiais de fácil obtenção e de matéria abundante (YAN et al., 2020). Assim, sensores luminescentes com dupla emissão baseados na união sinérgica de CDots e MOFs contendo íon Eu(III) serviriam para a confecção de novos nanocompósitos com aplicação em diversas áreas científicas entre os quais se destacam os sensores químicos e de temperatura por apresentarem uma tendência nas pesquisas científicas e um potencial econômico (CHEN et al., 2020).

De forma geral, sensores luminescentes apresentam algumas vantagens como tempo curto de resposta, métodos de detecção simples e obtenção por meio de materiais de baixo custo, como é o caso do CDots. No entanto, quando esses sensores apresentam um único componente de emissão, eles podem ser facilmente afetado por fatores como efeito de concentração, condições do microambiente, e até mesmo divergência no componente óptico, desta forma os sensores de dupla emissão diminuiriam esses efeitos (GUI et al., 2019).

Uma estratégia utilizada para superar as limitações dos sensores de canal único é projetar sistemas luminescentes ratiométricos, por meio da introdução de um novo sinal de emissão, e esses componentes podem responder de forma geral de três maneiras. Uma delas atua com um dos sinais de emissão como uma espécie de detector (o que apresenta resposta ao analito), e a outra funcionaria como uma espécie de referência interna (autocalibração) (CHEN et al., 2020). Esse tipo de sensor pode atuar de diferentes formas. A primeira delas é com a introdução de um segundo sinal de emissão “insensível” (de referência), que melhoraria a reprodutibilidade da tradução do sinal por meio da razão entre a intensidade dos picos de emissão (**Figura 9**) (GUI et al., 2019).

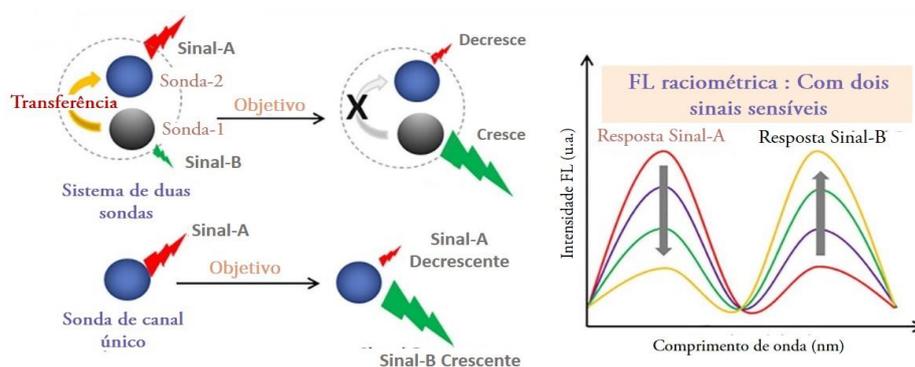
**Figura 9 - Esquema representativo de sistema luminescente como sensor ratiométrico atuando com um sinal resposta e um sinal de referência.**



Fonte: Adaptação de GUI et al., 2019.

A segunda forma de se obter um sistema ratiométrico seria os dois sinais de emissão atuando como sensíveis de forma reversível, assim, quando um sinal tivesse a sua intensidade aumentada (ligar), o outro teria sua intensidade suprimida (desligar), esse tipo de sensor também é capaz de aumentar a sensibilidade de resposta do método (**Figura 10**) (GUI et al., 2019). E uma terceira possibilidade dos sensores com dupla emissão seria a mudança de sinal nas mesmas proporções para os dois componentes espectrais, onde ambas aumentariam ou diminuiriam as suas intensidades igualmente (CHEN et al., 2020).

**Figura 10 - Esquema representativo do sistema luminescente como sensor ratiométrico atuando com dois sinais sensíveis.**



Fonte: Adaptação de GUI et al., 2019.

Trabalhos como o de Wang e colaboradores em 2019 também relatam a síntese de um material baseado em CDots e uma MOF constituída de íon Eu(III) e BTC por via solvotermal a uma temperatura de 100 °C por 24 horas. Eles mostraram que esse sistema funcionou como

um sensor de referência interna para detecção de Cr(VI) com um limite de detecção  $0,21\mu\text{M}$  (GUI et al., 2019).

### 3.4. Aplicações de sistemas ratiométricos

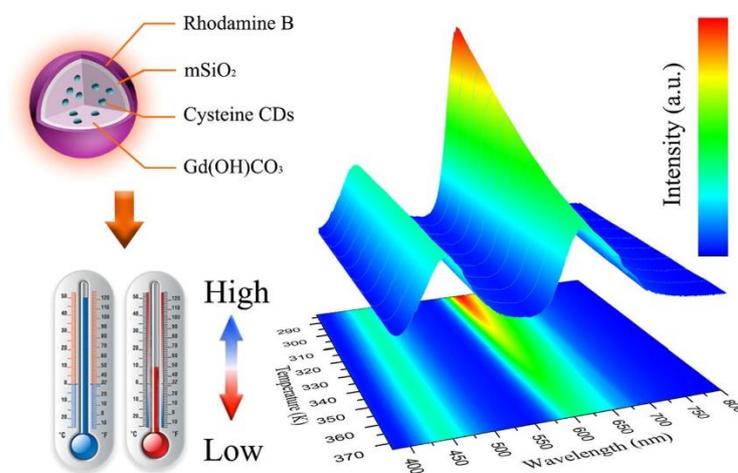
#### 3.4.1 Termômetro ópticos ratiométrico

A temperatura é um dos parâmetros mais importantes para ciência e desenvolvimento de uma sociedade e, por esse motivo, deve ser medida com maior grau de precisão possível (UCHIYAMA et al., 2017). Para se ter uma ideia, nos anos 2000, 80% do mercado para sensores já era voltado para a medição de temperatura (CHILDS; GREENWOOD; LONG, 2000). E com os recentes avanços da tecnologia, com a miniaturização contínua de circuitos integrados e com a construção de dispositivos microeletrônicos, faz-se ainda mais necessário a medição da temperatura em escala de micros ou até mesmo de nanômetros (JAQUE; VETRONE, 2012; WANG et al., 2020a; ZHU et al., 2019). Desta forma, sensores tradicionais de temperatura, a exemplo dos termopares, não se adequam às medições de temperatura nessa escala, que normalmente necessitam de detectores não invasivos para medir o fluxo de calor (ZHOU et al., 2018).

Assim, a busca por novos termômetros capazes de atenderem essas exigências decorrentes dos avanços tecnológicos tem fomentado a pesquisa de síntese de novos materiais e métodos de medição da temperatura. Nesse sentido, os sensores luminescentes para temperatura têm se destacado por apresentarem alta sensibilidade, excelente resolução espacial e temporal e a possibilidade de medição não invasiva (ZHOU; YAN, 2015). Dentre os materiais que podem atuar como sensores luminescentes de temperatura, as MOFs baseadas em íons lantanídeos, em especial aquelas que apresentam em sua composição Tb(III) e Eu(III), vêm sendo bastante relatada para medições que vão desde a faixa criogênica até as temperaturas amenas (BRITES et al., 2010).

As nanopartículas de carbonos, os CDots também, têm sido relatadas para síntese de novos termômetros óptico. Em especial, CDots em união com outros materiais luminescentes têm ganhado maior destaque na aplicação de sensores ratiométrico de temperatura (MOHAMMED; OMER, 2020). Como exemplo, Zhu e colaboradores relataram em 2018 a síntese de um nanocompósito core-shell, baseada em CDots e Rodamina B para serem aplicados como sensor luminescente de temperatura (**Figura 11**). Eles mostraram que o sensor atuou de forma ratiométrico em uma faixa de temperatura entre 283 e 373 K, com uma sensibilidade térmica relativa máxima de  $1,39\% \text{ K}^{-1}$  (ZHU et al., 2019).

**Figura 11 - Sensor luminescente com dupla emissão baseado em CDots e Rodamina B como sensor ratiométrico de temperatura na faixa de 283 a 273 K.**



Fonte: ZHU et al., 2019.

### 3.4.2 Sensores luminescentes ratiométricos na detecção de íons

Sensores ratiométricos luminescentes também foram usados para a detecção de íons, moléculas, e espécies que apresentem toxicidade comprovada. Em especial, algumas espécies como Cr(VI), Pb(II) e Hg(II), apresentam grandes riscos à biota e à saúde humana quando em concentrações acima do permitido, por isso é de extrema importância para sociedade monitorar e analisar os níveis de concentração dessas espécies no meio ambiente (OWLAD et al., 2009).

O Cromo (Cr) é um dos elementos de transição pertencente ao grupo VI-B da tabela periódica e existe em diferentes valências, sendo as mais predominantes Cr(III) e Cr(VI). Geralmente essas espécies são encontradas ligadas à matéria orgânica no solo e nos ambientes aquáticos ou associadas ao oxigênio na espécie de cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) ou dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) (BECQUER et al., 2003). Esse metal pode ser encontrado em todas as fases do ambiente, solo, água e ar, podendo variar de 10 a 50  $\text{mgkg}^{-1}$  no solo, de 0,1 a 117  $\mu\text{gL}^{-1}$  para água doce e 0,2 a 50  $\mu\text{gL}^{-1}$  para água salgada (SHANKER et al., 2005).

O Cromo, em suas diferentes espécies, tem sido amplamente utilizado nas indústrias de processos antropogênicos, a exemplo dos acabamentos em couro, da produção de aço e refinaria, do revestimento de metal e da fabricação de corantes (DIMA; SEQUEIROS; ZARITZKY, 2015). Além disso, o Cr(III) desempenha um papel importantíssimo no metabolismo da glicose, gorduras e proteínas, potencializando a ação da insulina, em contrapartida, na sua forma de Cr(VI), ele é altamente tóxico e apresenta propriedades que

podem causar câncer, a contaminação em seres humanos pode ocorrer tanto por via oral, através de água ou alimentos, como por meio da atmosfera (DUBEY; GOPAL, 2007).

A exposição de humanos ao Cr (VI) em concentrações elevadas pode gerar efeitos que vão desde sintomas simples a impactos no DNA, podendo levar a danos célula e conseqüentemente a câncer a depender do tempo e dos níveis de concentração (PATRA; PRADHAN; PATRA, 2018). Por esse motivo, os órgãos responsáveis por determinar leis de preservação do meio ambiente e da saúde, como o CONAMA e o Ministério da Saúde, estabelecem que o nível máximo de Cromo total presente na água doce não ultrapasse  $0,05 \text{ mgL}^{-1}$  (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2004).

Entre os meios de detecção atualmente disponível para íons, há cromatografia iônica (CI), espectro de absorção atômica (SAA), espectro de massa com acoplado indutivamente a um plasma (CP-MS) e espectrofotometria à fluorescência (YUAN et al., 2008). Entretanto, grande parte desses métodos necessitam de pré-tratamento de amostra, manutenção de equipamento onerosas, operadores especializados, e, em alguns casos, longos tempos de análises.

Assim, o desenvolvimento de sensores luminescentes de forma simples e barata tem sido uma tendência atual por eles apresentarem vantagens (CHEN et al., 2020). Trabalhos como o de Wang e colaboradores em 2018 relataram a utilização de CDots provenientes de ácido cítrico e glicina para aplicação de sensores luminescente de alta rendimento quântico (78 %) na detecção de Cr(VI) com limite de detecção de  $4,16 \mu\text{M}$  (WANG et al., 2018). Mas, em 2019, Wang e colaboradores relataram a síntese de um sensor ratiométrico baseado na união de CDots e MOF de íon Eu(III) para a detecção de Cr(VI).

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Considerações iniciais

O presente trabalho foi realizado em diferentes etapas: i) Síntese das nanopartículas de carbono (CDots derivado de quitosana) via método hidrotermal; ii) Síntese da EuBDC e do nanocompósito CDots/EuBDC mediada por ultrassom à temperatura ambiente (25 °C); iii) Caracterizações estruturais, morfológicas, termogravimétricas e porosimétricas dos materiais sintetizados; iv) Estudos fotofísicos dos materiais sintetizados; v) Investigação do efeito da temperatura sob os componentes de emissão do sistema nanocompósito CDots/EuBDC e determinação da sensibilidade térmica do sistema como sensor ratiométrico luminescente; vi) Incorporação do CDots/EuBDC em uma membrana e, posteriormente, avaliação do seu comportamento de emissão frente ao Cr(VI) como sonda ratiométrica luminescente.

Toda parte experimental de síntese e caracterização foi realizada em parceria com o Grupo de Catálise e de Reatividade Química do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas (GCar/IQB/UFAL), o Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais do Grupo de Óptica e Nanoscopia pertencente ao Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas e o Laboratório Multiusuário de Microscopia da Alta Resolução do Instituto de Física (LabMic/UFG).

### 4.2 Reagentes e soluções

Os reagentes e os solventes utilizados nos experimentos foram de grau analítico de pureza e a água utilizada no preparo das soluções foi ultrapura ( $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ), obtida pelo sistema Master System MS2000 (Gehaka, Brasil). Os reagentes utilizados para a obtenção de CDots, EuBDC e CDots/EuBDC, bem como seus respectivos precursores foram óxido de európio (III), ácido bezeno-1,4-dicarboxílico e ácido nítrico, todos da Sigma-Aldrich e com pureza acima de 98%, à exceção do ácido nítrico de 65%, enquanto o ácido acético e o álcool etílico foram obtidos da Dinâmica com pureza de 99% e 96%, respectivamente, e o hidróxido de sódio foi obtido da Vetec com pureza de 97%, a quitosana em pó (grau de desacetilação 85%) e a polivinilpirrolidona também foram obtidas da Sigma-Aldrich.

Os reagentes utilizados na preparação para solução mãe do tampão Britton-Robinson (100 mM) foram 1,44 mL de ácido acético 99,7%, 0,3549 g de ácido bórico e 0,1546 g de ácido fosfórico, todos foram misturados e volumados para 25 mL. A partir da solução mãe, foram

preparadas diluições para 1 mM do tampão e seus respectivos pH ajustados para 5, 7 e 9 por meio da adição de NaOH ou HCl 1 M.

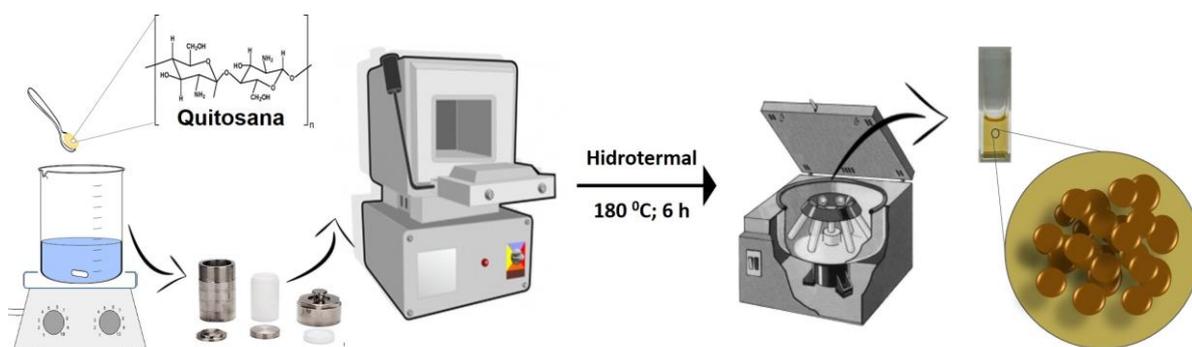
Para estudos de interação do CDots/EuBDC com íons promovendo um possível efeito da supressão de luminescência, foram preparadas soluções (10 mM) a partir de sais de FeCl<sub>3</sub>, CdCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, MnCl<sub>3</sub> e NH<sub>4</sub>Cl todos com grau de pureza maiores que 97 % e sais de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>). Todas as soluções foram preparadas em água ultrapura. Para o K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, foram preparadas soluções estoque adicionais de 10, 5 e 0,5 mgL<sup>-1</sup> para estudos posteriores. Todas as vidrarias foram lavadas cuidadosamente após cada procedimento.

### 4.3 Síntese e preparação dos materiais CDots, EuBDC e CDots/EuBDC

#### 4.3.1 Síntese dos *carbon dots* (CDots)

Os CDots derivados da quitosana foram preparados de acordo com protocolos estabelecidos na literatura com algumas adaptações (YANG et al., 2012). Inicialmente, 0,5 g de quitosana foi adicionada em 50 mL de ácido acético a 10% e dissolvendo por agitação magnética a temperatura ambiente por 30 minutos para obtenção do gel precursor dos CDots. Posteriormente, 12 mL dessa solução gelatinosa foi transferida para um reator de teflon revestido de aço inox, levado à mufla e aquecido a 180 °C por 6 h. Após o resfriamento total do material à temperatura ambiente, a solução de cor acastanhada escura foi filtrada em papel filtro, centrifugada a 15000 rpm por 10 minutos para separar os CDots do material de partida e de partículas maiores e, finalmente, filtrada por uma membrana com uma abertura de 0,22 µm e armazenada em refrigerador a 5 °C para futuro uso. A **Figura 12** representa um diagrama esquemático da metodologia empregada para obtenção dos CDots.

**Figura 12 - Diagrama esquemático da metodologia utilizada para síntese dos CDots a partir da quitosana.**



Fonte: AUTOR, 2021.

#### 4.3.2 Benzeno-1,4-dicarboxilato disódico [Na<sub>2</sub>BDC]

O ligante benzeno-1,4-dicarboxilato disódico foi obtido com base no trabalho reportado por Wanderley e colaboradores (2011) com algumas adaptações (WANDERLEY; JÚNIOR, 2011). A princípio, foi preparada uma solução de do ácido benzeno-1,4-dicarboxílico (H<sub>2</sub>BDC: 10 mmol, 50 mL de H<sub>2</sub>O) e uma solução de hidróxido de sódio 2,0 molL<sup>-1</sup> na proporção molar 1:2 (ácido:hidróxido), separadamente. Posteriormente, a solução de NaOH<sub>(aq)</sub> foi gotejada lentamente na solução do ácido benzeno-1,4-dicarboxílico, sob agitação vigorosa e a uma temperatura de 60 °C. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento (temperatura de 130 °C) até atingir 1/3 do seu volume inicial, para que fossem adicionados 20 mL de etanol P.A., culminando na precipitação do sal Na<sub>2</sub>BDC. O sal foi separado por centrifugação a 5.000 rpm por 3 minutos e secado em alto vácuo.

#### 4.3.3 Nitrato de Európio [Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O]

O nitrato de Európio foi obtido a partir da preparação de uma solução de óxido de Európio (2,85 mmol, 50 mL de H<sub>2</sub>O) e ácido nítrico concentrado, em uma proporção molar 1:6 (óxido:ácido). O pH da solução foi ajustado para 5, por meio do acréscimo de água deionizada e evaporação, respectivamente. A cristalização do material foi induzida por atrito, com auxílio de um bastão de vidro, e o material formado foi seco sob alto vácuo.

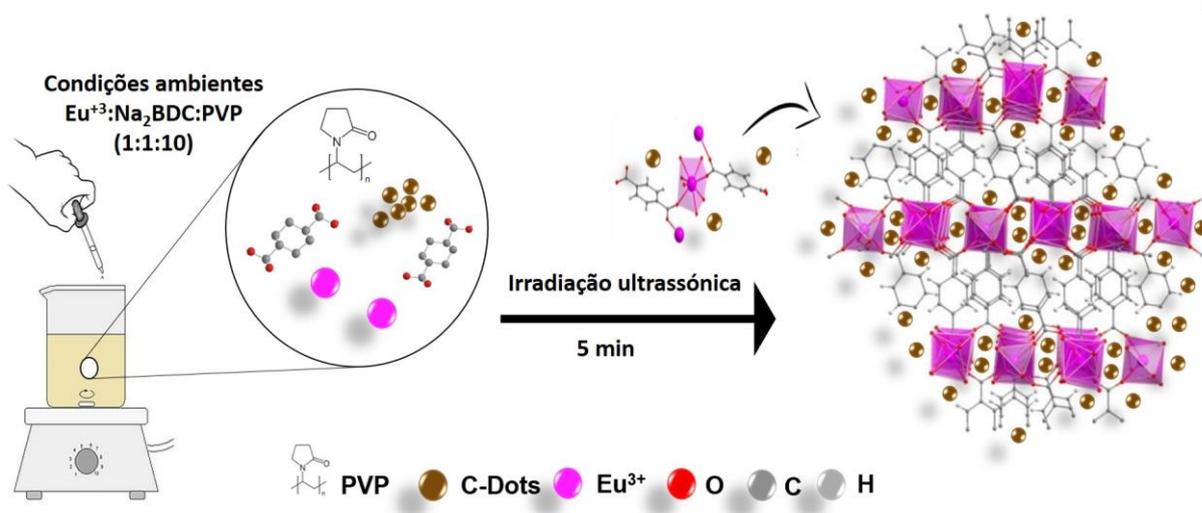
#### 4.3.4 Sínteses EuBDC e do nanocompósito CDots/EuBDC.

A MOF baseada em Európio foi sintetizada tomando como parâmetro o trabalho de Vilela e colaboradores (VILELA et al., 2014). Para tanto, foram estabelecidas condições de sínteses mais brandas, como o emprego do agente passivante PVP, a temperatura ambiente, a água como solvente, a irradiação ultrassônica e as proporções molares 1:1:10:7200 (Eu(III):BDC:PVP:H<sub>2</sub>O). As sínteses foram realizadas na ausência e na presença de CDots dando origem ao EuBDC e nanocompósito CDots/EuBDC.

Para obtenção do nanocompósito CDots/EuBDC, foram utilizados 30 ml de uma solução de nitrato de Európio (0,5 mmol), 0,5 mL da suspensão do CDots (5,7 mgmL<sup>-1</sup>), 19,5 mL de solução de PVP (5 mmol) e 20 mL de solução Na<sub>2</sub>BDC (0,5 mmol). Primeiramente, foram misturadas a solução de nitrato de Európio e a suspensão de CDots sob agitação magnética, seguido pela adição do PVP. Posteriormente, foi gotejado lentamente na mistura a solução Na<sub>2</sub>BDC até a formação de uma suspensão leitosa. Ao final desse procedimento, o material foi imediatamente levado à irradiação ultrassônica durante 5 min (**Figura 13**). A

suspensão foi mantida sob repouso por 1 h e o precipitado foi separado por centrifugação a 8.000 rpm por 10 min, lavado 3 vezes em etanol P.A e, finalmente, seco a vácuo.

**Figura 13 - Esquema ilustrativo da metodologia utilizada para síntese do nanocompósito CDots/EuBDC.**



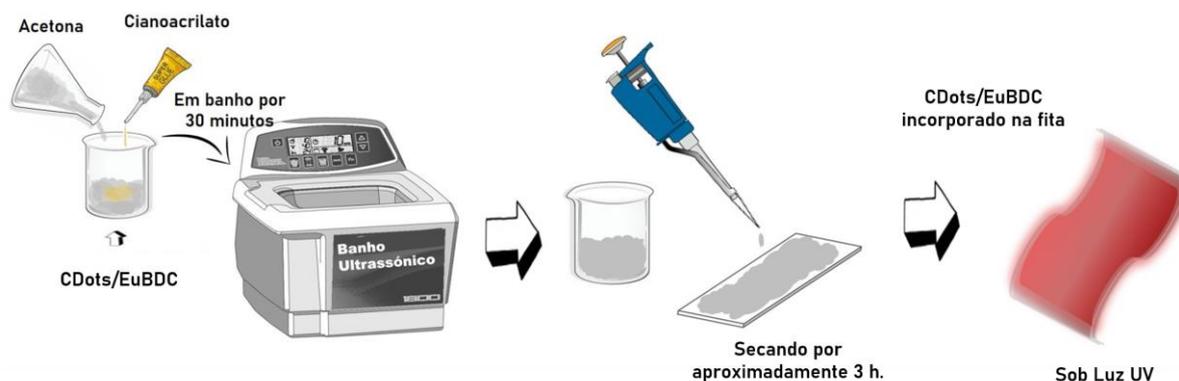
Fonte: AUTOR, 2021.

Para a obtenção do EuBDC, foi realizado o mesmo procedimento do CDots/EuBDC na ausência de CDots. O volume total da reação foi ajustado com o acréscimo de água na solução de PVP.

#### 4.3.5 Incorporação do CDots/EuBDC em membrana de cianoacrilato

A incorporação do nanocompósito em cianoacrilato para formação da membrana luminescente (M\_ CDots/EuBDC) foi realizada com base na metodologia desenvolvida por Li e colaboradores (LI et al., 2019a). Nesse procedimento, foi inicialmente preparada uma solução de cianoacrilato a  $90 \text{ mg mL}^{-1}$  (1,8 g em 20 mL de acetona com pureza de 99,7%), mais popularmente conhecida como cola superbond de alta viscosidade (cola comercial). A solução foi agitada manualmente até a completa solubilização da cola, em seguida, foram acrescentados 3 mg do CDots/EuBDC e levada à irradiação ultrassônica por 30 min. Após esse intervalo de tempo, a suspensão foi gotejada cuidadosamente em uma lâmina de vidro previamente limpa. O material foi seco ao abrigo da luz e controle de temperatura por aproximadamente 3 h. Posteriormente, a membrana contendo em sua matriz CDots/EuBDC foi retirada cuidadosamente da lâmina de vidro e armazenada de forma adequada para estudos futuros.

**Figura 14 - Esquema ilustrativo da metodologia utilizada para a incorporação do CDots/EuBDC na membrana de cianoacrilato (M\_CDOTS/EuBDC).**



Fonte: AUTOR, 2021.

## 4.4 Caracterizações e Materiais

### 4.4.1 Difrações de Raios-x de pó (DRX)

O EuBDC e o nanocompósito CDots/EuBDC foram caracterizados por Difração de Raios-X de pó. Para isto, todas as amostras foram previamente secas em estufa a 90 °C e, em seguida, maceradas em cadinho de porcelana para a confecção das pastilhas. Foi utilizado o equipamento da Shimadzu modelo XRD-6000, com fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), a uma voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA, filtro de Ni. Os difratogramas foram obtidos na faixa de 5 a 50 °, com velocidade de goniômetro de 2°/min e passo angular de 0,02 °.

O grau de cristalinidade foi calculado a partir do padrão de DRX usado a Eq. (1), onde  $A_c$  é a área sob cada pico cristalino com índice  $i$  e  $A_t$  é a área total sob o difratograma (LOPEZ-RUBIO et al., 2008).

$$\chi_c = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} A_{c_i}}{A_t} \quad (1)$$

### 4.4.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho médio foram obtidos com o auxílio do equipamento Termo Scientific modelo Nicolet e IR1200. Para a composição das pastilhas de CDots, foi gotejado aproximadamente 1 mL da solução estoque de CDots em 20 mg de KBr e levada à estufa a 100 °C por 24 h. As pastilhas referentes ao EuBDC, aos CDots/EuBDC e a

alguns dos seus respectivos precursores, também foram obtidas a partir da mistura de uma pequena quantidade de KBr (previamente secos a 140 °C). A faixa espectral abrangida para todas as análises foi de 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.4.3 Análises termogravimétrica (TGA/DTA)

A análise termogravimétrica foi realizada empregando um equipamento Shimadzu modelo TGA-50 na faixa de temperatura de ambiente a 25 – 900 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio. Para todas as análises foram utilizados cadinhos de alumínio de 70  $\mu\text{L}$  e massa de amostra de aproximadamente de 10 mg.

#### 4.4.4 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

Os tamanhos das partículas foram verificado utilizando uma suspensão aquosa de CDots por meio do Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS), através do equipamento Zetatracc, o qual possui uma cuba interna equipada com dois probes ópticos de capacidade 0,7 – 3 mL de amostra, com a faixa de tamanho detectável entre 0,8 nm a 6,5  $\mu\text{m}$ .

#### 4.4.5 Proximidade de nitrogênio

As análises relacionadas à porosidade dos materiais foram coletadas utilizando-se o instrumento da marca Nova 2200. Todas as amostras foram pré-tratadas termicamente durante 12 h sob vácuo e 110 °C para a remoção de traços de água de hidratação. Em seguida, as amostras foram analisadas através de adsorção/dessorção de fluxo  $\text{N}_2$  a 196 °C. A área superficial específica fora obtida pelo próprio equipamento através do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

#### 4.4.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de microscopia foram adquiridas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), JEM 2100 – JEOL, operando a 200 kV. As amostras foram preparadas por meio de diluição das nanopartículas em água ultrapura na proporção de 1:2 e homogeneizada em banho ultrassom durante 15 min. Posteriormente, elas foram adicionadas gota a gota em um grid de cobre coberto com filme de carbono (Ted Pella Inc., Redding, CA, USA). As imagens obtidas por meio do MET foram tratadas com o programa OmageJ utilizado a função gaussiana para determinar o tamanho médio das partículas de CDots.

#### 4.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia foram adquiridas em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de alta resolução por emissão de campo da TESCAN modelo Mira3 FEGSEM, com tensão de aceleração de 10 kV. As amostras foram previamente secas em estufa (90°C) e maceradas em cadinho de porcelana, sendo por fim fixadas sobre fita de carbono e recobertas com filme fino de ouro antes das medidas. As imagens foram coletadas com magnificação entre 2 e 50 kx.

#### 4.4.8 Espectroscopia por absorção na região do ultravioleta e visível (UV-vis)

As análises de espectroscopia por absorção no ultravioleta e visível foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu UV-3600 (UV-vis-NIR). O material foi previamente diluído em uma proporção de 20 µL da suspensão concentrada de CDots em 3 mL de água, a fim de se obter uma melhor visualização das bandas de absorção. As amostras foram acondicionadas em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm. Onde, realizou-se varreduras no intervalo de 200 a 500 nm, a fim de evidenciar as bandas de absorção, características dos CDots.

#### 4.4.9 Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência dos materiais sintetizados CDots, EuBDC e CDots/EuBDC, foram registrados utilizando o fluorímetro Fluorolog (HORIBA). O aparelho é equipado com monocromador modelo FL-1039/40, lâmpada de xenônio 450 W e um fotomultiplicadora detector (modelo R928P). Todas as análises foram realizadas em condições de temperatura e pressão ambiente (25 °C, 1 atm).

As medidas foram realizadas nas seguintes condições: abertura de fenda de excitação emissão de 3 nm e incremento de 2 nm. O material foi previamente diluído em uma proporção de 20 µL da solução de CDots em 3 mL de água e acondicionado em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm. A emissão foi monitorada na faixa de 390 – 650 nm do espectro eletromagnético com excitação variável num intervalo de 310 – 410 nm.

Os espectros de emissão e excitação relativos aos materiais EuBDC e CDots/EuBDC foram obtidos através de análise em pó, tendo sido o sólido fixado em fita de carbono, introduzida no porta amostra acoplado ao fluorímetro. As medidas foram realizadas com fendas de excitação e emissão de 1 nm e incremento de 1 nm. O espectro de excitação foi obtido com monitoramento de  $\lambda_{em} = 614$  nm e  $\lambda_{em} = 450$  nm, em uma faixa de 240 – 550 nm e 240 – 450

nm, respectivamente. Já os espectros de emissão foram registrados numa faixa de 400 – 720 nm com excitação variada (280 – 390 nm).

O tempo de vida do EuBDC e CDots/EuBDC foram coletados excitando as amostras no ligante em  $\lambda_{ex} = 295$  nm e monitorando a emissão da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (615 nm). Os coeficientes de emissão espontânea  $A_{0J}$  foram obtidos pela Eq. (2), onde  $I_{01}$  e  $I_{0J}$  são as áreas integradas dos  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  (onde,  $J = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ ) e com  $\nu_{01}$  e  $\nu_{0J}$  sendo energia de baricentro, respectivamente. A Eq. (2) é dada pela expressão  $A_{01} = 0.31 \times 10^{-11}(n)^3(\nu_{01})^3$ , e seu valor é estimado em  $50 \text{ s}^{-1}$  (CARNALL; CROSSWHITE; CROSSWHITE, 1978).

$$A_{0J} = A_{01} \left( \frac{I_{0J}}{I_{01}} \right) \left( \frac{\nu_{01}}{\nu_{0J}} \right) \quad (2)$$

A eficiência quântica de emissão ( $\eta$ ) foi calculada pela Eq. (3), em que  $A_{rad}$  é a taxa de decaimento radiativo obtido pela soma dos coeficientes experimentais de emissão espontânea  $A_{0J}$  para cada transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ . A taxa total de decaimento radiativo ( $A_{total}$ ) é dada pela relação  $A_{total} = \tau^{-1}$ , onde  $\tau$  é o tempo de vida para o decaimento radiativo associado com a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Finalmente, a taxa de decaimento não-radiativo ( $A_{nrad}$ ) foi determinada pela diferença  $A_{nrad} = A_{total} - A_{rad}$  (JUNIOR; SA; DONEGA, 1997; SÁ et al., 2000).

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \times 100 \quad (3)$$

#### 4.5 Aplicações do CDots/EuBDC como sensor óptico termométrico

As medidas no CDots/EuBDC como sensor luminescente de temperatura também foram registradas no fluorímetro Fluorolog (HORIBA) apresentado na seção 4.4.9, nas mesmas condições de abertura de fendas e incremento para as análises em pó. A diferença entre os aparatos foi que, para essas medidas, a amostra em pó foi fixada sobre uma plaquinha aquecedora posicionada verticalmente frente ao feixe de luz, o que possibilitou avaliar a emissão com  $\lambda_{exc} = 370$  nm do CDots/EuBDC frente à variação de temperatura na faixa de 303-393 K. A variação da temperatura foi monitorada com o auxílio de um termopar acoplado ao aquecedor, e as medidas foram coletadas nos intervalos de 5 K. Para cada medida, foi esperado um tempo de 10 min para a estabilização da temperatura.

A curva da equação da reta foi construída a partir das razões das áreas integradas do CDots ( $I_{CDots}$ , 390-550 nm) e a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  ( $I_{Eu}$ , 600-630 nm) para definir o parâmetro termométrico ( $\Delta = I_{CDots}/I_{Eu}$ ).

#### 4.6 Ensaios de fluorescência para detecção de Cr (VI)

Para os ensaios de fluorescência na detecção de Cr (VI), primeiramente foi investigado a cinética de estabilidade da interação entre a sonda e o analito nas condições otimizadas, fenda de excitação e emissão de 3 e 2 nm, respectivamente, incremento de 1 nm. Para essas medidas, foram utilizadas fitas de M\_Cdots/EuBDC com largura e altura aproximadamente de 10 e 25 mm, respectivamente. As fitas de M\_CDots/EuBDC foram submersas diagonalmente em cubeta de quartzo (caminho óptico de 1 cm) contendo 3 mL da solução tampão Britton-Robinson (1 mM) em pH 5, 7 e 9. A cinética de interação foi avaliada na presença de Cr (VI) (0,05 mgL) nos intervalos de 0-60 min, sendo as medidas registradas a cada 5 min com  $\lambda_{exc} = 340$  nm.

A detecção de Cr (VI) foi realizada na melhor condição otimizada por meio de titulação. Para essas medidas, foi utilizado uma solução de partida de dicromato de potássio ( $10 \text{ mgL}^{-1}$ ), para a construção da curva analítica na faixa de concentração de  $0,01 - 0,15 \text{ mgL}^{-1}$ . A curva para equação da reta foi construída a partir das razões de intensidade de emissão do CDots (centrada em 420 nm) e do íon Eu (III) (centrado em 615 nm,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) *versus* a concentração de Cr (VI), com um  $n = 5$ .

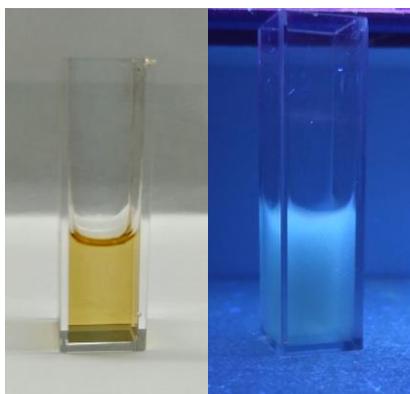
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, serão apresentados os resultados referentes às caracterizações das propriedades estruturais, morfológicas e fotofísicas dos *carbon dots* e do material nanocompósito (CDots/EuBDC), obtido após a incorporação do CDots na EuBDC. Posteriormente, serão apresentadas as aplicações do CDots/EuBDC em termometria óptica e detecção de Cr (VI).

### 5.1 Síntese do Carbon Dots.

O gel de quitosana preparado na secção 4.3.1, o qual foi carbonizado por via hidrotermal, apresentou-se na forma de solução com coloração acastanhada, a qual é comumente descrita para os CDots provenientes da quitosana (YANG et al., 2012). Quando diluído e exposto à luz ultravioleta (comprimento de onda 365 nm), as nanopartículas apresentaram luminescência na região do azul (**Figura 15**).

**Figura 15 - Imagem da solução de CDots sintetizado a partir da quitosana, exposta à luz UV a 365 nm.**



Fonte: AUTOR, 2021.

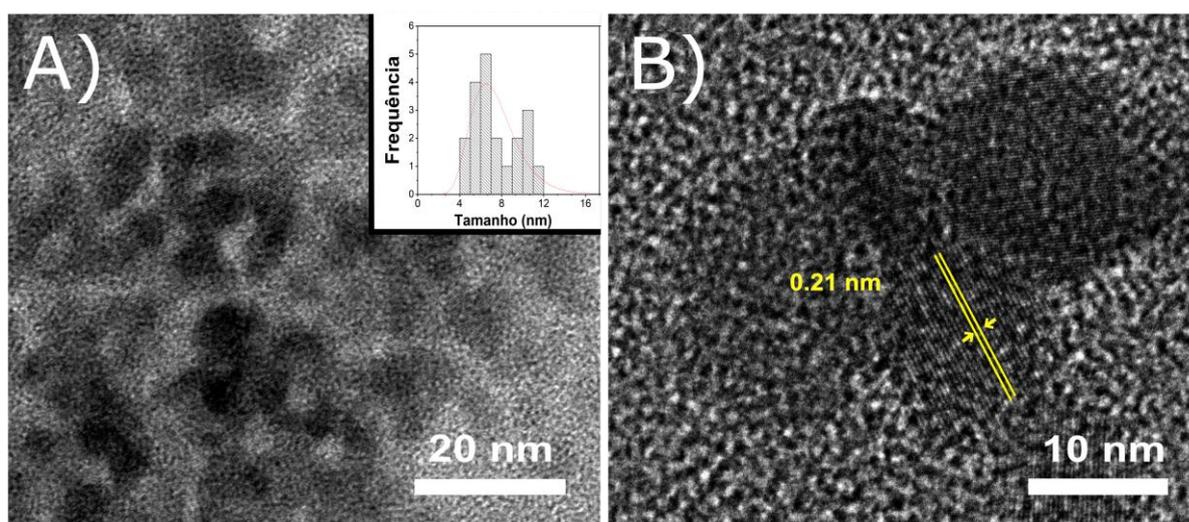
#### 5.1.1 Composição química e morfologia do Carbon dots

O tamanho médio das nanopartículas de carbono primeiramente foi investigado pelo espalhamento dinâmico da luz (DLS), no qual se obteve o diâmetro hidrodinâmico da amostra levando em consideração as associações de contra íons, camadas de hidratação e aglomerações de partículas (NOMURA et al., 2014). O resultado obtido no DLS para amostra de CDots apresentou diâmetro médio de 8,14 nm estando de acordo com literatura, que reporta CDots a partir da quitosana por outras vias de síntese (WANG et al., 2015).

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para investigar aspectos morfológicos e tamanho médio do CDots. Sua micrografia revelou nanopartículas bem dispersas de morfologia quase esférica e tamanhos inferiores a 10 nm (**Figura 16A**). Em outra imagem com maior magnificação (**Figura 16B**), foram identificados planos cristalinos com distâncias interplanares de 0,21 nm, referente ao plano (100) característico da estrutura do grafite que, por sua vez, constitui o núcleo dos CDots (HE et al., 2018; OLIVEIRA et al., 2000; SONG et al., 2018; WANG et al., 2014b).

A microscopia eletrônica de transmissão também é uma técnica que permite verificar a distribuição de tamanho e morfologia de uma nanopartícula com mais detalhes, assim, utilizando software ImageJ e uma imagem com aproximadamente 20 nanopartículas, foi construído um histograma (*insert* na **Figura 16A**) que revelou um tamanho médio das nanopartículas de  $7,2 \pm 2,2$  nm, esse resultado está próximo ao tamanho observado nas medidas obtidas no DLS e corrobora com as imagens de MET para CDots na literatura (BAKER; BAKER, 2010). Assim, esses resultados apontam a formação de CDots pela metodologia adotada com características bem elucidadas na literatura para essas nanopartículas, a exemplo da morfologia quase esférica, tamanhos inferiores a 10 nm e um núcleo formado por uma estrutura grafítica (TUERHONG; XU; YIN, 2017).

**Figura 16 -** Imagens da MET das nanopartículas de carbono com *insert*: histograma de distribuição de tamanho dos CDots (A), Imagem dos CDots destacando o espaçamento interplanar característico de estrutura grafítica (B).

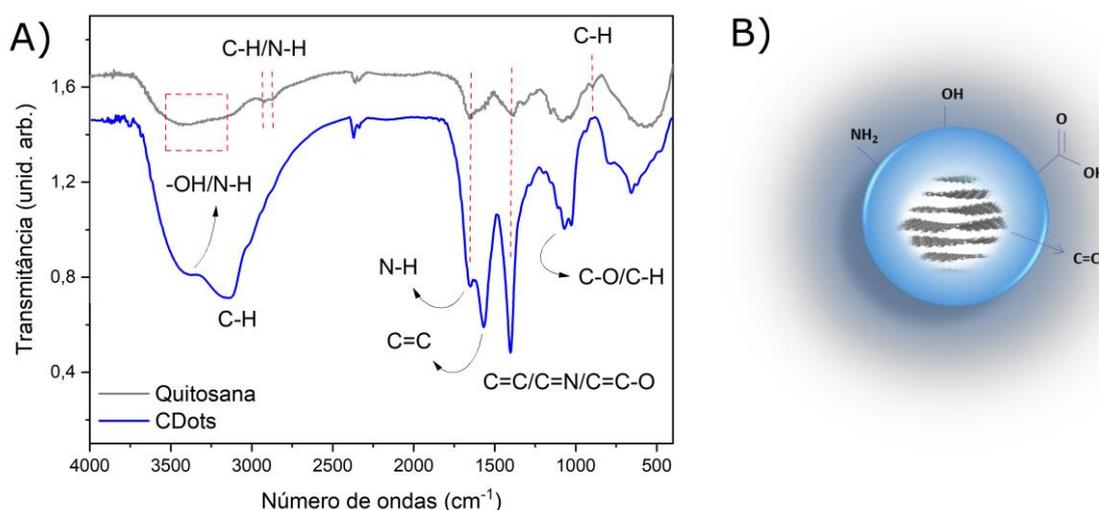


Fonte: AUTOR, 2021.

Um dos possíveis mecanismos usados para descrever as propriedades luminescentes dos CDots é a existência de estados/defeitos de superfície promovidos por diversos grupos funcionais presentes na mesma (LIU et al., 2019). A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é uma técnica utilizada para investigar a composição química de uma amostra e tem sido bastante utilizada na caracterização da estrutura química dos CDots e na identificação de grupos funcionais de superfície (HU et al., 2017).

Os espectros de infravermelhos com transformada de Fourier (FT-IR) dos CDots com seu respectivo precursor (quitosana) estão apresentados na **Figura 17**. O espectro da quitosana (linhas cinza) exibiu bandas características desse material. Foi identificada uma banda larga, entre  $3530$  e  $3260\text{ cm}^{-1}$  referente às vibrações de estiramentos OH e de deformação axial de N-H (LIU et al., 2016). Em  $2930$  e  $2880\text{ cm}^{-1}$ , observou-se uma banda associada à vibração de estiramento simétrico e assimétrico de C-H de metileno, respectivamente, já em  $890\text{ cm}^{-1}$ , é observada uma banda possivelmente de vibrações de deformação C-H do anel piranose (AMARANTE; GARCIA; BARBOSA, 2016).

**Figura 17 - (A) Espectro de FTIR do CDots sintetizado e da quitosana. (B) Esquema representativo do CDots sintetizado com seus respectivos grupos de superfície.**



Fonte: AUTOR, 2021.

Já o espectro do CDots revelou a presença de duas bandas em  $3431$  e  $3090\text{ cm}^{-1}$  que pode estar associada aos estiramentos dos -OH de álcool e C-H para carbonos  $sp^2$ , respectivamente. Também foi observado um notável aumento em dois sinais presentes em  $1571\text{ cm}^{-1}$  possivelmente relacionado a N-H e  $1398\text{ cm}^{-1}$  para o estiramento C=C. Além disso, na

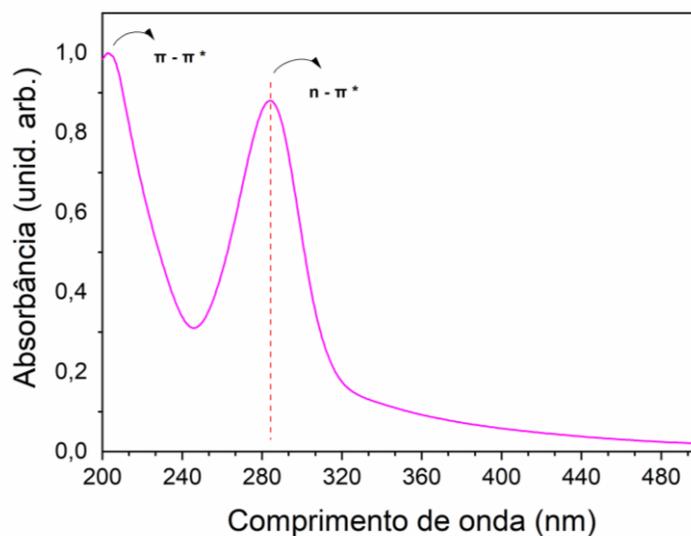
região entre 1150-980  $\text{cm}^{-1}$ , são verificadas bandas que sugerem estiramentos relacionados a C=C/C=N/C=C-O, as quais são características de CDots derivados da quitosana e, na maioria dos casos da literatura, associadas aos principais defeitos de superfície desses CDots. Não foi observada a banda em 890  $\text{cm}^{-1}$ , o que pode ser um indicativo da decomposição da cadeia cíclica da quitosana durante a carbonização no processo de síntese, conforme já é reportado por alguns autores que trabalharam com CDots derivado da quitosana (LIU et al., 2016; YANG et al., 2012).

### 5.1.2 Propriedades fotofísicas do CDots

Em geral, as propriedades ópticas dos CDots estão estreitamente relacionadas aos diferentes grupos de superfícies presentes no material, bem como aos seus respectivos tamanhos, e tais características são dependentes dentre outros fatores da abordagem de síntese escolhida e do precursor (LIU et al., 2019). Assim, as medidas de UV-Vis e de fluorescência são técnicas fundamentais para compreender as propriedades fotofísicas dos CDots.

A análise de UV-Vis do CDots (**Figura 18**) exibiu bandas de absorções características dos CDots na região UV do espectro eletromagnético (AMJADI et al., 2017). A primeira banda centrada em 202 nm é atribuída à transição  $\pi - \pi^*$  referente às ligações C=C da estrutura gráfica presente no núcleo dos CDots (AMJADI et al., 2017). O espectro de UV-Vis também revelou uma segunda banda de absorção centrada em 284 nm, atribuída à transição  $n - \pi^*$  referente aos grupos nitrogenados e oxigenados, os quais possivelmente estão relacionados aos estados de superfície presentes nos CDots (SONG et al., 2018; WANG et al., 2015). A evidência de transições características de ligações C=O em conjunto com as informações obtidas no FT-IR sugerem que as propriedades ópticas desse CDots estejam relacionadas aos grupos de superfície presentes na nanopartícula.

**Figura 18 - Espectro de absorção no UV-Vis da dispersão aquosa de CDots derivado da quitosana.**

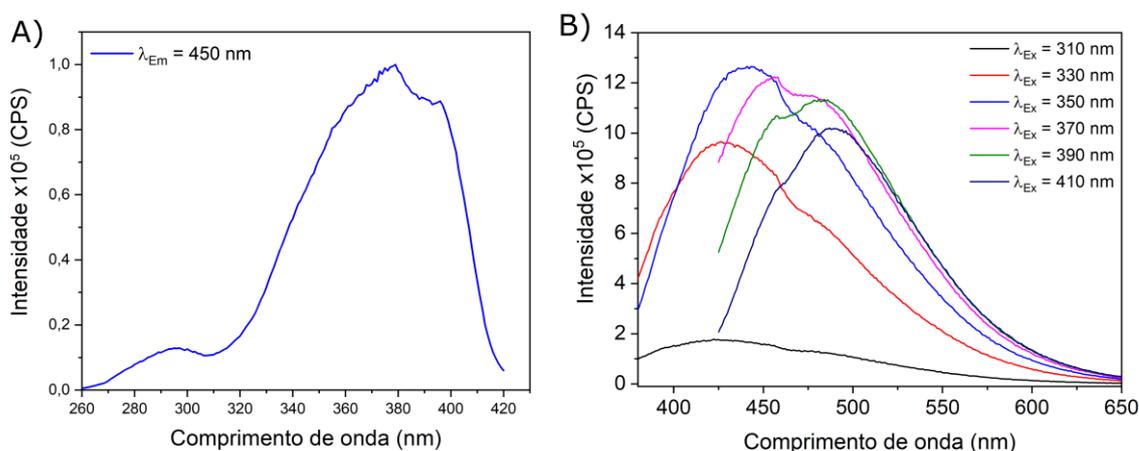


Fonte: AUTOR, 2021.

Na **Figura 19**, são apresentados os gráficos dos espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 450$  nm) e emissão ( $\lambda_{ex} = 310 - 410$  nm) do CDots. O espectro de excitação revelou três bandas largas, uma de menor intensidade centrada em 295 nm e outras duas de maiores intensidades que estão sobrepostas centradas em 380 e 395 nm, essa segunda banda do CDots evidenciou que a intensidade de excitação máxima ocorre em 350 nm (**Figura 19A**).

Os espectros de emissão do CDots foram investigados em comprimentos de onda de excitação ( $\lambda_{ex}$ ) distintos, com um incremento de 20 nm num intervalo de 310 - 410 nm (**Figura 19B**). Os resultados revelaram que, com o aumento do  $\lambda_{ex}$ , a intensidade da banda de emissão aumentava, gerando uma banda de maior intensidade centrada em 440 nm ( $\lambda_{ex} = 350$  nm). Os espectros também revelaram uma emissão dependente da excitação com deslocamento para a região do vermelho, esse efeito foi observado também para outros CDots derivados de quitosana (AMJADI et al., 2017; JANUS et al., 2019).

**Figura 19 - (A) Espectro de excitação com  $\lambda_{em} = 450$  nm e (B) Espectros de emissão com excitação variada (310 – 410 nm) de CDots sintetizado a partir da quitosana.**



Fonte: AUTOR, 2021.

A dependência da emissão dos *carbon dots* é um fenômeno observado em muitos trabalhos na literatura e geralmente é associado à presença de diferentes tamanhos de partícula ou grupos de superfície (LIU et al., 2016; SONG et al., 2018).

## 5.2 Sínteses da EuBDC e do nanocompósito CDots/EuBDC

O primeiro PCs baseado em íons terras raras e ácido 1,4-benzenodicarboxílico  $[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BDC})_3]_n$ , foi sintetizado por Yaghi e colaboradores em 1999 (REINEKE et al., 1999). Desde então, vários cientistas têm explorado as diversas combinações entre esse ligante e outros metais e mais recentemente Zhang e colaboradores relataram a síntese por via solvotermal, do EuBDC de morfologia floral e de baixa área superficial, o qual apresentou sensibilidade para acetona (ZHANG et al., 2019). Atualmente, nosso grupo de pesquisa utilizou uma abordagem de síntese mais branda com o uso de PVP em diferentes concentrações para sintetizar EuBDC  $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BDC})_3]_n$  com área superficial quatro vezes maior que as reportadas na literatura, esse procedimento também promoveu um aumento no volume e no diâmetro de poro (CALADO; BARBOSA, 2019).

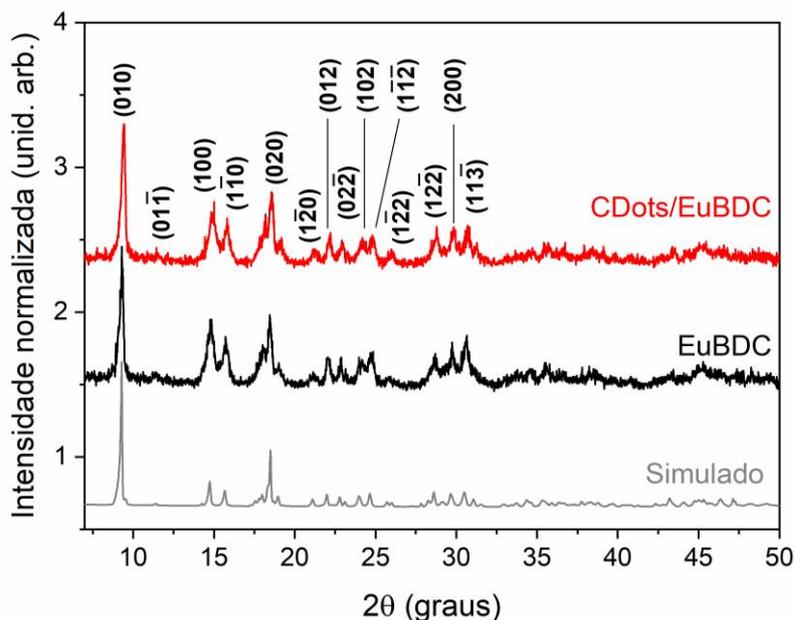
Utilizando-se do conhecimento prévio observado no trabalho de Calado e colaboradores em 2019, o presente trabalho buscou unir as características e propriedade do EuBDC, como maior área superficial e emissão do íon Eu(III) ao CDots derivado de quitosana. Para tanto, foi pré-estabelecida a utilização de uma abordagem de síntese mais amigável ambientalmente, como o uso de solvente aquoso, a temperatura moderada e a irradiação ultrassônica durante a etapa de crescimento dos cristais.

A metodologia descrita na seção 4.3.4. utilizando PVP como agente moduladores de crescimento em conjunto com a síntese assistida por irradiação ultrassom, levou ao crescimento de cristais uniformes em um menor tempo reacional (aproximadamente uma hora) quando comparado aos trabalhos que utilizaram outras rotas de sínteses (WANG et al., 2019a), o que é uma das vantagens desta metodologia. A massa obtida utilizando o procedimento descrito para o CDots/EuBDC foi de aproximadamente 0,1268 g, o que particularmente está em uma quantidade aceitável, tendo em vista que os estudos e aplicações utilizados neste trabalho necessitam de uma massa irrisória. Nas próximas seções, serão apresentados e discutidos aspectos estruturais, morfológicos e fotofísicos da EuBDC e CDots/EuBDC.

### 5.2.1 Aspectos estruturais e morfológicos da EuBDC e do CDots/EuBDC

A estrutura dos compostos EuBDC e CDots/EuBDC foi investigada por meio da análise de DRX de pó, **Figura 20**. De acordo com os padrões de difração, é possível inferir que as estruturas da EuBDC e do CDots/EuBDC apresentaram uma boa correlação de picos em relação ao padrão simulado relatado por Reineke e colaboradores (1999). Em uma análise mais detalhada, não foi possível identificar picos adicionais ou mudança significativa nos padrões de difração de ambos os materiais sintetizados quando comparados ao simulado, evidenciando assim que a pureza de fase desses cristais se manteve mesmo após a nova abordagem. Além disso, não há alterações entre os valores do grau de cristalinidade, que foram de 51% e 52% para EuBDC e CDots/EuBDC, respectivamente, sugerindo que a incorporação dos CDots não provoca alterações na estrutura cristalina da EuBDC.

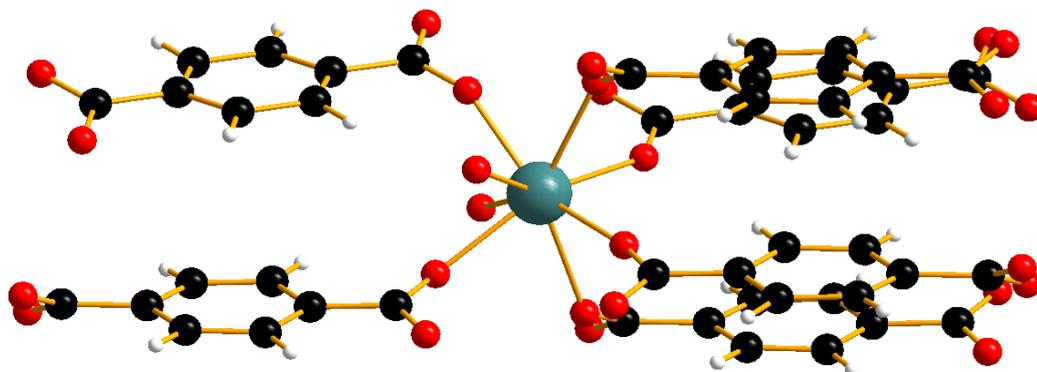
**Figura 20 - Difratomogramas de raios-X em pó referentes aos dados experimentais do EuBDC e do CDots/EuBDC em comparação com o simulado.**



Fonte: AUTOR, 2021.

Os dados estruturais indicaram que os compostos sintetizados neste trabalho estão dispostos em um sistema cristalino tricíclico com grupo espacial P-1, alguns dos principais planos cristalinos (010), (100), (1-10) e (020) foram indexados na **figura 20**, os quais não apresentaram mudanças no crescimento preferencial do cristal, sugerindo que tanto a EuBDC como o CDots/EuBDC sejam isoestruturais a  $[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BDC})_3]_n$  (BARBOSA et al., 2017). De acordo com os padrões de difrações, os materiais exibem uma rede cristalina tridimensional nos quais os íons Eu(III) estão coordenados a oito átomos de oxigênio, onde dois são proveniente das moléculas de água e seis dos ligantes  $\text{BDC}^{-2}$  monodentado, organizando-se em um ambiente de coordenação de simetria pseudo  $C_4$  (**Figura 21**) (REINEKE et al., 1999).

**Figura 21 - Ambiente de coordenação para a estrutura cristalina da EuBDC (Representação das cores: európio (azul), oxigênio (vermelho), carbono (preto) e hidrogênios (cinza)).**

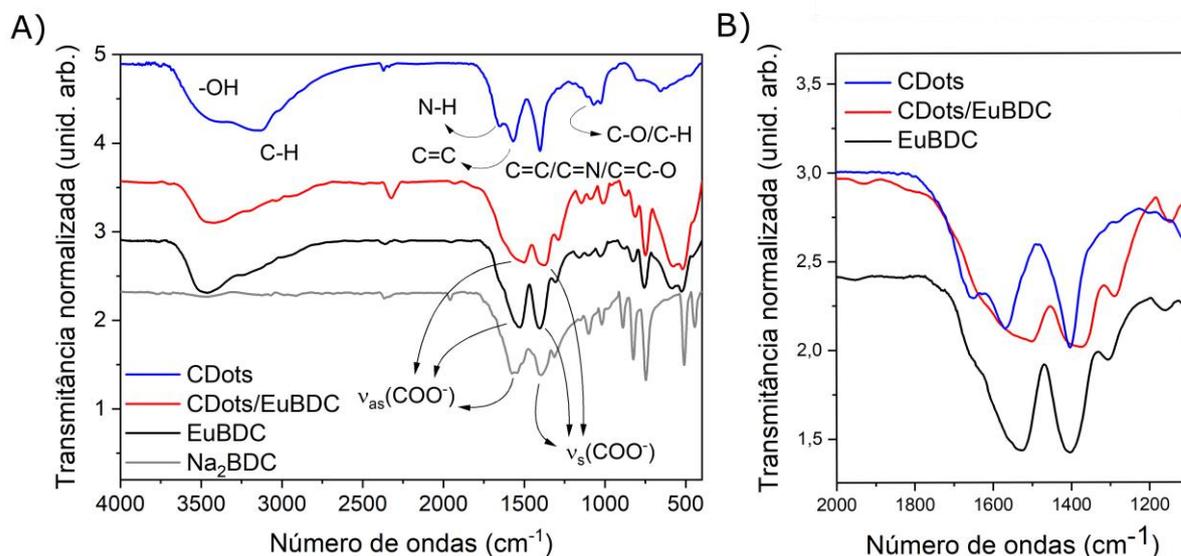


Fonte: AUTOR, 2021

As propriedades químicas da EuBDC e do CDots/EuBDC também foram analisadas por espectroscopia de FT-IR (**Figura 22A**). O espectro da EuBDC revelou a presença de uma banda larga entre  $3600$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento de grupo  $\text{-OH}$  proveniente das duas moléculas de água coordenada ao metal, o que está de acordo com a difração de raios X em pó. Foram observadas bandas de estiramento assimétrico ( $\text{V}_{\text{asCOO}^-}$ ) e simétrico ( $\text{V}_{\text{sCOO}^-}$ ) referentes ao ligante carbonila  $\text{BDC}^{2-}$ , com valores centrados em  $1544$  e  $1389\text{ cm}^{-1}$  e em  $1533$  e  $1402\text{ cm}^{-1}$  para os espectros de  $\text{Na}_2\text{BDC}$  e EuBDC, respectivamente. Observa-se que essas bandas sofrem deslocamento para valores de menor energia no EuBDC em comparação ao  $\text{Na}_2\text{BDC}$ , o que evidencia a coordenação do ligante ao íon  $\text{Eu(III)}$  (BARBOSA et al., 2017).

O espectro do CDots/EuBDC apresentou sinais muito semelhantes aos observados na EuBDC, sugerindo que o processo de incorporação dos CDots no PCs não alterou sua constituição química. Em uma análise mais detalhada dos espectros sobrepostos do CDots/EuBDC e CDots (**Figura 22B**), as bandas na faixa de  $1720$ - $1190\text{ cm}^{-1}$  referentes aos sinais de  $\text{N-H}$  e  $\text{C=C}$  do CDots são encobertas pelas vibrações de  $\text{V}_{\text{asCOO}^-}$  e  $\text{V}_{\text{sCOO}^-}$  do ligante  $\text{BDC}^{2-}$ , o que está de acordo com a preservação das propriedades químicas dos componentes na formação nanocompósito.

**Figura 22 - (A) Espectros de FT-IR do sal Na<sub>2</sub>BDC, do EuBDC, do CDots/EuBDC e do CDots derivado da quitosana, (B) Região destacando os espectros de FT-IR entre 2000 à 1300 cm<sup>-1</sup> com sobreposição do CDots/EuBDC e do CDots.**

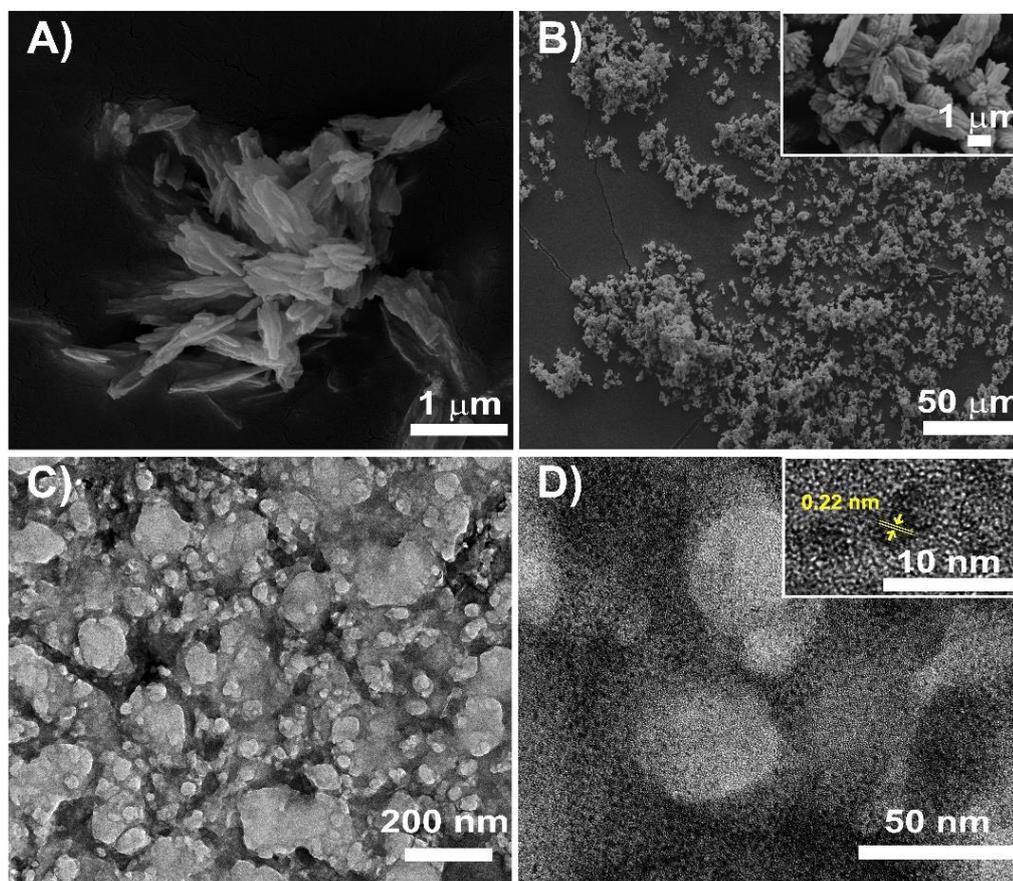


Fonte: AUTOR, 2021.

O MEV e o MET foram utilizados para elucidar as propriedades morfológicas da EuBDC e do nanocompósito CDots/EuBDC (**Figura 23**). A imagem de MEV na **Figuras 23A** referente à amostra do EuBDC apresenta uma morfologia tipo lamelas com espessuras inferiores a 90 nm. A **Figura 23B** referente ao MEV do CDots/EuBDC apresentou uma morfologia similar ao EuBDC, mantendo-se como lamelas mesmo após a incorporação do CDots na formação do nanocompósito (*insert Figura 23B*), indicando que a presença das nanopartículas não altera o processo de nucleação do cristal.

As imagens de MET para CDots/EuBDC foram adquiridas para avaliar a presença das nanopartículas no nanocompósito (**Figura 23C-D**). As imagens revelaram a formação do nanocompósito, mostrando nanopartículas de carbono dispersas homogeneamente ao longo de todo cristal e indicando que a incorporação do CDots no composto ocorreu de forma eficiente (*anexo Suporte 1*). Em uma imagem de maior magnificação (*insert Figura 23D*) de aproximação de uma nanopartícula esférica de carbono com tamanho de 5,2 nm, foi observada distância interplanar de 0,22 nm, que se refere ao plano (100) do grafite. Esses dados corroboram com as imagens de MET obtidas para os CDots antes da sua incorporação (**Figura 16B**), os quais apresentaram tamanho médio de  $7,2 \pm 2,2$  nm e distância interplanar de 0,21 nm.

Figura 23 - (A) Imagens de MEV do EuBDC (B) e do CDots/EuBDC, com *insert* da ampliação 1  $\mu\text{m}$ . (C-D) Imagens de MET do nanocompósito CDots/EuBDC, com *insert* destacando a estrutura gráfica da nanopartícula de carbono.



Fonte: AUTOR, 2021.

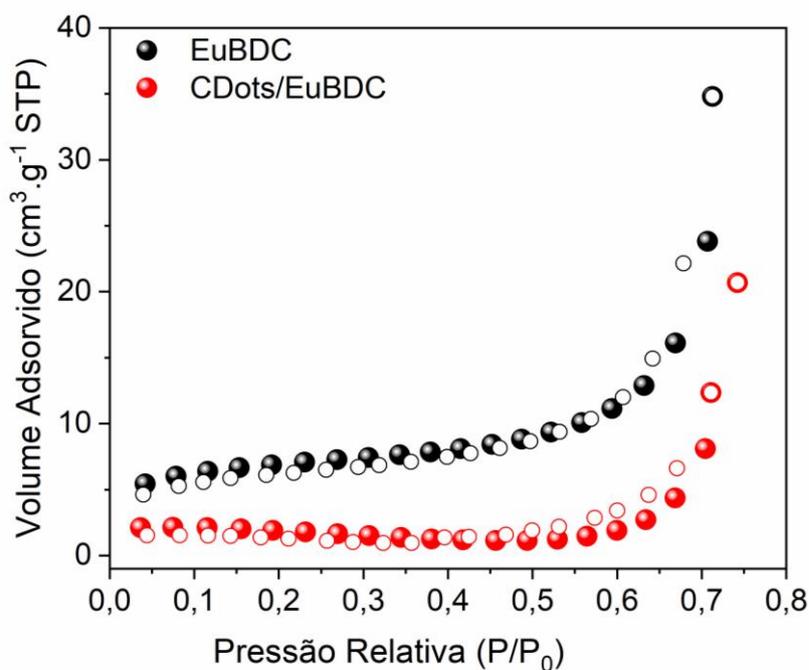
### 5.2.3 Análise de porosimetria para a EuBDC e o CDots/EuBDC

A área superficial, o volume e o diâmetro de poro da EuBDC e do CDots/EuBDC, foram investigados por fisissorção de nitrogênio. Na **figura 24**, são apresentadas as isotermas dos materiais EuBDC e CDots/EuBDC, ambas mostraram ser isotermas do tipo I, característica de materiais microporosos. Sua histerese H3 sugere aglomerados de partículas em forma de placas que dão origem a poros sob a forma de fendas (SING et al., 1985; ZHANG et al., 2019).

A partir dos dados adquiridos pelas isotermas, foram determinados por tratamento BET os valores de área superficial (SBET), volume (V) e diâmetro (DBJH) de poro para ambos os materiais (**Tabela 2**). A análise para a EuBDC apresentou valores de área superficial e de volume de poro iguais a  $21,59 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e  $0,083 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente. Esses valores diminuiriam significativamente quando analisadas as mesmas medidas para o CDots/EuBDC,

que foram de  $5,33 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  e  $0,035 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  conforme mostrado na **Tabela 2**. Essa diminuição possivelmente pode estar relacionada à incorporação do CDots durante a formação do nanocompósito, o que fica ainda mais evidente quando observados os diâmetros de poros, os quais apresentaram valores de 16,52 e 4,01 nm para EuBDC e CDots/EuBDC, respectivamente. A hipótese mais provável para a diminuição observada no CDots/EuBDC é que as nanopartículas de CDots tenham sido parcialmente encapsuladas ao nanocompósito durante o processo de síntese ocupando ou obstruindo parte dos poros da estrutura microporosa. Esses resultados sugerem que o procedimento de síntese com as nanopartículas *in situ* tenha sido eficiente para incorporar os CDots na EuBDC durante o seu processo de crescimento, indicando que essas nanopartículas estariam ocupando os poros do PC anteriormente vazios.

**Figura 24 - Isotermas dos materiais sintetizados EuBDC e CDots/EuBDC.**



Fonte: AUTOR, 2021.

**Tabela 2 - Área de superfície específica BET ( $S_{BET}$ ), volume dos poros (V) e diâmetro médio dos poros ( $D_{BJH}$ ) para EuBDC e CDots/EuBDC.**

Amostras	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	V ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$D_{BJH}$ (nm)
EuBDC	21,6	0,083	16,52 nm
CDots/EuBDC	5,33	0,035	4,01 nm

Fonte: AUTOR, 2021.

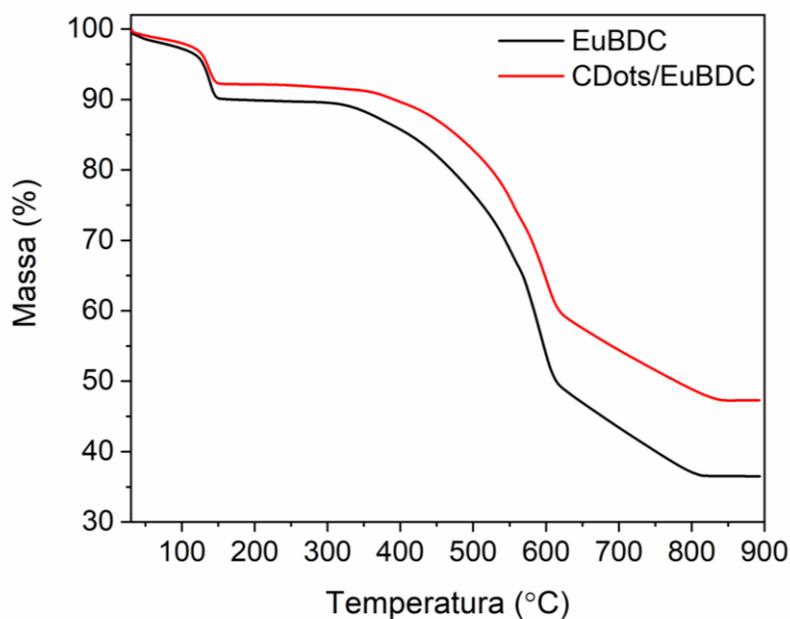
#### 5.2.4 Análise termogravimétrica para a EuBDC e o CDots/EuBDC

A estabilidade térmica e os eventos de perdas de massas da EuBDC e do CDots/EuBDC foram investigados por análise termogravimétrica (TGA) em uma faixa de temperatura de 30-900 °C (**Figura 25**). A curva TGA para EuBDC apresentou cinco eventos de perda de massa de acordo com os dados obtidos pela DTA (anexo **Suporte 2**), esses eventos compõem dois grandes eventos de perda de massa que estão relacionados à decomposição do material. O primeiro grande evento ocorre até 150 °C e está relacionado com a eliminação das duas moléculas de águas coordenadas ao íon Eu(III), que corresponde a 8,03% da massa total da EuBDC (valor calculado 8,29%). O segundo grande evento ocorre entre 400-600 °C, que é formado por três etapas consecutivas levando a descoordenação e eliminação dos ligante  $BDC^{-2}$ , correspondendo a 50% da massa total da EuBDC (valor teórico 56,7%) (BARBOSA et al., 2017; SANTOS et al., 2017). A massa residual obtida após todo processo de aquecimento foi de 36,5% que corresponde à formação do óxido  $Eu_2O_3$  (valor teórico 34,99%), o evento que ocorre entre 300-400 °C se refere a uma irrisória porcentagem de PVP menor que 4%.

A TGA do nanocompósito CDots/EuBDC revelou um comportamento semelhante ao obtido para EuBDC, com dois grandes eventos de perda de massa nos intervalos de 100-150 (6,4%) e 400-600 °C (44,9%). A incorporação das nanopartículas ao composto CDots/EuBDC é verificada através do aumento na quantidade de massa residual que foi 47,3%. As alterações nos perfis de TGA e a estabilidade térmica dos materiais EuBDC e CDots/EuBDC foram observadas pelo aumento na temperatura para determinadas perdas de massas em 5, 15, 30 e 50% ( $T_{-5\%}$ ,  $T_{-15\%}$ ,  $T_{-30\%}$  e  $T_{-5\%}$ ,  $T_{-15\%}$ , respectivamente) apresentada na **Tabela 3**. Essas porcentagens foram fixadas levando em consideração os eventos relacionados às perdas de massa dos materiais. De acordo com os dados apresentados na Tabela 1, é verificado que valores de  $T_{-5\%}$  e  $T_{-15\%}$  para CDots/EuBDC são superiores aos da EuBDC e aumenta

significativamente até T<sub>-50%</sub>, sugerindo que a incorporação do CDots a estrutura cristalina da EuBDC favorece o aumento da estabilidade térmica do nanocompósito.

**Figura 25 - Termogramas do EuBDC e CDots/EuBDC.**



Fonte: AUTOR, 2021.

**Tabela 3 - Dados do TGA para os materiais EuBDC e o nanocompósito CDots/EuBDC.**

Amostras	T <sub>-5%</sub> (°C)	T <sub>-15%</sub> (°C)	T <sub>-30%</sub> (°C)	T <sub>-50%</sub> (°C)	Resíduo (%)
EuBDC	129,3	412,2	543,9	614,1	36,5
CDots/EuBDC	134,7	474,7	580,2	778,6	47,2

Fonte: AUTOR, 2021.

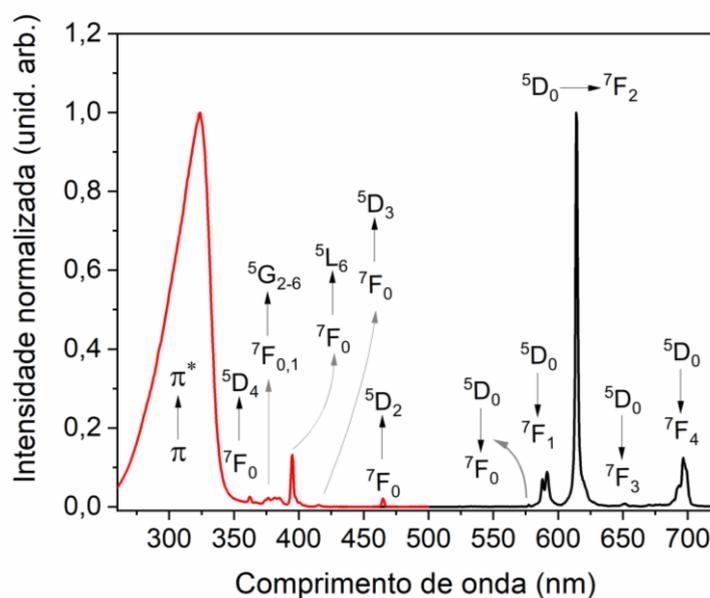
Em 2013, Zhou e colaboradores usaram MoS<sub>2</sub> e folhas de grafeno como nanopreenchimento na preparação de um compósito de poliestireno e obtiveram um aumento na estabilidade térmica de 31 °C em 50% de perda de massa. Eles concluíram que o material incorporado estaria atuando como uma espécie de barreira física reduzindo a condução de calor na estrutura e limitado os movimentos das cadeias poliméricas (ZHOU et al., 2013). Por analogia, é possível que as nanopartículas de carbono estejam se comportando de forma similar no nanocompósito, onde o CDots estaria atuando com o efeito de barreira na difusão do

nanocompósito e conseqüentemente aumentando sua estabilidade térmica em comparação ao EuBDC.

### 5.2.5 Propriedades fotofísicas dos materiais EuBDC e CDots/EuBDC.

Com as propriedades estruturais, químicas e morfológicas dos materiais estabelecidas, suas propriedades luminescentes foram investidas através dos espectros de excitação e emissão. A fotoluminescência da EuBDC com os espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 615$  nm referente à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) e emissão ( $\lambda_{ex} = 280$  nm) são apresentados da **Figura 26**. Seu espectro de excitação (traçado em vermelho) apresentou uma banda larga na região de 250-350 nm atribuída às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante BDC<sup>-2</sup> coordenado ao íon Eu(III) e às transições  $f-f$  característico do íon Európio entre os estados  $^7F_{0,1}$  e os níveis excitados  $^5D_{4-1}$ ,  $^5G_{2-6}$  e  $^5L_6$  na região de 350-540 nm (BARBOSA et al., 2017). O espectro de emissão (traçado em preto) foi registrado na região entre 530-720 nm e apresentou as transições características do íon Eu(III)  $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$  (onde,  $J = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ ), evidenciando assim o efeito antena proveniente do ligante BDC<sup>-2</sup> para o Európio. Além disso, o aparecimento da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  indica a presença de apenas um único ambiente de coordenação levando aos grupos  $C_n$ ,  $C_{nv}$  ou  $C_s$  que são de baixa simetria, corroborando com os padrões de difração que indica uma simetria  $C_4$  para EuBDC (BINNEMANS, 2015).

**Figura 26 - Espectros de excitação (em vermelho) monitorados a  $\lambda_{em} = 615$  nm e emissão (em preto) com  $\lambda_{exc} = 280$  nm da EuBDC em estado sólido e à temperatura ambiente.**



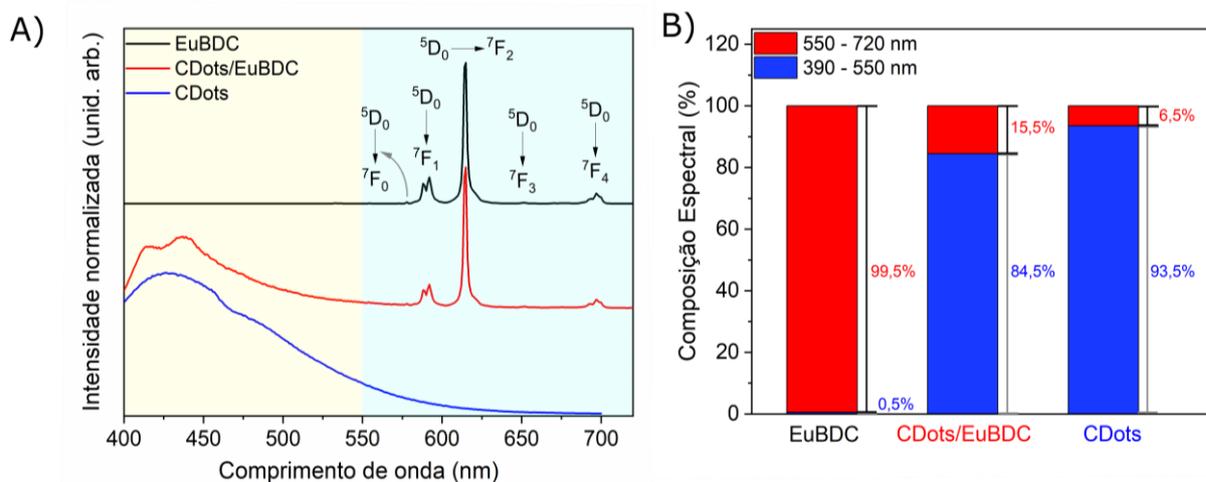
Fonte: AUTOR, 2021.

A fotoluminescência do CDots/EuBDC também foi investigada através dos espectros de excitação com  $\lambda_{em} = 450$  nm (traçado em cinza) e  $\lambda_{em} = 615$  nm (traçado em preto) e de emissão com  $\lambda_{exc} = 370$  nm (traçado em vermelha) (**Figura 27**). O espectro de excitação com  $\lambda_{em} = 440$  nm (traçado em cinza) apresentou uma banda larga da maior intensidade centrada em 370 nm referente às transições  $\pi - \pi^*$  e  $n - \pi^*$  predominantemente dos grupos de superfície presentes nos CDots e uma banda de baixa intensidade centrada em 280 nm referente à transição  $\pi - \pi^*$  do ligante. Além disso, foi verificado um pequeno pico em 394 nm, que possivelmente está relacionado à transição  ${}^5L_6 \rightarrow {}^7F_0$  do íon Eu(III), indicando que as transições  $f-f$  estão sobrepostas pelas bandas referente ao CDots. O espectro de excitação com  $\lambda_{em} = 615$  nm (traçado em preto) apresentou um perfil de linha muito semelhante ao observado para o EuBDC exibindo bandas referentes ao ligante BDC<sup>-2</sup> e às transições  $f-f$  características do Európio. Esses resultados indicam que as propriedades fotofísicas do CDots e da EuBDC foram preservadas durante o processo de síntese do nanocompósito.

O espectro de emissão foi registrado na faixa de 400-720 nm com  $\lambda_{exc} = 370$  nm (traçado em vermelho), onde foram observadas uma banda de emissão centrada em 440 nm proveniente do CDots e as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  (onde,  $J = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ ) do íon Eu(III) com perfil de linha



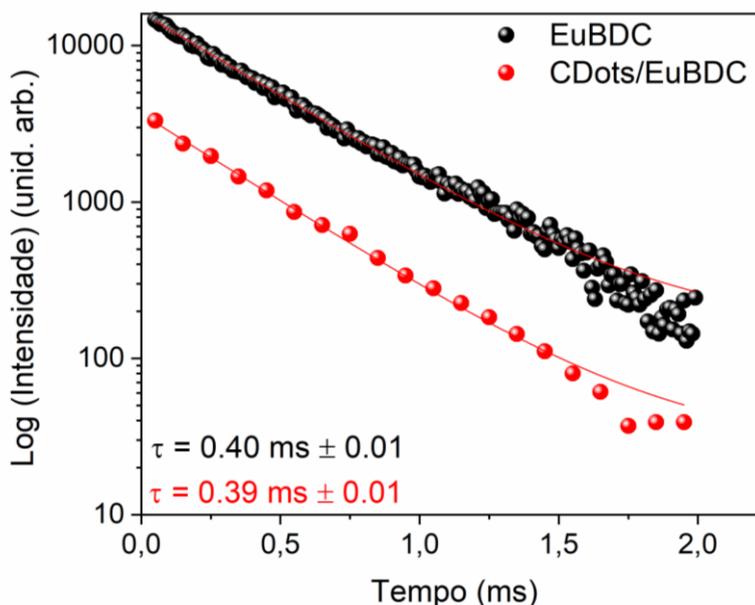
**Figura 28 - (A) Espectros de emissão do EuBDC com  $\lambda_{ex} = 280$  nm (traçado em preto), do CDots/EuBDC com  $\lambda_{ex} = 370$  nm (traçado em vermelho), do CDots com  $\lambda_{ex} = 350$  nm (traçado em azul); (B) Composição espectral dos materiais EuBDC, CDots/EuBDC e CDots.**



Fonte: AUTOR, 2021.

As curvas de decaimentos de emissão foram obtidas para a EuBDC e o CDots/EuBDC como apresentado na **Figura 29**. Observa-se que ambos os compostos revelam curvas de decaimento ajustadas monoexponencialmente e valores de tempo de vida iguais a 0,40 e 0,39 ms para a EuBDC e o CDots/EuBDC, respectivamente. A presença de um tempo de vida está em concordância com a existência de apenas um ambiente de coordenação para o íon Eu(III) corroborando com a existência da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  e com a estrutura cristalina dos materiais sintetizados (BINNEMANS, 2015). A partir dos espectros de tempo de vida, pôde-se determinar as taxas radioativas, não-radioativas e eficiência quântica, como revelado na **Tabela 4**. Uma análise detalhada dos parâmetros de fotoluminescência mostra que a EuBDC e o CDots/EuBDC apresentaram valores de eficiência quântica iguais (11 e 11 %, respectivamente).

Figura 29 - Tempo de vida do EuBDC e do CDots/EuBDC com  $\lambda_{ex} = 295$  nm e  $\lambda_{em} = 615$  nm.



Fonte: AUTOR, 2021.

Tabela 4 - Valores experimentais de taxas de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ) e não radiativo ( $A_{nr}$ ), tempo de vida ( $\tau$ ) e eficiência quântica ( $\eta$ ) para os compostos EuBDC e CDots/EuBDC.

Amostras	$A_{rad}$ ( $s^{-1}$ )	$A_{nr}$ ( $s^{-1}$ )	$\tau$ (ms)	$\eta$ (%)
EuBDC	286,0	2214,0	0,40 $\pm$ 0,01	11
CDots/EuBDC	277,3	2286,8	0,39 $\pm$ 0,01	11

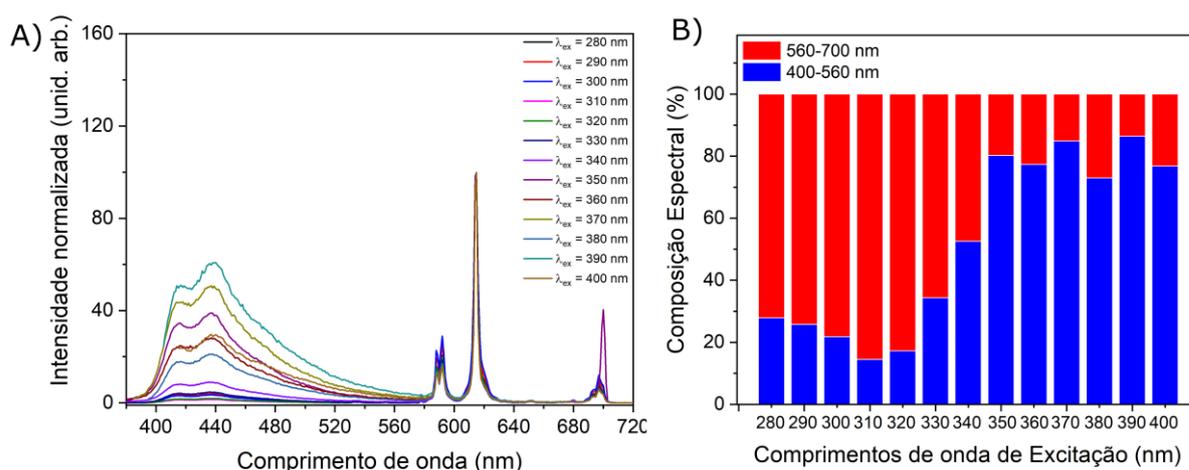
Fonte: AUTOR, 2021.

As características espectrais de dual emissão do nanocompósito CDots/EuBDC também foram investigadas em diferentes comprimentos de onda de excitação (280-400 nm **Figura 30**). Foram utilizados como base para análises os dados obtidos dos espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 450$  nm (traçado em cinza) e  $\lambda_{em} = 615$  nm (traçado em preta) na **Figura 27**). Os espectros de emissão mostraram que em  $\lambda_{ex}$  na faixa de 340-400 nm a composição espectral referente à emissão do CDots era mais bem pronunciada (**Figura 30A**).

Para melhor compreensão desses espectros, foi construído um gráfico de barra da composição espectral em cada comprimento de excitação (**Figura 30B**). Os resultados mostraram que o comprimento de onda de excitação entre 280-330 nm favorecia predominantemente as linhas espectrais de emissão do Eu(III). Por outro lado, os espectros de

emissão com comprimentos de excitação entre 340-400 nm favorecem predominantemente o componente do CDots. A composição espectral é uma característica importante para a aplicação do material, assim esses resultados sugerem que o nanocompósito CDots/EuBDC pode atuar em diferentes comprimentos de excitação para melhor atender ao sistema de sensoriamento.

**Figura 30 - (A) Espectros de emissão para o CDots/EuBDC frente a diferentes comprimentos de onda de excitação; (B) Composições espectrais em diferentes comprimentos de excitação.**



Fonte: AUTOR, 2021.

## 5.4 Aplicações multifuncionais do nanocompósito CDots/EuBDC

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados referentes à aplicação multifuncional do nanocompósito CDots/EuBDC. Na primeira seção, discutiremos a resposta do CDots/EuBDC como sensor óptico de temperatura e, posteriormente na seção seguinte, o seu uso como sonda ratiométrica para detecção de Cr(VI).

### 5.4.1 CDots/EuBDC como sensor óptico ratiométrico de Temperatura

Até o presente momento, não há relatos de estudos quanto às propriedades fotofísicas do nanocompósito CDots/EuBDC sintetizado neste trabalho e aplicado como sensor óptico ratiométrico. Assim, a dual emissão do CDots/EuBDC foi explorada nos estudos de termometria óptica e na detecção ratiométrica de Cr(VI).

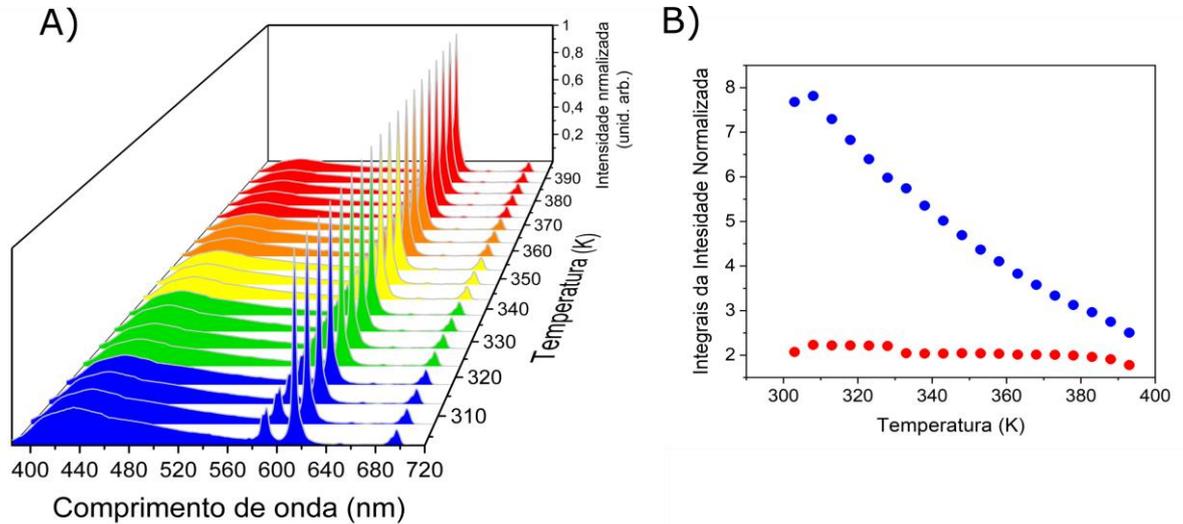
O espectro de emissão com  $\lambda_{exc} = 370$  nm do CDots/EuBDC foi registrado para uma faixa de temperatura de 303-393 K (**Figura 31**). A emissão do CDots/EuBDC mostrou ser dependente da temperatura (**Figura 31A**), onde foi verificado supressão gradual da banda de emissão centrada em 435 nm referente à composição espectral do CDots com o aumento da

temperatura. Em contrapartida, as linhas espectrais de emissão do európio, em particular a transição hipersensível  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  centrada em 614 nm, não sofrem mudanças significativas. Para compreender mais claramente esse efeito, foram utilizadas as proporções das áreas integradas do CDots ( $I_{CDots}$ , 390-550 nm) e da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  ( $I_{Eu}$ , 600-630 nm) para determinar os parâmetros termométrico como sensibilidade relativa e absoluta ( $\Delta = I_{CDots}/I_{Eu}$ ), permitindo a conversão das intensidades em temperatura absolutas.

A **Figura 31B** apresenta as áreas integradas dos componentes espectrais do CDots ( $I_{CDots}$ ) e do európio ( $I_{Eu}$ ), verificou-se que, com o aumento da temperatura entre 303 a 393 K, ocorreu uma diminuição de 32% da  $I_{CDots}$ , enquanto a  $I_{Eu}$  permaneceu praticamente constante. Os resultados mostraram que, enquanto um dos componentes de emissão atuava como um sinal de resposta, o outro atuava como um sinal de referência interna. Esse método de sensoriamento ratiométrico de temperatura é bastante explorado em sistemas baseados em lantanídeos, mas pouco se relata sobre materiais de naturezas distintas, nesse caso CDots e lantanídeos (WANG et al., 2020a; XIA et al., 2017).

Nesse sentido, Xu e colaboradores (2019) relataram a obtenção de um material de dupla emissão baseado na união sinérgica do CDots e do Eu(III), que atuaram como um sensor ratiométrico de temperatura na faixa de 377 a 467 K com mudanças nas cores emissivas (XU et al., 2019). Embora se observe um esforço crescente nas pesquisas envolvendo a união entre distintos materiais luminescentes, a união entre o CDots e o Eu(III) voltada para aplicação em temperatura ainda é um campo pouco explorado.

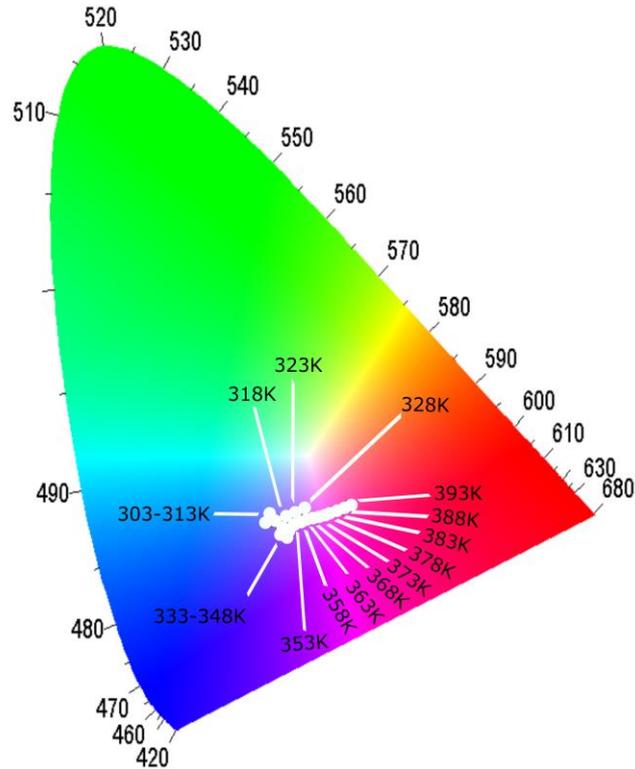
**Figura 31 - A) Espectros de emissão do CDots/EuBDC em função da temperatura (303-393 K) com excitação em 370 nm. B) Intensidades dos componentes de emissão utilizando as áreas integradas  $I_{\text{CDots}}$  (azul) e  $I_{\text{Eu}}$  (vermelho) em função da temperatura.**



Fonte: AUTOR, 2021.

Utilizando os dados obtidos na **Figura 42 A**, os espectros de emissão do CDots/EuBDC foram convertidos em coordenadas de cores no diagrama de cromaticidade CIE (**Figura 32**) usando o software Spectra lux. O diagrama de cromaticidade CIE mostrou que o CDots/EuBDC exibe composição de cores variáveis em função da temperatura, que vão desde o azul a 303 K (0,30; 0,26) ao próximo do vermelho em 393 K (0,40; 0,27). Os dados complementares referente a todas as coordenadas de cores com suas respectivas temperaturas estudadas do CDots/EuBDC são apresentados na **Tabela 6** do anexo.

**Figura 32 - Diagrama de cromaticidade com coordenada de cores CIE para emissão do CDots/EuBDC em função da temperatura.**

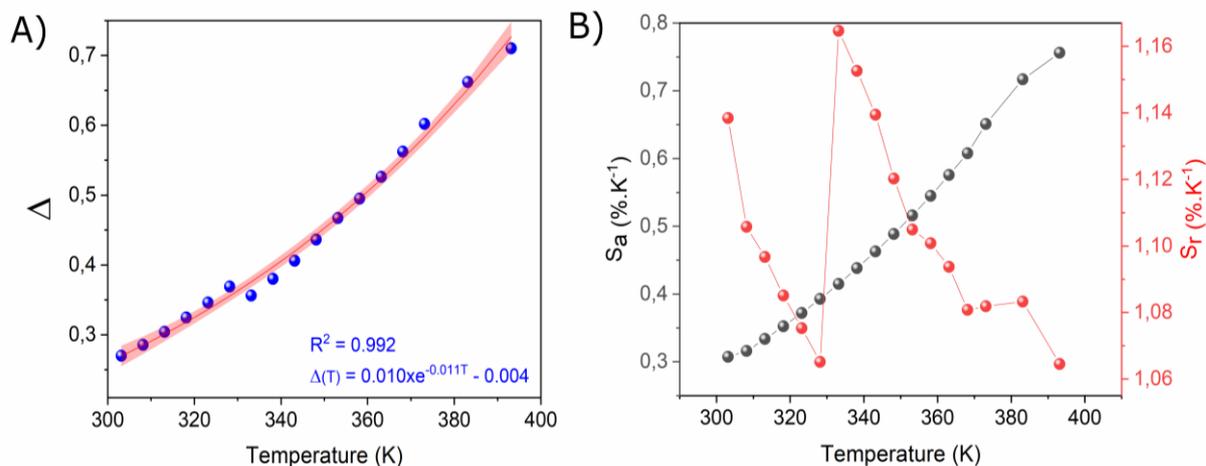


Fonte: AUTOR, 2021.

A **Figura 33A** representa razões das áreas integradas ( $\Delta = I_{\text{CDots}}/I_{\text{Eu}}$ ) em função da temperatura na faixa de 303-393 K, os dados experimentais foram ajustados pela equação  $\Delta(T) = 0,010xe^{-0,011T} - 0,004$  em que  $\Delta(T)$  é a razão das áreas integradas das intensidades de fluorescência e T é a temperatura avaliada. Os ajustes da curva apresentaram uma faixa linear, que abrange tanto a temperatura na janela biológica, como a temperatura mais elevada, com  $r^2 = 0,992$ . Esses resultados sugerem que o nanocomposto CDots/EuBDC pode atuar como sensor óptico de temperatura em uma ampla faixa de temperatura.

Uma das principais figuras de mérito usadas para comparar o desempenho dos termômetros independente da sua natureza é a sensibilidade térmica relativa, geralmente definida como  $S_r = |\partial\Delta/\partial T|/\Delta$ : onde  $\Delta$  é a razão das intensidades e T é a temperatura avaliada (BRITES; BALABHADRA; CARLOS, 2019). A sensibilidade relativa e absoluta correspondente à temperatura é apresentada na **Figura 33B**. O CDots/EuBDC exibiu sensibilidade relativas máximas de  $S_{r_{\text{max}}} = 1,16 \% \text{ K}^{-1}$  em uma faixa de temperatura que abrange tanto a janela biológica, como temperaturas mais elevadas.

**Figura 33 - (A) Curvas da razão das áreas integradas referentes aos componentes de emissão ( $\Delta = I_{\text{CDots}}/I_{\text{Eu}}$ ) em função da temperatura para o CDots/EuBDC. Os círculos em preto e azul representam os dados da amostra e as linhas sólidas em vermelhas correspondem ao ajuste das curvas obtidas pela equação  $\Delta(T) = 0,010xe^{-0,011T} - 0,004$ . (B) Curvas das sensibilidades relativas calculadas experimentalmente em função da temperatura referente a  $\Delta$ .**



Fonte: AUTOR, 2021.

Em uma busca breve na literatura por materiais luminescentes de característica híbridas constituídos de CDots e/ou MOFs baseada em Eu(III) para aplicação em temperatura, poucos trabalhos foram encontrados e apenas alguns apresentavam valores de sensibilidades relativas (**Tabela 5**), evidenciando a necessidade da exploração dessa classe de materiais. Dentre esses, apenas os trabalhos de Liu e colaboradores (2020) e Zhang e colaboradores (2018) apresentaram valores de sensibilidades relativas máximas maiores que o apresentado neste trabalho, que é de  $1,16 \% \text{ K}^{-1}$  em 333 K. Nesse sentido, é importante destacar que, no caso do trabalho de Liu, a faixa de temperatura avaliada foi entre 293–373 K com  $3,90 \% \text{ K}^{-1}$  em 293 K, já no trabalho de Zhang a faixa foi de 293–363 com  $4,10 \% \text{ K}^{-1}$  em 317 K. Assim, além de nanocompósito CDots/EuBDC apresentar uma faixa de temperatura mais ampla em relação aos outros trabalhos da literatura, este é o primeiro sensor ratiométrico luminescente de temperatura constituído por CDots e EuBDC através de uma metodologia sintética mais amigável ao meio ambiente.

**Tabela 5 - Sensibilidades Relativas Máximas (Sr) do nanocompósito CDots/EuBDC em relação a outros sensores ratiométricos luminescentes de temperatura.**

Material	Temp. (K)	Max. Sr $\% \cdot K^{-1}$	Referência
Gd(OH)CO <sub>3</sub> -cys- CDots@SiO <sub>2</sub> -RhB	283–373	1,39	(ZHU et al., 2019)
Rh101@UiO-67	293–333	1,30	(ZHOU et al., 2018)
CsPbBr <sub>3</sub> @Eu-BTC	293–373	3,90	(LIU et al., 2020)
Eu-MOF/Zn <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> :Mn <sup>2+</sup>	293–363	4,10	(ZHANG et al., 2018b)
CDots/EuBDC	303–393	1,16	<b>Este Trabalho</b>

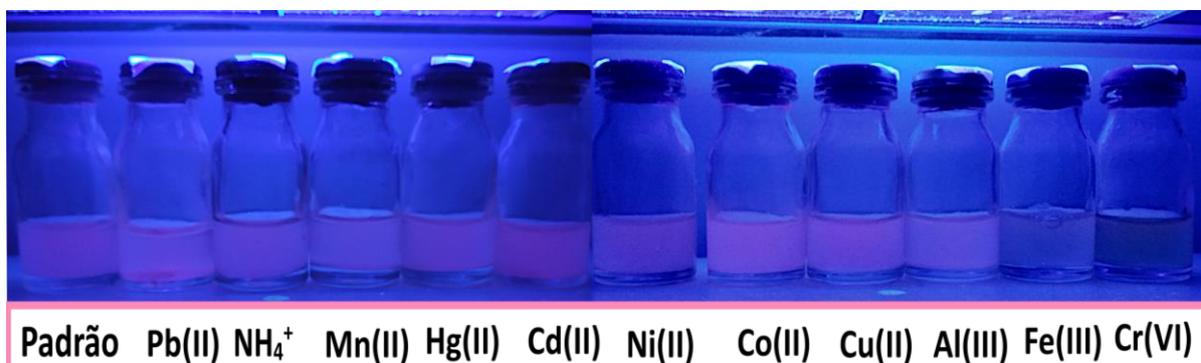
Fonte: AUTOR, 2021.

Em resumo, o CDots/EuBDC apresentou valores de sensibilidades relativas máximo bem próximos aos que a maioria dos trabalhos relatam para sensores ratiométricos luminescentes, sendo em alguns casos até mesmo maior. Assim o CDots/EuBDC se apresenta como um competitivo termômetro luminescente, considerando que se trata de um sistema inovador obtido por abordagens de síntese simples e de baixo custo e que apresentou uma faixa de reposta razoavelmente ampla.

#### 5.4.2 A Utilização do nanocompósito CDots/EuBDC como sonda luminescente na detecção de Cr(VI) em solução aquosa

A fim de investigar a multifuncionalidade do CDots/EuBDC, foi realizado um estudo preliminar do material disperso em água frente aos diferentes íons metálicos sob radiação de luz UV (**Figura 34**). O estudo revelou que o CDots/EuBDC apresentou supressão da emissão quando em contato com íons de Fe(III) e Cr(VI). No entanto, para o presente estudo, foi escolhido preliminarmente trabalhar com o Cr(VI) devido à sua potencialidade tóxica e caráter carcinogênico, além disso, esse metal está presente em diversos processos industriais que são considerados atividades essenciais para a população. Todavia o ferro que também demonstrou supressão da luminescência para o nanocompósito será estudado posteriormente em estudos de interferentes.

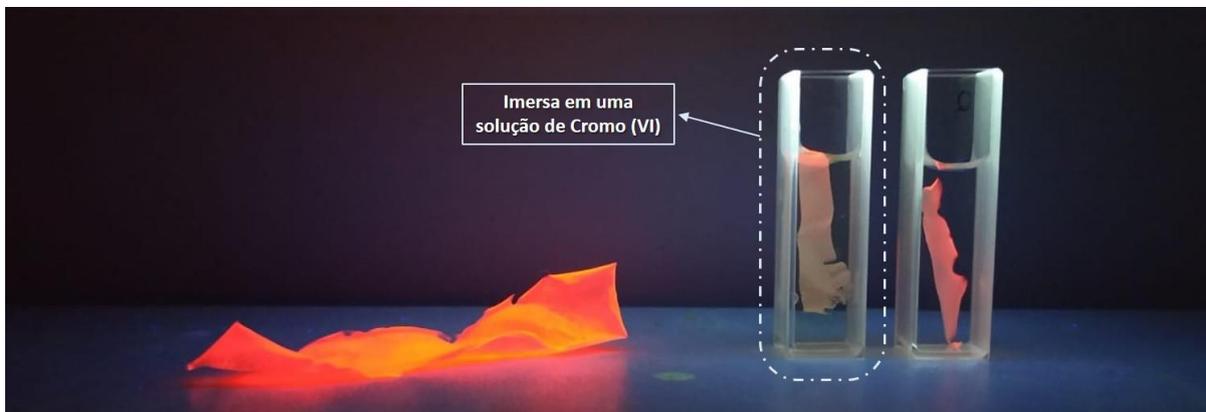
**Figura 34 - Estudo preliminar do CDots/EuBDC disperso em água frente a diferentes íons metálicos sob radiação UV (365 nm).**



Fonte: AUTOR, 2021.

Uma vez demonstrado a eficiência preliminar do CDots/EuBDC na detecção de Cr(VI), buscou-se melhorar o sistema de análise, tendo em vista que o sistema de dispersão do material luminescente em uma solução tampão Britton-Robison de pH 7 (1 mM) apresentou desvantagem como difícil dispersão e conseqüentemente flutuações nos sinais das medidas (anexo **Suporte 3**). Além do mais, sistemas sólidos podem apresentar vantagem em comparação ao sistema anterior, a exemplo da portabilidade do material para detecção e o simples manuseio por meio de uma fita. Nesta perspectiva, o nanocompósito foi incorporado em uma membrana de cianoacrilato (M\_CDots/EuBDC), o qual apresentou luminescência na região do vermelho quando exposto à luz UV (365 nm) e foi suprimido quando submerso em uma solução tampão de pH 7 contendo 5 mgL<sup>-1</sup> de Cr(VI) (**Figura 35**), apresentando comportamento similar ao observado anteriormente para o sistema do nanocompósito em pó disperso em solução aquosa.

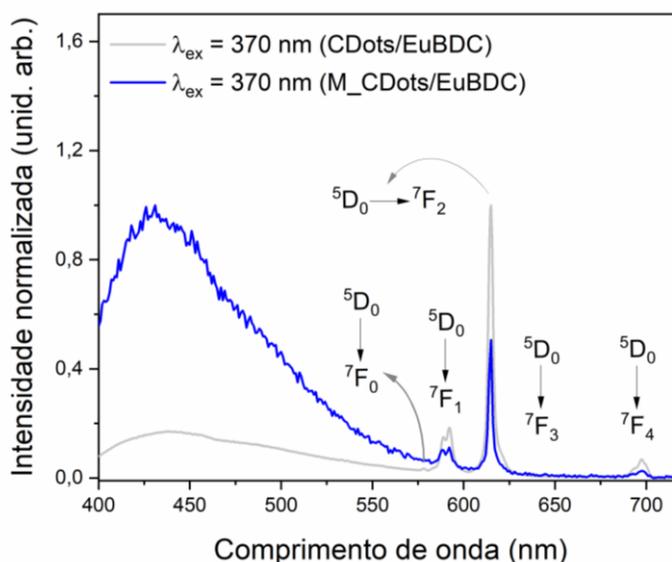
**Figura 35 - CDots/EuBDC incorporado em uma membrana de cianoacrilato (M\_CDots/EuBDC) sob à luz UV (365 nm). M\_CDots/EuBDC imersa em uma solução na ausência e na presença de Cr(VI).**



Fonte: AUTOR, 2021.

O espectro de emissão do M\_CDots/EuBDC ( $\lambda_{ex} = 370$  nm) foi comparado com o do nanocompósito CDots/EuBDC (**Figura 36**) e as análises mostraram que ambos os materiais exibiram perfil espectral semelhantes, ou seja, tanto o componente de emissão do CDots, quanto as linhas de emissão características do íon Eu(III) ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  (onde,  $J = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ ) não sofreram alterações. Desta forma, a incorporação do nanocompósito à membrana de cianoacrilato se apresenta como uma boa estratégia para detecção de Cr(VI).

**Figura 36 - Espectros de emissão do nanocompósito CDots/EuBDC (traçado em cinza) e do M\_CDots/EuBDC (traçado em azul) com  $\lambda_{ex} = 370$  nm.**

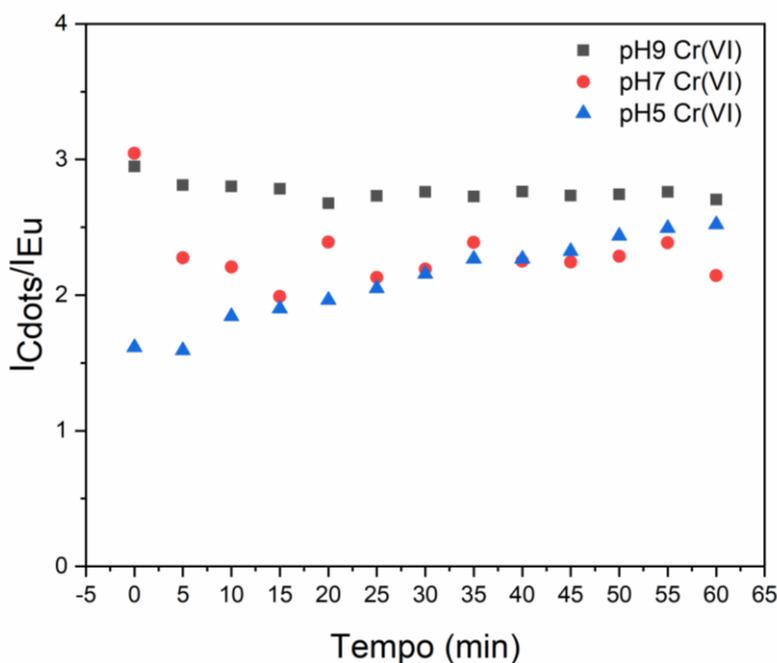


Fonte: AUTOR, 2021.



foram realizadas em função do tempo, com as medidas sendo registradas a cada 5 min durante 1 h. Para essa avaliação, foi utilizada uma concentração fixa de Cr(VI) ( $0,05 \text{ mgL}^{-1}$ ) em soluções tampão (Britton-Robinson) de pH 5, 7 e 9 em contato com o M\_ CDots/EuBDC (Figura 38).

**Figura 38 - Avaliação da intensidade de fluorescência M\_ CDots/EuBDC na presença de Cr(VI) ( $0,05 \text{ mgL}^{-1}$ ) em diferentes intervalos de tempo (pH 5, 7 e 9 e  $\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$ ) durante 60 min.**



Fonte: AUTOR, 2021.

Os estudos mostraram que em pH 5 a intensidade da sonda reduziu nos primeiros 5 minutos e em seguida aumentou continuamente, tendendo a assumir um platô a partir dos 50 min. Em pH 7, as intensidades oscilaram durante quase todas as medidas, apresentando uma certa estabilidade da intensidade somente a partir dos 40 min, já em pH 9 é observado um platô da intensidade a partir dos 15 minutos iniciais. As análises apresentadas indicam que a resposta da sonda na presença de Cr(VI) que apresentou melhor e maior razão de sinal foi em pH 9, no qual foi escolhido um tempo de espera de 15 min entre as medidas de detecção. Para o pH 9 escolhido o qual apresentou melhor sinal, também foi feito o estudo cinético de referência, que é apresentado no anexo **Suporte 4**.

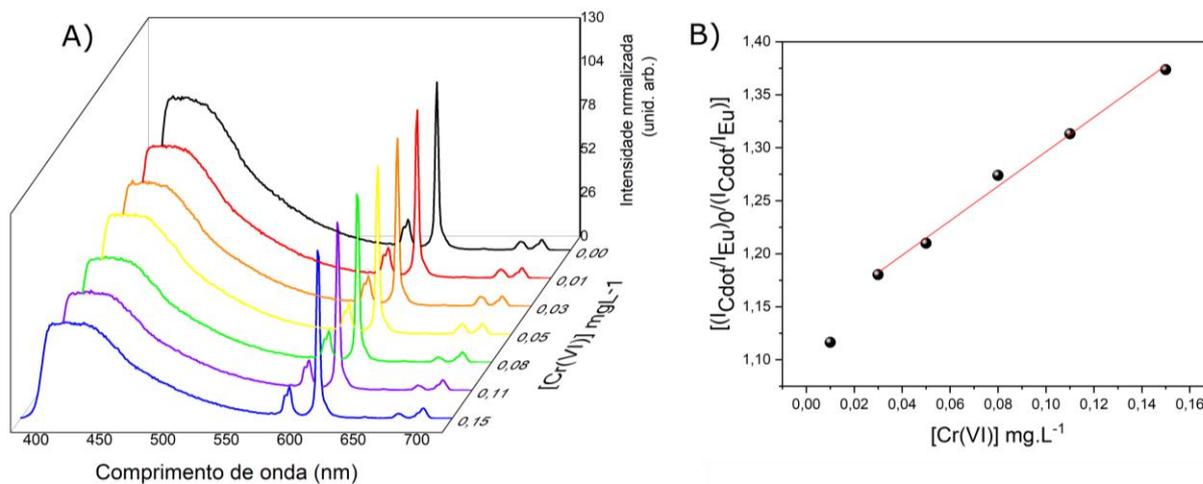
Uma das explicações prováveis para o comportamento observado no estudo cinético seria a distribuição das espécies químicas de Cr(VI) em solução e como elas se encontram predominantemente para cada pH. O equilíbrio químico do Cr(VI) em solução acontece da

seguinte forma:  $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Assim, em solução alcalina com  $\text{pH} > 7$ , o Cr(VI) encontra-se predominantemente na forma de cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) enquanto, em meio ácido com  $\text{pH} < 5$  na forma de dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) e no intervalo entre a região de  $5 < \text{pH} < 7$ , coexistem as duas formas do Cr(VI) (COSTA et al., 2010). Desta forma, a sonda M\_CDots/EuBDC exibiu uma maior eficiência de supressão da luminescência para a forma cromato do Cr(VI) que se encontra em  $\text{pH} 9$ . Esse efeito pode estar relacionado ao fato de o cromato apresentar um menor volume molar e maior densidade de elétrons em relação ao dicromato, desempenhando maior interação com a sonda e conseqüentemente uma maior eficiência no seu sinal de resposta (VAZ et al., 2017).

Com os resultados preliminares indicaram uma melhor resposta do sinal para o M\_CDots/EuBDC em  $\text{pH} 9$ , foi realizada uma curva analítica para a quantificação de Cr(VI) para uma faixa de concentração de  $0,01-0,15 \text{ mgL}^{-1}$  nas condições otimizadas (**Figura 39A**). Os resultados mostraram que a sonda M\_CDots/EuBDC apresentou uma emissão sensível a Cr(VI), com a diminuição gradual do sinal do CDots, com o aumento da concentração do analito. Os resultados também apontaram para um comportamento de detecção ratiométrico, com sinal de resposta e referência similar ao observado nos estudos para temperatura.

O método proposto apresentou uma faixa linear entre  $0,03-0,15 \text{ mgL}^{-1}$  ajustado pela expressão  $[(I_{\text{CDots}}/I_{\text{Eu}})_0 / (I_{\text{CDots}}/I_{\text{Eu}})] = 1,627 (\pm 0,074) C_{\text{Cr(VI)}} + 1,133 (\pm 0,007)$ , e com  $r^2 = 0,992$  (**Figura 39B**), sugerindo a sonda M\_CDots/EuBDC como um promissor candidato para detecção de Cr(VI) de forma simples prática e rápida em sistemas aquoso de  $\text{pH} 9$ .

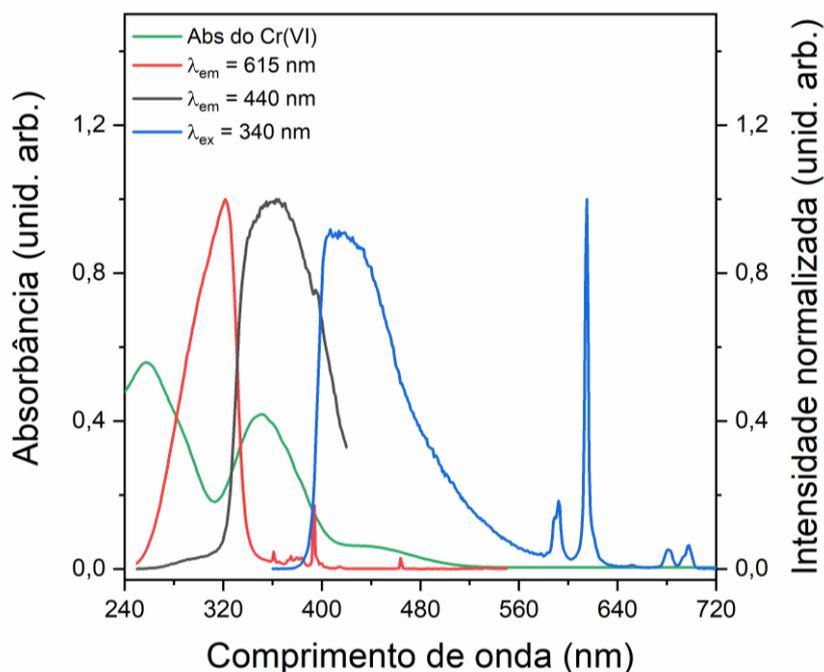
Figura 39 - (A) Sinal de fluorescência da sonda M\_CDots/EuBDC na presença de diferentes concentrações de Cr(VI). (B) Curva analítica para quantificação de Cr(VI) (0,01-0,15 mgL<sup>-1</sup>) em tampão de pH 9.



Fonte: AUTOR, 2021.

Na **Figura 40**, são apresentados o espectro de absorção para Cr(VI) com bandas centradas em 258, 350 e 440 nm e os espectros de excitação do nanocompósito CDots/EuBDC com  $\lambda_{em} = 615$  nm e 440 nm e bandas centradas em 321 nm e em 360 nm, respectivamente. Também é apresentado o espectro de emissão do CDost/EuBDC com  $\lambda_{ex} = 340$  com uma banda centrada em 420 nm referente à composição espectral do CDots.

**Figura 40 - Espectros de absorção do Cr(VI) e de excitação com  $\lambda_{em} = 615$  nm e  $\lambda_{em} = 440$  nm e emissão com  $\lambda_{ex} = 340$  nm do nanocompósito CDots/EuBDC.**



Fonte: AUTOR, 2021.

De acordo com os dados, é observado uma maior sobreposição espectral entre a região de 330 a 480 nm. A sobreposição ocorre entre os espectros de excitação e emissão do CDots/EuBDC com o espectro de absorção do Cr(VI). Deste modo, o Cr(VI) estaria absorvendo parte da radiação destinada à excitação do CDots/EuBDC e conseqüentemente diminuindo a sua emissão por meio do mecanismo de efeito de filtro interno (EFI) (WANG et al., 2019b). Embora também seja observada uma sobreposição da banda de emissão CDots/EuBDC com bandas de absorção do Cr(VI) centrada em 440 nm, não podemos afirmar que parte da luz imitada pelo CDots/EuBDC esteja sendo absorvida pelo Cr(VI). Isso porque em  $\text{pH} > 8$  essa banda de absorção centrada nessa região é praticamente extinta, conforme foi observado no trabalho de Costa e colaboradores (2010) (COSTA et al., 2010).

É importante citar que mecanismos similares a este já foram propostos em outros trabalhos, a exemplo do reportado por Wang e colaboradores (2019), os quais sintetizaram um sensor ratiométrico luminescente baseado em CDots e íon Eu(III) para detecção de Cr(VI) e reportaram o EFI como mecanismo predominante no seu sistema (WANG et al., 2019a). Vaz e colaboradores (2017) sintetizaram CDots altamente luminescentes para detecção de Cr(VI) em

amostras de água e solo e reportaram como um dos mecanismos possíveis o EFI e *quenching* estatístico (VAZ et al., 2017). Esses trabalhos reforçam a ideia que um dos mecanismos predominantes para o sistema apresentado neste trabalho seja o EFI e, embora admita-se que outros possíveis mecanismos possam estar ocorrendo, não foram investigados até o presente momento para este sistema.

Em suma, o nanocompósito CDots/EuBDC apresenta-se como um material promissor para detecção de Cr(VI). Além disso, esse é um dos poucos trabalhos que usa um sistema ratiométrico para detecção de Cr(VI) utilizando rotas de síntese mais brandas. A incorporação do nanocompósito à membrana de cianoacrilato também se apresenta como uma ótima estratégia para a detecção de Cr(VI) em água doce de forma prática, rápida e eficiente.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos dados apresentados neste trabalho, o nanocompósito CDots/EuBDC foi sintetizado com sucesso utilizando rotas de síntese simples, rápida, de baixo custo e mais amigável do meio ambiente. O CDots/EuBDC apresentou dupla emissão com composições espectrais características do CDots e do íon Eu(III) e um aumento considerável em sua estabilidade térmica e rendimento quântico em relação ao seu precursor. Diante disso, o sistema de dupla emissão apresentou como sensor ratiométrico luminescente, no qual uma das componentes de emissão atuava com sinal de resposta e a outra com um sinal de referência para a temperatura na faixa entre 303 a 393 K, com Sr máximo de 1,16 % K<sup>-1</sup> a 333 K, podendo atuar como sensor tanto na faixa biológica como em temperaturas elevadas. O mesmo comportamento de detecção foi observado para Cr(VI) na faixa de 0,03-0,15 mgL<sup>-1</sup> (pH 9) com  $r^2 = 0.9916$ , com um dos possíveis mecanismos de detecção por efeito de filtro interno.

## 7 PERSPECTIVAS

Como principais perspectivas desse trabalho, têm-se:

- Otimizar as condições de ensaios do M\_CDots/EuBDC como sensor ratiométrico de Cr(VI) e determinar as figuras de mérito limite de detecção e quantificação;
- Avaliar a reciclabilidade do M\_CDots/EuBDC como sensor ratiométrico;
- Realizar estudos de interferentes do M\_CDots/EuBDC como sensor de Cr(VI);
- Aplicar o sistema de detecção de Cr(VI) em amostras reais coletadas em água de torneira e em rios próximos a polos industriais de Alagoas;
- Realizar os ciclos de temperatura para o nanocompósito CDots/EuBDC;
- Diminuir o tamanho de partícula do CDots/EuBDC para possível aplicação *in vitro* e/ou *in vivo* na faixa biológica de temperatura.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALAS, M. O. et al. Fluorescent carbon dots are the new quantum dots: an overview of their potential in emerging technologies and nanosafety. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 31, p. 15074–15105, 2020.
- AMARANTE, S. F.; GARCIA, C. A. B.; BARBOSA, C. D. DO E. S. Estudo da Adsorção De Poluentes Orgânicos Em Materiais Poliméricos. **Scientia Plena**, v. 12, n. 5, p. 1–7, 2016.
- AMJADI, M. et al. Facile synthesis of carbon quantum dot/silver nanocomposite and its application for colorimetric detection of methimazole. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 244, p. 425–432, 2017.
- BAKER, S. N.; BAKER, G. A. Luminescent carbon nanodots: Emergent nanolights. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 49, n. 38, p. 6726–6744, 2010.
- BARBOSA, C. D. E. S. et al. Site-selective Eu(III) spectroscopy of highly efficient luminescent mixed-metal Pb(II)/Eu(III) coordination polymers. **RSC Advances**, v. 7, n. 10, p. 6093–6101, 2017.
- BARROS, B. S. et al. Metal-Organic Framework Nanocrystals. **ChemistrySelect**, v. 3, n. 26, p. 7459–7471, 2018.
- BATTEN, S. R. et al. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013a.
- BATTEN, S. R. et al. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure Appl. Chem**, v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013b.
- BAUMANN, A. E. et al. Metal-organic framework functionalization and design strategies for advanced electrochemical energy storage devices. **Communications Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 1–14, 2019.
- BECQUER, T. et al. Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. **Science of the Total Environment**, v. 301, n. 1–3, p. 251–261, 2003.
- BIGDELI, A. et al. Ratiometric fluorescent nanoprobe for visual detection: Design principles and recent advances - A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1079, p. 30–58, 2019.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015.
- BRAINER, N. S. et al. Simple and fast ultrasound-assisted synthesis of Sn-MOFs and obtention of SnO<sub>2</sub>. **Materials Letters**, v. 280, p. 128512, 2020.
- BRITES, C. D. S. et al. A luminescent molecular thermometer for long-term absolute temperature measurements at the nanoscale. **Advanced Materials**, v. 22, n. 40, p. 4499–4504, 2010.
- BRITES, C. D. S.; BALABHADRA, S.; CARLOS, L. D. Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry. **Advanced Optical Materials**, v. 7, n. 5, p. 1–30, 2019.
- BUTOVA, V. V. et al. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. **Russian Chemical Reviews**, v. 85, n. 3, p. 280–307, 2016.
- CALADO, C. M. S.; BARBOSA, C. D. A. DO E. S. No EFEITO DO ULTRASSOM E

AGENTE ESTABILIZANTE NA NANOMETIZAÇÃO DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO DE  $\text{Eu}^{3+}$  E SEU POTENCIAL COMO SENSOR LUMINESCENTE. **Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas**, v. 8, n. 5, p. 55, 2019.

CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. Energy level Structure and Transition probabilities in the Spectra of Trivalent Lanthanides in  $\text{LaF}_3$ . **Energy**, 1978.

CHEN, B. BIN et al. Terbium(III) Modified Fluorescent Carbon Dots for Highly Selective and Sensitive Ratiometry of Stringent. **Analytical Chemistry**, v. 90, n. 6, p. 4003–4009, 2018.

CHEN, L. et al. Ratiometric fluorescence sensing of metal-organic frameworks: Tactics and perspectives. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 404, p. 213113, 2020.

CHEONG, V. F.; MOH, P. Y. Recent advancement in metal-organic framework: synthesis, activation, functionalisation, and bulk production. **Materials Science and Technology (United Kingdom)**, v. 34, n. 9, p. 1025–1045, 2018.

CHILDS, P. R. N.; GREENWOOD, J. R.; LONG, C. A. Review of temperature measurement. **Review of Scientific Instruments**, v. 71, n. 8, p. 2959–2978, 2000.

COSTA, L. D. S. et al. Avaliação Espectrofotométrica Das Formas  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{CrO}_4^{-2}$  E  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ . **Eclética Química Journal**, v. 35, n. 3, p. 157, 2010.

D'ALÉO, A. et al. Charge transfer excited states sensitization of lanthanide emitting from the visible to the near-infra-red. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 256, n. 15–16, p. 1604–1620, 2012.

DAS, R.; BANDYOPADHYAY, R.; PRAMANIK, P. Carbon quantum dots from natural resource: A review. **Materials Today Chemistry**, v. 8, p. 96–109, 2018.

DIMA, J. B.; SEQUEIROS, C.; ZARITZKY, N. E. Hexavalent chromium removal in contaminated water using reticulated chitosan micro/nanoparticles from seafood processing wastes. **Chemosphere**, v. 141, p. 100–111, 2015.

DING, H. et al. Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism. **ACS Nano**, v. 10, n. 1, p. 484–491, 2016.

DREISER, J. Molecular lanthanide single-ion magnets: From bulk to submonolayers. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 27, n. 18, 2015.

DUBEY, S. P.; GOPAL, K. Adsorption of chromium(VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, n. 3, p. 465–470, 2007.

FENG, D. et al. Stable metal-organic frameworks containing single-molecule traps for enzyme encapsulation. **Nature Communications**, v. 6, p. 1–8, 2015.

FREM, R. C. G. et al. Mofs (metal-organic frameworks): A fascinating class of porous inorganic materials. **Química Nova**, v. 41, n. 10, p. 1178–1191, 2018.

FU, X. et al. A dual-emission nano-rod MOF equipped with carbon dots for visual detection of doxycycline and sensitive sensing of  $\text{MnO}_4^-$ . **RSC Advances**, v. 8, n. 9, p. 4766–4772, 2018.

GALAÇO, A. R. B. S.; LIMA, J. F.; SERRA, O. A. *Quim. Nova.*, v. 41, n. 6, p. 678–690, 2018.

GUI, R. et al. Recent advances in dual-emission ratiometric fluorescence probes for chemo/biosensing and bioimaging of biomarkers. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 383, p. 82–103, 2019.

- HE, Y. S. et al. Highly sensitive and selective dual-emission ratiometric fluorescence detection of dopamine based on carbon dots-gold nanoclusters hybrid. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 265, p. 371–377, 2018.
- HOSSEIN ZADEH, M.; KERAMATI, N.; MEHDIPOUR GHAZI, M. Ultrasonic-assisted synthesis of new photocatalyst based on Fe–benzenetricarboxylic (Fe–BTC) metal organic framework: characterization and photocatalytic properties. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 16, n. 2, p. 401–409, 2019.
- HU, P. et al. Cathodic electrodeposited Cu-BTC MOFs assembled from Cu(II) and trimesic acid for electrochemical determination of bisphenol A. **Microchimica Acta**, v. 187, n. 2, 2020.
- HU, Q. et al. Characterization and Analytical Separation of Fluorescent Carbon Nanodots. **Journal of Nanomaterials**, v. 2017, p. 30–37, 2017.
- III, I. et al. Phase-Selective Microwave Assisted Synthesis of. v. 3, n. Iii, p. 1–12, 2020.
- JANUS, Ł. et al. Chitosan-based carbon quantum dots for biomedical applications: Synthesis and characterization. **Nanomaterials**, v. 9, n. 2, p. 1–13, 2019.
- JAQUE, D.; VETRONE, F. Luminescence nanothermometry. **Nanoscale**, v. 4, n. 15, p. 4301–4326, 2012.
- JIAO, L. et al. Metal–organic frameworks: Structures and functional applications. **Materials Today**, v. 27, n. xx, p. 43–68, 2019.
- JÚNIOR, S. A. **Metal-Organic Frameworks (MOFs): da síntese a aplicações em meio ambiente, saúde e segurança pública**. [s.l.: s.n.].
- JUNIOR, S. A.; SA, G. F. DE; DONEGA, C. D. M. Synthesis, luminescence and quantum yields of Eu(III) mixed complexes with 4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione and 1,10-phenanthroline-N-oxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 250, p. 422–426, 1997.
- KAILASA, S. K. et al. Tuning of carbon dots emission color for sensing of Fe<sup>3+</sup> ion and bioimaging applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 98, n. September 2018, p. 834–842, 2019.
- KHAN, N. A.; JHUNG, S. H. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 285, p. 11–23, 2015.
- KOCZKUR, K. M. et al. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 41, p. 17883–17905, 2015.
- KUMAR, P.; DEEP, A.; KIM, K. H. Metal organic frameworks for sensing applications. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 73, p. 39–53, 2015.
- LEE, M. H.; KIM, J. S.; SESSLER, J. L. Small molecule-based ratiometric fluorescence probes for cations, anions, and biomolecules. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 13, p. 4185–4191, 2015.
- LEE, Y. R.; KIM, J.; AHN, W. S. Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 9, p. 1667–1680, 2013.
- LI, C. et al. A luminescent Ln-MOF thin film for highly selective detection of nitroimidazoles in aqueous solutions based on inner filter effect. **Journal of Luminescence**, v. 205, n. March 2018, p. 23–29, 2019a.
- LI, C. et al. A luminescent Ln-MOF thin film for highly selective detection of nitroimidazoles in aqueous solutions based on inner filter effect. **Journal of Luminescence**, v. 205, n. July

2018, p. 23–29, 2019b.

LI, H. et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly. **letters to nature**, v. 402, n. November, p. 276–279, 1999.

LI, X. et al. Engineering surface states of carbon dots to achieve controllable luminescence for solid-luminescent composites and sensitive Be<sup>2+</sup> detection. **Scientific Reports**, v. 4, p. 1–8, 2014.

LI, Y. et al. PVP-assisted synthesis of monodisperse UiO-66 crystals with tunable sizes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 82, p. 68–71, 2017.

LIU, J. et al. Dual-Emissive CsPbBr<sub>3</sub>@Eu-BTC Composite for Self-Calibrating Temperature Sensing Application. **Crystal Growth and Design**, v. 20, n. 1, p. 454–459, 2020.

LIU, M. Optical Properties of Carbon Dots: A Review. **Nanoarchitectonics**, v. 1, n. 1, p. 1–12, 2020.

LIU, M. L. et al. Carbon dots: Synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications. **Green Chemistry**, v. 21, n. 3, p. 449–471, 2019.

LIU, X. et al. Simple Approach to Synthesize Amino-Functionalized Carbon Dots by Carbonization of Chitosan. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1–8, 2016.

LOPEZ-RUBIO, A. et al. Biopolymers Volume 89 / Number 9 761. v. 89, n. 9, p. 761–768, 2008.

LU, W. et al. Tuning the structure and function of metal-organic frameworks via linker design. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 5561–5593, 2014.

LUSTIG, W. P. et al. Metal-organic frameworks: Functional luminescent and photonic materials for sensing applications. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 11, p. 3242–3285, 2017.

MATOS, M. G. et al. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS Eu<sup>3+</sup> E Bi<sup>3+</sup> NAS PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTE DA MATRIZ DE YVO<sub>4</sub>. **Quim. Nova**, v. 41, n. 8, p. 849–856, 2018.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Manual de Bolso ( sífilis ). **Manual de Bolso (sífilis)**, p. 221–222, 2004.

MOHAMMED, L. J.; OMER, K. M. Carbon Dots as New Generation Materials for Nanothermometer: Review. **Nanoscale Research Letters**, v. 15, n. 1, 2020.

NOMURA, D. A. et al. Espalhamento dinâmico de luz. **Apostila para a 2ª Escola de Colóides da USP**, p. 1–18, 2014.

OLIVEIRA, I. R. DE et al. Artigo revisão: estabilização de suspensões aquosas contendo grafite. **Cerâmica**, v. 46, n. 300, p. 186–195, 2000.

OWLAD, M. et al. Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: A review. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 200, n. 1–4, p. 59–77, 2009.

PATRA, D. K.; PRADHAN, C.; PATRA, H. K. An in situ study of growth of Lemongrass *Cymbopogon flexuosus* (Nees ex Steud.) W. Watson on varying concentration of Chromium (Cr+6) on soil and its bioaccumulation: Perspectives on phytoremediation potential and phytostabilisation of chromium toxicity. **Chemosphere**, v. 193, p. 793–799, 2018.

QIN, S. J.; YAN, B. Dual-emissive ratiometric fluorescent probe based on Eu<sup>3+</sup>/C-dots@MOF hybrids for the biomarker diaminitoluene sensing. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v.

272, n. May, p. 510–517, 2018.

REINEKE, T. M. et al. From condensed lanthanide coordination solids to microporous frameworks having accessible metal sites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 8, p. 1651–1657, 1999.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 31, n. 7, p. 603–632, 2006.

SÁ, G. F. DE et al. **Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes**. [s.l: s.n.]. v. 196

SANTOS, G. D. C. et al. New composites LnBDC@AC and CB[6]@AC: From design toward selective adsorption of methylene blue or methyl orange. **PLoS ONE**, v. 12, n. 1, p. 1–16, 2017.

SHANKER, A. K. et al. Chromium toxicity in plants. **Environment International**, v. 31, n. 5, p. 739–753, 2005.

SHI, X. et al. Review on carbon dots in food safety applications. **Talanta**, v. 194, n. October 2018, p. 809–821, 2019.

SING, K. S. W. et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

SONG, J. et al. Carbon quantum dots prepared with chitosan for synthesis of CQDs/auNPs for iodine ions detection. **Nanomaterials**, v. 8, n. 12, 2018.

STOCK, C.; MCCABE, E. E. The magnetic and electronic properties of oxyselenides - Influence of transition metal ions and lanthanides. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 28, n. 45, 2016.

SUN, Y.; ZHOU, H. C. Recent progress in the synthesis of metal-organic frameworks. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, n. 5, p. 54202, 2015.

TUERHONG, M.; XU, Y.; YIN, X. B. Review on Carbon Dots and Their Applications. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 45, n. 1, p. 139–150, 2017.

UCHIYAMA, S. et al. Intracellular temperature measurements with fluorescent polymeric thermometers. **Chemical Communications**, v. 53, n. 80, p. 10976–10992, 2017.

VAZ, R. et al. High luminescent carbon dots as an eco-friendly fluorescence sensor for Cr(VI) determination in water and soil samples. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 346, p. 502–511, 2017.

VÁZQUEZ, M. Magnetic Nano-and Microwires. **Woodhead & Elsevier**, v. 1, 2015.

WANDERLEY, K. A.; JÚNIOR, S. A. SÍNTESE HIDROTERMAL ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS COMO METODOLOGIA SINTÉTICA EFICIENTE PARA OBTENÇÃO DA REDE METALORGÂNICA [Zn(BDC)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>. **Quim. Nova**, v. 34, n. 3, p. 434–438, 2011.

WANG, H. et al. Facile one-step synthesis of highly luminescent N-doped carbon dots as an efficient fluorescent probe for chromium(VI) detection based on the inner filter effect. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 5, p. 3729–3735, 2018.

WANG, L. et al. Common origin of green luminescence in carbon nanodots and graphene quantum dots. **ACS Nano**, v. 8, n. 3, p. 2541–2547, 2014a.

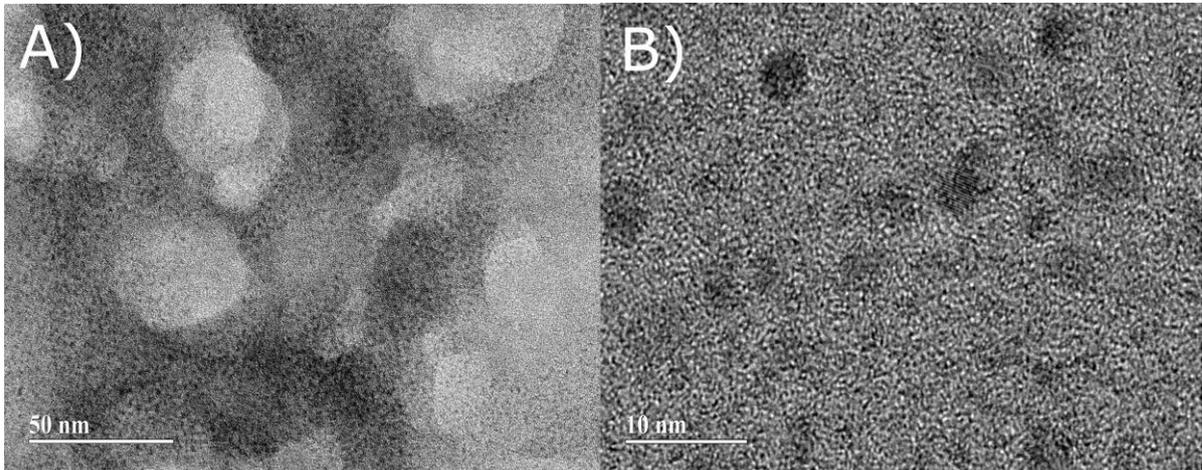
WANG, M.; GUO, L.; CAO, D. Metal-organic framework as luminescence turn-on sensor for

- selective detection of metal ions: Absorbance caused enhancement mechanism. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 256, p. 839–845, 2018.
- WANG, S. et al. Ratiometric fluorescence temperature sensing based on single- and dual-lanthanide metal-organic frameworks. **Journal of Luminescence**, v. 226, n. June, p. 117418, 2020a.
- WANG, S. et al. Highly selective antenna effect of graphene quantum dots (GQDs): A new fluorescent sensitizer for rare earth element terbium in aqueous media. **Talanta**, v. 209, n. July, p. 120504, 2020b.
- WANG, W. et al. Water-soluble and phosphorus-containing carbon dots with strong green fluorescence for cell labeling. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 2, n. 1, p. 46–48, 2014b.
- WANG, X. D.; WOLFBEIS, O. S.; MEIER, R. J. Luminescent probes and sensors for temperature. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 19, p. 7834–7869, 2013.
- WANG, Y. et al. Electrodeposition of a carbon dots/chitosan composite produced by a simple in situ method and electrically controlled release of carbon dots. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 3, n. 38, p. 7511–7517, 2015.
- WANG, Y. et al. Dual-emission of Eu based metal-organic frameworks hybrids with carbon dots for ratiometric fluorescent detection of Cr(VI). **Talanta**, v. 191, n. March 2018, p. 519–525, 2019a.
- WANG, Y. et al. Dual-emission of Eu based metal-organic frameworks hybrids with carbon dots for ratiometric fluorescent detection of Cr(VI). **Talanta**, v. 191, n. August 2018, p. 519–525, 2019b.
- WU, Y. F. et al. Multi-functionalized carbon dots as theranostic nanoagent for gene delivery in lung cancer therapy. **Scientific Reports**, v. 6, n. February, p. 1–12, 2016.
- XIA, T. et al. A luminescent ratiometric thermometer based on thermally coupled levels of a Dy-MOF. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 21, p. 5044–5047, 2017.
- XU, X. et al. Synthesis of ZIF-8 Hollow Spheres via MOF-to-MOF Conversion. **ChemistrySelect**, v. 1, n. 8, p. 1763–1767, 2016.
- XU, X. et al. Construction of NaYF<sub>4</sub>:Eu@carbon dots nanocomposites for multifunctional applications. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 543, p. 156–163, 2019.
- XU, X. Y.; YAN, B. Fabrication and application of a ratiometric and colorimetric fluorescent probe for Hg<sup>2+</sup> based on dual-emissive metal-organic framework hybrids with carbon dots and Eu<sup>3+</sup>. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 7, p. 1543–1549, 2016.
- YAGHI, O. M.; LI, H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 41, p. 10401–10402, 1995.
- YAN, F. et al. Carbon dots as building blocks for the construction of functional nanocomposite materials. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 17, n. 1, p. 1–15, 2020.
- YAN, Y. et al. Visualizing gaseous nitrogen dioxide by ratiometric fluorescence of carbon nanodots-quantum dots hybrid. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 4, p. 2087–2093, 2015.
- YANG, Y. et al. One-step synthesis of amino-functionalized fluorescent carbon nanoparticles by hydrothermal carbonization of chitosan. **Chemical Communications**, v. 48, n. 3, p. 380–382, 2012.
- YANG, Y. et al. Europium ion post-functionalized zirconium metal-organic frameworks as

- luminescent probes for effectively sensing hydrazine hydrate. **RSC Advances**, v. 8, n. 31, p. 17471–17476, 2018.
- YIN, H. Q.; YANG, J. C.; YIN, X. B. Ratiometric Fluorescence Sensing and Real-Time Detection of Water in Organic Solvents with One-Pot Synthesis of Ru@MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub>. **Analytical Chemistry**, v. 89, n. 24, p. 13434–13440, 2017.
- YUAN, D. et al. Rapid determination of chromium(VI) in electroplating waste water by use of a spectrophotometric flow injection system. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 71, n. 1, p. 276–279, 2008.
- ZHANG, Q. et al. Multifunctional Ln-MOF Luminescent Probe for Efficient Sensing of Fe<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, and Acetone. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 28, p. 23976–23986, 2018a.
- ZHANG, X. et al. Floral and lamellar europium(III)-based metal-organic frameworks as high sensitivity luminescence sensors for acetone. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 21, p. 8363–8369, 2019.
- ZHANG, Y. et al. Synergistic weak/strong coupling luminescence in Eu-metal-organic framework/Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> nanocomposites for ratiometric luminescence thermometer. **Dyes and Pigments**, v. 157, n. May, p. 321–327, 2018b.
- ZHAO, L. et al. Facile synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots with chitosan for fluorescent detection of Fe<sup>3+</sup>. **Polymers**, v. 11, n. 11, p. 1–12, 2019.
- ZHAO, S. N. et al. Luminescent lanthanide MOFs: A unique platform for chemical sensing. **Materials**, v. 11, n. 4, p. 1–26, 2018.
- ZHENG, M. et al. Fast response and high sensitivity europium metal organic framework fluorescent probe with chelating terpyridine sites for Fe<sup>3+</sup>. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 3, p. 1078–1083, 2013.
- ZHOU, K. et al. Comparative study on the thermal stability, flame retardancy and smoke suppression properties of polystyrene composites containing molybdenum disulfide and graphene. **RSC Advances**, v. 3, n. 47, p. 25030–25040, 2013.
- ZHOU, Y. et al. A luminescent Lanthanide-free MOF nanohybrid for highly sensitive ratiometric temperature sensing in physiological range. **Talanta**, v. 181, n. January, p. 410–415, 2018.
- ZHOU, Y.; YAN, B. Ratiometric detection of temperature using responsive dual-emissive MOF hybrids. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 36, p. 9353–9358, 2015.
- ZHU, Z. et al. A high-sensitive ratiometric luminescent thermometer based on dual-emission of carbon dots/Rhodamine B nanocomposite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 552, p. 572–582, 2019.

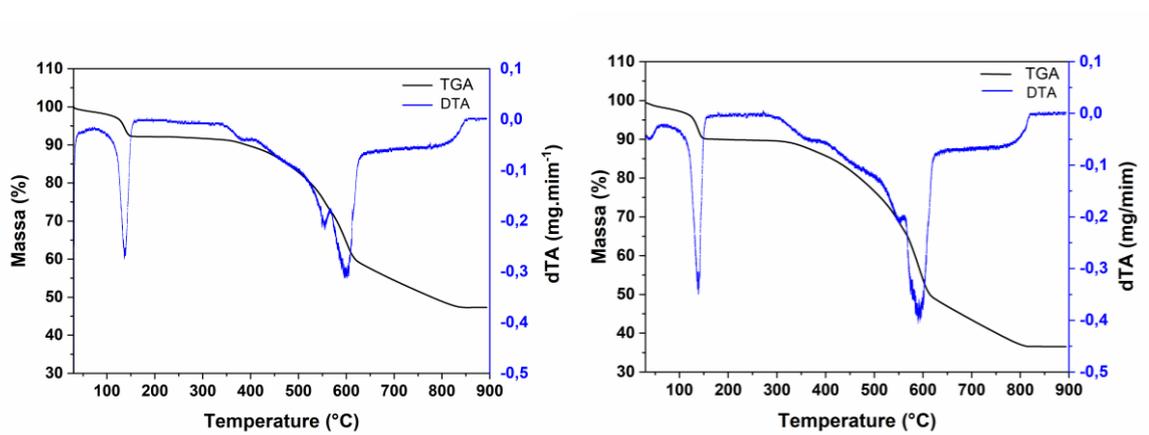
# APÊNDICE

**Suporte 1 - MET do nanocompósito CDots/EuBDC evidenciando a presença de CDots ao longo de toda estrutura do cristal, em A) 50 nm em B) 10 nm.**



Fonte: AUTOR, 2021.

**Suporte 2 - Curva termogravimétrica com suas respectivas DTA, a esquerda EuBDC, a direita CDots/EuBDC.**



Fonte: AUTOR, 2021.

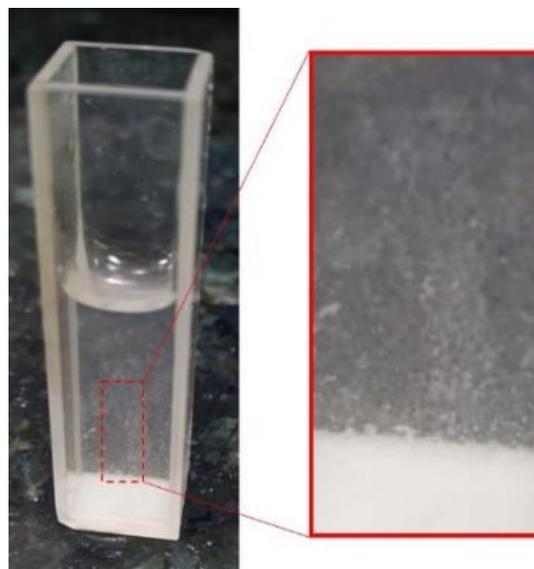
**Tabela 6 - Coordenadas de cor CIE para CDots/EuBDC com temperatura de emissão dependente entre 303-393 K.**

<b>Temperatura K</b>	<b>CIE coordenada de cor x,y</b>
303	0.30, 0.26
308	0.30, 0.26
313	0.31, 0.26
318	0.32, 0.26
323	0.32, 0.26
328	0.33, 0.26
333	0.33, 0.25
338	0.33, 0.26
343	0.34, 0.26
348	0.35, 0.26
353	0.36, 0.26
358	0.36, 0.26
363	0.37, 0.26
368	0.38, 0.26
373	0.37, 0.27
378	0.39, 0.27
383	0.40, 0.27
388	0.40, 0.27
393	0.40, 0.27

---

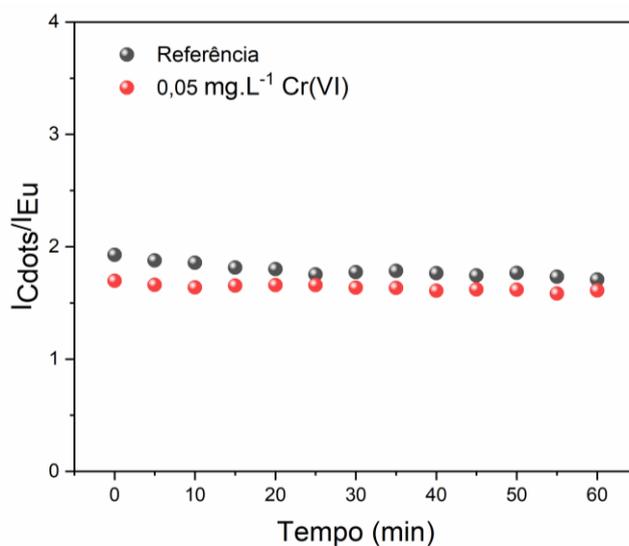
Fonte: AUTOR, 2021.

**Suporte 3 - Imagem da dispersão do nanocompósito CDots/EuBDC em solução mãe de tampão Britton-Robinson pH 7.**



Fonte: AUTOR, 2021.

**Suporte 4 - Cinética da reação dos ensaios do M\_CDots/EuBDC para detecção de Cr(VI) em solução tampão Britton-Robinson a 1 mM em pH 9, com as medidas coletadas a cada 5 min no intervalo de 1 h.**



Fonte: AUTOR, 2021.