



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Química e Biotecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia

Anderson Selton Silva dos Santos

**Síntese de nanossensores raciométricos luminescentes de temperatura à base
de ZnS:Mn e *carbon dots***

Maceió

2024

Anderson Selton Silva dos Santos

Síntese de nanossensores ratiométricos luminescentes de temperatura à base de ZnS:Mn e *carbon dots*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências com ênfase em Química Inorgânica.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Cintya D Angeles do Espírito Santo Barbosa.

Coorientador: Dr. Rodrigo da Silva Viana.

Maceió

2024

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

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

S237s Santos, Anderson Selton Silva dos.

Síntese de nanossensores racionométricos luminescentes de temperatura à base de ZnS:Mn e *carbon dots* / Anderson Selton Silva dos Santos. – 2024. 66 f. : il color.

Orientadora: Cintya D Angeles do Espirito Santo Barbosa.

Co-orientador: Rodrigo da Silva Viana.

Dissertação (Mestrado em ciências) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2024.

Bibliografia: f. 58-66.

1. Nanocompósitos (Materiais). 2. Termometria. 3. Racionométrico. 4. *Quantum dots*. 5. *Carbon dot*. I. Título.

CDU: 606:661

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da comissão julgadora do Exame de Defesa da dissertação do Mestrando Anderson Selton Silva dos Santos, intitulada: “Desenvolvimento de nanossensores ratiométricos luminescentes de temperatura à base de ZnS:Mn e *carbon dots*”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

Maceió, 30 de julho de 2024.

COMISSÃO EXAMINADORA:

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Cintya D Angeles do Espirito Santo Barbosa
(Universidade Federal de Alagoas)

Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo Viana da Silva
(Universidade Federal de Alagoas)

Examinadora interna: Prof^a. Dr^a. Simoni Margareti Plentz Meneghetti
(Universidade Federal de Alagoas)

Examinadora externa ao programa: Prof^a. Dr^a. Anielle Christine Almeida Silva
(Universidade Federal de Alagoas – Instituto de Física)

Dedicatória

Dedico esta dissertação à minha tia Sandra Silva (in memoriam), que era uma das minhas maiores incentivadoras e entusiastas em meus feitos.

Ao meu avô Sebastião José dos Santos (in memoriam), que, mesmo sem ter frequentado o ambiente escolar, foi um verdadeiro autodidata, sendo meu primeiro professor de geometria, um verdadeiro MESTRE, com a licença da palavra, MESTRE BÁU!

Aos meus pais, Antonio Francisco dos Santos e Silvania Silva dos Santos, que são exemplos de força e amor incondicional, que vibram e torcem todos os dias pelo meu sucesso e pelas realizações dos meus sonhos, sendo eles o significado de amor genuíno.

À minha companheira Renata Cavalcanti por todo amor, paciência, apoio e compreensão em meus momentos de ausência enquanto escrevia esta dissertação.

Agradecimentos

A conclusão desta dissertação representa não apenas o término de um desafio acadêmico, mas também uma jornada repleta de aprendizado, crescimento pessoal, incertezas e questionamentos. Sendo assim, expresso minha profunda gratidão a todos que contribuíram direta ou indiretamente para conclusão deste trabalho. Desse modo, agradeço primeiramente a Deus por ter me dado forças ao longo do percurso e sabedoria para que eu pudesse entender e explicar os conceitos que aqui serão abordados. À minha família, agradeço pelo apoio, incentivo e compreensão em meus momentos de ausência (é por uma causa maior), gratidão a TODOS! Aos amigos e colegas de curso e do Laboratório de Materiais Luminescentes e Estudos Ambientais (Lumiam), o qual desenvolvi este trabalho, agradeço pela troca de ideias, discussões, pelos cafezinhos e momentos de conversa leve, além das ajudas com análises. Agradeço aos meus orientadores, à professora Dra. Cintya Barbosa e ao Dr. Rodrigo Viana por toda paciência e entusiasmo ao conduzir as pesquisas e discutir os resultados encontrados. Agradeço à banca examinadora, Profa. Dra. Simoni Margareti Plentz Meneghetti e Profa. Dra. Anielle Christine Almeida Silva, por avaliarem o presente trabalho e assim contribuir com meu desenvolvimento. Por último, mas não menos importante, agradeço aos órgãos de fomento, CAPES, CNPQ, FINEP, FAPEAL, pois sem o apoio financeiro a condução e conclusão desta pesquisa seria impossível, e também agradeço aos laboratórios parceiros que contribuíram para o desenvolvimento do trabalho, o Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas (TecNano), o Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR) e ao Grupo de Óptica e Nanoscopia (GON), meu muitíssimo obrigado, essas contribuições são o reflexo de que não se faz ciência sozinho. Gratidão a todos!

Resumo

A busca constante por novas tecnologias capazes de atender às crescentes demandas do mercado global de sensores de temperatura impulsiona pesquisas e avanços científicos, especialmente no campo dos nanomateriais luminescentes com emissão ratiométrica. Neste contexto, o presente trabalho desenvolveu e avaliou, de forma inédita, as propriedades estruturais e ópticas de nanocompósitos à base de sulfeto de zinco dopado com manganês (ZnS) e carbon dots (CD) derivados de cascas de limão (CD-L), visando a criação de nanotermômetros luminescentes ratiométricos. Os nanocompósitos foram sintetizados via coprecipitação à temperatura ambiente, apresentando morfologia esférica e tamanho médio inferior a 10 nm. Análises de difração de raios X (DRX) confirmaram a estrutura cristalina cúbica do ZnS, que manteve seu perfil cristalográfico sem alterações significativas após a incorporação dos CD-L. As propriedades ópticas foram investigadas por espectroscopia de reflectância difusa (DRS) e ultravioleta visível (UV-Vis), revelando bandas de absorção em 270 nm para o ZnS e entre 200 – 400 nm, associadas às transições $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$ dos CD-L. Além disso, os nanocompósitos demonstraram emissão dual, com fluorescência máxima em 594 nm, característica da transição ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ do íon Mn^{2+} na matriz ZnS e em 440 nm, relativa à emissão dos CD-L. Nos estudos termométricos, os nanossistemas ZnS(1,0)/CD2 e ZnS(1,0)/CD4 exibiram resposta ratiométrica na faixa de 30 a 55°C, com sensibilidade térmica relativa de 1,04 e 1,11%°C⁻¹, além de estabilidade térmica ao longo de seis ciclos. Os nanocompósitos desenvolvidos neste trabalho mostram-se, assim, como fortes candidatos para o sensoriamento de temperatura em nanoescala.

Palavras chaves: Nanocompósitos, termometria, ratiométrico, *quantum dots*, *carbon dot*

Abstract

The continuous search for new technologies capable of meeting the growing demands of the global temperature sensor market drives research and scientific advances, particularly in the field of luminescent nanomaterials with ratiometric emission. In this context, this study developed and evaluated, for the first time, the structural and optical properties of nanocomposites based on manganese-doped zinc sulfide (ZnS) and carbon dots (CD) derived from lemon peels (CD-L), aiming at the creation of ratiometric luminescent nanothermometers. The nanocomposites were synthesized via coprecipitation at room temperature, presenting a spherical morphology and an average size of less than 10 nm. X-ray diffraction (XRD) analyses confirmed the cubic crystalline structure of ZnS, which maintained its crystallographic profile without significant changes after the incorporation of CD-L. The optical properties were investigated by diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, revealing absorption bands at 270 nm for ZnS and between 200 – 400 nm, associated with the π - π^* and n - π^* transitions of CD-L. Additionally, the nanocomposites demonstrated dual emission, with maximum fluorescence centered at 594 nm, characteristic of the $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$ transition of the Mn^{2+} ion in the ZnS matrix, and at 440 nm, corresponding to the CD-L emission. In thermometric studies, the ZnS (1.0)/CD2 and ZnS (1.0)/CD4 nanosystems exhibited ratiometric responses in the range of 30 to 55°C, with relative thermal sensitivities of 1.04 and 1.11%°C⁻¹, along with thermal stability over six cycles. The nanocomposites developed in this study are, therefore, strong candidates for temperature sensing at the nanoscale.

Keywords: Nanocomposites, thermometry, ratiometric, quantum dots, carbon dot

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração da diferença entre a banda de condução e banda de valência em materiais isolantes, semicondutores e condutores.....	14
Figura 2: Estrutura de bandas de valência e condução ilustrando o band gap em semicondutores com gap direto e indireto.....	15
Figura 3: Estrutura do ZnS na fase wurtzita e esfarelita (blenda).....	18
Figura 4: (a) Representação esquemática do processo de luminescência do ativador (A) dopado em uma rede hospedeira (H) e (b) o processo de luminescência de um sensibilizador (S) e relação com um ativador (A) na rede hospedeira (H).	18
Figura 5: Estrutura genérica de um carbon dot.	20
Figura 6: Esquema ilustrativo da abordagem top down e botton up síntese de carbon dot.	20
Figura 7: Representação esquemática dos possíveis efeitos da temperatura nos parâmetros luminescentes de um centro emissor de acordo com a temperatura.	25
Figura 8: Micrografias para o ZnS:Mn(1,0) em diferentes magnificações (A), (B), (C) (D), planos cristalinos e distância interplanar (E) e distribuição de tamanho de partícula médio (F).	35
Figura 9: Micrografias para os carbon dots Em diferentes magnificações (A) e (B), distância interplanar (C) e distribuição de tamanho de partícula para os carbon dots (D).	35
Figura 10: Difratomogramas para o ZnS, ZnS:Mn(0,5), ZnS:Mn(1,0), ZnS:Mn(1,5), ZnS:Mn(1,0)/CD2 e ZnS:Mn(1,0)/CD4.	36
Figura 11: Espectros de FTIR para os nanomateriais à base de ZnS puro e dos sistemas dopados.	39
Figura 12: Termogramas para os nanomateriais à base de ZnS puro e dos sistemas dopados e suas porcentagens de perda de massa.	42
Figura 13: Espectro de absorção do (A) ZnS, (B) ZnS:Mn(0,5), ZnS:Mn(1,0), ZnS:Mn(1,5), (C) ZnS:Mn(1,0)/CD(2) e ZnS:Mn(1,0)/CD(4) e (D) Gráfico para determinação do band gap.....	44
Figura 14: Espectro de emissão ($\lambda_{ex} = 330 \text{ nm}$) e de excitação ($\lambda_{em} = 510 \text{ nm}$) para o ZnS.....	45
Figura 15: Deconvolução para o espectro de emissão do ZnS.	46

Figura 16: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 586 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{ex} = 340 \text{ nm}$) para as nanopartículas dopadas com manganês.....	48
Figura 17: Espectro de emissão do CD-L quando excitado a 336 nm.	49
Figura 18: Espectros de excitação e emissão para o ZnS:Mn(1,0)/CD2 (A) e (B), espectros de excitação e emissão para o ZnS:Mn(1,0)/CD4 (C) e (D).	50
Figura 19: Composição espectral o (A) ZnS:Mn(1,0)/CD2 e (B) ZnS:Mn(1,0)/CD4.	51
Figura 20: Espectros de emissão para o (A) ZnS:Mn(1,0)/CD2 e (B) ZnS:Mn(1,0)/CD4 em função da variação de temperatura.....	53
Figura 21: Curvas das sensibilidades relativas e absolutas calculadas experimentalmente em função da temperatura referente a LIR.	53
Figura 22: Ciclos termométricos para o nanocompósito ZnS:Mn(1,0)/CD2.	54
Figura 23: Distribuição de tamanho de partícula para os carbon dots (CD-L).....	55
Figura 24: Intensidade de fluorescência com o filtro de (A) 461 nm (B) 521 nm e (C) 628 nm.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores da largura a meia altura (FWHM) para os três principais picos de difração (111), (220) e (311).....	37
Tabela 2: Valores do parâmetro de rede, deformação, densidade de deslocamento e tamanho médio de cristalito.....	38
Tabela 3: Porcentagens aproximadas de Zn e Mn determinadas nas amostras por EDX.....	43
Tabela 4: Valores de band gap para os nanomateriais sintetizados à base de ZnS.	44

Sumário

1. Introdução	12
2. Revisão bibliográfica	14
3. Objetivos	27
4. Metodologia	28
5. Resultados e discussões	34
6. Conclusões e perspectivas	57
7. Referências bibliográficas	58

1. Introdução

A temperatura é um dos parâmetros físicos mais amplamente estudados, presente em inúmeros processos biológicos e industriais, o que destaca sua importância e a relevância dos sensores térmicos (DRAMICANIN, 2020; BRITES et al., 2023). Com as rápidas e constantes inovações tecnológicas, os sensores atuais, desenvolvidos em escala macro, não conseguem atender às necessidades modernas, o que impulsiona a busca por miniaturização contínua de circuitos integrados e por medições de temperatura mais sensíveis e não invasivas.

Avaliado em US\$ 6.412,5 milhões em 2020, com projeções de atingir US\$ 10.028,5 milhões até 2026, apresentando uma taxa de crescimento anual de 6,6% no período de 2021-2026 (BRITES; BALABHADRA; DIAS, 2019). Esse cenário ressalta o potencial promissor do mercado de sensores térmicos nos próximos anos. Além disso, há um crescente em pesquisa científica e no desenvolvimento de novos sensores, com destaque para os nanossensores luminescentes ratiométricos, que vêm ganhando importância em diversas áreas científicas (ZHU et al., 2021; CHENG et al., 2024; LI et al., 2024; LI; LU; XU, 2024; ZHANG et al., 2024).

Nesse contexto, os nanossensores termométricos baseados em respostas ratiométricas de fluorescência têm se destacado devido à sua simplicidade, alta seletividade, excelente resolução espectral e temporal, além de permitir medições de temperatura mais robustas, rápidas e não invasivas (JAQUE; VETRONE, 2012; QUINTANILLA et al., 2015; HAN et al., 2021; CONCEIÇÃO et al., 2023). Desenvolvidos em nanoescala, esses nanossensores térmicos ratiométricos possuem características que os tornam úteis para aplicações emergentes, como a detecção intracelular de temperatura e o diagnóstico de falhas em microeletrônica (ZHOU et al., 2016).

O desenvolvimento de nanomateriais dopados e nanocompósitos é essencial para potencializar as propriedades ratiométricas desses nanossensores, pois eles exibem múltiplas emissões na região do ultravioleta-visível, facilitando a criação de nanossensores fluorescentes mais robustos e sensíveis em uma ampla faixa do espectro eletrônico. Nesse cenário, destacam-se os semicondutores nanocristalinos (*quantum dots*) à base de ZnS dopados com manganês (ZnS:Mn^{2+}) e seus sistemas nanocompósitos.

O sulfeto de zinco (ZnS) é notável por suas propriedades, como amplo *band gap*, propriedades antibacterianas, fotoluminescência, facilidade de síntese, o que permite aplicações multifuncionais em diversas áreas (PATEL; SINGH; CARABINEIRO, 2020; ROY et al., 2022; YANKUN SUN, 2023). Os *quantum dots* à base de ZnS, tanto puros quanto dopados, exibem excelentes propriedades fotoluminescentes e baixa toxicidade para sistemas biológicos (MATOS et al., 2019). Dependendo dos métodos e da temperatura de síntese, essas nanopartículas podem assumir formas cúbica (blenda) ou hexagonal (wurtzita), que são as fases cristalinas do ZnS (LA PORTA et al., 2014). A dopagem controlada permite a modulação do *band gap* dessas nanopartículas (MOHAMED, 2020), sendo frequentemente realizada com íons lantanídeos ou metais de transição, com destaque para o Mn^{2+} , devido à simplicidade operacional de síntese e suas propriedades fotoluminescentes na região do vermelho (TOMAR et al., 2020; MOTE; DOLE, 2021).

Outro grupo de materiais que vem ganhando destaque na comunidade científica são os *carbon dots* (LIU et al., 2024), pois apresentam alta dispersão e estabilidade em solução aquosa, biocompatibilidade, baixa toxicidade e fotoluminescência ajustável (CHEN, 2023; DAOUDI et al., 2024). Além disso, os *carbon dots* podem ser obtidos por rotas sintéticas simples, verdes e rápidas, além de apresentarem baixo custo de produção (OZYURT et al., 2023). Essas propriedades fotoluminescentes podem atuar de forma sinérgica com as dos *quantum dots* à base de ZnS, resultando em um nanocompósito com emissão *dual* nas regiões do azul e do vermelho (RALEAOOA et al., 2018; DA SILVA et al., 2023; HE et al., 2024; ZAHED et al., 2024).

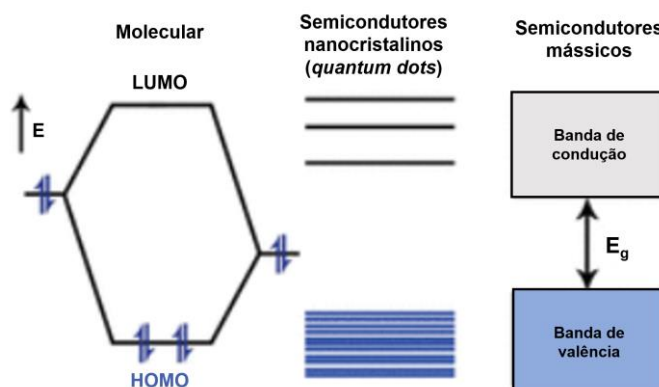
Nesse sentido, o presente trabalho propõe o desenvolvimento inédito de nanocompósitos à base de ZnS dopados com Mn^{2+} , combinados com *carbon dots* derivados da casca de limão, obtidos por síntese via micro-ondas, visando a criação de novos nanotermômetros luminescentes ratiométricos.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Nanopartículas baseadas em semicondutores – *Quantum dots*

Nanopartículas são partículas cuja pelo menos uma dimensão está na escala nanométrica, variando de 1 a 100 nanômetros, independentemente de sua morfologia. Além disso, dependendo da sua forma, podem ser classificadas em 0D, 1D, 2D ou 3D. (KHAN; SAEED; KHAN, 2019). Quando comparadas às propriedades do mesmo material *bulk* e molecular apresentam propriedades distintas, tais como, alta estabilidade físico-química, aumento de área superficial, efeito de confinamento quântico, entre outros, o que está relacionado ao seu tamanho nanométrico (HARRY; ADEKANMBI, 2020; HOSSAIN et al., 2023). Destacam-se, nesse sentido, as nanopartículas baseadas em semicondutores, *quantum dots*, que exibem propriedades ópticas e eletrônicas dependentes do tamanho. Esses nanocristais preenchem a lacuna entre moléculas pequenas e cristais grandes, exibindo transições eletrônicas discretas que lembram átomos e moléculas isoladas, além de permitir a exploração das propriedades úteis dos materiais cristalinos. Os semicondutores em *bulk* são caracterizados por uma energia de banda proibida (*band gap* – E_g) dependente da composição, que é a energia mínima necessária para excitar um elétron da banda de energia de valência do estado fundamental para a banda de energia de condução vaga (Figura 1 A) (SMITH; NIE, 2010). A energia de *band gap* varia de um material para outro e pode ser ajustada por meio de técnicas de dopagem ou engenharia de materiais.

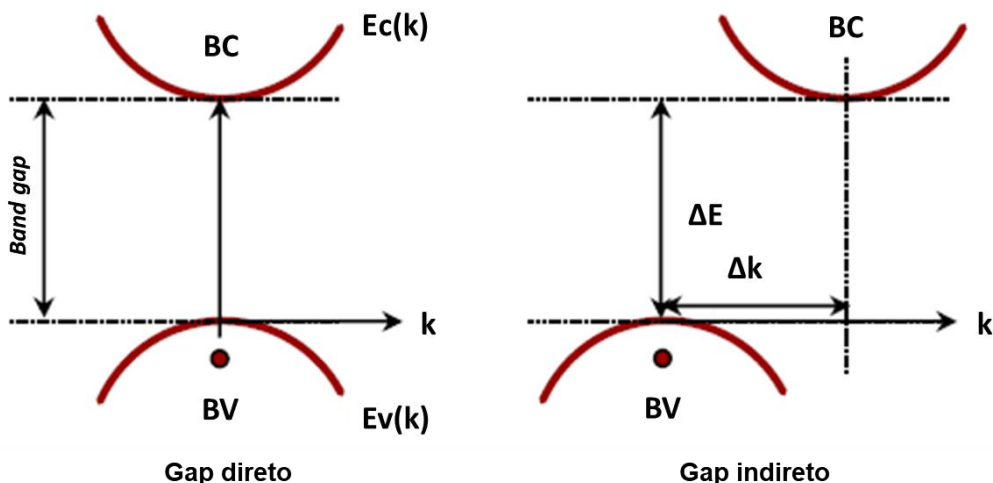
Figura 1: Ilustração da diferença entre a banda de condução e banda de valência em materiais isolantes, semicondutores e condutores.



Fonte: Adaptado, (SMITH; NIE, 2010).

A interação entre esses átomos acarreta na formação de bandas de energia, explicada pela Teoria das Bandas, à medida que representam intervalos contínuos de níveis de energia nos quais os elétrons podem ocupar. Além disso, o *gap* pode ser direto ou indireto (Figura 2) (MURPHY; COFFER, 2002; LIMA et al., 2020).

Figura 2: Estrutura de bandas de valência e condução ilustrando o band gap em semicondutores com gap direto e indireto.



Fonte: Adaptado, (MURPHY; COFFER, 2002; LIMA et al., 2020).

O *band gap* direto é aquele em que o elétron pode fazer a transição da banda de valência para a banda de condução sem alterar seu momento angular. Esse tipo de *gap* é frequente em semicondutores utilizados em dispositivos optoeletrônicos, como LEDs e lasers. Todavia, o *band gap* indireto requer uma mudança no momento angular para que o elétron faça a transição entre as faixas, tornando-o menos eficiente na absorção de luz (MURPHY; COFFER, 2002; LIMA et al., 2020). (JI et al., 2023; SU et al., 2023).

Os semicondutores podem ser classificados em dois tipos principais: semicondutores intrínsecos e semicondutores extrínsecos (dopados) (DOMINGO, 2020b). Devido às suas propriedades, os semicondutores intrínsecos desempenham papéis importantes em diversos campos, tanto em nível laboratorial quanto industrial. Sendo assim, são definidos por meio de suas propriedades eletrônicas e sua estrutura cristalina, que consiste em átomos organizados em uma matriz regular, geralmente de forma tetraédrica. Além disso, apresentam alto grau de pureza. Alguns exemplos de semicondutores intrínsecos incluem o silício (Si), o germânio (Ge), o óxido de zinco (ZnO), o sulfeto de cádmio (CdS) e o sulfeto de zinco (ZnS), os quais apresentam em

sua forma mássica (*bulk*) *band gap* de 1,12, 0,67, 3,37, 2,42 e 3,54 eV, respectivamente (Khan; Hossain, 2022)

Apesar de apresentarem um alto grau de pureza, os semicondutores intrínsecos podem apresentar defeitos em sua rede cristalina quando são submetidos a um campo elétrico. Isso resulta na criação de portadores de cargas denominados como elétrons e buracos (ou lacunas). Compreende-se como buraco a ausência de um elétron, gerada pela passagem deste da banda de valência para a banda de condução do material. Assim, os buracos são considerados como partículas positivamente carregadas, com sinal oposto aos elétrons, porém com a mesma magnitude (JUBEER et al., 2023).

Alterar as propriedades de determinados materiais é de grande relevância na área de ciência dos materiais, pois por meio desta modificação é possível obter novas propriedades que se adequem melhor a aplicação desejada. Nesse sentido, um dos métodos para tal alteração é a adição de impureza ao semicondutor intrínseco, sendo esse processo denominado como dopagem, onde, adiciona-se de forma controlada impurezas na rede cristalina do material hospedeiro em baixas concentrações, denominando-se agora por semicondutores extrínsecos (dopados) (KAGAN et al., 2021; ZUNGER; MALYI, 2021). Ao ser inserido na rede cristalina do material hospedeiro, esse átomo ou íon dopante, que deve ser distinto daqueles que compõem a matriz, o que provoca a formação de novos níveis eletrônicos na estrutura de bandas. Por meio de uma dopagem controlada é possível ajustar as propriedades do material, possibilitando inúmeras aplicações (SMITH; NIE, 2010). O processo de dopagem geralmente ocorre com íons lantanídeos (metais de transição interna) e metais de transição externas, como Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Mn^{2+} , com destaque para o último (PATEL et al., 2020; RIVERA-MEDINA et al., 2021). A escolha do tipo de semicondutor, assim como do átomo dopante, depende principalmente do *band gap* do material sintetizado e da aplicação desejada (AHEMEN; DE; MELLUDU, 2013; LV; MIAO; YAN, 2017; ARQUER et al., 2021).

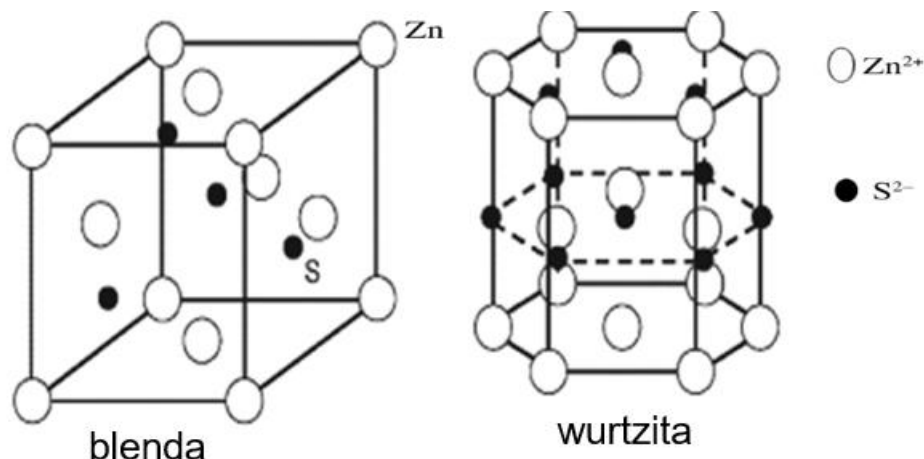
Os semicondutores em sua forma mássica apresentam diferença em relação às nanopartículas semicondutoras, também conhecidas como pontos quânticos ou *quantum dots* (QDs) (em inglês), com ajuste do tamanho e do *band gap* (ARQUER et al., 2021). Devido ao seu diâmetro nanométrico, exibem o efeito de confinamento quântico, que é o principal responsável pelas propriedades ópticas dos nanomateriais

semicondutores. Nesse contexto, os espectros de emissão desses materiais dependem principalmente do tamanho (HARRY; ADEKANMBI, 2020). Além disso, o confinamento quântico influencia o movimento de elétrons e buracos na banda de condução e de valência do *quantum dot*. Ademais, características de superfície e diferentes fatores, incluindo dopagem e interação com o ambiente local ou diferentes nanoestruturas também influenciam nessas propriedades ópticas (BINU; MUTHUKUMARAN, 2021; PATHAK et al., 2012; TUAN et al., 2021).

Dentre os *quantum dots*, os baseados em telureto de cádmio (CdTe), seleneto de cádmio (CdSe), óxido de zinco (ZnO), sulfeto de zinco (ZnS) são os principais reportados na literatura. Por muito tempo os *quantum dots* à base de CdSe foram largamente utilizados. Porém, pesquisas mostraram certa toxicidade dessas nanopartículas a sistemas biológicos (PLESKOVA; MIKHEEVA; GORNOSTAEVA, 2018). Consequentemente, os *quantum dots* de ZnS começaram a emergir no cenário científico em virtude de suas propriedades fotoluminescentes e sua baixa toxicidade, sendo assim, muito utilizado na área biológica (ZHANG; YU, 2014). Classificado como um típico semicondutor II-VI, o sulfeto de zinco (ZnS) *bulk* apresenta um amplo *band gap* direto (na faixa de 3,5 a 3,7 eV) (KRSMANOVIĆ WHIFFEN et al., 2014; ALLEHYANI et al., 2015). Além disso, funciona como matriz hospedeira oportuna para formação de fósforos dopados, sendo um dos materiais mais importantes reportados na literatura (VATANPOUR et al., 2022).

Os *quantum dots* podem ser sintetizadas por meio de vários métodos, por exemplo: precipitação química, coprecipitação, decomposição térmica, síntese hidrotérmica, microemulsão, solvotérmica, micro-ondas e até mesmo eletroquímico (ARQUER et al., 2021; JUBEER et al., 2023). Em virtude de sua simplicidade de operação, desenvolvimento à temperatura ambiente e controle de tamanho das nanopartículas sintetizadas a rota sintética por coprecipitação tem se destacado (VATANPOUR et al., 2022). No que tange às fases que o ZnS pode apresentar, elas podem ser as fases wurtzita (hexagonal), que apresenta os planos de difração (0001), (1010), (1120) e (0112) e a fase esfarelita (blenda de zinco) (cúbica), a qual apresenta os planos (111), (200), (220) e (311) (Figura 3) (MA et al., 2004; OSSAI; LA PORTA et al., 2014; RAGHAVAN, 2018).

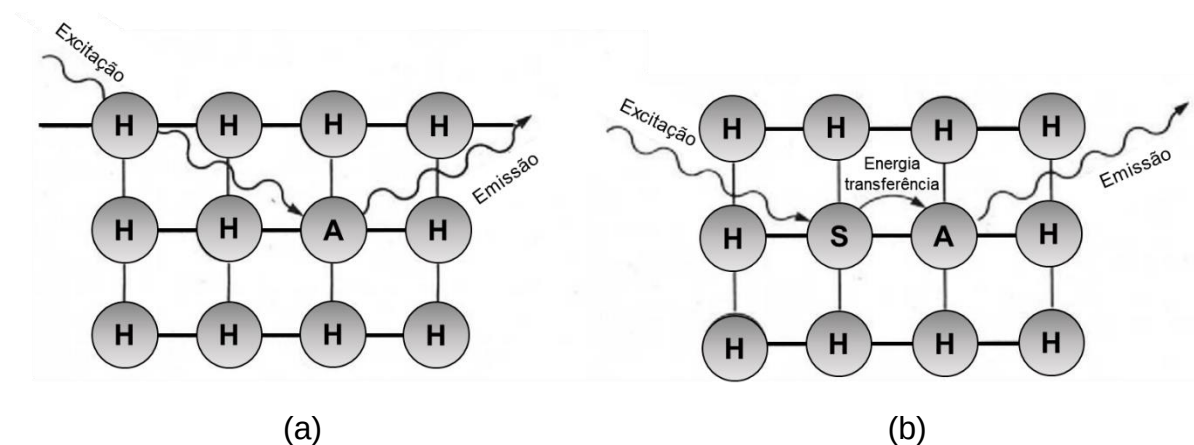
Figura 3: Estrutura do ZnS na fase wurtzita e esfarelita (blenda).



Fonte: (MA et al., 2004; OSSAI; LA PORTA et al., 2014; RAGHAVAN, 2018).

As propriedades luminescentes de sólidos inorgânicos (ou fósforos) estão relacionadas à sua estrutura, que consiste em uma rede hospedeira, geralmente materiais semicondutores, e impurezas intencionalmente inseridas (dopagem). Desse modo, deve-se entender sobre o hospedeiro, ativador e sensibilizador para compreender os fenômenos luminescentes em fósforos (Figura 4). O hospedeiro se trata da rede cristalina, responsável pela estrutura e forma do material; o ativador é o centro emissor (luminescente) proveniente da dopagem por íons metálicos, podendo ser metais de transição interna ou externa, enquanto o sensibilizador são íons ou partículas que, ao serem incorporados na estrutura cristalina, têm a capacidade de transmitir sua energia excitada aos ativadores próximos, desencadeando a luminescência (DELUCA, 1980; RONDA, 2017).

Figura 4: (a) Representação esquemática do processo de luminescência do ativador (A) dopado em uma rede hospedeira (H) e (b) o processo de luminescência de um sensibilizador (S) e relação com um ativador (A) na rede hospedeira (H).



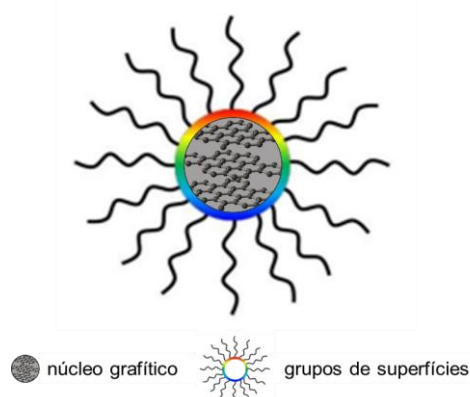
Fonte: Adaptado, (DELUCA, 1980; RONDA, 2017).

As propriedades espectroscópicas provenientes dos íons de metais de transição estão relacionadas a sua configuração eletrônica. No caso dos elementos do quarto período (do escândio ao zinco) ao orbital 3d parcialmente preenchido e a interação desses elétrons com o campo cristalino no qual estão inseridos. Associadas às transições eletrônicas d-d, as propriedades luminescentes dos fósforos dopados com Mn podem ser explicadas. Assim, a emissão próxima a 590 nm do íon dopante Mn^{2+} está associada às transições eletrônicas do nível 3d⁵, proibidas por spin, $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$, fortemente influenciada pelo grau de dopagem na matriz hospedeira. Classificado como um metal de transição, o Mn pertence ao grupo 7 da tabela periódica, com configuração eletrônica em seu nível fundamente [Ar]3d⁵4s² (KARAR; SINGH; MEHTA, 2004; BUI et al., 2023).

2.2. Nanopartícula de carbono luminescentes – *Carbon Dots*

Descobertos acidentalmente em 2004 durante a purificação de nanotubos de carbono (XU et al., 2004), os *carbon dots* (ou pontos quânticos de carbono) são nanopartículas de carbono com diâmetro entre 1 a 10 nm, as quais apresentam morfologia esférica, tendo um núcleo grafitico constituído em suma por carbonos com hibridização sp² e borda funcionalizada com diferentes grupos, como carbonílico, carboxílico, amino, amido, entre outros, que variam conforme o agente precursor utilizado na síntese (ALAS et al., 2020). Suas propriedades luminescentes estão relacionadas ao seu tamanho e aos defeitos (grupos funcionais) de superfície (QU et al., 2020). Essa classe de materiais vem se destacando em virtude de suas propriedades luminescentes que cobrem todo o espectro visível e por seus métodos de síntese simples e barato. A Figura 5 ilustra de forma esquemática a estrutura genérica de um *carbon dot*.

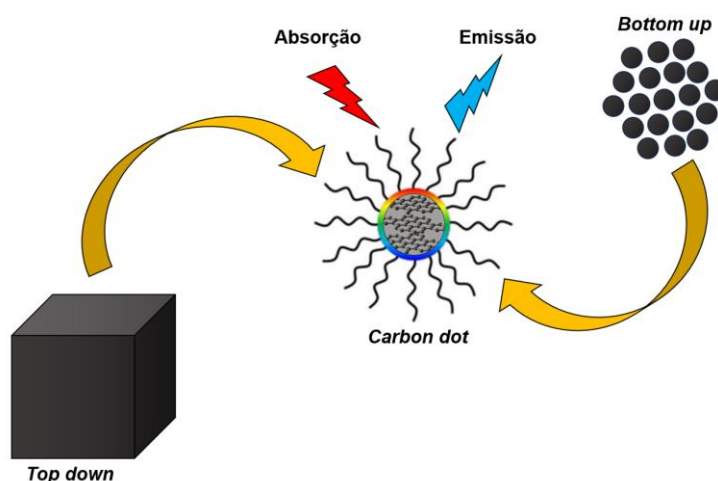
Figura 5: Estrutura genérica de um *carbon dot*.



Fonte: Adaptado, (QU et al., 2020).

Apesar das diferentes metodologias de síntese, como a ablação a laser, micro-ondas, hidrotermal, solvotermal, entre outras (MATHEW; MATHEW, 2023), a obtenção dos *carbon dots* pode ocorrer por duas vias, *top-down* ou por *bottom-up* (Figura 6). Na abordagem *top-down*, essas nanopartículas são obtidas por meio da clivagem de ligações carbono-carbono de estruturas maiores, como cascas de frutas, esterco bovino e partes de plantas. Por outro lado, o método *bottom-up* consiste em sintetizar *carbon dots* a partir de precursores moleculares, basicamente em um processo de quatro etapas: condensação, polimerização, carbonização e passivação. Nesse método, a pirólise e a carbonização são os meios mais empregados de síntese (OTTEN et al., 2022; OZYURT et al., 2023).

Figura 6: Esquema ilustrativo da abordagem *top down* e *bottom up* síntese de *carbon dot*.



Fonte: Autor, 2023.

Nessa perspectiva, destaca-se os *carbon dots* provenientes da casca de limão, por sua baixa toxicidade, biocompatibilidade, facilidade de síntese, baixo custo e

fotoestabilidade (DOS SANTOS et al., 2020; DA SILVA; CALADO; BARBOSA, 2023). Suas propriedades fotoluminescentes estão estreitamente relacionadas aos parâmetros pré-estabelecidos de síntese, como tempo de reação, temperatura e solvente utilizado, tendo como principais aplicações o sensoriamento de espécies químicas, bioimageamento, catálise e termometria (DA SILVA et al., 2023a; LIU, 2020).

Com relação à luminescência em *carbon dots*, seu mecanismo ainda não está totalmente elucidado, pois sua emissão depende de diversos fatores como, temperatura de síntese, pH do sistema, tempo de reação, rota sintética, matéria prima, grupos de superfície, tamanho e entre outros (DA SILVA et al., 2023b; GIORDANO et al., 2023; DA SILVA; CALADO; BARBOSA, 2023).

Dessa forma, torna-se difícil a determinação de um mecanismo genérico que explique o mecanismo de luminescência nessas nanopartículas. Porém, os mecanismos mais aceitos pela comunidade científica estão relacionados ao tamanho da nanopartícula e dos grupos de superfície. Nesse caso, o aumento no grau de oxidação dos grupos de superfície dos *carbon dots* tende a provocar um desvio batocromico (deslocamento para região do vermelho) devido à diminuição do *gap* entre os orbitais HOMO e LUMO, enquanto o tamanho está associado ao efeito de confinamento quântico (ROOJ; MANDAL, 2023; GIORDANO et al., 2023).

2.3. Nanocompósitos luminescentes à base de ZnS e *carbon dot* com dupla emissão

Relatados pela primeira vez em 1961 por Blumstein e em seus estudos posteriores em 1965 (BLUMSTEIN, 1961, 1965), os nanocompósitos são nanomateriais que apresentam pelo menos um de seus constituintes em escala nanométrica, ou seja, dimensões inferiores a 100 nm, onde, em geral, uma matriz orgânica é incorporada em uma matriz inorgânica, ou vice-versa (NEITZEL; MOCHALIN; GOGOTSI, 2012; RAHIMI; MOSLEH, 2022).

Muito se discute sobre suas funcionalidades e propriedades, no entanto, pouco se fala sobre nanocompósitos à base de ZnS e pontos quânticos de carbono (CD). Até o presente momento, há um número ínfimo de trabalhos que relatam o uso desses nanocompósitos. Os que estão registrados na literatura são aplicados em fotocatálise, biomedicina, eletrônica e na produção de diodos (CAO et al., 2012; WANG; LIM; WEI

HO, 2014; PENG et al., 2019; LIN et al., 2020; BI et al., 2022; LEE et al., 2022; LIU et al., 2022). Porém, esses nanocompósitos podem ser destinados para outras infinitas aplicações devido a suas propriedades únicas, baixo custo e baixa toxicidade. Da Silva e colaboradores em 2023 mostraram o uso de *carbon dots* como nanotermômetros luminescentes (DA SILVA et al., 2023a). Conceição e colaboradores também em 2023 mostraram o uso de nanopartículas de ZnS para mesma aplicação (CONCEIÇÃO et al., 2023b) e da Silva e colaboradores em 2022 reportaram o uso de um nanocompósito baseado em estruturas metal-orgânica (MOF) e *carbon dot* para termometria luminescente, devido a emissão dupla apresentada por seus materiais (DA SILVA et al., 2022). Contudo, os nanocompósitos à base de ZnS e *carbon dot* ainda não foram reportados para aplicação em nanotermometria.

O desenvolvimento de sensores luminescentes é uma área de pesquisa de grande importância para o avanço das tecnologias analíticas. Eles se destacam pela rapidez de resposta, métodos simplificados de detecção e viabilidade econômica de produção. No entanto, os sensores luminescentes de único canal mostram serem suscetíveis a variáveis como efeitos de concentração, condições microambientais, variação de corrente elétrica, discrepâncias em componentes ópticos, entre outros fatores (BRITES et al., 2023; KUMAR et al., 2023).

Para superar essas limitações, uma abordagem promissora está no desenvolvimento de sensores com dupla emissão. Esses sensores operam por meio de resposta ratiométrica, com um dos canais sendo designado como detector, fornecendo a resposta ao que está sendo avaliado, enquanto o outro atua como referência interna para autocalibração (BRITES et al., 2023). Uma estratégia mencionada na literatura envolve a combinação de materiais para desenvolver sensores com dupla emissão, melhorando a reprodutibilidade da conversão do sinal pela razão entre as intensidades dos picos de emissão (BALAKRISHNAN et al., 2024).

Outra abordagem para obter resposta ratiométrica ocorre quando ambos os sinais são sensíveis e reversíveis. Isso significa que, quando a intensidade de um sinal aumenta, a intensidade do outro sinal é suprimida. Essa característica permite que esse tipo de sensor aprimore a sensibilidade de resposta do método. Os sensores de dupla emissão têm a capacidade de modificar o sinal de ambos os espectros na mesma proporção, manifestando-se quando a intensidade de ambos os espectros

aumenta ou diminui de maneira proporcional (KUMAR et al., 2023). Esta abordagem abre perspectivas promissoras para o aprimoramento da confiabilidade e eficácia dos sensores de luminescência em diversas aplicações.

2.4. Termometria ratiométrica luminescente

Sendo um dos parâmetros físicos mais estudados, a temperatura que segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) é definida como uma grandeza termodinâmica que mede a energia cinética das partículas em um sistema, ou seja, seu grau de agitação, medidos em K (kelvins) no Sistema Internacional (IUPAC, 2014). Nesse sentido, de forma quantitativa pode-se expressar a temperatura (T) a volume constante de um sistema pelo inverso da razão entre variação da entropia (S) em função da energia interna (U) (Equação 1) (BRITES et al., 2023).

$$T = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v} \quad (\text{Equação 1})$$

Alguns parâmetros termodinâmicos, como a razão de intensidade de luminescência (LIR), sensibilidade térmica absoluta (S_A) (Equação 2) e sensibilidade térmica relativa (S_R) (Equação 3), devem ser avaliados quando se discute termometria por sensores térmicos. Ao avaliar a sensibilidade térmica absoluta, observa-se apenas a variação térmica sem levar em conta os diversos mecanismos que podem ocorrer ou os diferentes materiais que o compõem. De tal modo que, torna-se impossível a comparação de sensores térmicos baseados em diferentes princípios físicos e constituídos por diferentes materiais. Isso ocorre devido ao foco estrito da sensibilidade térmica absoluta na resposta desse parâmetro às variações de temperatura, sem considerar outros fatores relevantes. Portanto, para comparar diferentes sistemas a sensibilidade térmica relativa se faz necessária, expressa em $\%^\circ\text{C}^{-1}$, destina-se em padronizar a avaliação de sensores de temperatura, pela inserção de uma figura de mérito (normalização). Sua função primordial é estabelecer um parâmetro de referência a partir do qual a comparação sistemática entre sensores de temperatura de diferentes características se torna viável (BRITES; BALABHADRA; DIAS, 2019).

$$S_A = \frac{\partial(LIR)}{\partial T} \quad (\text{Equação 2})$$

$$s_R = \frac{1}{(LIR)} \left| \frac{\partial(LIR)}{\partial T} \right| \quad (\text{Equação 3})$$

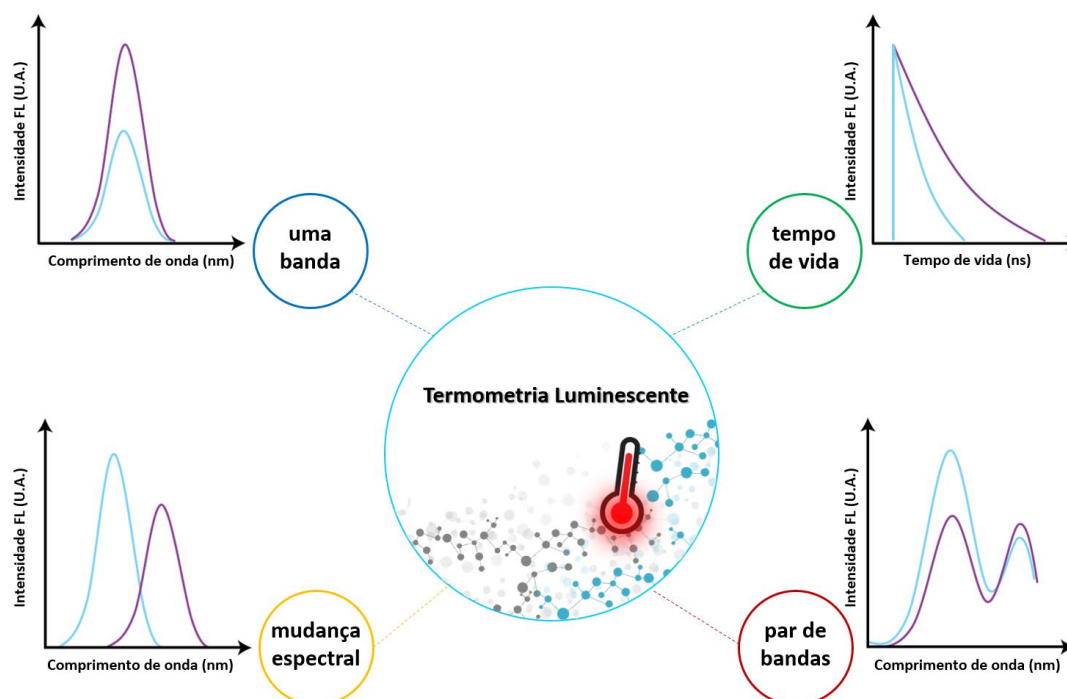
A medição e controle de temperatura, que é uma variável termodinâmica, é de extrema importância em processos biológicos e até mesmo industriais. Em nível macroscópico, sua medição pode ser realizada por dispositivos, como termopares, termômetros digitais e termômetros de vidro com bulbo, ambas como medição por contato. Porém, quando se trata da medição sem contato, a forma que se destaca é por meio de termômetros por infravermelho. De qualquer forma, ambas as formas citadas acabam por não suprir uma demanda iminente, a medição de temperatura em nanoescala. Com isso, destaca-se o surgimento e as pesquisas para o desenvolvimento de nanotermômetros luminescentes ratiométricos. Além disso, pesquisas apontam que há uma crescente global no mercado de sensores de temperatura, com um faturamento estimado de 9,26 bilhões de dólares até o ano de 2029 (MORDOR INTELLIGENCE, 2023). Dessa forma, os nanossensores termométricos baseados em respostas ratiométricas de fluorescência vem ganhando destaque devido à sua simplicidade, alta seletividade, excelente resolução espectral e temporal, além de promover medidas de temperaturas mais robustas, rápidas e de forma não invasivas (VETRONE, 2012; QUINTANILLA et al., 2022; DRAMIĆANIN, 2023; VONK et al., 2023), o que permite aplicações em detecção intracelular de temperatura e diagnóstico de falhas microeletrônica (ZHOU et al., 2016a).

A determinação de temperatura por um termômetro luminescente pode ser inferida pela avaliação do perfil fotoluminescente do material quando submetido a variações térmicas, que resulta na detecção da temperatura por luminescência. Nesses sensores térmicos, avaliam-se parâmetros como a intensidade total de uma banda de emissão ou excitação, a razão da intensidade total entre um par de bandas, mudanças espectrais do máximo do comprimento de onda de uma banda de emissão, mudanças na largura à meia altura do pico de emissão e alteração do tempo de vida do emissor de estado (Figura 7) (BRITES; BALABHADRA; DIAS, 2019).

A medição ratiométrica, que se baseia na determinação da razão entre intensidades de diferentes bandas de emissão de um material luminescente, sendo o método mais frequentemente utilizado para determinação térmica via óptica, pois garante um termômetro autocalibrado com referência interna, tornando-o reproduzível mesmo quando afetado por perturbações externas (ĆULUBRK et al., 2016; BRITES et al., 2019). Este método pode ser utilizado com uma ampla gama de sondas feitas

de diversos tipos de materiais, o que lhe confere grande versatilidade. Os métodos para medir a intensidade podem explorar as emissões provenientes de um ou dois centros de emissão em uma única sonda (DRAMICANIN, 2016).

Figura 7: Representação esquemática dos possíveis efeitos da temperatura nos parâmetros luminescentes de um centro emissor de acordo com a temperatura.



Fonte: Adaptado, (BRITES; BALABHADRA; DIAS, 2019).

Sondas termométricas ratiométricas luminescentes apresentam inúmeras vantagens quando comparada a medição por apenas um canal, a combinação de emissão por mais de um centro apresenta grande versatilidade (DA SILVA et al., 2022). Essa combinação pode incluir *quantum dots* dopados com metais de transição, terras raras, nanocompósitos, entre outros materiais luminescentes e defeitos na rede cristalina do material hospedeiro, os quais são sensíveis à variação de temperatura (ZHOU et al., 2020; DA SILVA et al., 2023; FAR; DRAMICANIN, 2023; BALAKRISHNAN et al., 2024).

Normalmente, a determinação ratiométrica de temperatura ocorre pela emissão de fósforos dopados com elementos terras raras, tendo em vista que a emissão é dependente da temperatura, porém outros materiais também podem ser utilizados, como metais de transição e recentemente, pela utilização de *carbon dots*. A leitura ratiométrica da temperatura explora mais frequentemente as intensidades das emissões produzidas por dois estados excitados (também conhecido como

método raciométrico de Boltzmann (ZHOU et al., 2020). A leitura de temperatura raciométrica do tipo Boltzmann é a razão das emissões em função da variação de temperatura. Assim, a razão de intensidade de luminescência (LIR) das emissões dos estados excitados de maior energia (I_H) e de menor energia (I_L) pode ser aproximada pela Equação 5 (BRITES; BALABHADRA; DIAS, 2019).

$$LIR(T) = \frac{I_H(T)}{I_L(T)} = c \frac{g_H A_H h \nu_H}{g_L A_L h \nu_L} e^{\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)} = B e^{\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)} \quad (\text{Equação 5})$$

Em que, g é a degeneração do estado excitado, A é a taxa de emissão espontânea, ν é a frequência de emissão, ΔE é a diferença de energia entre esses estados, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e B é uma constante que depende do sistema experimental e dos parâmetros espectroscópicos do material, H e L representam estados de maior e menor intensidade. A Equação 5 pode ser linearizada aplicando o logaritmo natural, como determinado pela Equação 6.

$$\ln(LIR) = \ln(B) - \frac{\Delta E}{k_B} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Equação 6})$$

Os valores de $\ln(B)$ e $\Delta E/k_B$ podem ser obtidos pelo ajuste linear dos dados obtidos pela Equação 6, que são respectivamente, o coeficiente linear e o coeficiente angular da reta. Desse modo, sendo possível a construção de curvas (gráficos) do logaritmo natural da razão de intensidade de luminescência em função do inverso da temperatura absoluta para determinação da temperatura de forma raciométrica.

3. Objetivos

3.1. Objetivos gerais

Sintetizar nanocompósitos à base de ZnS:Mn e *carbon dot* para aplicação em nanotermometria luminescente ratiométrica.

3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar *quantum dots* à base de ZnS dopados com Mn^{2+} ;
- Sintetizar *carbon dots* derivados do extrato da casca de limão via micro-ondas;
- Sintetizar por coprecipitação sistemas nanocompósitos à base de ZnS e *carbon dot*;
- Caracterizar os nanomateriais em função de sua estrutura, morfologia, estabilidade térmica e química, além de suas propriedades fotoluminescentes;
- Avaliar o potencial dos nanocompósitos sintetizados como nanotermômetro luminescente.

4. Metodologia

4.1. Procedimento de síntese

A metodologia de síntese do presente trabalho dividiu-se em quatro etapas: (i) síntese das nanopartículas de ZnS (*quantum dots*); (ii) dopagem dos *quantum dots* à base de ZnS com manganês (Mn^{2+}); (iii) síntese dos *carbon dots* derivados da casca de limão e (iv) síntese dos nanocompósitos à base de ZnS:Mn e *carbon dot* em diferentes quantidades. Assim, prosseguiu-se da seguinte forma:

i) Síntese das nanopartículas de ZnS (*quantum dots*)

As nanopartículas de sulfeto de zinco (ZnS) foram sintetizadas via coprecipitação, seguindo metodologia descrita na literatura (ESMAEILI et al., 2018). Assim, 4,0 g de sulfeto de sódio (com pureza de 98% obtido comercialmente da Êxodo Científica) foram dissolvidos em 100 mL de água destilada (solução A). Além disso, outra solução (solução B) foi preparada dissolvendo 1,13 g de acetato de zinco (com pureza de 98% obtido comercialmente da Êxodo Científica) e 0,1 g de PVP (polivinilpirolidona) (com pureza de 99,9% obtido comercialmente da Dinâmica Química) (1%_(m/v)) em 10 mL de água deionizada sob agitação magnética. Então, a solução A foi adicionada gota a gota à solução B sob agitação magnética por 45 minutos. Em seguida, separou-se o precipitado por centrifugação diferencial a 5.000 RPM por 10 minutos, o precipitado foi lavado por três vezes com água deionizada para remover quaisquer impurezas. Finalmente, o precipitado branco obtido foi depois secado a 60°C por aproximadamente 24h.

ii) Dopagem dos *quantum dots* à base de ZnS com manganês (ZnS:Mn)

Para os sistemas dopados com manganês, foi acrescentado diferentes concentrações acetato de manganês (com pureza de 98,68% obtido comercialmente da Neon Comercial Reagentes Analíticos) (de 0,5 a 1,5% em mol) à solução B e se prosseguiu com a síntese de forma análoga a etapa (i).

iii) Síntese dos *carbon dots* derivados da casca do limão

Pesou-se aproximadamente 60g de casca de limão do tipo taiti (*Citrus latifolia*). As cascas foram adicionadas a um béquer com água deionizada (100 mL), o qual foi posto em uma chapa de aquecimento durante 60 minutos a 100°C para obtenção do extrato. Posteriormente, realizou-se uma filtração simples para separar a parte sólida do extrato aquoso. Deste último, transferiu-se 50 mL para outro béquer e em seguida foi levado ao forno micro-ondas com potência de 720W por 5 minutos. Logo após, adicionou-se mais 50 mL de água deionizada ao sistema para solubilização, no qual o sobrenadante foi centrifugado a 15000 RPM durante 10 minutos e os *carbon dots* obtidos filtrados em membranas de 0,20 µm. Seguidamente, as dispersões aquosas dos *carbon dots* foram transferidas para tubos *falcons* e armazenadas em geladeira ($\approx 6^{\circ}\text{C}$), até o instante de análise.

iv) Síntese dos nanocompósitos à base de ZnS:Mn e *carbon dot* em diferentes quantidades

Com relação aos nanocompósitos (ZnS:Mn/CD), seguiu-se o protocolo da etapa (ii) acrescentando os *carbon dots* sintetizados na etapa (iii) e ajustando o volume da solução B. Assim, utilizou-se como base o sistema com dopagem de 1% de manganês (ZnS:Mn(1,0)) para síntese dos nanocompósitos com adição de 2 e 4 mL de *carbon dot* à 1 mg/mL, com ajuste no volume do acréscimo de água à solução B, de modo que essa não ultrapassasse 10 mL, nesse caso, utilizou-se 8 e 6 mL de água, respectivamente. Por fim, seguiu-se os procedimentos descritos nas etapas anteriores e os nanocompósitos em pó foram armazenados em microtubos para os estudos e avaliações posteriores.

4.2. Caracterizações

4.2.1. Difração de raio-x (DRX)

Com objetivo de caracterizar os nanocompósitos à base de ZnS dopados com Mn(II) e os nanocompósitos contendo *carbon dot*, esses foram caracterizados por

difração de raio X pelo método do pó utilizando para isto o equipamento da marca Shimadzu modelo XRD-6000, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$), a uma voltagem de 30 kV, com corrente de 30 mA e filtro de Ni, situado no Laboratório de Tecnologia de Nanossistemas Carreadores de Substâncias Ativas (TecNano) da UFAL campus A.C. Simões. Os difratogramas foram obtidos na faixa de 5 a 80 °, com velocidade de goniômetro de 2°/min e passo angular de 0,02 °.

Os tamanhos médios dos cristalitos dos nanomateriais estudados foram calculados de posse das informações dos valores de largura ao máximo da meia altura (*FWHM*) obtidas por meio do software Origin 2018 (Originlab). Esses cálculos foram realizados em relação aos três picos de maior intensidade, (111), (220) e (311), usando a equação de Debye-Scherrer (Equação 7), que é dada por:

$$L = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (\text{Equação 7})$$

Onde, L é o tamanho do cristalito, k é a constante de forma de Scherrer (0,89), λ é o comprimento de onda dos raios X ($\text{Cu-K}\alpha$ 0,1541 nm), B é a largura total do meio pico a meia altura (em radianos) e θ é o valor do ângulo de Bragg (em radianos) (BASAK et al, 2022).

Os parâmetros de rede (a) das células unitárias foram calculados de acordo com a Equação 8 (MOHAMED, 2019):

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{Equação 8})$$

Em que, “a” é o valor do parâmetro de rede, “d” a distância interplanar em nanômetros, “h”, “k” e “l” são os índices de Miller referente a cada plano no difratograma.

Dessa forma, foram realizadas tentativas em estimar a média da deformação (ε) das nanopartículas de ZnS puras e dopadas utilizando a equação de Stokes-Wilson (Equação 9) (CHANDRA, 2020).

$$E = \frac{B}{4\tan\theta} \quad (\text{Equação 9})$$

A densidade de deslocamento (δ) também foi calculada a partir da (Equação 10) (KHAN, 2023):

$$\delta = \frac{15E}{aL} \quad (\text{Equação 10})$$

Na equação, ε representa a deformação média, “a” é o parâmetro de rede e “L” é o tamanho médio do cristalito.

4.2.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As micrografias foram coletadas em microscópio eletrônico de transmissão (MET), JEM 2100 – JEOL, operando a 200 kV. As amostras foram preparadas diluindo as nanopartículas em água ultrapura e homogeneizando em banho ultrassônico. Posteriormente, foram adicionados gota a gota a uma grade de cobre coberta com filme de carbono (Ted Pella Inc., Redding, CA, EUA), realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia da Alta Resolução do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (LabMic/UFG). As imagens obtidas foram processadas utilizando o software ImageJ, onde calculou-se os diâmetros de aproximadamente 100 partículas de modo que o tamanho médio foi determinado pela distribuição seguindo o ajuste de uma função gaussiana.

4.2.3. Microscopia de fluorescência

As microscopias de fluorescência das amostras foram realizadas no Laboratório Biologia Celular da UFAL campus A.C. Simões. Onde, utilizou-se um Microscópio de fluorescência (Nikon DS-Ri1), com os filtros 461, 521 e 628 nm. Posteriormente, a intensidade de fluorescência para cada imagem foi determinada com auxílio do software ImageJ.

Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As medidas de FTIR foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu, modelo IR Spirit, situado no Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR) da UFAL campus A.C. Simões. As amostras foram analisadas utilizando um módulo ATR, fazendo 65 varreduras de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 16 cm^{-1} , a técnica foi realizada para a identificação de grupos funcionais com base nas frequências vibracionais dos materiais.

4.2.4. Análise termogravimétrica (TGA)

Visando avaliar decomposição mássica percentual em função da temperatura e a estabilidade térmicas dos nanomateriais estudados foram realizadas análises termogravimétricas em um equipamento TA Instruments modelo SDT 650 situado no Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR) da UFAL campus A.C. Simões, em atmosfera de nitrogênio, com cadinho de platina de 110 μL com fluxo de gás de 50 mL/min, faixa de aquecimento de 25 a 700°C com taxa de aquecimento de 10°C/min e massa de amostra de aproximadamente de 3 mg.

4.2.5. Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDX)

O estudo pela espectrometria energia dispersiva por raio-x (EDX) foi conduzido por meio da utilização do espectrômetro EDX-7000/8000, fabricado pela Shimadzu®, situado no Laboratório de Tecnologia de Nanossistemas Carreadores de Substâncias Ativas (TecNano) da UFAL campus A.C. Simões. As amostras foram cuidadosamente acomodadas em colimadores de forma individual no interior do equipamento EDX-7000/8000. Ainda, vale ressaltar que a análise por EDX é qualitativa, sendo assim, as porcentagens dos elementos determinadas por essa técnica devem ser interpretadas de forma presuntiva e não definitiva.

4.2.6. Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

Com intuito de avaliar os nanomateriais em funções das suas propriedades eletrônicas foi realizada a análise por espectroscopia de reflectância difusa (DRS) utilizando para isso um espectrofotômetro Shimadzu (UV-2600) com resolução espectral de 8 cm^{-1} , com auxílio de uma esfera integradora externa para análises de sólidos situado no Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR) da UFAL campus A.C. Simões. Os espectros foram obtidos por absorbância em função do comprimento de onda, o qual variou de 200 a 700 nm, com espaçamento de 0,2 nm.

Determinou-se o band gap (E_g) dos nanomateriais pela Equação 11, onde α é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck, ν é a frequência, ou seja, $h\nu$ é a energia do fóton incidente, A é uma constante de proporcionalidade, E_g é a energia

do *gap* óptico e n depende do tipo de transição. Para nanomateriais estudados, ZnS, ZnS:Mn(0,5), ZnS:Mn(1,0), ZnS:Mn(1,5), ZnS:Mn(1,0)/CD2, ZnS:Mn(1,0)/CD4, $n = 1/2$ devido à transição direta, caso fosse de transição indireta n deveria ser igual a 2.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{Equação 11})$$

Para determinar o *band gap*, seguiu-se o método descrito por Tauc, plantando $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função de $h\nu$ a partir dos dados obtidos pelas análises por DRS medidos em absorbância. Onde a região linear na base da banda proibida é selecionada, e a tangente à curva nessa região é traçada, a interseção da tangente com o eixo horizontal fornece uma estimativa do valor do *band gap* (Tauc et al., 1966; Krsmanović et al., 2014).

4.2.7. Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de emissão e excitação do presente trabalho foram obtidos a partir da análise dos nanomateriais em estado sólido a temperatura e pressão ambiente. Para isso, foi utilizado o espectrofluorímetro FluoroLog®-3 (HORIBA, Kyoto, Japão) equipado com lâmpada de xenônio (CW 450W) e uma fotomultiplicadora detectora (modelo R928P) situado no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais do Grupo de Óptica e Nanoscopia (GON) da UFAL campus A.C. Simões. Os espectros de emissão e excitação foram obtidos através da análise dos nanomateriais em estado sólido fixados em fita de carbono, introduzida no porta amostra acoplado ao espectrofluorímetro. Onde, avaliou-se diferentes comprimentos de onda de emissão e excitação. Além disso, os estudos termométricos foram conduzidos com o auxílio de um controlador de temperatura, os espectros foram coletados variando esse parâmetro e após todo o processo uma curva analítica foi construída da razão das intensidades de luminescência em função do inverso da temperatura.

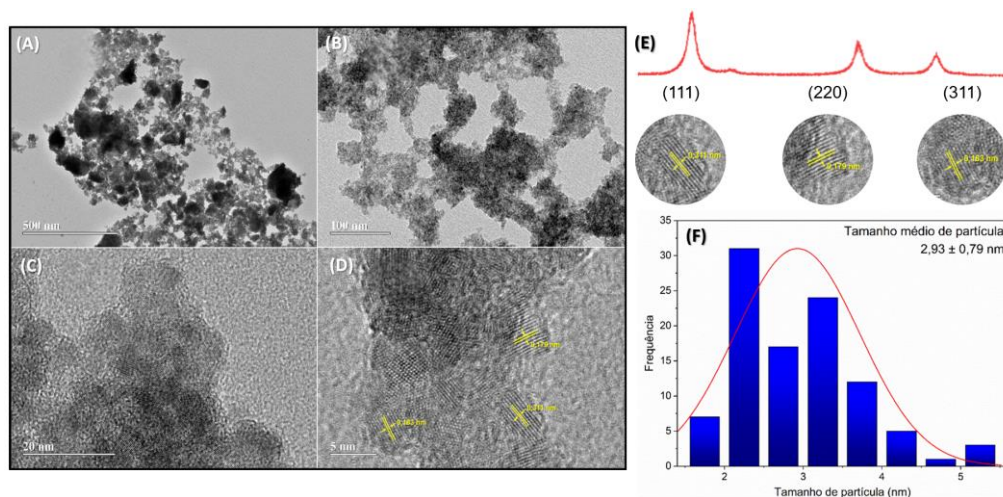
5. Resultados e discussões

Com o objetivo de avaliar os nanomateriais sintetizados em função da sua estrutura, morfologia, propriedades ópticas e fotoluminescentes. Foram conduzidas análises por difração de raio-x, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia de fluorescência, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, análise termogravimétrica, espectroscopia de raio-x por dispersão de energia, espectroscopia de reflectância difusa, espectroscopia de fotoluminescência e experimento avaliando a termometria luminescente.

5.1. Microscopia eletrônica de transmissão

Assim, com o intuito de avaliar a morfologia e a distribuição de tamanho das nanopartículas de ZnS:Mn(1,0) foram avaliadas a partir de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e do software ImageJ, respectivamente (Figura 8). Cerca de 100 partículas foram medidas, obtendo-se tamanho médio de partícula de $2,93 \pm 0,79$ nm, conforme mostra a frequência de distribuição (Figura 8F), resultados esses que são próximo do valor obtido por difração de raio-X (Figura 8E), o que indica que as nanopartículas ZnS:Mn(1,0) são monocristalinas. Na Figura 8, pode-se observar que a morfologia das partículas é muito próxima ao esférico, com distâncias interplanares de 0,311, 0,163 e 0,179 nm (Figura 9E), as quais são referentes aos planos (111), (311) e (220), respectivamente, como reportado pela literatura (BINU; MUTHUKUMARAN, 2021), o que indica a fase esfarelita da blenda de zinco (ZnS) com grupo espacial (F-43 m) (BARMAN; SARMA, 2020).

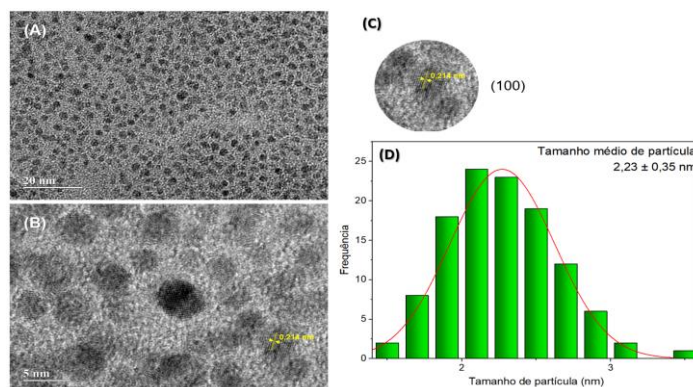
Figura 8: Micrografias para o ZnS:Mn(1,0) em diferentes magnificações (A), (B), (C) (D), planos cristalinos e distância interplanar (E) e distribuição de tamanho de partícula médio (F).



Fonte: Autor, 2024.

Além disso, as micrografias referentes aos *carbon dots* também foram realizadas como pode ser visto na Figura 9. De forma semelhante a anterior, foram contadas aproximadamente 115 partículas, as quais apresentaram morfologia próxima a esférica e tamanho médio de $2,23 \pm 0,35$ nm, como mostra a frequência de distribuição (Figura 9D). A partir da micrografia vista na Figura 9B e 9C é possível visualizar a presença linhas definidas, as quais remetem aos domínios cristalinos dos *carbon dots*, com distancia interplanar de 0,214 nm que pode ser atribuído ao plano (100) característico de carbono hibridizado sp^2 presente na estrutura gráfica no núcleo dos (DA SILVA JÚNIOR ET AL., 2021; IBARRA-PRIETO ET AL., 2023).

Figura 9: Micrografias para os carbon dots Em diferentes magnificações (A) e (B), distância interplanar (C) e distribuição de tamanho de partícula para os carbon dots (D).

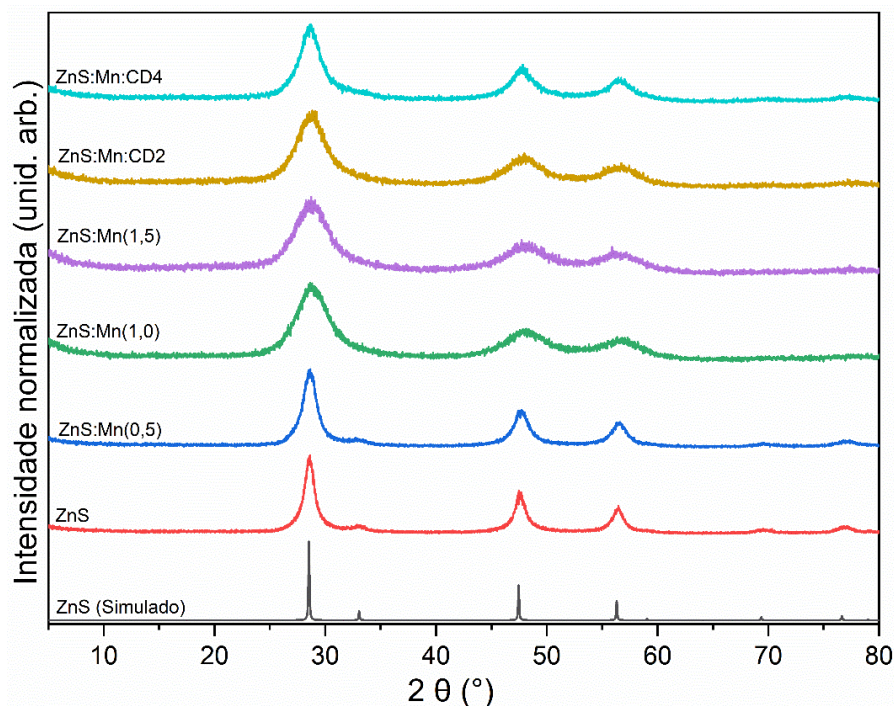


Fonte: Autor, 2024.

5.2. Difração de raio-x (DRX)

Desse modo, os padrões de difração de raio-x (DRX) para os nanomateriais à base de ZnS foram obtidos com o intuito de avaliar a estrutura das nanopartículas sintetizadas e estão ilustrados na Figura 10. Como pode ser visto, todos os sistemas apresentam três picos, os quais correspondem aos planos de difração (111), (220) e (311), tanto para o ZnS, quanto para os sistemas dopados com íons Mn^{2+} e os nanocompósitos ZnS:Mn/CD, que se arranjam em um sistema cristalino cúbico da blenda de zinco, com grupo espacial F-43m (β -ZnS) (BARMAN e SARMA, 2020), referenciada no arquivo CIF número 1100043 (JUMPERTZ, 1955). Além disso, a análise não revelou a presença de picos adicionais ou fases secundárias que pudessem indicar impurezas, dentro da capacidade de resolução do aparelho (WHIFFEN et al., 2014; POORNAPRAKASH et al., 2021).

Figura 10: Difrátogramas para o ZnS, ZnS:Mn(0,5), ZnS:Mn(1,0), ZnS:Mn(1,5), ZnS:Mn(1,0)/CD2 e ZnS:Mn(1,0)/CD4.



Fonte: Autor, 2023.

A Tabela 1 apresenta os valores das larguras à meia alturas (*FWHM*) para os três picos principais, (111), (220) e (311).

Tabela 1: Valores da largura a meia altura (FWHM) para os três principais picos de difração (111), (220) e (311).

Amostra	FWHM – B (radianos)		
	(111)	(220)	(311)
ZnS	0,02	0,02	0,02
ZnS:Mn(0,5)	0,02	0,03	0,02
ZnS:Mn(1,0)	0,05	0,07	0,05
ZnS:Mn(1,5)	0,05	0,06	0,06
ZnS:Mn:CD2	0,05	0,06	0,05
ZnS:Mn:CD2	0,04	0,04	0,04

Fonte: Autor, 2023.

Os difratogramas das nanopartículas de ZnS dopadas estudadas apresentam um alargamento dos picos com o aumento da concentração dos íons Mn^{2+} quando comparado ao ZnS. Estas mudanças sugerem que houve a substituição de Zn^{2+} (raio iônico: 74,5 pm) por íons de Mn^{2+} (raio iônico: 60 pm), sugerindo a geração de defeitos nas estruturas cristalinas devido a diferença entre os raios iônicos dos cátions (WHIFFEN et al., 2014; TUAN et al., 2021). A Tabela 2 apresenta os valores para os tamanhos médios de cristalitos, os quais foram calculados com base na informação obtida pela microscopia de transmissão, que revelou uma morfologia esférica, a partir dos valores obtidos fica evidente que as nanopartículas de ZnS dopadas, ZnS:Mn(0,5), ZnS:Mn(1,0), ZnS:Mn(1,5), diminuem o valor com o aumento da concentração do íon dopante Mn^{2+} (ARCHANA; RAJENDRAN, 2021; BINU; MUTHUKUMARAN, 2021). Por outro lado, com relação aos sistemas com os *carbon dots* (CD) ocorre o inverso, há um estreitamento dos picos de difração com o aumento da quantidade de CD para ZnS:Mn/CD2 e ZnS:Mn/CD4, respectivamente, o que pode indicar que o aumento da quantidade de *carbon dot* utilizada durante a síntese favorece o ordenamento na nucleação e crescimento nos nanocompósitos, funcionando como um agente estabilizante auxiliar, devido seus grupos de superfície. Além disso, o alargamento nos padrões de difração pode estar relacionado com outros fatores como deformação (ϵ) e tensão (BASAK et al., 2022).

O parâmetro de rede (a) exibiu valor em torno de 0,54 nm, o qual está próximo ao encontrado na literatura (KHAN et al., 2023). Como mencionado anteriormente, o

alargamento do pico de difração pode ser resultado não apenas do tamanho cristalino das nanopartículas, mas também da tensão de rede presente nos nanomateriais, que aumenta com o aumento da porcentagem de dopagem de Mn^{2+} .

Os valores da deformação média e das densidades de deslocamento da rede cristalina estão listados na Tabela 2. Foram observados que os parâmetros de rede, as deformações e as densidades de deslocamento aumentam com o aumento do percentual de dopagem de Mn^{2+} , sugerindo que de fato a diminuição no tamanho do cristalito aumenta a deformação na rede cristalina das nanopartículas (AYODHYA, 2013).

Tabela 2: Valores do parâmetro de rede, deformação, densidade de deslocamento e tamanho médio de cristalito.

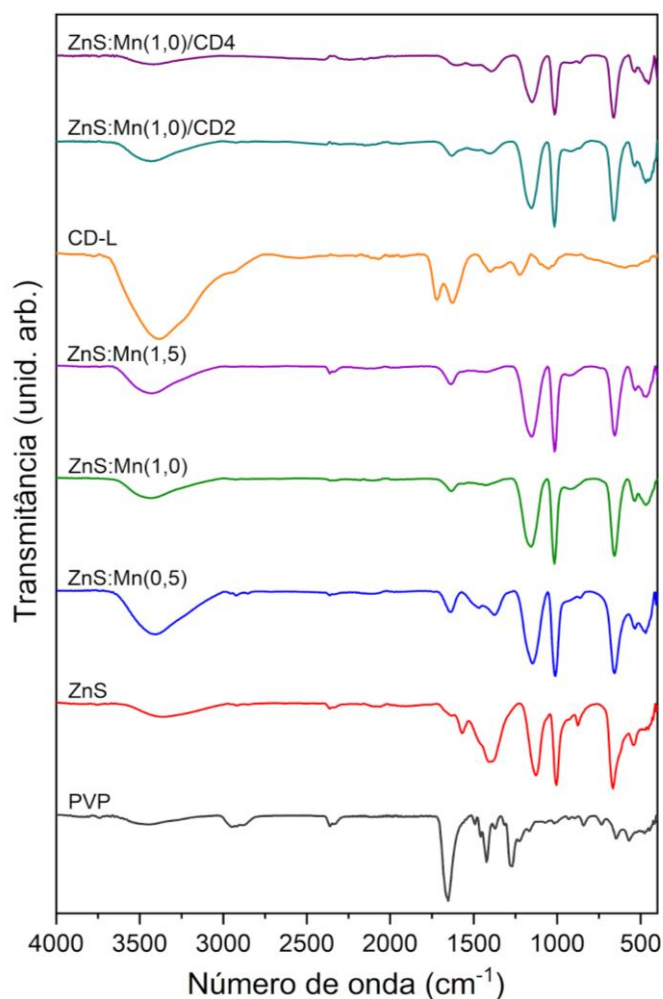
Amostra	Parâmetro de rede (a)	Deformação (ϵ)	Densidade de deslocamento (δ)	Tamanho médio de cristalito (L)
ZnS	0,54	0,01	0,05	7,74
ZnS:Mn(0,5)	0,54	0,02	0,08	5,98
ZnS:Mn(1,0)	0,54	0,04	0,40	2,64
ZnS:Mn(1,5)	0,54	0,04	0,40	2,63
ZnS:Mn:CD2	0,54	0,04	0,36	2,82
ZnS:Mn:CD4	0,54	0,03	0,20	3,75

Fonte: Autor, 2023.

5.3. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros obtidos por meio das análises de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} para os nanomateriais sintetizados, ZnS, ZnS:Mn(0,5), ZnS:Mn(1,0), ZnS:Mn(1,5), ZnS:Mn(1,0)/CD2 e ZnS:Mn(1,0)/CD4, tiveram como objetivo avaliar o desenvolvimento da síntese, bem como a remoção do agente passivante utilizado (PVP), além de observar se os perfis de vibração seriam mantidos após a dopagem e incorporação dos *carbon dots*. Desse modo, os espectros de FTIR exibiram diversas bandas relacionadas às vibrações, estiramentos e deformações entre os átomos presentes nas estruturas (Figura 11). A fim de facilitar a compreensão dos dados, foram analisados os perfis vibracionais da matriz, ZnS, do agente estabilizante PVP do CD-L usado na síntese dos nanocompósitos (ZnS:Mn(1,0)/CD(2) e ZnS:Mn(1,0)/CD(4)).

Figura 11: Espectros de FTIR para os nanomateriais à base de ZnS puro e dos sistemas dopados.



Fonte: Autor (2023).

Inicialmente, é imprescindível realizar uma avaliação dos estiramentos vibracionais específicos do PVP, visto que este foi utilizado como agente passivante na síntese dos materiais. Nesse contexto, é possível correlacionar o sinal em 3443 cm^{-1} ao estiramento vibracional O-H (FARIA et al., 2017). Os sinais em 2949 e 2880 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento vibracional assimétrico de ligações C-H com hibridização sp^3 (KOCZKUR et al., 2015; SAFO et al., 2019). O sinal em 1653 cm^{-1} é característico do estiramento vibracional C=O, indicativo do grupo funcional amida (Mireles et al., 2020). Ademais, o sinal em 2953 cm^{-1} corresponde ao estiramento simétrico do grupamento CH_2 e o em 1451 cm^{-1} à deformação angular fora do plano (torção) deste (SAFO et al., 2019). Os sinais em 1421 e 1274 cm^{-1} indicam as vibrações assimétricas da ligação C-N (HUANG et al., 2019).

Os sinais em torno de 1072 a 841 cm^{-1} são relativos aos estiramentos vibracionais C-C presentes no anel pirrolidônico da estrutura do PVP, os em 734 a 647 cm^{-1} podem ser associados ao modo vibracional do grupo amida ou CH_2 e em aproximadamente 570 cm^{-1} ao estiramento vibracional alifático C-C e C-N em modo de flexão ou deformação (VASUDEVAN et al., 2012). Após a identificação dos sinais referentes ao PVP, pode-se fazer a indexação dos sinais para o ZnS. Dessa forma, ao comparar o espectro do ZnS com o do PVP, observa-se uma diminuição dos sinais provenientes do agente passivante, o que indica que este foi removido da superfície do ZnS de forma satisfatória durante o processo de lavagem do material. Assim, pode-se atribuir o sinal em 3357 cm^{-1} ao estiramento vibracional O-H, o em 2421 cm^{-1} ao estiramento vibracional assimétrico das ligações C-H, os sinais referentes ao intervalo 1572 a 1394 cm^{-1} podem ser atribuídos às vibrações de deformação angular e às vibrações de torção em ligações C-H, C-C e C-N.

O sinal em 1572 a 1394 cm^{-1} também pode ser atribuído ao estiramento vibracional C=O que sofre deslocamento quando comparado ao PVP. Essa diminuição no número de onda da ligação C=O pode ocorrer devido ao enfraquecimento da ligação como resultado da interação metal-carbonila, enquanto os sinais na região de 1130 a 563 cm^{-1} correspondem ao estiramento vibracional da ligação Zn-S (SOLTANI et al., 2012; AYODHYA, 2013; SHAHI et al., 2017; TUDU et al., 2020). De posse das informações referentes ao PVP e ao ZnS, pode-se descrever as observações relativas aos sistemas dopados com Mn^{2+} .

Para os nanomateriais dopados com Mn^{2+} nota-se uma banda larga de 3652 a 3034 cm^{-1} , centrada em aproximadamente em 3426 cm^{-1} , sinal esse que pode ser atribuído ao estiramento vibracional O-H, indicando que pode haver umidade no interstício dos nanomateriais. Além disso, quando comparados os sistemas ZnS:Mn(0,5), ZnS:Mn(1,0) e ZnS:Mn(1,5) com a matriz ZnS, observa-se que os espectros são similares, com exceção aos sinais entre 1490 a 1280 cm^{-1} , que são referentes às deformações angulares e aos estiramentos vibracionais de torção nas ligações C-H, C-C, C-N e C=O provenientes do PVP, as quais sofrem uma diminuição à medida que há um aumento na porcentagem de dopagem de Mn^{2+} , o que sugere que esse aumento leva a uma diminuição na força de ligação devido às interações com átomos de Zn e Mn. Ademais, os sinais entre 710 a 570 cm^{-1} são atribuídos à flexão Mn-S-Zn e ao estiramento Zn-S. Essa evidência corrobora para o entendimento de que os nanomateriais à base de ZnS dopados com Mn foram obtidos de maneira

exitosa (IBRAHIM et al., 2017; JONNALAGADDA et al., 2021; LAHARIYA; RAMRAKHIANI, 2020).

Com relação aos nanocompósitos contendo *carbon dot*, ZnS:Mn(1,0)/CD2 e ZnS:Mn(1,0)/CD4, pode-se observar o sinal relativo ao estiramento vibracional O-H (3635 à 3127 cm^{-1}) de forma semelhante ao sistema ZnS:Mn(1,0). Além disso, nota-se um sutil incremento na intensidade em torno de 1616 a 1288 cm^{-1} , que correspondem a deformações angulares e aos estiramentos vibracionais de torção em ligações C-H, C-C, C-N e C=O, além da flexão simétrica H-O-H, fato que corrobora no entendimento que os *carbon dots* foram incorporados ao material hospedeiro. Sobre os sinais em torno de 1246 a 400 cm^{-1} , que correspondem ao estiramento da ligação Zn-S e flexão simétrica Zn-S-Mn, não houve alterações significativas no perfil espectral quando comparado ao ZnS:Mn(1,0) (IBRAHIM et al., 2017; WEI et al., 2020; ARCHANA; RAJENDRAN, 2021; HAO et al., 2021; KALANIDHI; NAGARAAJ, 2022; PANDEY et al., 2022).

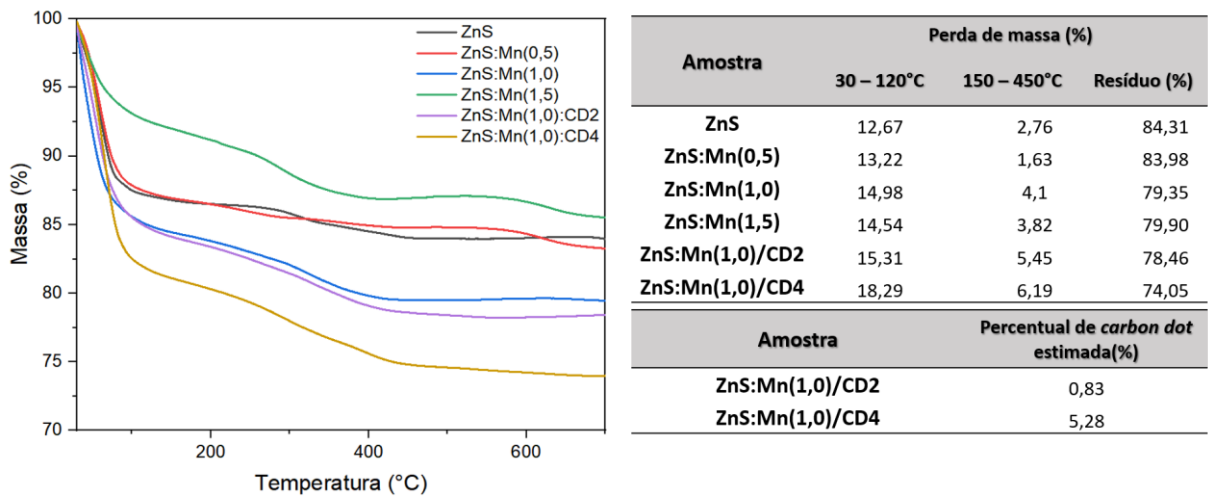
5.4. Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica e os eventos de perdas de massas da nanomateriais foram investigados por análise termogravimétrica (TGA) em uma faixa de temperatura de 30 a 700°C (Figura 12). Como observado, para essa faixa de temperatura, há dois grandes eventos de perdas de massa, que estão associados à decomposição nanomateriais em função do aumento de temperatura. Assim, a primeiro evento de perda de massa ocorre entre 30 a 120°C está relacionada a saída de moléculas de água adsorvidas fisicamente na superfície das nanopartículas (BAGHERI; PASHA; LAKOURAJ, 2020)

A segunda grande perda de massa próximo a faixa de temperatura entre 150 a 450°C pode ser associada à descarboxilação ou remoção de grupos funcionais hidroxila e carbonila (PATEL; SINGH; CARABINEIRO, 2020), que nesse caso pode estar relacionado à resquício do polímero PVP utilizado como agente estabilizante durante a síntese das nanopartículas, assim como o contra íon acetato usado como precursor na síntese (acetato de zinco e acetato de manganês, respectivamente) que não foram totalmente removidos no processo de lavagem.

Ademais, para os nanocompósitos, essa perda de massa, além das supracitadas, entre 150 a 450°C está associada a decomposição térmica parcial dos *carbon dots*, onde é possível perceber um aumento da perda de massa em função do aumento da quantidade de material carbonáceo adicionado, a Figura 12 relata a faixa de temperatura dos eventos de perda de massa, bem como o percentual mássico do resíduo.

Figura 12: Termogramas para os nanomateriais à base de ZnS puro e dos sistemas dopados e suas porcentagens de perda de massa.



Fonte: Autor, 2024.

Quando comparado ao material precursor, ZnS:Mn(1,0), com os nanocompósitos contendo *carbon dots*, ZnS:Mn(1,0):CD2 e ZnS:Mn(1,0):CD4, percebe-se que ambos apresentam termogramas similares. Assim, estimou-se a quantidade aproximada de *carbon dots* nesses nanocompósitos utilizando a diferença entre a percentagem residual do ZnS:Mn(1,0) pelo dos nanocompósitos ZnS:Mn(1,0):CD2 e ZnS:Mn(1,0):CD4 que resultou nos valores de 0,83 e 5,28%, respectivamente.

Além disso, vale ressaltar que se objetiva uma aplicação biológica para os nanomateriais sintetizados, sendo assim, percebe-se a partir dos termogramas que não ocorre degradação da estrutura na faixa biológica (entre 20 a 50°C) e que em maiores temperaturas (maiores que 150°C) a estrutura começa a sofrer degradação em virtude da presença de grupos orgânicos.

5.5. Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDX)

Os teores atômicos experimentais para as nanopartículas e nanocompósitos à base de ZnS são descritos na Tabela 4 como resultado da análise elementar por espectroscopia de raios x por dispersão de energia (EDX). Assim, pode-se sugerir que como a porcentagem de zinco é muito maior que a de enxofre e manganês, que há íons Zn^{2+} de forma intersticial em maior quantidade na estrutura cristalina da nanopartícula em relação ao íon dopante Mn^{2+} . Além disso, tal defeito provoca vacância de enxofre na rede hospedeira.

Tabela 3: Porcentagens aproximadas de Zn e Mn determinadas nas amostras por EDX.

Amostra	Zn (%)	Mn(%)
ZnS	100	-
ZnS:Mn(0,5)	99,65	0,35
ZnS:Mn(1,0)	99,34	0,66
ZnS:Mn(1,5)	99,09	0,91
ZnS:Mn(1,0)/CD2	99,24	0,76
ZnS:Mn(1,0)/CD4	99,30	0,70

Fonte: Autor: 2024.

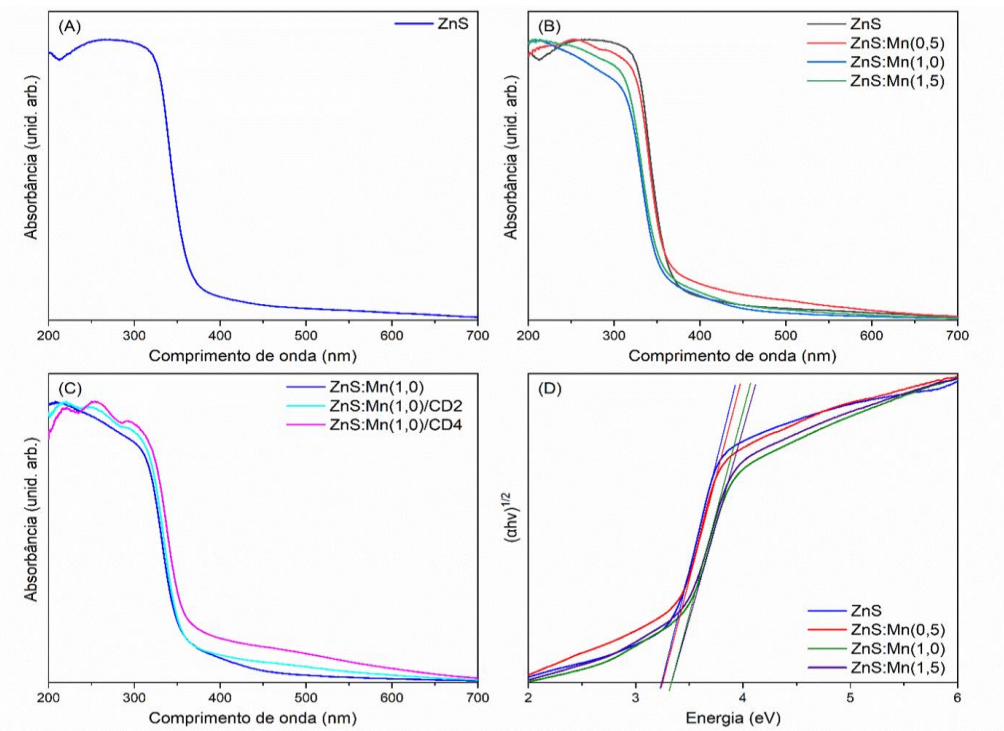
5.6. Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

Os estudos espectroscópicos na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) para os nanomateriais à base do semicondutor ZnS é de fundamental importância para entender como as diferentes porcentagens de dopagem de Mn^{2+} influenciam no *band gap* dos nanomateriais estudados (Bala et al., 2021; Guimarães et al., 2023). Assim, utilizou-se a espectroscopia de reflectância difusa (DRS) para avaliar os perfis de absorção na região do UV-Vis e inferir seus *band gaps*, ou seja, a partir dos dados obtidos por DRS e utilizando o método descrito por Tauc e colaboradores, determinou-se a diferença de energia entre a banda de valência com a banda de condução (TAUC et al., 1966).

Na figura 13 são apresentados os espectros de absorção na região do UV-Vis na faixa de 200 a 700 nm para os nanomateriais em estado sólido sintetizados, ZnS, ZnS:Mn(0,5), ZnS:Mn(1,0), ZnS:Mn(1,5), ZnS:Mn(1,0)/CD2 e ZnS:Mn(1,0)/CD4.

Como pode ser observada, as diferenças entre os espectros são pequenas, o que se justifica devido ao baixo teor de Mn nas amostras (em nível de dopagem). Assim, os espectros *DRS* são determinados principalmente pelo comportamento do hospedeiro ZnS, e sua transição eletrônica em torno de 271 nm ocorre devido à transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução, levando à formação de pares elétron-buraco por vacância de enxofre (NGUYEN et al., 2017; RALEAOOA et al., 2018).

Figura 13: Espectro de absorção do (A) ZnS, (B) ZnS:Mn(0,5), ZnS:Mn(1,0), ZnS:Mn(1,5), (C) ZnS:Mn(1,0)/CD(2) e ZnS:Mn(1,0)/CD(4) e (D) Gráfico para determinação do band gap.



Fonte: Autor, 2024.

Tabela 4: Valores de band gap para os nanomateriais sintetizados à base de ZnS.

	Band gap (eV)
ZnS	3,24
ZnS:Mn0,5	3,24
ZnS:Mn1,0	3,34
ZnS:Mn1,5	3,34

Fonte: Autor, 2024.

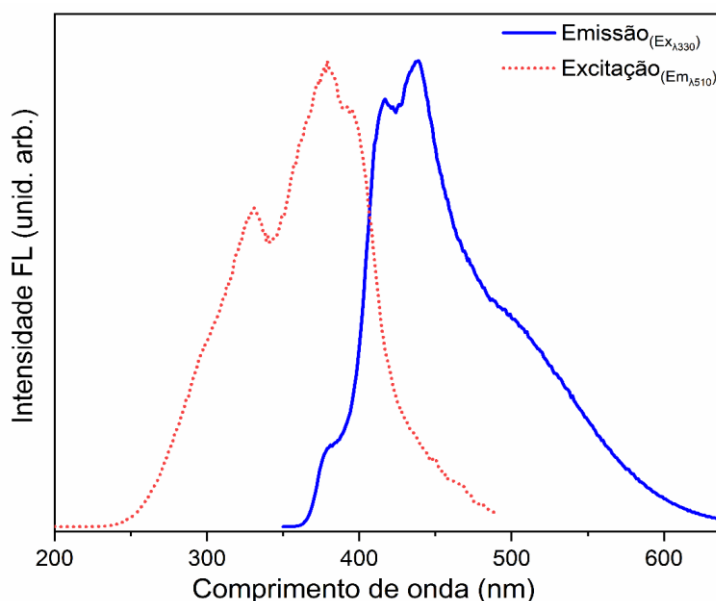
Os valores de *band gap* (Tabela 5) foram determinados para as diferentes amostras, os quais foram semelhantes, dentro de uma faixa estreita de energia de 3,24 a 3,34 eV, o que concorda com o valor esperado para o ZnS com estrutura de

blenda de zinco (AHEMEN et al., 2013; KRSMANOVIĆ et al., 2014). Ademais, os picos de absorção dos nanomateriais dopados com Mn, além dos nanocompósitos contendo *carbon dot* sofrem um leve deslocamento hipsocrômico (deslocado para o azul) quando comparado ao pico de absorção (271 nm) do material hospedeiro, o que sugere que o aumento na porcentagem de dopagem desses íons promova a obtenção de partículas com menor diâmetro (PATHAK et al., 2012; RAMTEKE et al., 2018; SHARMA et al., 2018). Essa mudança se deve ao efeito de confinamento quântico, produzido por nanocristais de tamanho próximo ao raio de Bohr e por intercalação de íons de Mn^{2+} na estrutura do cristal, que alteram os níveis de energia na estrutura do ZnS, aumentando o *band gap* com a redução do tamanho dos cristalitos (Tabela 2) (BINDU et al., 2012; FERRER et al., 2014; TUAN et al., 2021).

5.7. Espectroscopia de fotoluminescência

Com o objetivo de avaliar os materiais frente às suas propriedades fotoluminescentes, realizaram-se estudos espectroscópicos em temperatura ambiente, onde, avaliou-se os espectros de excitação e emissão. Assim, primeiro investigou-se as informações dos espectros de excitação ($\lambda_{em} = 510$ nm) e emissão ($\lambda_{ex} = 330$ nm) para a matriz hospedeira de ZnS (Figura 14).

Figura 14: Espectro de emissão ($\lambda_{ex} = 330$ nm) e de excitação ($\lambda_{em} = 510$ nm) para o ZnS.



Fonte: Autor, 2024.

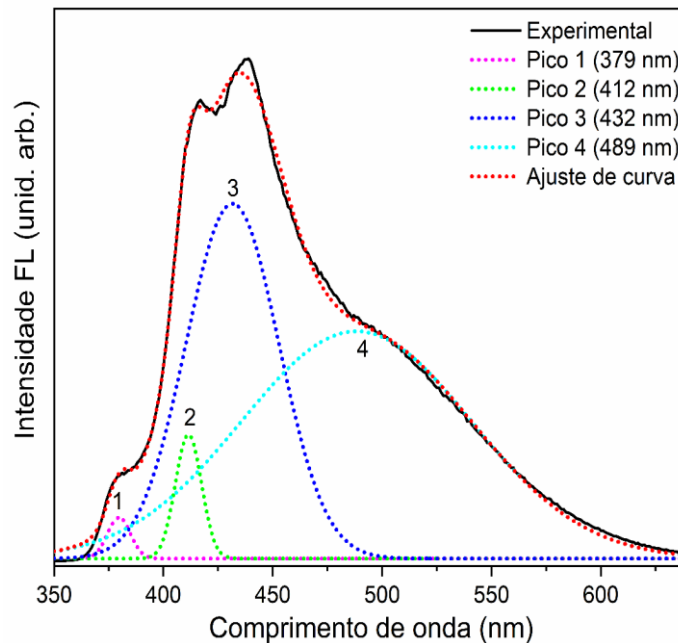
Como observado, o espectro de emissão apresenta quatro regiões com máximo em 437 nm (descrito em detalhes na Figura 15), relacionadas aos defeitos na estrutura cristalina, os quais são atribuídas ao enxofre e zinco intersticial que atuam como doadores superficiais (armadilhas de elétrons) e as vacâncias de enxofre e de zinco podem se comportar como aceptora de buracos (armadilhas de buracos). Dessa forma, para melhor visualização, realizou-se a deconvolução seguida por modelo de Gauss (Equação 12) para o espectro de emissão quando excitado em 330 nm (Figura 15).

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\frac{\pi}{2}}} \exp\left(-2\left(\frac{x - x_c}{w}\right)^2\right) \quad (\text{Equação 12})$$

Onde, y é uma variável dependente, y_0 é um termo constante, A é a amplitude da função, w é a largura da função, x é uma variável independente e x_c é o centro da função gaussiana.

Assim, o espectro de emissão é deconvoluído para quatro picos, a ordem crescente no comprimento de onda de emissão pode ser atribuída aos defeitos de enxofre intersticial, zinco intersticial, vacâncias de enxofre e vacâncias de zinco, respectivamente (HEIBA et al., 2020).

Figura 15: Deconvolução para o espectro de emissão do ZnS.



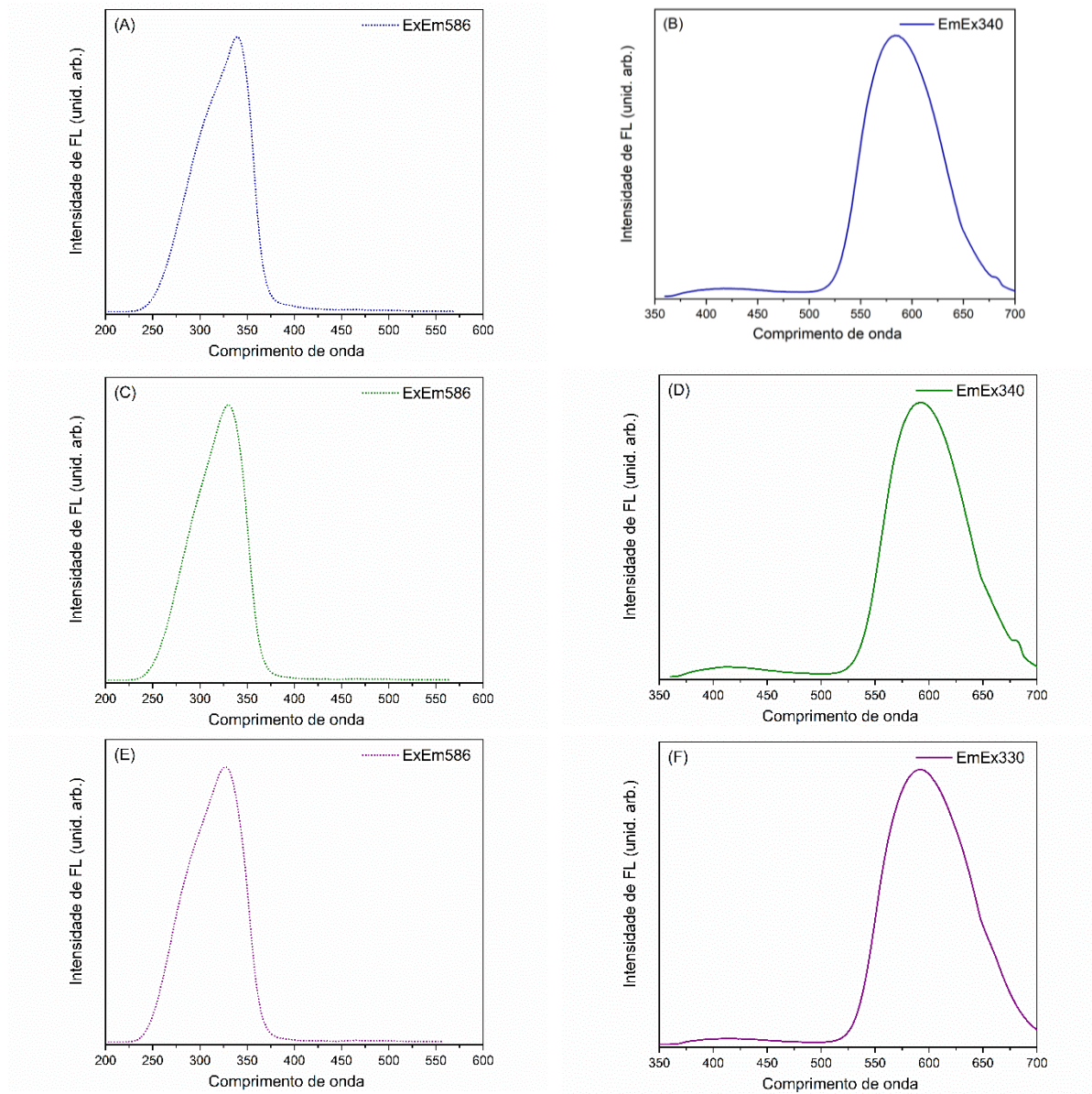
Fonte: Autor, 2024.

Os estados de energia dentro do *band gap* nos nanocristais são produzidos devido aos estados de superfície, presença de íons Zn^{2+} ou íons S^{2-} . Fótons de maior energia excitam os elétrons da banda de valência (VB), que atingem a banda de condução (CB). Os elétrons excitados decaem de forma não radiativa para estados de superfície e depois decaem radiativamente para a banda de valência e emitem um fóton de energia mais baixa. Quando o tamanho da partícula diminui, a borda da banda de valência se desloca para baixo. Portanto, o fóton emitido tem energia comparativamente maior, dando pico de fotoluminescência em comprimentos de onda mais curtos (TAMRAKAR; RAMRAKHIANI; CHANDRA, 2008).

As vacâncias de enxofre e zinco são equivalentes a estados doadores e aceptores de elétrons. No caso dos intersticiais, os íons de zinco ocupam estados doadores e os átomos de enxofre ocupam estados aceptores. Onde, os íons extras são encontrados em locais não ocupados na estrutura cristalina perfeita, quando esses íons são colocados em tais sítios, ocorre um rearranjo dos vizinhos mais próximos. Como os íons de enxofre são maiores que os íons de zinco, o enxofre intersticial induz mais tensão na rede (SHARMA et al., 2018). Assim, os níveis de elétrons originados destes locais terão energias de ligação menores devido a tal tensão. Portanto, os estados intersticiais de enxofre devem estar localizados mais próximos da borda da banda de valência do que os estados intersticiais de zinco da borda da banda de condução. Consequentemente, os picos em 379 e 412 nm descritos na Figura 15 podem ser atribuídos à recombinação radiativa do enxofre e zinco intersticial, enquanto os em 432 e 489 nm são atribuídos à vacância de enxofre e zinco, respectivamente (LIMAYE et al., 2008; LIU et al., 2014).

Após estudos das propriedades fotoluminescentes da matriz ZnS, avaliou-se agora essas propriedades por meio dos espectros de excitação e emissão para nanossistemas dopados com manganês, $\text{ZnS:Mn}(0,5)$, $\text{ZnS:Mn}(1,0)$ e $\text{ZnS:Mn}(1,5)$, os quais estão apresentados na Figura 16, os espectros de excitação foram registrados monitorando o máximo de emissão em 586 nm, para isso, os espectros de emissão foram coletados excitando em 340 nm para os nanossistemas $\text{ZnS:Mn}(0,5)$ e $\text{ZnS:Mn}(1,0)$, e em 330 nm para o $\text{ZnS:Mn}(1,5)$. Onde, as linhas tracejadas, (A), (C) e (E) são respectivamente os espectros de excitação para o $\text{ZnS:Mn}(0,5)$, $\text{ZnS:Mn}(1,0)$ e $\text{ZnS:Mn}(1,5)$, enquanto as linhas contínuas (B), (D) e (F) são referente respectivamente aos espectros de emissão para o $\text{ZnS:Mn}(0,5)$, $\text{ZnS:Mn}(1,0)$ e $\text{ZnS:Mn}(1,5)$.

Figura 16: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 586 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{ex} = 340 \text{ nm}$) para as nanopartículas dopadas com manganês.



Fonte: Autor, 2024.

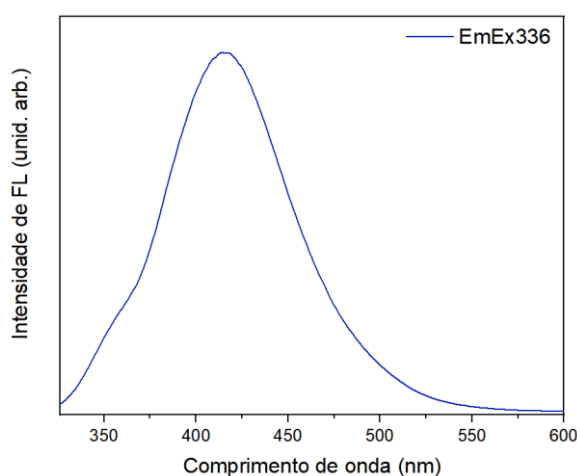
Para as três porcentagens de dopagem o perfil excitação e emissão são similares, o qual para os espectros de emissão apresenta duas regiões, a primeira em torno de 360 a 500 nm e a segunda mais pronunciada em torno de 500 a 700 nm.

Ao analisar a Figura 16 (B), (D) e (F), observa-se que a primeira região apresenta máximo próximo a 415 nm (região do azul) para o ZnS:Mn(0,5), ZnS:Mn(1,0) e ZnS:Mn(1,5), a qual está associada à transição eletrônica referente da recombinação elétron-buraco na matriz hospedeira de ZnS (PATHAK et al., 2012; SHARMA et al., 2018). Ao passo que a segunda região com máximo próximo a 590 nm (região do vermelho) está associada à transição eletrônica d-d proibidas por spin

proveniente dos elétrons dos orbitais $3d^5$, ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$, referente ao íon metálico Mn^{2+} inserido na estrutura cristalina do ZnS (Bui et al., 2023).

Ademais, também foi investigada a emissão do CD-L quando excitado a 336 nm, como pode ser visto na Figura 17. Nela, observa-se a presença de uma banda larga em torno de 326 a 550 nm, com máximo de emissão próximo a 415 nm, a qual pode ser atribuída às transições eletrônicas decorrente dos diferentes níveis de energia dos grupos funcionais de superfícies presente na estrutura dessas nanopartículas (DA SILVA et al., 2023; SINGH et al., 2022).

Figura 17: Espectro de emissão do CD-L quando excitado a 336 nm.



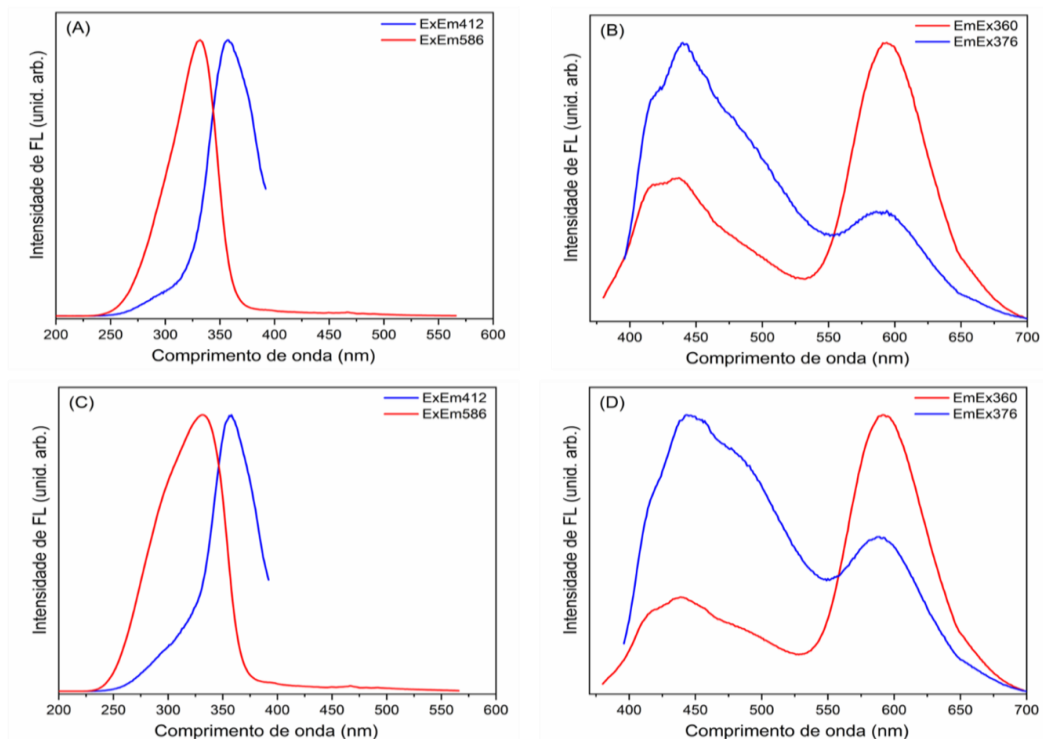
Fonte: Autor, 2024.

Assim, vislumbrando a aplicação dos nanocompósitos ZnS:Mn(1,0)/CD2 e ZnS:Mn(1,0)/CD4 como nanotermômetros luminescentes ratiométricos, realizou-se, de maneira análoga aos estudos espectroscópicos anteriores, uma avaliação dos espectros de excitação e emissão, conforme apresentado na Figura 18. Contudo, desta vez, com foco no perfil de dupla emissão dos nanocompósitos.

Assim, os espectros de excitação foram coletados monitorando a emissão em 412 nm e 586 nm, ao passo que os espectros de emissão foram adquiridos avaliando a excitação em 360 nm e 376 nm para os nanocompósitos ZnS:Mn(1,0)/CD2 e ZnS:Mn(1,0)/CD4. Como esperado, os espectros de emissão apresentam duas bandas, uma na região do azul e outra na região do laranja-vermelho. Monitorando a emissão quando excitados em 360 nm, tem-se para o primeiro pico uma banda larga em torno de 380 a 531 nm, com máximo centrado em 434 e 438 nm. Porém, quando excitado em 376 nm, tem-se para o primeiro pico uma banda larga em torno de 396 a 551 nm, com máximo centrado em 440 e 442 nm para os nanocompósitos

ZnS:Mn(1,0)/CD2 e ZnS:Mn(1,0)/CD4, respectivamente. Esse primeiro pico para os dois casos refere-se às transições eletrônicas $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ provenientes dos grupos de superfície dos carbon dots na estrutura dos nanocompósito (DA SILVA et al., 2023a). Outrossim, com relação ao segundo pico, tem-se que, quando excitado em 360 nm, uma banda larga próxima a 531 a 700 nm, com máximo centrado em 591 e 592 nm, e quando excitado em 376 nm, outra banda larga próxima a 551 a 700 nm, com máximos em 594 e 592 nm para os nanocompósitos ZnS:Mn(1,0)/CD2 e ZnS:Mn(1,0)/CD4, respectivamente. Essa segunda banda pode ser relacionada com as transições eletrônicas proibidas por spin referentes aos elétrons do íon dopante Mn^{2+} (KARAR; SINGH; MEHTA, 2004; RALEAOOA et al., 2018).

Figura 18: Espectros de excitação e emissão para o ZnS:Mn(1,0)/CD2 (A) e (B), espectros de excitação e emissão para o ZnS:Mn(1,0)/CD4 (C) e (D).



Autor: Autor, 2024.

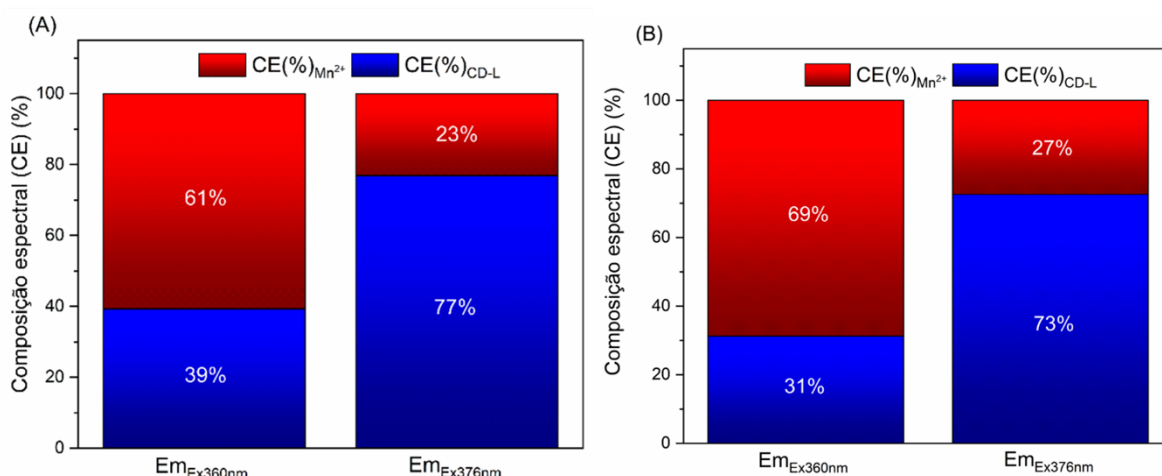
Além disso, de forma análoga ao estudo realizado da Silva e colaboradores (DA SILVA et al., 2022), procedeu-se à avaliação da composição espectral para os espectros de emissão dos nanocompósitos ZnS:Mn(1,0)/CD2 (Figura 23A) e ZnS:Mn(1,0)/CD4 (Figura 23B) quando excitados em 360 e 376 nm.

Destarte, como apresentado, observa-se a composição espectral é de 39 e 77% com relação à composição proveniente da emissão do *carbon dot* e 61 e 23%

com relação à composição proveniente da emissão do íon dopante Mn^{2+} para o nanocompósito ZnS:Mn(1,0)/CD2 (Figura 19A). Com relação ao ZnS:Mn(1,0)/CD4 (Figura 19B), os resultados foram 31 e 73% para a emissão CD-L e de 69 e 27% para a emissão proveniente do Mn^{2+} na matriz do nanocompósito. Monitorando a emissão quando excitado em 360 e 376 nm para ambos os sistemas, respectivamente. Como visto, a combinação dos *carbon dots* com o ZnS:Mn(1,0) permitiu a criação de um nanocompósito com dupla emissão, com componente na região do azul e na região do laranja-vermelho.

Tendo em vista os promissores resultados obtidos, os quais indicam que os nanocompósitos podem ser investigados na nanotermometria ratiométrica tendo em vista o perfil de emissão e as porcentagens espectrais apresentadas pelos nanocompósitos (DA SILVA et al., 2022).

Figura 19: Composição espectral o (A) ZnS:Mn(1,0)/CD2 e (B) ZnS:Mn(1,0)/CD4.



Fonte: Autor, 2024.

5.8. Termometria luminescente

Apesar de a literatura mencionar o uso de nanopartículas à base de ZnS:Mn²⁺ (MARCINIAK et al., 2022), *carbon dots* (DA SILVA et al., 2023a) e até mesmo de um nanocompósito baseado na junção de polímeros de coordenação e *carbon dots* (DA SILVA et al., 2022), até o momento, não há relatos sobre os estudos e as pesquisas que avaliam as propriedades fotoluminescentes dos nanocompósitos à base de ZnS:Mn²⁺ e *carbon dot* (ZnS:Mn²⁺/CD) como sensor óptico ratiométrico de temperatura. Dessa forma, investigou-se a variação da intensidade de emissão em

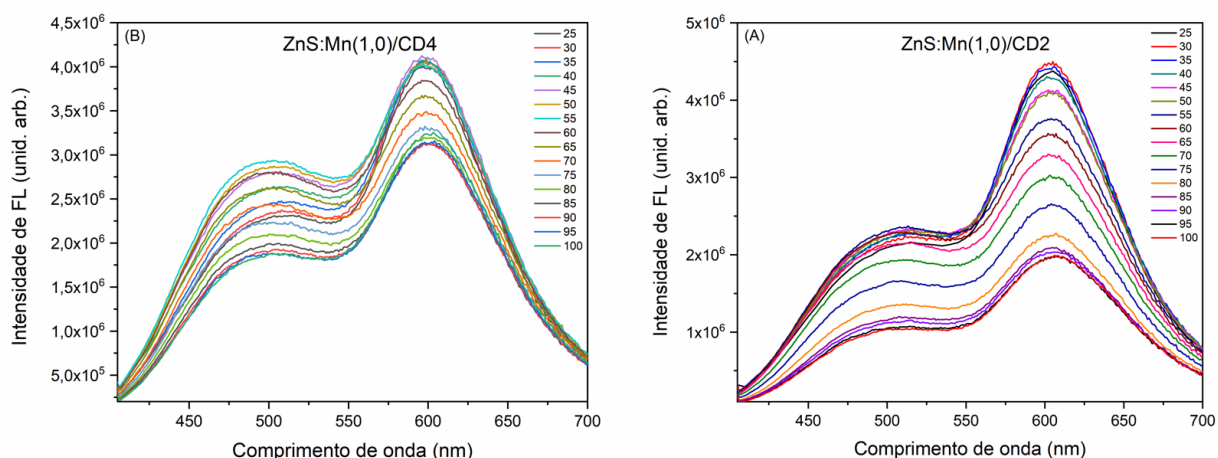
função da temperatura para os nanocompósitos ZnS:Mn/CD em estado sólido (na forma de pó), e os estudos desses como nanotermômetros luminescentes foram conduzidos para determinação de forma ratiométrica.

A Figura 20 mostra os espectros de emissão ao excitar os nanomateriais a 390 nm. Os espectros foram coletados com variação da temperatura de 25 a 100°C. Como observado, a emissão dos nanocompósitos é dependente da temperatura, sendo possível perceber que tanto a banda relativa ao *carbon dot* quanto ao íon Mn^{2+} sofrem uma diminuição na intensidade de emissão. No entanto, a banda centrada próximo a 510 nm e em 605 nm apresenta uma diminuição de suas intensidades em torno de 52% para o ZnS:Mn(1,0)/CD2, enquanto para o ZnS:Mn(1,0)/CD4 a diminuição foi de 19 e 15%, respectivamente, ou seja, o ZnS:Mn(1,0)/CD2 apresentou uma maior dependência da fotoluminescência em função da temperatura.

A literatura reporta que a diminuição na intensidade das emissões com o aumento da temperatura está ligada a vários fenômenos, os quais dependem das características específicas do sistema em apreço. Este comportamento pode ser atribuído a processos de desativação térmica, onde a energia térmica facilita transições não radiativas, levando a uma diminuição na emissão luminosa (ZHANG et al., 2023). Além disso, o aumento da agitação térmica, decorrente do incremento da temperatura, pode influenciar as propriedades dos estados excitados envolvidos na emissão de luz, contribuindo para a redução observada na intensidade de emissão. Outrossim, os defeitos de superfície também levam a uma diminuição na emissão com o aumento da temperatura (XU; GAN, 2017). A Figura 24 ilustra dos espectros de emissão para os nanocompósitos estudados em função da variação da temperatura.

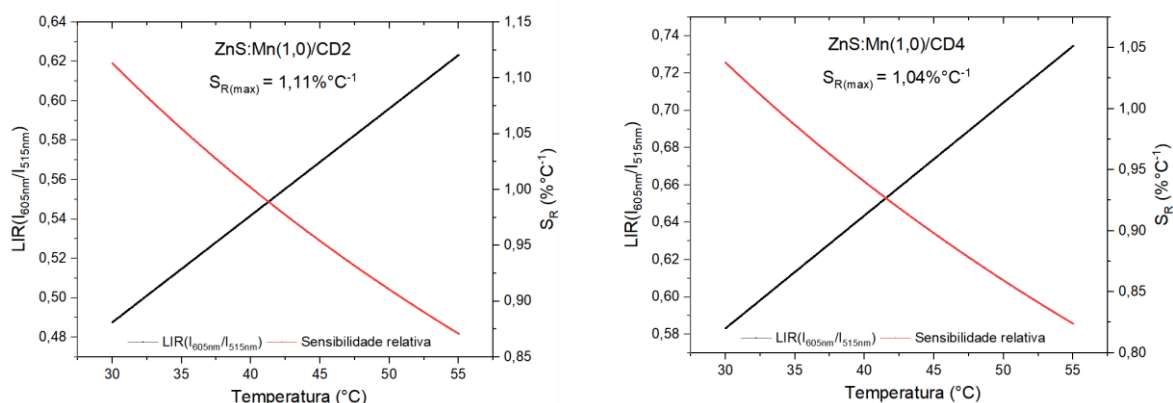
Os parâmetros termométricos, sensibilidade térmica absoluta e sensibilidade térmica relativa, foram calculados com base na razão de intensidade de luminescência (*LIR*) das áreas integradas dos espectros de emissão de contribuição do *carbon dot* e de contribuição do íon Mn^{2+} na faixa de temperatura de 30 a 55°C, como ilustrado na Figura 21.

Figura 20: Espectros de emissão para o (A) ZnS:Mn(1,0)/CD2 e (B) ZnS:Mn(1,0)/CD4 em função da variação de temperatura.



Fonte: Autor, 2024.

Figura 21: Curvas das sensibilidades relativas e absolutas calculadas experimentalmente em função da temperatura referente a LIR.

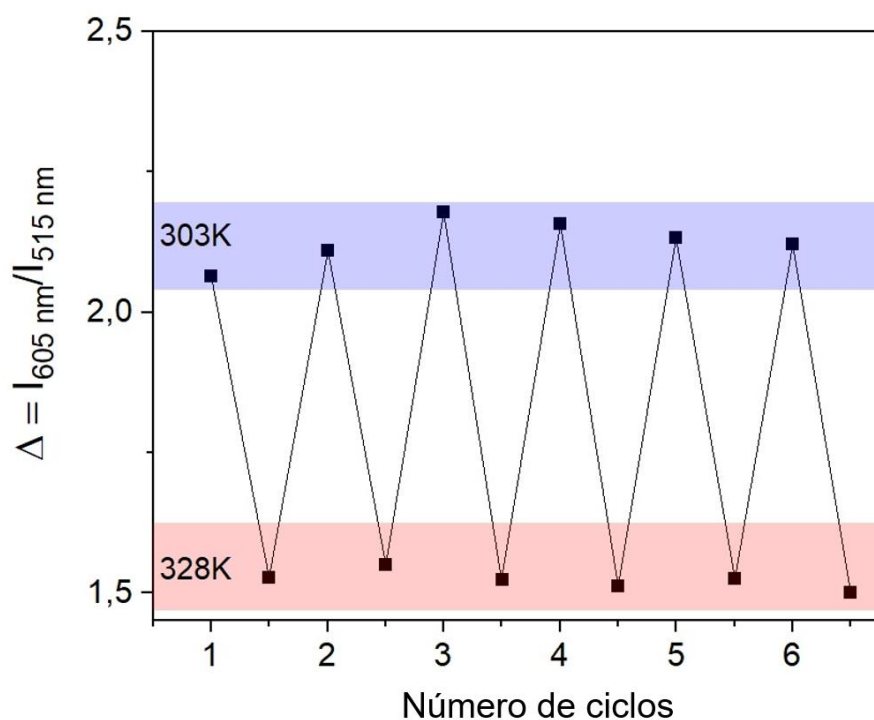


Fonte: Autor, 2024.

Os nanocompósitos estudados demonstraram uma sensibilidade relativa máxima de $1,11\%^{\circ}\text{C}^{-1}$ e $1,04\%^{\circ}\text{C}^{-1}$ para o ZnS:Mn(1,0)/CD2 e ZnS:Mn(1,0)/CD4, respectivamente, esses valores indicam que os nanocompósitos podem ser utilizados como nanossensores luminescentes de temperatura, pois a literatura relata que para ser considerado um bom sensor de temperatura a sensibilidade térmica relativa deve ser maior que $1\%^{\circ}\text{C}^{-1}$ (BRITES et al., 2023; ĐAČANIN FAR; DRAMIĆANIN, 2023; KUMAR et al., 2023). Além disso, essa observação indica que os nanomateriais estudados podem operar na janela biológica, tornando-se, assim, fortes candidatos para termometria luminescente ratiométrica. Ademais, tendo em vista que o

nanocompósito ZnS:Mn(1,0)/CD2 apresentou maior sensibilidade relativa máxima foi realizada uma avaliação de ciclos termométrico (Figura 22) e pode-se perceber que o mesmo permaneceu estável para os seis ciclos avaliados.

Figura 22: Ciclos termométricos para o nanocompósito ZnS:Mn(1,0)/CD2.

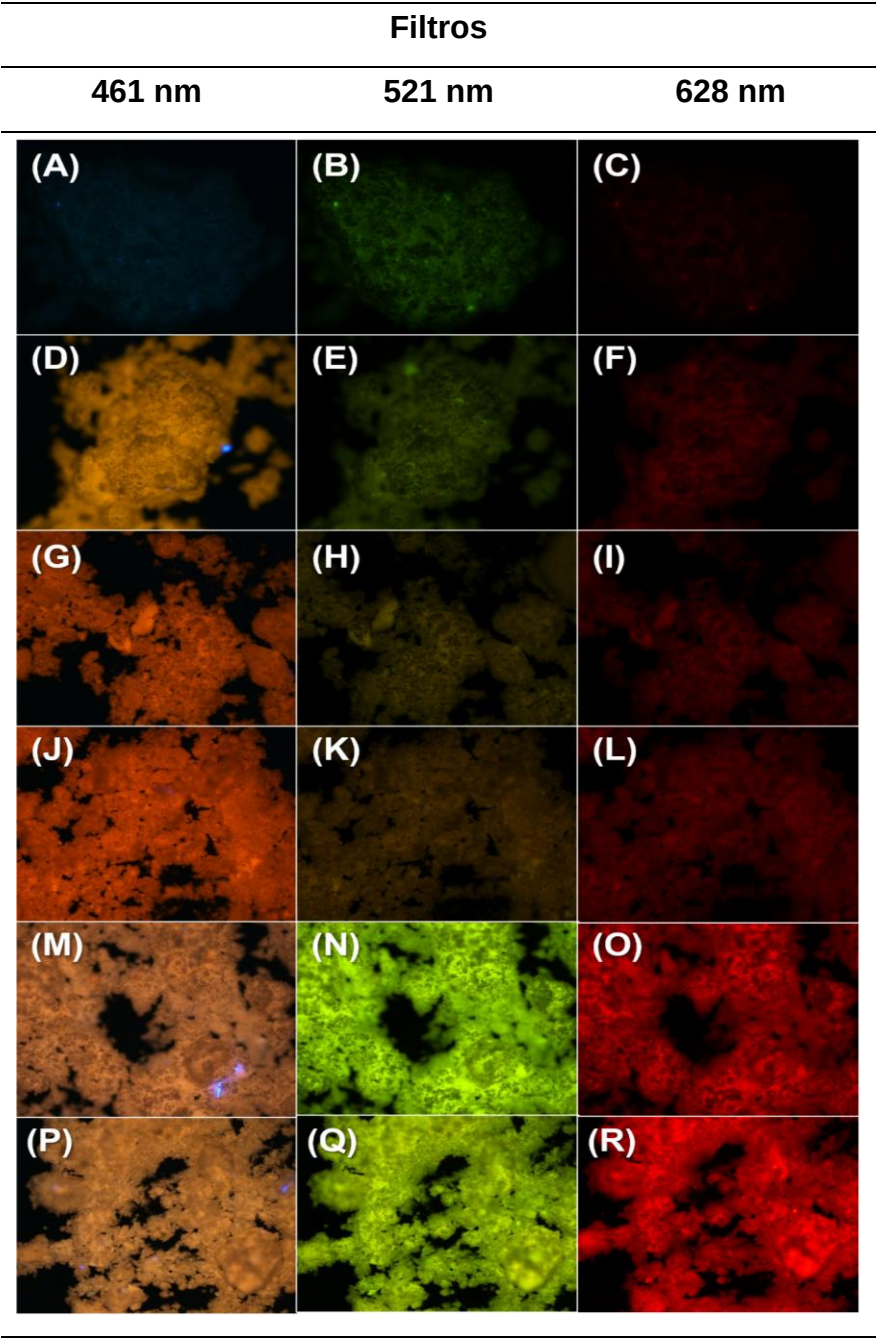


Fonte: Autor, 2024.

5.9. Microscopia de fluorescência

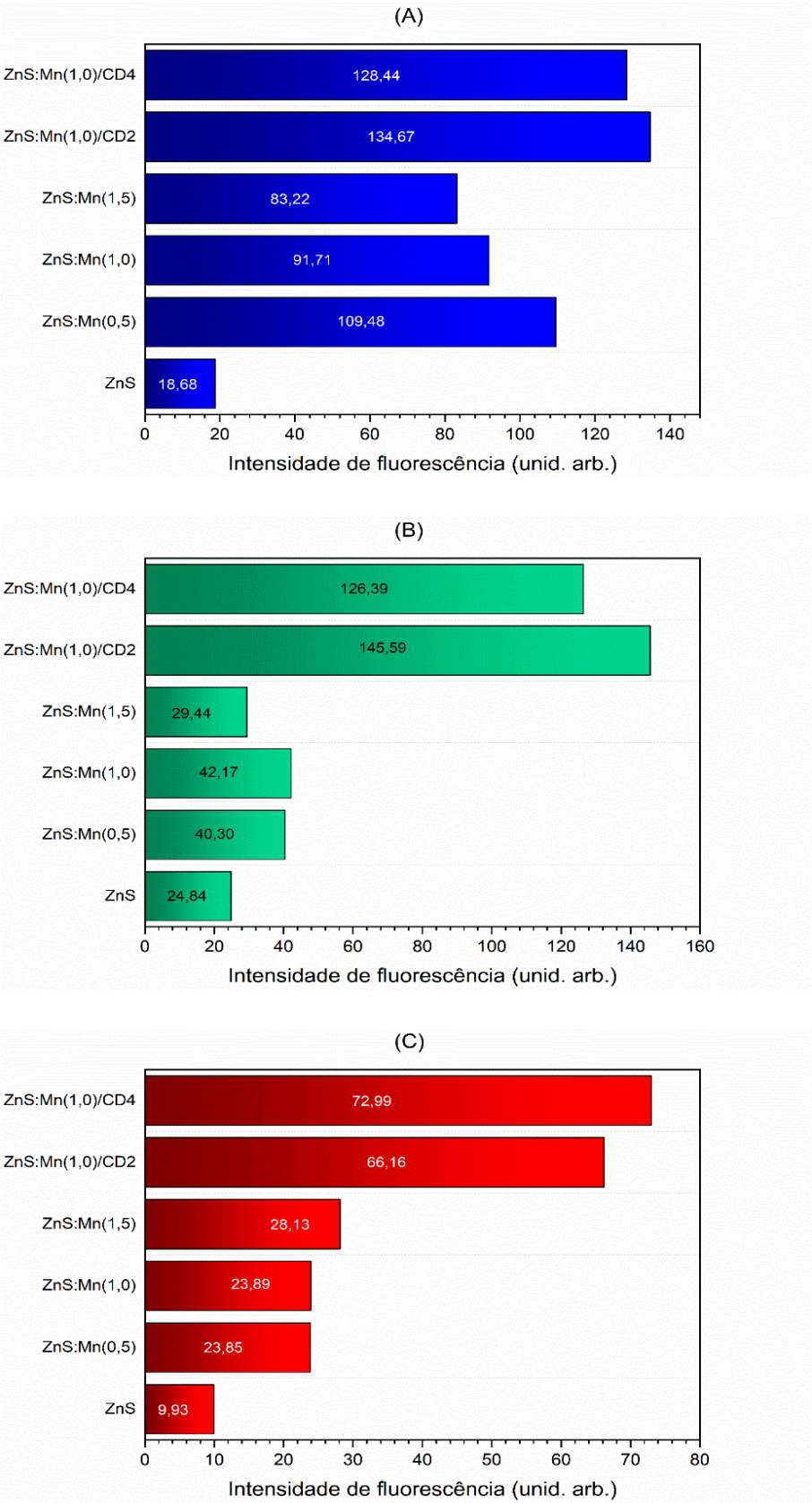
A análise por microscopia de fluorescência desempenhou um papel importante na obtenção de informações sobre o comportamento das amostras frente a esse tipo de análise. Os resultados revelaram distintas intensidades de fluorescência para cada amostra, como demonstrado nas Figuras 23 e 24. Essas variações na intensidade fluorescente fornecem uma compreensão das características intrínsecas de cada amostra, abrindo caminho para seu uso como marcador em meio biológico (LE et al., 2023; LIU et al., 2022a), principalmente para os nanocompósitos contendo *carbon dots*, os quais apresentaram intensidade de fluorescência de 68 a 146 (unidades arbitrárias). Os resultados obtidos sugerem que os *carbon dots* contribuem para o aumento da intensidade de fluorescência e que os mesmo além de funcionarem como nanotermômetros também possuem potencial para aplicação como marcadores em sistemas biológicos.

Figura 23: Distribuição de tamanho de partícula para os carbon dots (CD-L).



Fonte: Autor, 2024.

Figura 24: Intensidade de fluorescência com o filtro de (A) 461 nm (B) 521 nm e (C) 628 nm.



Fonte: Autor, 2024.

6. Conclusões e perspectivas

6.1. Conclusões

De acordo com os dados apresentados e discutidos ao longo do texto referente a esta pesquisa, percebe-se que os nanomateriais à base de ZnS dopados com Mn^{2+} e os nanocompósitos com *carbon dots* foram sintetizados com sucesso, considerando as caracterizações realizadas em termos estruturais, morfológicos e das propriedades ópticas e eletrônicas. Além disso, a metodologia de síntese utilizada no trabalho destaca-se pela simplicidade de operação e baixo custo.

Observou-se que a incorporação de *carbon dots* ao ZnS:Mn para a formação dos nanocompósitos ZnS:Mn/CD resultou em um novo material com dupla emissão. Apesar da dopagem e da incorporação com *carbon dot*, a estrutura se manteve similar à da blenda de zinco, utilizada como material hospedeiro. Além disso, a emissão relativa ao íon Mn^{2+} e aos *carbon dots* atuou de forma sinérgica para o desenvolvimento de nanossensores luminescentes de temperatura por leitura ratiométrica.

Assim, os nanocompósitos com dupla emissão demonstraram eficiência como sensores luminescentes ratiométricos, desempenhando um papel crucial na detecção de variações de temperatura na faixa de 30 a 55°C. Com uma sensibilidade relativa máxima de $1,04\%^\circ\text{C}^{-1}$ e $1,11\%^\circ\text{C}^{-1}$ para o ZnS:Mn(1,0)/CD4 e ZnS:Mn(1,0)/CD2, respectivamente. Isso demonstra que são fortes candidatos para o uso na nanotermometria aplicada em áreas biomédicas.

6.2. Perspectivas

Dessa maneira, tem-se como perspectivas a exploração do efeito do íon dopante e da origem dos *carbon dots* nas propriedades ópticas e sensibilidade térmica das nanopartículas, o que pode ampliar o espectro de aplicações. Outro ponto que pode ser abordado é o estudo da nanotermometria *in vitro* para os nanocompósitos sintetizados para avaliar como esses nanomateriais se comportam em ambientes biológicos. Por último, após a otimização de todo sistema e síntese, uma possível incorporação dos nanocompósitos a fármacos existentes para auxiliar no teranóstico de patologias específicas.

7. 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, 24 nov. 2020.

ALLEHYANI, S. H. A. et al. Synthesis, Characterization, and Size Control of Zinc Sulfide Nanoparticles Capped by Poly(ethylene glycol). **Journal of Electronic Materials**, v. 44, n. 11, p. 4227–4235, 27 nov. 2015.

BAGHERI, H.; AKBARZADEH PASHA, M.; MANSOUR LAKOURAJ, M. Synthesis, physicochemical properties and antibacterial activity of hybrid nanocomposite of ZnS nanoparticles- decorated GO@CS. **Physica Scripta**, v. 95, n. 9, p. 095703, 17 ago. 2020.

BALAKRISHNAN, T. et al. Recent development of quantum dots@metal-organic framework composites as potential chemical and biological luminescence nanosensors. **Physica B: Condensed Matter**, v. 673, p. 415485, jan. 2024.

BECKER, W. G.; BARD, A. J. Photoluminescence and photoinduced oxygen adsorption of colloidal zinc sulfide dispersions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 87, n. 24, p. 4888–4893, 1 nov. 1983.

BHARGAVA, R. N.; GALLAGHER, D.; WELKER, T. Doped nanocrystals of semiconductors - a new class of luminescent materials. **Journal of Luminescence**, v. 60–61, p. 275–280, abr. 1994.

BI, I. et al. Study of Photocatalytic Activity of a Nano-structured Composite of ZnS and Carbon Dots. **Advances in Nanoparticles**, v. 11, p. 111–128, 2022.

BINU, P. J.; MUTHUKUMARAN, S. Optical and structural properties of Mn/Cu doped ZnS nanostructures. **Materials Today: Proceedings**, v. 43, p. 3762–3765, 2021.

BIPIN ROOJ; UJJWAL MANDAL. A review on characterization of carbon quantum dots. **Vietnam Journal of Chemistry**, v. 61, n. 6, p. 673–815, dez. 2023.

BLUMSTEIN, A. Polymerization of adsorbed monolayers. II. Thermal degradation of the inserted polymer. **Journal of Polymer Science Part A: General Papers**, v. 3, n. 7, p. 2665–2672, jul. 1965.

BRITES, C. D. S. et al. Spotlight on Luminescence Thermometry: Basics, Challenges, and Cutting-Edge Applications. **Advanced Materials**, v. 35, n. 36, 21 set. 2023.

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, 5 mar. 2019.

BUI, H. VAN et al. Mn-doped ZnS nanoparticle photoanodes: Synthesis, structural, optical, and photoelectrochemical characteristics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 307, p. 128081, out. 2023.

CAO, L. et al. Competitive Performance of Carbon “Quantum” Dots in Optical Bioimaging. **Theranostics**, v. 2, n. 3, p. 295–301, 2012.

CHENG, B. et al. A ratiometric fluorescent “off-on” sensor for acrylamide detection in toast based on red-emitting copper nanoclusters stabilized by bovine serum albumin. **Food Chemistry**, v. 437, p. 137878, mar. 2024.

CONCEIÇÃO, P. et al. Ratiometric nanothermometry via porphyrin inner filter effect applied to colloidal ZnS quantum dots. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 357, p. 114382, ago. 2023a.

CONCEIÇÃO, P. et al. Ratiometric nanothermometry via porphyrin inner filter effect applied to colloidal ZnS quantum dots. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 357, p. 114382, ago. 2023b.

ĆULUBRK, S. et al. Non-contact thermometry with Dy³⁺ doped Gd₂Ti₂O₇ nano-powders. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 395–400, fev. 2016.

DA SILVA, K. R. M. et al. Plate-like CDots/EuBDC nanocomposite for ratiometric luminescence thermometry. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 10, n. 32, p. 11614–11624, 2022.

DA SILVA, L. E. et al. Lemon-derived carbon dots as antioxidant and light emitter in fluorescent films applied to nanothermometry. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 651, p. 678–685, dez. 2023a.

DA SILVA, L. E. et al. Carbon dots-based fluorescent films to act as a potential antioxidant agent and pH ratiometric sensor for skin applications. **Frontiers in Carbon**, v. 2, 13 dez. 2023b.

ĐAČANIN FAR, L.; DRAMIĆANIN, M. Luminescence Thermometry with Nanoparticles: A Review. **Nanomaterials**, v. 13, n. 21, p. 2904, 5 nov. 2023.

DAOUDI, W. et al. Carbon dots nanoparticles: A promising breakthrough in biosensing, catalysis, biomedical and authors applications. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 37, p. 101074, fev. 2024.

DELUCA, J. A. An introduction to luminescence in inorganic solids. **Journal of Chemical Education**, v. 57, n. 8, p. 541, 1 ago. 1980.

DENZLER, D.; OLSCHESKI, M.; SATTler, K. Luminescence studies of localized gap states in colloidal ZnS nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 5, p. 2841–2845, 1 set. 1998.

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, 26 jan. 2016.

DOS SANTOS, A. B. et al. Resíduo de fruta cítrica como precursor de Carbon dots: um estudo de reprodutibilidade. **Scientia Plena**, v. 16, n. 2, 18 mar. 2020.

DRAMICANIN, M. D. Sensing temperature via downshifting emissions of lanthanide-doped metal oxides and salts. A review. **Methods and Applications in Fluorescence**, v. 4, n. 4, p. 042001, 11 out. 2016.

DRAMICANIN, M. D. Trends in luminescence thermometry. **Journal of Applied Physics**, v. 128, n. 4, 28 jul. 2020.

ESMAEILI, F. et al. Synthesis of ZnS–Mn nano-luminescent pigment for ink applications. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 15, n. 6, p. 1325–1332, 8 nov. 2018.

GARCÍA DE ARQUER, F. P. et al. Semiconductor quantum dots: Technological progress and future challenges. **Science**, v. 373, n. 6555, 6 ago. 2021a.

GARCÍA DE ARQUER, F. P. et al. Semiconductor quantum dots: Technological progress and future challenges. **Science**, v. 373, n. 6555, 6 ago. 2021b.

GEORGE DOMINGO. Energy Bands. Em: **Semiconductor Basics**. [s.l.] Wiley, 2020a. p. 19–33.

GEORGE DOMINGO. Types of Semiconductors. Em: **Semiconductor Basics**. [s.l.] Wiley, 2020b. p. 35–50.

GIORDANO, M. G. et al. An Overview on Carbon Quantum Dots Optical and Chemical Features. **Molecules**, v. 28, n. 6, p. 2772, 19 mar. 2023.

HAN, Y. et al. Highly efficient ratiometric nanothermometers based on colloidal carbon quantum dots. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 9, n. 20, p. 4111–4119, 2021.

HARRY, S. T.; ADEKANMBI, M. A. CONFINEMENT ENERGY OF QUANTUM DOTS AND THE BRUS EQUATION. **International Journal of Research - GRANTHAALAYAH**, v. 8, n. 11, p. 318–323, 16 dez. 2020.

HE, X. et al. The afterglow of carbon dots shining in inorganic matrices. **Materials Horizons**, 2024.

HOSSAIN, N. et al. Advances and significances of nanoparticles in semiconductor applications – A review. **Results in Engineering**, v. 19, p. 101347, set. 2023.

IUPAC. temperature. Em: **The IUPAC Compendium of Chemical Terminology**. Research Triangle Park, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2014.

JAQUE, D.; VETRONE, F. Luminescence nanothermometry. **Nanoscale**, v. 4, n. 15, p. 4301, 2012.

JI, H. et al. Suppress ambient temperature interference strategy based on SnO₂ gas semiconductor sensor using dynamic temperature modulation mode and principal component analysis algorithm. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 395, p. 134543, nov. 2023.

JUBEER, E. M. et al. Defect engineering for enhanced optical and photocatalytic properties of ZnS nanoparticles synthesized by hydrothermal method. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 16820, 5 out. 2023.

KAGAN, C. R. et al. Colloidal Quantum Dots as Platforms for Quantum Information Science. **Chemical Reviews**, v. 121, n. 5, p. 3186–3233, 10 mar. 2021.

KARAR, N.; SINGH, F.; MEHTA, B. R. Structure and photoluminescence studies on ZnS:Mn nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 2, p. 656–660, 15 jan. 2004.

KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 7, p. 908–931, nov. 2019.

KLIMOV, V.; BOLIVAR, P. H.; KURZ, H. Ultrafast carrier dynamics in semiconductor quantum dots. **Physical Review B**, v. 53, n. 3, p. 1463–1467, 15 jan. 1996.

KRSMANOVIĆ WHIFFEN, R. M. et al. Structural, optical and crystal field analyses of undoped and Mn²⁺-doped ZnS nanoparticles synthesized via reverse micelle route. **Journal of Luminescence**, v. 146, p. 133–140, fev. 2014.

KUMAR, P. et al. Aspects of luminescence nanoprobes for thermometry: Progress and outlook. **Applied Materials Today**, v. 35, p. 101931, dez. 2023.

LA PORTA, F. A. et al. Zinc blende versus wurtzite ZnS nanoparticles: control of the phase and optical properties by tetrabutylammonium hydroxide. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, n. 37, p. 20127–20137, 2014.

LE, N. et al. Red CdSe/ZnS QDs' Intracellular Trafficking and Its Impact on Yeast Polarization and Actin Filament. **Cells**, v. 12, n. 3, p. 484, 2 fev. 2023.

LEE, S. et al. Ultra-small ZnS quantum dots embedded in N-doped carbon matrix for high-performance Li-ion battery anode. **Composites Part B: Engineering**, v. 231, p. 109548, fev. 2022.

LI, Y. et al. Luminescent ratiometric temperature sensing based on Pr³⁺ and Bi³⁺ co-doped CaNb₂O₆ phosphors. **Journal of Luminescence**, v. 266, p. 120300, fev. 2024.

LI, Y.; LU, H.; XU, S. The construction of dual-emissive ratiometric fluorescent probes based on fluorescent nanoparticles for the detection of metal ions and small molecules. **The Analyst**, 2024.

LIMA, A. A. et al. Uma revisão dos princípios da conversão fotovoltaica de energia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 42, 2020.

LIMAYE, M. V et al. Template-free ZnS nanorod synthesis by microwave irradiation. **Nanotechnology**, v. 19, n. 41, p. 415602, 15 out. 2008.

LIN, X.; CHEN, T. A Review of in vivo Toxicity of Quantum Dots in Animal Models. **International Journal of Nanomedicine**, v. Volume 18, p. 8143–8168, dez. 2023.

LIU, H. et al. Aqueous synthesis of bright near-infrared-emitting Zn-Cu-In-Se quantum dots for multiplexed detection of tumor markers. **Nano Research**, v. 15, n. 9, p. 8351–8359, 31 set. 2022a.

LIU, H. et al. A review of carbon dots in synthesis strategy. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 498, p. 215468, jan. 2024.

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

LIU, Q. et al. Porous polyimide/carbon quantum dots/ZnS quantum dots material aerogel for efficient visible-light photocatalytic degradation over oxytetracycline. **Reactive and Functional Polymers**, v. 178, p. 105330, set. 2022b.

LIU, Y. et al. Synthesis and photoluminescence properties of ZnS nanobowl arrays via colloidal monolayer template. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, n. 1, p. 389, 11 dez. 2014.

LIVIA E. DA SILVA; ORLANDO LUCAS DE L. CALADO; CINTYA D. A. DO E. S. BARBOSA. Study of the Photophysical Properties of Carbon Dots Derived from Banana Peels From Different Cities Used to Produce Ink and Film Fluorescence.

JOURNAL OF BIOENGINEERING, TECHNOLOGIES AND HEALTH, v. 5, n. 4, p. 250–256, 3 fev. 2023.

MA, C. et al. Nanobelt and nanosaw structures of II-VI semiconductors. **International Journal of Nanotechnology**, v. 1, n. 4, p. 431, 2004.

MARCINIAK, L. et al. Luminescence thermometry with transition metal ions. A review. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 469, p. 214671, out. 2022.

MATHEW, S.; MATHEW, B. A review on the synthesis, properties, and applications of biomass derived carbon dots. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 156, p. 111223, out. 2023.

MATOS, B. et al. Toxicity Evaluation of Quantum Dots (ZnS and CdS) Singly and Combined in Zebrafish (*Danio rerio*). **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 1, p. 232, 28 dez. 2019.

MOHAMED, M. B. Effect of doping and changing of the annealing temperature on the structural and optical properties of ZnS. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 17, n. 2, p. 823–831, 31 mar. 2020.

MOTE, V. D.; DOLE, B. N. Structural, optical, and magnetic properties of Mn-doped ZnS nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, n. 1, p. 420–429, 23 jan. 2021.

MURPHY, C. J.; COFFER, J. L. Quantum Dots: A Primer. **Applied Spectroscopy**, v. 56, n. 1, p. 16A-27A, 31 jan. 2002.

NEITZEL, I.; MOCHALIN, V.; GOGOTSI, Y. Advances in Surface Chemistry of Nanodiamond and Nanodiamond–Polymer Composites. Em: **Ultananocrystalline Diamond**. [s.l.] Elsevier, 2012. p. 421–456.

OSSAI, C. I.; RAGHAVAN, N. Nanostructure and nanomaterial characterization, growth mechanisms, and applications. **Nanotechnology Reviews**, v. 7, n. 2, p. 209–231, 25 abr. 2018.

OTTEN, M. et al. Pyrolysis and Solvothermal Synthesis for Carbon Dots: Role of Purification and Molecular Fluorophores. **Langmuir**, v. 38, n. 19, p. 6148–6157, 17 maio 2022.

OZYURT, D. et al. Properties, synthesis, and applications of carbon dots: A review. **Carbon Trends**, v. 12, p. 100276, set. 2023.

PATEL, J. et al. Mn-Doped ZnS Quantum dots–An Effective Nanoscale Sensor. **Microchemical Journal**, v. 155, p. 104755, jun. 2020a.

PATEL, J. et al. Mn-Doped ZnS Quantum dots—An Effective Nanoscale Sensor. **Microchemical Journal**, v. 155, p. 104755, jun. 2020b.

PATEL, J.; SINGH, A. K.; CARABINEIRO, SÓNIA. A. C. Assessing the Photocatalytic Degradation of Fluoroquinolone Norfloxacin by Mn:ZnS Quantum Dots: Kinetic Study, Degradation Pathway and Influencing Factors. **Nanomaterials**, v. 10, n. 5, p. 964, 18 maio 2020.

PATHAK, C. S. et al. Optical properties of ZnS nanoparticles produced by mechanochemical method. **Ceramics International**, v. 38, n. 8, p. 6191–6195, dez. 2012.

PENG, H. et al. N-Doped Carbon-Coated ZnS with Sulfur-Vacancy Defect for Enhanced Photocatalytic Activity in the Visible Light Region. **Nanomaterials**, v. 9, n. 12, p. 1657, 21 nov. 2019.

PLESKOVA, S.; MIKHEEVA, E.; GORNOSTAEVA, E. Using of Quantum Dots in Biology and Medicine. Em: [s.l.: s.n.]. p. 323–334.

QU, D. et al. Recent advance of carbon dots in bio-related applications. **Journal of Physics: Materials**, v. 3, n. 2, p. 022003, 1 abr. 2020.

QUAN, Z. et al. Synthesis and Characterization of High-Quality ZnS, ZnS:Mn²⁺, and ZnS:Mn²⁺/ZnS (Core/Shell) Luminescent Nanocrystals. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 4, p. 1354–1360, 19 fev. 2007.

QUINTANILLA, M. et al. Challenges for optical nanothermometry in biological environments. **Chemical Society Reviews**, v. 51, n. 11, p. 4223–4242, 2022.

RAHIMI, M. R.; MOSLEH, S. Membrane-based sorption processes. Em: **Intensification of Sorption Processes**. [s.l.] Elsevier, 2022. p. 133–189.

RALEAOOA, P. V. et al. Analysis of the structure, particle morphology and photoluminescent properties of ZnS:Mn²⁺ nanoparticulate phosphors. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, v. 153, p. 31–42, jan. 2018.

RAMASAMY, V.; PRABA, K.; MURUGADOSS, G. Synthesis and study of optical properties of transition metals doped ZnS nanoparticles. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 96, p. 963–971, out. 2012.

RIVERA-MEDINA, M. J. et al. White-emission from ZnS:Eu incorporated in AC-driven electroluminescent devices via ultrasonic spray pyrolysis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 270, p. 124866, set. 2021.

RONDA, C. Rare-Earth Phosphors: Fundamentals and Applications ☆. Em: **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**. [s.l.] Elsevier, 2017.

ROY, S. et al. Recent advances in metal sulfide nanoparticle-added bionanocomposite films for food packaging applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, p. 1–14, 11 nov. 2022.

SHARMA, M. et al. Tunable blue-green emission from ZnS(Ag) nanostructures grown by hydrothermal synthesis. **Journal of Materials Research**, v. 33, n. 23, p. 3963–3970, 14 dez. 2018.

SU, T. et al. 2D janus niobium oxydihalide NbOXY: Multifunctional piezoelectric semiconductor for electronics, photonics, sensing and sustainable energy applications. **Materials Today Physics**, v. 31, p. 101001, fev. 2023.

TAMRAKAR, R.; RAMRAKHIANI, M.; CHANDRA, B. P. Effect of Capping Agent Concentration on Photophysical Properties of Zinc Sulfide Nanocrystals. **The Open Nanoscience Journal**, v. 2, n. 1, p. 12–16, 24 jul. 2008.

TANABE, Y.; SUGANO, S. On the Absorption Spectra of Complex Ions II. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 9, n. 5, p. 766–779, set. 1954.

TOMAR, S. et al. Manganese-Doped ZnS QDs: an Investigation into the Optimal Amount of Doping. **Semiconductors**, v. 54, n. 11, p. 1450–1458, 2 nov. 2020.

TUAN, C. A. et al. Optical properties and energy transfer mechanism of Eu³⁺, Ce³⁺ doped and co-doped ZnS quantum dots. **Journal of Luminescence**, v. 236, p. 118106, ago. 2021.

VATANPOUR, V. et al. Different metal-doped ZnS quantum dots photocatalysts for enhancing the permeability and antifouling performances of polysulfone membranes with and without UV irradiation. **Chemosphere**, v. 294, p. 133705, maio 2022.

VONK, S. J. W. et al. Photonic Artifacts in Ratiometric Luminescence Nanothermometry. **Nano Letters**, v. 23, n. 14, p. 6560–6566, 26 jul. 2023.

WANG, J.; LIM, Y.-F.; WEI HO, G. Carbon-ensemble-manipulated ZnS heterostructures for enhanced photocatalytic H₂ evolution. **Nanoscale**, v. 6, n. 16, p. 9673, 6 jun. 2014.

XU, H.; GAN, Z. Modulation of nonradiative processes of single colloidal quantum dots by glycerol passivation. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 50, n. 43, p. 435103, 1 nov. 2017.

XU, X. et al. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 40, p. 12736–12737, 1 out. 2004.

YANKUN SUN. Research progress of ZnS nanoparticles. **Journal of Materials Science Research and Reviews**, v. 6, n. 4, p. 871–878, 2023.

ZAHED, Z. et al. Recent advances in fluorescence nanoparticles “quantum dots” as gene delivery system: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 254, p. 127802, jan. 2024.

ZHANG, H. et al. A ratiometric fluorescence probe based on dual quantum dots for methyl parathion detection in agricultural products. **Microchemical Journal**, v. 197, p. 109733, fev. 2024.

ZHANG, Y.; YU, M. One pot synthesis and characterization of ZnS nanoparticles in the mixed surfactant system. **Materials Chemistry and Physics**, v. 145, n. 1–2, p. 197–202, maio 2014.

ZHANG, Z. et al. Importance of evaluating the excitation intensity dependence of the temperature-dependent luminescence: Impact on optical thermometry and anti-thermal quenching performance. **Materials Today Chemistry**, v. 34, p. 101772, dez. 2023.

ZHOU, H. et al. Nanothermometry: From Microscopy to Thermal Treatments. **ChemPhysChem**, v. 17, n. 1, p. 27–36, jan. 2016a.

ZHOU, H. et al. Nanothermometry: From Microscopy to Thermal Treatments. **ChemPhysChem**, v. 17, n. 1, p. 27–36, 3 jan. 2016b.

ZHOU, J. et al. Advances and challenges for fluorescence nanothermometry. **Nature Methods**, v. 17, n. 10, p. 967–980, 28 out. 2020.

ZHU, F. et al. Development of Optic-Electric Hybrid Sensors for the Real-Time Intelligent Monitoring of Subway Tunnels. **Journal of Sensors**, v. 2021, p. 1–10, 12 jul. 2021.

ZUNGER, A.; MALYI, O. I. Understanding Doping of Quantum Materials. **Chemical Reviews**, v. 121, n. 5, p. 3031–3060, 10 mar. 2021.