



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

VIVIAN STEPHANIE FERREIRA RODRIGUES

**SONDA BASEADA EM NANOPARTÍCULAS FLUORESCENTES PARA DETECÇÃO
SELETIVA DE ÍONS DICROMATO EM AMOSTRA DE SOLO**

FORTALEZA
2025

VIVIAN STEPHANIE FERREIRA RODRIGUES

SONDA BASEADA EM NANOPARTÍCULAS FLUORESCENTES PARA DETECÇÃO
SELETIVA DE ÍONS DICROMATO EM AMOSTRA DE SOLO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Samuel Veloso Carneiro.

FORTALEZA

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- R617s Rodrigues, Vivian Stephanie Ferreira.
Sonda baseada em nanopartículas fluorescentes para detecção seletiva de íons dicromato em amostra de solo / Vivian Stephanie Ferreira Rodrigues. – 2025.
68 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2025.
Orientação: Prof. Dr. Samuel Veloso Carneiro.
1. Pontos quânticos de carbono. 2. Plataforma de sensoriamento. 3. Cromo hexavalente. 4. Solos. I.
Título.

CDD 540

VIVIAN STEPHANIE FERREIRA RODRIGUES

SONDA BASEADA EM NANOPARTÍCULAS FLUORESCENTES PARA DETECÇÃO
SELETIVA DE ÍONS DICROMATO EM AMOSTRA DE SOLO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica

Aprovada em: 26/08/2025.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Samuel Veloso Carneiro (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Rafael Melo Freire
Universidade Central do Chile (UCEN)

Prof. Dr. Bruno Peixoto de Oliveira
Universidade Federal do Cariri (UFCA)

À minha família, que me apoia incondicionalmente em todos os aspectos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Agradeço à instituição, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Aos meus pais, Aline e Jean, que sempre acreditaram em mim. Tudo o que conquistei até aqui tem raízes no amor e no exemplo de vocês.

Ao Prof. Dr. Samuel Veloso Carneiro, pela excelente orientação. Agradeço por cada ensinamento, pela paciência e por acreditar no meu potencial.

Aos professores participantes da banca examinadora Pierre Basílio Almeida Fechine, Rafael Melo Freire e Bruno Peixoto de Oliveira pelas contribuições valiosas e pelo tempo dedicado à avaliação deste trabalho.

Ao Grupo de Química de Materiais Avançados (GQMat), pelo apoio durante a escrita da minha dissertação e pelos recursos disponibilizados para os experimentos. Agradeço pelo ambiente colaborativo e pelo constante contato ao longo do trabalho. Foi uma honra integrar este grupo e contribuir com os projetos desenvolvidos.

Aos colegas de laboratório, pela convivência, pelo apoio mútuo e pelas trocas de conhecimento ao longo dessa caminhada.

À Elayne, aluna de Iniciação Científica, dedico um agradecimento especial. Sua colaboração foi indispensável para realização deste trabalho.

Agradeço a todos os amigos que, de forma direta ou indireta, me ajudaram a não desistir e tornaram essa caminhada mais leve.

À Universidade Federal do Ceará (UFC), pela excelente estrutura oferecida ao longo da minha trajetória acadêmica.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química, pela excelência acadêmica e pela contribuição para o meu aprimoramento profissional.

“A natureza usa apenas os fios mais longos para tecer seus padrões, de modo que cada pequeno pedaço de seu tecido revela a organização de todo o bordado.” (FEYNMAN, 1965, p. 34)

RESUMO

O cromo hexavalente [Cr(VI)] é uma espécie amplamente reconhecida por sua elevada toxicidade, persistência ambiental e potencial carcinogênico. Nesse contexto, nanomateriais fluorescentes, como os Pontos Quânticos de Carbono (PQCs), destacam-se como plataformas promissoras para o desenvolvimento de sensores sensíveis, seletivos e economicamente viáveis para o monitoramento desse contaminante. Diante disso, este trabalho tem como objetivo desenvolver uma estratégia de sensoriamento baseada em PQCs com alto rendimento quântico capaz de detectar Cr(VI), na forma de íons dicromato, em amostra de solos. Os PQCs foram obtidos pelo método hidrotérmico, purificados e caracterizados por técnicas espectroscópicas, estruturais e microscópicas. As nanopartículas apresentaram tamanho de aproximadamente 1,5 nm, além da presença de grupos funcionais como carbonila, carboxila e grupamentos amina em sua superfície, o que contribuiu para interação com o analito alvo. Adicionalmente, o rendimento quântico de fluorescência obtido foi igual a 40,6%. Após otimizar as condições experimentais, foi desenvolvido um sensor químico para a detecção e quantificação de Cr(VI), utilizando o mecanismo de sensoriamento do tipo *turn-off*, fundamentado predominantemente nos fenômenos de Efeito de Filtro Interno (IFE) e supressão dinâmica. A sonda desenvolvida demonstrou elevada seletividade para o oxianion dicromato, mesmo na presença de possíveis interferentes. Por fim, a sensibilidade do sensor foi validada por meio dos limites de detecção e quantificação, estimados em 2,8 e 8,6 mg kg⁻¹, respectivamente. Os ensaios de recuperação realizados com amostras reais de solo corroboraram o potencial da metodologia proposta, ressaltando a eficácia da sonda no monitoramento ambiental de íons dicromato, espécie de Cr(VI) presente na natureza.

Palavras-chave: Pontos quânticos de carbono; Plataforma de sensoriamento; Cromo hexavalente; Solos.

ABSTRACT

Hexavalent chromium [Cr(VI)] is widely recognized for its high toxicity, environmental persistence, and carcinogenic potential. In this context, fluorescent nanomaterials such as Carbon Quantum Dots (CQDs) stand out as promising platforms for the development of sensitive, selective, and economically viable sensors aimed at monitoring this contaminant. Accordingly, this study aims to develop a sensing strategy based on CQDs with high quantum yield, capable of detecting Cr(VI), in the form of dichromate ions, in soil samples. The CQDs were synthesized using a hydrothermal method, subsequently purified, and characterized by spectroscopic, structural, and microscopic techniques. The nanoparticles exhibited an average size of approximately 1.5 nm, and their surfaces were found to contain functional groups such as carbonyl, carboxyl, and amine, which facilitated interaction with the target analyte. Additionally, the fluorescence quantum yield achieved was 40.6%. After optimizing the experimental conditions, a chemical sensor for the detection and quantification of Cr(VI) was developed, employing a turn-off sensing mechanism predominantly based on Inner Filter Effect (IFE) and dynamic quenching phenomena. The developed probe demonstrated high selectivity for the dichromate oxyanion, even in the presence of potential interfering species. Finally, the sensor's sensitivity was validated through detection and quantification limits, estimated at 2.8 and 8.6 mg kg⁻¹, respectively. Recovery experiments conducted with real soil samples corroborated the potential of the proposed methodology, underscoring the efficacy of the probe for environmental monitoring of dichromate ions, a naturally occurring species of Cr(VI).

Keywords: Carbon quantum dots; Sensing platform; Hexavalent Chromium; Soils.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Representação esquemática da dimensionalidade dos nanomateriais	23
Figura 2	– Espectros FTIR dos PQC's sintetizados	37
Figura 3	– Espectros de XPS do material CD2H e respectivas deconvoluções: (a) espectro de varredura ampla, (b) região do C1s, (c) região do O1s e (d) região do N1s	38
Figura 4	– Caracterização morfológica dos PQC's. Imagens de (a) AFM de altura (b) e de fase. (c) Varredura de alturas topográficas	39
Figura 5	– Caracterização espectroscópica dos PQC's: (a) Espectros de UV-Vis, excitação e emissão. Inset: PQC's sob luz natural e sob radiação ultravioleta. (b) Espectros de fluorescência em diferentes comprimentos de onda de excitação	40
Figura 6	– Tempo de vida de fluorescência dos PQC's	43
Figura 7	– Efeito da concentração na intensidade de fluorescência dos PQC's. (a) Curva da intensidade de fluorescência em função da concentração. (b) Faixa linear da resposta concentração-intensidade	44
Figura 8	– Otimização experimental: (a) Influência do pH e (b) interferência de analitos na fluorescência dos PQC's	45
Figura 9	– Curva de titulação dos PQC's com íons dicromato, expressa pela razão I_0/I em função da concentração molar do analito em solução aquosa	47
Figura 10	– Curvas de titulação dos PQC's na presença de íons dicromato (a) faixa de 0 a 50 mg kg ⁻¹ ; (b) faixa de 60 a 100 mg kg ⁻¹	48
Figura 11	– (a) Efeito da variação de temperatura sobre a resposta fluorescente dos PQC's na presença de Cr ₂ O ₇ ²⁻ . (b) Relação entre K_{SV} e temperatura	49
Figura 12	– Espectro de absorção do íon dicromato e de excitação/emissão dos PQC's ..	50
Figura 13	– Relação linear entre $\ln K_Q$ e $1/T$, conforme equação de Van't Hoff	52
Figura 14	– Padrões de fluorescência obtidos a partir do agrupamento por LDA, diferenciando os íons cromato e dicromato em baixas concentrações	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectroscopia de Absorção Atômica
AFM	Microscopia de Força Atômica
AMG	Ambient Multimedia Environmental Goals
CEs	Contaminantes Emergentes
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DPC	1,5-difenilcarbazida
FRET	Transferência de Energia por Ressonância de Förster
FTIR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
IARC	Agência Internacional para a Pesquisa sobre o Câncer
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado
IFE	Efeito de Filtro Interno
LDA	Análise Discriminante Linear
LOD	Limite de Detecção
LOQ	Limite de Quantificação
NIOSH	Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional
NMs	Nanomateriais
MWCO	Peso Molecular de Corte
OMS	Organização Mundial da Saúde
PET	Transferência de Elétrons Fotoinduzida
PQCs	Pontos Quânticos de Carbono
RQ	Rendimento Quântico
UV-Vis	Espectrofotometria na Região do Ultravioleta e Visível
XPS	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo geral	16
2.2	Objetivos específicos	16
3	REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.1	Cromo Hexavalente: propriedades, toxicidade e regulamentação	17
3.2	Metodologia analíticas para detecção de Cr(VI) em matrizes ambientais ..	20
3.3	Nanomateriais	23
3.4	Pontos Quânticos de Carbono (PQCs)	25
3.5	Desenvolvimento de sensores ópticos baseado em PQCs	27
4	METODOLOGIA	29
4.1	Materiais	29
4.2	Síntese e purificação dos PQCs	29
4.3	Caracterizações ópticas dos PQCs	30
4.3.1	<i>Liofilização dos PQCs e preparo para análises espectroscópicas</i>	30
4.3.2	<i>Análises espectroscópicas dos PQCs</i>	30
4.4	Caracterizações estruturais e microscópicas dos PQCs	31
4.5	Otimização das condições experimentais	32
4.6	Testes de sensoriamento com o analito alvo Cr(VI)	33
4.7	Sensoriamento químico com amostra real de solo	34
4.7.1	<i>Coleta da amostra de solo</i>	34
4.7.2	<i>Tratamento da amostra de solo</i>	35
4.7.3	<i>Análises fluorimétricas com amostras de solo e os ensaios de recuperação</i>	35
4.8	Aplicação das técnicas de quimiometria	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1	Caracterização microscópica e estrutural dos PQCs	37
5.2	Caracterização óptica dos PQCs	40
5.3	Otimização das condições experimentais	44
5.4	Estratégia de sensoriamento químico fluorescente para detecção de Cr(VI)	47
5.5	Estudo dos mecanismos de supressão e parâmetros termodinâmicos	49

5.6	Parâmetros termodinâmicos associados ao processo de detecção	52
5.7	Testes de sensoriamento com amostra real de solo	55
5.8	Análise quimiométrica para diferenciação das espécies cromato e dicromato	56
6	CONCLUSÃO	58
	REFERÊNCIAS	59
	APÊNDICE A – ESPECTROS FTIR DO ÁCIDO CÍTRICO, ETILENODIAMINA E DOS PQCs SINTETIZADOS	69

1 INTRODUÇÃO

O crescente aumento dos níveis de poluentes tem se tornado uma grande preocupação entre os pesquisadores, tanto no que diz respeito ao meio ambiente quanto à saúde pública (Sultan; Anik; Rahman, 2024). Dentre esses poluentes destacam-se os Contaminantes Emergentes (CEs), um grupo diversificado de substâncias químicas que podem permanecer no ambiente e se acumular em corpos d'água, solos e organismos mesmo em baixas concentrações (Peer Muhamed Noorani *et al.*, 2024). Os danos causados por esses contaminantes são difíceis de mensurar, pois seus efeitos tendem a ser crônicos e cumulativos.

O cromo (Cr) ocorre naturalmente em dois estados de valência – hexavalente [Cr(VI)] e trivalente [Cr(III)] (Lee, 1999). Enquanto o Cr(III) é geralmente considerado menos tóxico, o Cr(VI) é reconhecido como um poluente ambiental com alta toxicidade (Wise *et al.*, 2022). Nesse sentido, o cromo em sua forma hexavalente é categorizado como CE devido aos seus impactos ambientais e à sua nocividade para a saúde pública (Athanasakou *et al.*, 2017). Esse composto resulta de inúmeros processos industriais e atividades antropogênicas, tais como indústrias de galvanoplastia, curtumes e produções têxteis (Palacio; Vásquez; Rivas, 2021). A contaminação de solos e aquíferos por esse metal, resultante de atividades antrópicas, é um problema global ainda em estudo.

Por ser solúvel e não biodegradável, o Cr(VI) pode alcançar solos e corpos hídricos por meio do descarte inadequado de resíduos e da infiltração. Uma vez presente nos solos, esse composto exibe elevada mobilidade e acúmulo progressivo, representando um risco significativo à saúde pública e aos ecossistemas (Qiu *et al.*, 2024; Zhang *et al.*, 2018). Isso ocorre porque, no ambiente, sua presença pode inibir a germinação e o crescimento de plantas, comprometendo a produtividade agrícola e o equilíbrio ecológico. No organismo humano, o Cr(VI) é facilmente absorvido por diferentes vias de exposição, incluindo ingestão, inalação, contato dérmico e com mucosas, podendo causar uma ampla gama de efeitos adversos (Gan *et al.*, 2024). Dentre os impactos relatados estão irritações cutâneas, danos ao sistema respiratório, distúrbios gastrointestinais e potencial carcinogenicidade (Ding, 2025).

Atualmente, pesquisas científicas buscam avaliar a poluição do solo sob a perspectiva ecológica, com ênfase na acumulação de formas móveis de substâncias tóxicas (Karimov *et al.*, 2025). Esses estudos buscam identificar áreas ambientalmente contaminadas a fim de mitigar os riscos à saúde pública, uma vez que a exposição humana a solos contaminados pode comprometer a qualidade de vida e o bem-estar das populações afetadas. Assim, a quantificação de compostos tóxicos, como o Cr(VI), e o aprimoramento das estratégias de

monitoramento do solo, configuram-se como desafios relevantes e atuais.

No entanto, um desafio significativo associado à mensuração desse composto reside na dificuldade de sua identificação e quantificação em matrizes complexas (Farto *et al.*, 2021a). Essa complexidade decorre de características específicas, como a baixa concentração do Cr(VI) e a elevada probabilidade de sua presença ser mascarada por outros produtos químicos, o que torna o processo de detecção consideravelmente mais desafiador (Farto *et al.*, 2021b). Como resultado, os métodos convencionais, como por exemplo a espectrometria de absorção atômica (AAS) e a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), embora avançados e sensíveis, nem sempre garantem a análise seletiva e precisa desse contaminante.

Além disso, é importante salientar que essas técnicas tradicionais também apresentam limitações, tais como a exigência de operadores altamente treinados, uso de solventes tóxicos e elevado custo (Ally; Gumbi, 2023). Nesse cenário, a investigação de soluções científicas mais eficientes e econômicas na determinação de Cr(VI), mesmo em concentrações reduzidas e em matrizes complexas, emerge como uma necessidade urgente. Diante disso, os Pontos Quânticos de Carbono (PQCs) se destacam como uma alternativa eficaz para a detecção de Cr(VI) dada sua ampla aplicabilidade no campo de sensoriamento químico.

Os PQCs são uma subclasse de nanopartículas, definidas por uma morfologia quase esférica e o tamanho característico de 1 a 10 nm, formadas por folhas de carbono com hibridação sp^2/sp^3 interligadas por ligações de hidrogênio, forças intra ou intermoleculares (Carneiro Cruz *et al.*, 2019; Pontes *et al.*, 2022). Esses nanomateriais têm atraído a atenção de muitos pesquisadores devido às suas propriedades excepcionais, tais como: sua alta fluorescência (Li; Wu; Zhu, 2024), biocompatibilidade (Yang *et al.*, 2023a), fotoestabilidade (Wei *et al.*, 2024), solubilidade em água (Cheng *et al.*, 2023) e fácil funcionalização (Gao *et al.*, 2023). A fluorescência, característica intrínseca dos PQCs, possui implicações em diversas áreas de pesquisa e aplicações, destacando-se, especialmente, no desenvolvimento de sensores.

Desse modo, a metodologia baseada em propriedades ópticas de nanomateriais surge como alternativa promissora frente aos métodos analíticos tradicionais, que geralmente são caros, demandam logística complexa e exigem profissionais treinados. As abordagens ópticas, como os sensores fluorescentes, oferecem análise rápida, sensível e de custo reduzido. Além disso, sensores ópticos construídos com nanomateriais demonstram alta sensibilidade e seletividade, permitindo a detecção de concentrações baixas de contaminantes em matrizes ambientais. Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um sensor óptico fluorescente do tipo *turn-off*, baseado em PQCs funcionalizados, para identificação e quantificação de íons dicromato, forma prevalente de Cr(VI), em amostras reais de solo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver uma estratégia de sensoriamento para a análise química do contaminante emergente Cr(VI) em amostras de solo, a partir do sinal óptico de PQC's funcionalizados altamente fluorescentes.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar as nanopartículas de PQC's pelo método hidrotermal, a partir dos precursores etilenodiamina e ácido cítrico;
- Realizar as caracterizações estruturais, espectroscópicas e microscópicas dos PQC's;
- Otimizar as condições experimentais dos PQC's para o sensoriamento do Cr(VI);
- Desenvolver uma plataforma de detecção de Cr(VI) em solução ao investigar a interação entre a sonda fluorescente com o analito;
- Empregar o sensor em amostras reais de solo e conduzir ensaios de recuperação para avaliar a eficiência do método proposto;
- Identificar as espécies comuns de Cr(VI) presentes no ambiente, cromato e dicromato, por meio de métodos quimiométricos.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Cromo Hexavalente: propriedades, toxicidade e regulamentação

Com o rápido crescimento de diversas indústrias químicas, os poluentes à base de cromo têm-se acumulado rapidamente no solo, provocando sérios problemas de poluição e comprometendo ecossistemas inteiros. As principais indústrias responsáveis pela contaminação por Cr incluem curtumes de couro, minas de carvão e minerais, preservação de madeira, fabricação de cromato e indústrias de galvanoplastia (Choudhury *et al.*, 2025; Dotaniya *et al.*, 2025). Frequentemente, a má gestão dos resíduos gerados pelas indústrias mencionadas constitui uma das principais fontes de transporte e contaminação de matrizes ambientais por cromo.

Em solos contaminados por Cr, predominam dois estados de valência: o cromo trivalente [Cr(III)], na forma de cátion, e o cromo hexavalente [Cr(VI)], na forma de ânion (Shaghaleh *et al.*, 2025). Enquanto o Cr(III) apresenta baixa toxicidade, os solos contaminados com Cr(VI) representam um cenário mais preocupante, devido à sua elevada toxicidade, bem como à sua alta biodisponibilidade e mobilidade (Gao *et al.*, 2022). A forma hexavalente do cromo apresenta toxicidade significativamente superior à forma trivalente, em razão de diversos fatores de ordem estrutural, química e biológica.

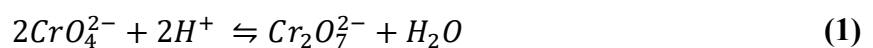
Do ponto de vista da química de coordenação, o Cr(VI) possui configuração eletrônica $t_{2g}^0 e_g^0$ sendo classificado como um centro lábil, ou seja, suas ligações com ligantes ao redor do íon metálico são facilmente quebradas ou trocadas, o que favorece reações rápidas com biomoléculas no interior celular. Por outro lado, o Cr(III), com configuração $t_{2g}^3 e_g^0$ é considerado um centro inerte, apresentando ligações mais estáveis e baixa reatividade com os componentes celulares, o que contribui para sua menor toxicidade (Saha; Amine; Verpoort, 2022).

Adicionalmente, o Cr(VI) atua como um forte agente oxidante, sendo capaz de reagir com diversas moléculas biológicas, promovendo a formação de espécies reativas de oxigênio e induzindo estresse oxidativo, danos ao DNA, proteínas e membranas lipídicas (Cervantes *et al.*, 2001). Já o Cr(III) tende a ser menos reativo e, sob condições fisiológicas, precipita-se facilmente, formando complexos insolúveis que limitam sua biodisponibilidade e toxicidade (Ksheminska *et al.*, 2005). Essas características, em conjunto, evidenciam a elevada toxicidade e periculosidade ambiental do cromo em sua forma hexavalente, especialmente no contexto da contaminação de solos e da exposição de organismos vivos.

Nesse sentido, o Cr(VI) apresenta toxicidade cerca de 100 vezes superior e potencial mutagênico aproximadamente 1000 vezes maior que o Cr(III), o que reforça a preocupação em relação à sua presença no ambiente e os riscos associados à saúde humana e ecossistemas (De Flora *et al.*, 1990). Diante do exposto, compostos que contêm Cr(VI) em sua composição são amplamente reconhecidos por seus efeitos danosos, estando associados ao aumento do risco de desenvolvimento de neoplasias malignas (Tabisz; Pankiewicz; Łęska, 2014).

A exposição repetida ou prolongada a compostos contendo cromo, especialmente na forma hexavalente, pode ocasionar uma série de efeitos adversos. Entre os impactos mais frequentes, destacam-se a ocorrência de inflamações crônicas do trato respiratório superior, lesões nasais conhecidas como “rinite por cromo” ou “perfuração do septo nasal”, além de dermatite de contato, frequentemente associada ao contato direto com sais de cromo em ambientes ocupacionais (Zhang; Zhang, 2021). Com o acúmulo contínuo no organismo, o Cr(VI) pode atravessar membranas celulares e interagir diretamente com componentes genéticos. Essa capacidade genotóxica tem sido associada ao risco de mutações gênicas, o que pode desencadear processos carcinogênicos em diferentes tecidos (Wen *et al.*, 2021).

A elevada toxicidade está diretamente relacionada às formas químicas em que o Cr(VI) se apresenta no ambiente. Em solos e águas naturais, o cromo hexavalente ocorre predominantemente sob a forma de oxianions solúveis, como os íons cromato (CrO_4^{2-}) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), cuja presença e equilíbrio dependem do pH e das condições eletroquímicas. O equilíbrio entre essas duas formas é descrito pela Equação (1):



Esse equilíbrio indica que em pH ácido, a espécie predominante é o dicromato, enquanto em pH neutro ou alcalino, o cromato torna-se a forma majoritária (Sherrill, 1907). Ambas as espécies são altamente biodisponíveis, o que favorece sua absorção por plantas e organismos, aumentando os riscos de bioacumulação e transferência ao longo da cadeia alimentar.

Em ambientes edáficos, isto é, nos sistemas relacionados ao solo, o Cr(VI) está sujeito a uma série de processos físico-químicos e geoquímicos que determinam sua mobilidade, especiação e, conseqüentemente, sua toxicidade e biodisponibilidade. Por um lado, o Cr(VI) pode ser reduzido à forma trivalente por meio de reações com a matéria orgânica ou com minerais redutores (Yang *et al.*, 2023b). A forma Cr(III) resultante, devido à sua baixa solubilidade em pH ambiental, tende a precipitar ou ser ocluída pela matriz orgânica.

Em contrapartida, o Cr(VI), predominantemente presente como ânions CrO_4^{2-} e

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, apresenta alta afinidade por superfícies minerais carregadas positivamente. No entanto, devido à sua elevada solubilidade, rápida redução *in situ* e, muitas vezes, ao baixo teor de minerais adsorventes em alguns solos, a capacidade de adsorção do Cr(VI) tende a ser limitada, dificultando sua retenção eficaz na matriz sólida (Li *et al.*, 2024). Desse modo, a alta solubilidade, o potencial oxidante e a acumulação biológica desses compostos oxianiónicos favorecem sua mobilidade na fase líquida do solo, facilitando sua dispersão no ambiente (Xu *et al.*, 2025).

Nessa perspectiva, devido à sua carcinogenicidade, elevada persistência no ambiente e potencial de bioacumulação, o Cr(VI) é amplamente reconhecido como um poluente prioritário em diversos países (Hou *et al.*, 2025). Em razão de seus efeitos tóxicos sobre organismos vivos, esse elemento figura entre os vinte principais contaminantes listados em inventários internacionais de substâncias químicas perigosas, sendo alvo de regulamentações rigorosas por agências ambientais e sanitárias em escala global (Rollins; Zekkos, 2012).

Estudos extensivos de exposição ocupacional e ambiental ao cromo levaram o Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional (NIOSH) a reconhecer os compostos de cromato como uma das principais causas de câncer de pulmão ocupacional (Nickens; Patierno; Ceryak, 2010). Além disso, a Agência Internacional para a Pesquisa sobre o Câncer (IARC), órgão vinculado à Organização Mundial da Saúde (OMS), classifica o Cr(VI) como um agente carcinogênico para humanos (Grupo 1), com evidências suficientes de sua associação ao desenvolvimento de câncer (Cancer, 1990). Atualmente, o Cr(VI) figura entre os 33 compostos químicos considerados de maior ameaça potencial à saúde humana em áreas urbanas.

Por consequência, diversos países têm estabelecido regulamentações rigorosas quanto aos limites permitidos desse contaminante em solos, águas e resíduos sólidos. Essas normas visam mitigar os riscos ambientais e à saúde humana associados à exposição ao Cr(VI), especialmente em áreas agrícolas e regiões com potencial de contaminação industrial. Diante da complexidade e relevância ambiental do solo como matriz de retenção, mobilização e exposição a contaminantes, este trabalho dará ênfase às legislações aplicáveis especificamente a esse compartimento ambiental.

Nos Estados Unidos, por exemplo, o valor limite estimado de concentração de risco para o cromo em solos ou resíduos sólidos, com base nos parâmetros do *Ambient Multimedia Environmental Goals* (AMG), foi definido como 10 mg kg^{-1} (Purwanti; Putri; Kurniawan, 2017). No Japão, com o objetivo de prevenir a contaminação do solo em áreas agrícolas, o limite de risco estabelecido para o Cr(VI) é de 250 mg kg^{-1} . Em países europeus, os valores de alerta para o Cr total variam entre 50 e 450 mg kg^{-1} , sendo que apenas a Bélgica e a Suécia definem limites

específicos para o Cr(VI), estipulados em 4,2 e 15 mg kg⁻¹, respectivamente (Ullah *et al.*, 2023). A OMS, por sua vez, estabelece um limite de 100 mg kg⁻¹ de Cr no solo ((WHO), 1996). O valor-guia da OMS para o Cr total foi adotado com base na toxicidade do Cr(VI), pois é a forma mais tóxica e predominante em ambientes oxidantes.

No contexto brasileiro, a regulamentação do cromo é estabelecida por diferentes órgãos, como o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), o Ministério da Saúde e agências estaduais ambientais. Para solos, o Brasil não possui um valor-padrão nacional específico para Cr(VI). Em geral, utiliza-se o cromo total como referência em avaliações de risco, sem distinção entre Cr(III) e Cr(VI). Diante disso, na ausência de diretrizes federais específicas, são frequentemente adotados valores técnicos estaduais, como os da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB).

A CETESB propõe os seguintes valores orientadores de qualidade do solo: para cenários agrícolas, o limite proposto é de 0,4 mg kg⁻¹; para cenários residenciais, o valor de referência é 3,2 mg kg⁻¹; e para cenários industriais, admite-se um valor de até 10 mg kg⁻¹ (Casarini; Dias; Lemos, 2002; CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2014). Esses valores refletem os diferentes níveis de exposição ao contaminante, sendo mais restritivos em áreas onde há maior contato humano direto com o solo, como em zonas agrícolas e residenciais. Embora ainda não haja uma padronização nacional específica para Cr(VI) em solos no Brasil, tais parâmetros são frequentemente utilizados como base em estudos de avaliação de risco.

Considerando esse cenário, torna-se evidente a necessidade de metodologias analíticas sensíveis, seletivas e confiáveis para a detecção e quantificação de Cr(VI) em matrizes ambientais complexas, como o solo. Em resposta a essa problemática, diversas técnicas analíticas vêm sendo empregadas com o propósito de detectar Cr(VI) em compartimentos ambientais, abrangendo métodos clássicos até abordagens mais recentes baseadas em materiais nanoestruturados. Cada uma dessas técnicas apresenta características específicas quanto aos princípios de funcionamento, vantagens, limitações e à aplicabilidade em amostras de solo, o que possibilita sua escolha de acordo com a complexidade da matriz e os requisitos de sensibilidade e seletividade da análise.

3.2 Metodologia analíticas para detecção de Cr(VI) em matrizes ambientais

A determinação de Cr(VI) em matrizes ambientais, como águas superficiais, subterrâneas, águas residuais industriais e solos contaminados, é uma etapa fundamental no

monitoramento ambiental e na avaliação de riscos à saúde pública. Diversas metodologias analíticas têm sido desenvolvidas e aprimoradas ao longo dos anos para alcançar baixos limites de detecção, elevada seletividade e sensibilidade, mesmo em amostras complexas. Além desses critérios, tais metodologias também são avaliadas quanto ao rigor econômico, reprodutibilidade dos resultados e facilidade de execução, mesmo por operadores com pouca experiência ou sem treinamento específico em análises laboratoriais.

Nesse contexto, a escolha adequada dos reagentes e padrões de referência torna-se essencial para garantir a confiabilidade dos métodos analíticos empregados. Do ponto de vista analítico e experimental, o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) é amplamente utilizado como padrão primário de Cr(VI), em função de sua elevada pureza, estabilidade, e capacidade de fornecer quantidades precisas e reprodutíveis do íon Cr(VI) em solução. Por esse motivo, muitas metodologias empregadas em estudos de detecção e quantificação de Cr(VI) utilizam $K_2Cr_2O_7$ como referência principal (Karimi-Maleh *et al.*, 2021). Assim, o dicromato de potássio deve ser considerado como a base para a preparação de soluções-padrão e para a interpretação de dados comparativos em métodos analíticos.

Dentre os métodos analíticos clássicos e bem estabelecidos para a determinação desse contaminante, destaca-se a espectrofotometria na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), utilizada devido à simplicidade operacional, baixo custo e sensibilidade razoável. Essa técnica é fundamentada na absorção de radiação eletromagnética por espécies químicas presentes em solução, sendo útil para análises colorimétricas, nas quais a intensidade da cor formada está diretamente relacionada à concentração do analito. Um dos procedimentos mais empregados envolve a formação de um complexo colorido entre Cr(VI) e o reagente 1,5-difenilcarbazida (DPC), o qual exibe absorção característica em torno de 540 nm (Matos; Nóbrega, 2009).

Contudo, apesar da sua eficácia, a aplicação dessa técnica requer cuidados específicos, principalmente no que se refere ao preparo da amostra e às possíveis interferências. Substâncias oxidantes ou redutoras presentes na matriz podem interferir na reação com a DPC, viabilizando reações colaterais ou afetando a estabilidade do complexo formado. Adicionalmente, o pH da solução deve ser rigorosamente controlado (geralmente em torno de pH 2,0), pois a eficiência da reação e a estabilidade do complexo cromofórico são fortemente dependentes do meio ácido (Sanchez-Hachair; Hofmann, 2018). Essas etapas aumentam o tempo total de análise e podem induzir variabilidade, caso não sejam padronizadas.

Outras técnicas amplamente utilizadas para determinação de substâncias potencialmente tóxicas, como o Cr(VI), incluem a cromatografia líquida de alta eficiência

(HPLC), AAS e ICP-MS (Mihai *et al.*, 2020; Parks *et al.*, 2004; Ressalan *et al.*, 1997). Essas metodologias se mostram eficazes na análise de amostras ambientais complexas, em virtude da elevada seletividade, sensibilidade e robustez analítica que apresentam. É importante ressaltar que tais técnicas são capazes de atingir limites de detecção extremamente baixos, o que as torna adequadas para a quantificação precisa de Cr(VI) em concentrações traço (Saraiva *et al.*, 2021).

No entanto, tratam-se de métodos instrumentalmente exigentes, que requerem equipamentos de alto custo, manutenção especializada, uso de reagentes e padrões de elevada pureza, além da necessidade de profissionais qualificados para operação e interpretação dos dados (Lawrence, 1987). Ademais, as análises costumam demandar tempo considerável, tanto para o preparo das amostras quanto para a calibração e processamento dos resultados, o que pode comprometer sua aplicabilidade em análises de rotina ou em contextos de monitoramento rápido. Tais fatores, aliados ao elevado custo operacional, podem limitar o uso dessas técnicas em regiões com infraestrutura laboratorial restrita.

Recentemente, técnicas baseadas em sensoriamento químico, como sensores eletroquímicos e sensores ópticos fluorescentes, têm ganhado destaque por oferecerem métodos rápidos, sensíveis e de baixo custo. Os sensores eletroquímicos, por exemplo, baseiam-se na oxidação ou redução eletroquímica seletiva do Cr(VI), permitindo sua quantificação a partir da variação de corrente ou potencial gerada durante o processo (Hilali *et al.*, 2020). Por sua vez, os sensores ópticos, que utilizam mudanças na emissão de luz para detectar o analito, destacam-se pela simplicidade e rapidez da resposta. Dentre estes, os nanomateriais têm se mostrado promissores devido às suas propriedades únicas, apresentando elevada sensibilidade na detecção de Cr(VI) e possibilitando análises *in loco* com mínima preparação da amostra (Singh *et al.*, 2022).

Dessa forma, embora as técnicas convencionais avancem continuamente em termos de sensibilidade e seletividade, seu uso ainda está restrito a contextos laboratoriais com infraestrutura consolidada. Nesse cenário, ganham destaque as metodologias emergentes baseadas em sensoriamento químico, que aliam simplicidade analítica, rapidez e viabilidade de aplicação em campo. Em particular, a utilização de nanomateriais revela-se como uma estratégia promissora para a detecção de uma ampla variedade de analitos, especialmente em ambientes com recursos limitados.

3.3 Nanomateriais

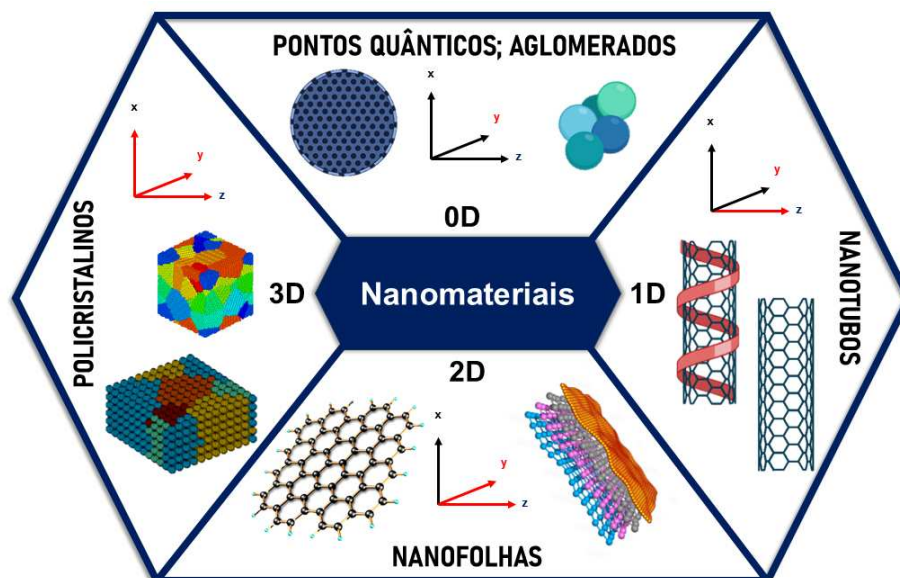
Os nanomateriais (NMs) podem ser classificados como materiais com pelo menos

uma das dimensões inferiores a 100 nm, os quais exibem propriedades únicas em virtude de sua escala nanométrica (Nyabadza *et al.*, 2024). Esses materiais exibem excelentes propriedades dependentes do tamanho, elevadas razões de superfície-volume e a capacidade de ajustar suas propriedades físicas e químicas de superfície. Essas características tornam os NMs promissores para uma ampla variedade de aplicações (Sanko *et al.*, 2024).

Com base em sua dimensão, os NMs podem ser divididos em zero dimensionais (0D), unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D) (Pang; Zhao; An, 2024). Nos NMs 0D, todas as três dimensões estão confinadas à escala nanométrica (inferior a 100 nm), sendo um exemplo típico os pontos quânticos de carbono. Em contraste, os NMs 1D apresentam confinamento em duas dimensões, enquanto a terceira dimensão se estende além da escala nanométrica. Exemplos representativos dessa categoria incluem nanobastões, nanofios e nanotubos.

Os NMs 2D compreendem uma vasta gama de materiais, com destaque para as nanofolhas, que se caracterizam por uma espessura extremamente reduzida e confinamento em apenas uma dimensão. Finalmente, os NMs 3D diferem das demais categorias, pois apresentam estruturas complexas que não estão confinadas a nenhuma dimensão específica, sendo geralmente representados por materiais policristalinos (Zhao *et al.*, 2024). Em resumo, a Figura 1 ilustra as diferentes dimensionalidades dos nanomateriais.

Figura 1 – Representação esquemática da dimensionalidade dos nanomateriais.



Fonte: Autora.

A diversidade dos NMs é principalmente atribuída à variedade de precursores e

estratégias sintéticas utilizadas em sua produção. Diferentes métodos são empregados para obter esses NMs, e essas escolhas influenciam suas propriedades finais, oferecendo versatilidade de acordo com a aplicação desejada (Carneiro *et al.*, 2023). Os NMs podem ser sintetizados por dois métodos principais: *top-down* e *bottom-up*. No método *top-down*, materiais maiores são fragmentados em partículas menores, abaixo de 100 nm, através de processos como ablação a laser. Embora esse método permita produzir grandes quantidades de nanopartículas, ele oferece menos controle sobre o tamanho, forma e pureza das partículas (Gupta *et al.*, 2023). Diferentemente, o método *bottom-up* envolve a construção de nanopartículas a partir de átomos ou moléculas, proporcionando maior controle sobre suas características. Exemplos desse método incluem síntese solvotérmica, hidrotérmica e deposição química de vapor (El-Khawaga; Zidan; El-Mageed, 2023).

Nos últimos anos, a rápida evolução da nanotecnologia resultou em avanços significativos no desenvolvimento de nanossensores. Caracterizados por uma sensibilidade excepcional, os nanossensores têm se consolidado como ferramentas essenciais em diversos setores, incluindo saúde, monitoramento ambiental e processos industriais (Darwish *et al.*, 2024). Nesse contexto, as tecnologias em escala nanométrica despontam como alternativas promissoras para o enfrentamento de desafios ambientais contemporâneos, ao oferecerem abordagens altamente seletivas e eficazes (Rajput *et al.*, 2024).

Dentre os diversos tipos de NMs, os materiais à base de carbono, especialmente os da categoria 0D, como os pontos de carbono, vêm recebendo atenção crescente. Essa classe de nanomateriais destaca-se por suas propriedades físico-químicas singulares resultantes do confinamento quântico em todas as suas dimensões (De Silva; Cao; Tam, 2025). Tal configuração estrutural confere aos NMs 0D efeitos quânticos relevantes os quais favorecem interações específicas e eficientes com espécies químicas de interesse ambiental (Boretti, 2025).

Nesse cenário, sobressaem-se os pontos de carbono com propriedades fluorescentes bem definidas, reconhecidos não apenas por sua eficiência e desempenho em sensoriamento, mas também por apresentarem vantagens adicionais, como baixo custo de síntese, toxicidade mínima, biocompatibilidade e intensa emissão luminosa (Chen *et al.*, 2025; Swami, 2025). Essas qualidades tornam essa classe de nanomateriais atraente para o desenvolvimento de sensores ópticos modernos, seletivos e sustentáveis.

3.4 Pontos Quânticos de Carbono (PQCs)

Os PQCs constituem uma subclasse de nanomateriais que têm despertado interesse

crecente desde sua descoberta acidental por Xu e colaboradores (2004) durante o processo de purificação de nanotubos de carbono por eletroforese. São definidos por uma morfologia quase esférica e o tamanho característico de 1 a 10 nm, formados por folhas de carbono com hibridação sp^2/sp^3 interligadas por ligações de hidrogênio, forças intra ou intermoleculares (Carneiro Cruz *et al.*, 2019).

Esses nanomateriais são particularmente atraentes devido às suas propriedades excepcionais, tais como: sua alta luminescência (Ben Amor *et al.*, 2025), biocompatibilidade (Huang *et al.*, 2025), fotoestabilidade (Wei *et al.*, 2024), solubilidade em água (Eskalen *et al.*, 2024) e funcionalidade flexível (López-Amador *et al.*, 2024). Essas características são favoráveis para as amplas aplicações de PQC's em bioimagem (Das; Mondal; Ghosh, 2024), dispositivos optoeletrônicos (Han *et al.*, 2024), catálise (Backes *et al.*, 2025), agricultura (Sandeep *et al.*, 2024) e sensores (Hassan Ahmed; Soylak, 2024).

Os PQC's têm chamado a atenção principalmente por apresentarem forte emissão de luminescência dependente do comprimento de onda. Essas dependências podem ser ajustadas pelo emprego de diferentes condições sintéticas (Hu *et al.*, 2019). Desse modo, o mecanismo de luminescência é de grande importância para guiar a síntese de PQC's com fluorescência de emissão. Atualmente, existem três teorias que buscam explicar a luminescência dos PQC's: o efeito de confinamento quântico, o estado superficial e a fluorescência molecular (Liu *et al.*, 2019). Sendo assim, os PQC's são capazes de emitir luz em distintas regiões do espectro visível, dependendo do seu tamanho (Kim *et al.*, 2012), dos defeitos presentes em sua superfície ocasionados por grupos funcionais (Bao *et al.*, 2015) e das moléculas fluorescentes conectadas na superfície ou interior das nanopartículas (Sharma *et al.*, 2017).

A síntese de PQC's é majoritariamente realizada por abordagens *bottom-up*, devido à sua simplicidade operacional, viabilidade econômica e maior controle sobre as propriedades estruturais e ópticas dos nanomateriais (Mu *et al.*, 2024). Nessa estratégia, os PQC's são sintetizados a partir de precursores moleculares, tais como o ácido cítrico. Dentre os diversos métodos *bottom-up* disponíveis, destaca-se a rota hidrotermal (ou solvotermal, quando envolve solventes orgânicos), amplamente empregada na literatura por sua eficiência na conversão dos precursores em PQC's com elevada cristalinidade, tamanho uniforme e boa estabilidade em solução (Shamsipur; Barati; Karami, 2017).

A execução dessa rota consiste no aquecimento dos reagentes em um sistema fechado, geralmente em autoclaves de aço inoxidável, sob temperaturas e pressões elevadas (Huang; Ren, 2025). Dessa forma, a combinação da alta temperatura e pressão promovem reações de carbonização e passivação superficial, que resultam na formação de PQC's (Sharma

et al., 2025). Após a síntese, os NMs obtidos por meio dessa abordagem podem ser purificados por técnicas como centrifugação, diálise ou eletroforese, assegurando a remoção de subprodutos e a qualidade do material final (Hu *et al.*, 2019). A via hidrotermal configura-se, portanto, como uma via sintética consolidada e bastante utilizada na produção de PQC's voltados para aplicações ambientais, biológicas e optoeletrônicas.

Todavia, os PQC's produzidos por meio da síntese hidrotérmica geralmente exibem um rendimento quântico (RQ) de fluorescência reduzido (Xu *et al.*, 2024). O RQ de fluorescência mede a capacidade de um material converter fótons absorvidos em emitidos, sendo um parâmetro essencial para comparar a eficiência da fotoluminescência (Raval; Kailasa; Mehta, 2023). Em aplicações de sensoriamento, a alta intensidade da fluorescência associada a um RQ mais elevado assume uma importância significativa (Lin; Huang; Ding, 2019). Isso ocorre porque, dependendo da estratégia empregada, a detecção eficaz do analito alvo depende diretamente de variações perceptíveis na intensidade do sinal fluorescente. Com o objetivo de alcançar esse desempenho, uma grande quantidade de trabalhos sugere a modificação da superfície dos PQC's com heteroátomos, tais como nitrogênio, enxofre e boro, os quais podem aumentar substancialmente o RQ dos PQC's (Fu *et al.*, 2024; Gao *et al.*, 2023).

Há várias abordagens de sensoriamento que fazem uso das propriedades ópticas dos PQC's, dentre as quais se destaca a estratégia conhecida como *turn-on/turn-off*. Nessa metodologia, os PQC's são funcionalizados para interagir seletivamente com alvos específicos, promovendo variações na intensidade do sinal fluorescente. Desse modo, a intensidade de fluorescência funciona como um indicador analítico, e a presença do analito pode suprimir (*turn-off*) ou aumentar (*turn-on*) esse sinal (Fu *et al.*, 2020; Gao *et al.*, 2023). Assim, a capacidade de detecção de um analito específico pelos PQC's está intrinsecamente relacionada à natureza dos mecanismos dessa interação, o que, por sua vez, determina o tipo de sensor.

Diante desse cenário, a elaboração de metodologias baseadas nas propriedades ópticas de nanomateriais surge como uma alternativa promissora aos métodos analíticos tradicionais, que, em geral, demandam equipamentos sofisticados, etapas complexas de preparo de amostras e longos tempos de análise. Nesse contexto, o uso de sensores fluorescentes com base em PQC's funcionalizados apresenta grande potencial para a detecção rápida, sensível e seletiva de espécies químicas em matrizes ambientais. Especificamente, essa estratégia pode ser aplicada à identificação e quantificação do Cr(VI) em amostras de solo, na forma de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, permitindo um monitoramento eficiente da contaminação ambiental por essa substância tóxica.

3.5 Desenvolvimento de sensores ópticos baseado em PQC's

Os sensores revolucionaram muitos aspectos da vida humana devido à sua grande capacidade de detectar uma ampla gama de analitos (Sui *et al.*, 2021). Sensores podem ser definidos como dispositivos que respondem a um estímulo físico ou químico e transmite um sinal resultante como resposta. Nesse sentido, sensores químicos ópticos são dispositivos usados para medir as propriedades físicas e/ou químicas de um analito em um sinal mensurável, como emissão de fluorescência. Adicionalmente, eles são geralmente sensíveis o suficiente para detectar uma única molécula química ou biológica, sendo a magnitude do sinal proporcional à concentração do analito (Carneiro *et al.*, 2023).

Os PQC's podem ser utilizados como sensores fluorescentes para a detecção de Cr(VI) devido à sua sensibilidade nas interações químicas que afetam suas propriedades de emissão de luz. Os mecanismos convencionais de sensoriamento baseados em processos fotofísicos são os mais comumente empregados na construção de sondas fluorescentes à base de PQC's. Dentre os principais mecanismos envolvidos destacam-se: Transferência de Elétrons Fotoinduzida (PET), Transferência de Energia por Ressonância de Förster (FRET), Efeito de Filtro Interno (IFE), e os processos de supressão estática ou dinâmica (Hu *et al.*, 2022). Cada um desses mecanismos apresenta características específicas que influenciam diretamente a resposta óptica dos PQC's frente à presença de determinados analitos.

A FRET, por exemplo, ocorre quando há transferência não-radiativa de energia entre um doador e um aceptor, dependendo da sobreposição espectral e da distância entre eles (Gopal *et al.*, 2024). Já o IFE envolve a absorção da luz de excitação ou emissão por espécies presentes no meio, reduzindo a intensidade fluorescente observada (He *et al.*, 2024). A PET refere-se à transferência de elétrons entre os PQC's e o analito após a excitação, podendo resultar em supressão ou intensificação da fluorescência (Sidhu; Singh, 2018). Nos mecanismos de supressão, a supressão estática ocorre pela formação de complexos não fluorescentes entre os PQC's e o analito no estado fundamental, enquanto a supressão dinâmica envolve colisões no estado excitado, resultando na dissipação da energia sem emissão de luz (Zu *et al.*, 2017).

Em estudos de sensoriamento aplicados a matrizes ambientais, é comum observar a atuação simultânea de diferentes mecanismos de detecção. Essa sobreposição de mecanismos ocorre, principalmente, devido à natureza complexa e heterogênea das amostras ambientais. Contudo, a simultaneidade das interações dificulta a atribuição direta do mecanismo de fluorescência a um único processo, exigindo, muitas vezes, abordagens complementares de caracterização para elucidar os fenômenos envolvidos. A compreensão dessa atuação

combinada é fundamental para o desenvolvimento de sensores mais seletivos e sensíveis em condições reais. Diante disso, a elucidação desses mecanismos, quando embasada em análises espectroscópicas sistemáticas e em experimentos controlados de variação de temperatura, tempo e concentração, contribui diretamente para o avanço da área de sensoriamento químico baseado em nanomateriais fluorescentes.

Assim, frente às limitações observadas nas abordagens convencionais de detecção de Cr(VI), torna-se evidente a demanda por estratégias analíticas mais acessíveis, seletivas e ambientalmente sustentáveis, que necessitam ser continuamente aprimoradas e tecnicamente consolidadas para atender às exigências de monitoramento em contextos reais. Desse modo, o desenvolvimento de um sensor baseado em nanopartículas fluorescentes (PQCs) com aplicação direcionada à detecção seletiva de Cr(VI) em amostras reais de solo, representa uma estratégia promissora. Essa abordagem não apenas preenche lacunas técnicas importantes, mas também contribui com soluções inovadoras e viáveis para o monitoramento em matrizes ambientais, alinhando-se às necessidades práticas de vigilância em áreas vulneráveis à contaminação.

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais

Os reagentes utilizados para a síntese dos PQCs foram etilenodiamina ($C_2H_8N_2$, 98,0%, Vetec) e ácido cítrico ($C_6H_8O_7$, 99,5%, Dinâmica). Os reagentes utilizados como fonte de Cr(VI) foram o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$, 99,0%, Sigma-Aldrich) e o cromato de potássio (K_2CrO_4 , 99,9%, Vetec). Para o estudo dos possíveis interferentes, foram utilizados os seguintes reagentes: cloreto de sódio (NaCl, 99,5%, Merck), fosfato de sódio monobásico (NaH_2PO_4 , 99,0%, Vetec), nitrato de potássio (KNO_3 , 99,9%, Vetec), cloreto de magnésio ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 98,0%, Sigma-Aldrich), sulfato de magnésio anidro ($MgSO_4$, 99,0%-101%, Vetec), cloreto de lítio (LiCl, 99,0%, Vetec), iodeto de potássio (KI, 99,0%, Vetec), brometo de potássio (KBr, 99,0%, Reagen), cloreto de cobre II ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 99,0%, Vetec), persulfato de amônio (S_2O_8 , 98,0%, Vetec), nitrato de prata ($AgNO_3$, 99,0%, Neon), nitrato de chumbo II ($Pb(NO_3)_2$, 99,0%, Vetec), cloreto de cádmio ($CdCl_2 \cdot H_2O$, 99,0%, Vetec), cloreto de cério (CsCl, 99,0%, Vetec), óxido de arsênio III (As_2O_3 , 99,5%, RP) e cloreto de cromo III ($CrCl_3$, 98,0%, Merck). Os ajustes de pH, realizados para o estudo do efeito do pH sobre a sonda fluorescente, foram efetuados com o uso dos reagentes hidróxido de sódio (NaOH, 99,5%, Mark) e ácido clorídrico (HCl, 36,5%-38%, Vetec). Os reagentes utilizados para o tratamento da amostra real de solo foram peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%, Dinâmica), ácido nítrico (HNO_3 , 65%, Synth) e ácido clorídrico (HCl, 36,5%-38%, Dinâmica). Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e empregados sem nenhum tratamento prévio.

4.2 Síntese e purificação dos PQCs

Os PQCs foram sintetizados pelo método hidrotermal, utilizando-se ácido cítrico e etilenodiamina como precursores. Inicialmente, preparou-se uma solução contendo 16,6 mmol de etilenodiamina (1,00 g) e 5,2 mmol de ácido cítrico (1,00 g) em 10 mL de água destilada, garantindo a completa solubilização dos precursores. A solução foi transferida para um reator de Teflon de 50 mL revestido por uma autoclave de aço inoxidável. O reator foi colocado em uma estufa pré-aquecida a uma temperatura de aproximadamente 200 °C e mantido por um período de 2h. Durante esse processo, o ácido cítrico atuou como fonte de carbono e a etilenodiamina como agente funcionalizante, para favorecer a formação de PQCs com grupos funcionais amina na superfície. Após o período de reação, o reator resfriou naturalmente até

atingir a temperatura ambiente (30 °C). A suspensão resultante foi purificada através de um processo de diálise, utilizando uma membrana com peso molecular de corte (MWCO) de 1 kDa, nesta mesma temperatura com água destilada (resistividade 2500 $\Omega \text{ m}^{-1}$ a 22 °C) por um período de 24h (2 ciclos de 12h), a fim de eliminar os resíduos de reagentes e subprodutos da reação. Por fim, com o objetivo de facilitar a identificação, a solução de PQC sintetizada foi denominada CD2H e armazenada sob refrigeração (aproximadamente 10° C) para estudos posteriores.

4.3 Caracterizações ópticas dos PQC

4.3.1 Liofilização dos PQC e preparo para análises espectroscópicas

Uma alíquota de 2 mL da solução obtida de CD2H foi transferida para um tubo do tipo Eppendorf (2,0 mL). Em seguida, a amostra foi submetida a congelamento em freezer a baixa temperatura até a completa solidificação. Após esse processo, o tubo contendo a amostra congelada foi imediatamente transferido para o liofilizador, onde permaneceu sob pressão reduzida e baixa temperatura por um período suficiente para a completa sublimação da água, resultando na obtenção dos PQC na forma sólida e seca. O material liofilizado foi posteriormente redisperso em volumes conhecidos de água destilada, a fim de se obter soluções com concentrações definidas. Com o intuito de assegurar o controle da concentração dos PQC nas análises subsequentes, foram realizadas medições espectroscópicas na região do UV-Vis (200-600 nm), utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis da marca Shimadzu, modelo UV-2600, em cubeta de quartzo de 1 cm de percurso óptico. Para isso, foi construída uma curva de calibração com base na Lei de Beer-Lambert, correlacionando a absorbância ao comprimento de máxima absorção dos PQC com diferentes concentrações da solução redispersa. Essa abordagem permitiu a padronização da concentração dos PQC utilizados nos experimentos subsequentes.

4.3.2 Análises espectroscópicas dos PQC

As medidas de UV-Vis, em meio aquoso, foram realizadas utilizando o mesmo espectrofotômetro previamente empregado, da marca Shimadzu. As amostras de PQC foram diluídas em água destilada, e os espectros foram gravados na faixa de 200 a 600 nm à temperatura ambiente. Com base nas informações obtidas, os espectros de fluorescência dos PQC foram registrados utilizando um espectrofluorímetro Shimadzu, modelo RF-6000. As

medidas de fluorescência foram realizadas em uma cubeta de quartzo com 1 cm de percurso óptico, na faixa de emissão de 370 a 600 nm, com excitação a 350 nm. Ademais, foram registrados os espectros de emissão dos PQC's quando submetidos a diferentes fontes de excitação (300 a 400 nm, variando de 10 em 10 nm). Essa análise possibilitou compreender como as propriedades ópticas de emissão dos PQC's se comportam em diferentes comprimentos de onda de excitação.

Ademais, calculou-se o RQ de fluorescência das nanopartículas sintetizadas, utilizando a Equação (2):

$$RQ = RQ_R \left(\frac{I_S}{I_R} \right) \left(\frac{A_R}{A_S} \right) \left(\frac{\eta_S^2}{\eta_R^2} \right) \quad (2)$$

onde I é a área integrada do espectro de emissão; A é a intensidade de absorção, abaixo de 0,1 para minimizar o efeito de filtro interno, no comprimento de onda de excitação; n é o índice de refração do solvente, o subscrito r refere-se aos valores da molécula fluorescente padrão e o subscrito s é da amostra (Pontes et al., 2022).

Por fim, foi realizada a medida do tempo de vida de fluorescência por meio da técnica de espectroscopia de fluorescência com resolução temporal, com o objetivo de aprofundar a compreensão das propriedades fotofísicas dos PQC's. O sistema Horiba PPD-900 foi empregado, acoplado a um detector FiPho e a um laser de excitação DeltaDiode com comprimento de onda de 405 nm (DD-405L). A análise foi conduzida com a amostra em suspensão aquosa. A excitação dos PQC's foi seguida pelo registro da emissão ao longo do tempo, possibilitando a modelagem do decaimento exponencial da fluorescência e, conseqüentemente, a determinação do tempo de vida médio.

4.4 Caracterizações estruturais e microscópicas dos PQC's

A caracterização estrutural dos PQC's foi conduzida por meio de um conjunto de técnicas espectroscópicas e microscópicas, com o objetivo de elucidar a composição química da superfície, identificar os grupos funcionais presentes e avaliar a morfologia das partículas. Nesse sentido, realizou-se as medidas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) a fim de determinar os grupos funcionais existentes na superfície dos PQC's. A amostra foi analisada em pastilha de KBr utilizando um espectrômetro da marca Shimadzu, modelo IRTracer-100, varredura de 4000 a 400 cm^{-1} . Os precursores utilizados na síntese dos PQC's, etilenodiamina e ácido cítrico, também foram caracterizados por FTIR, utilizando os mesmos parâmetros aplicados aos PQC's, a fim de ratificar as alterações

estruturais ocorridas após a síntese do nanomaterial. Com o intuito de complementar as informações obtidas pelo FTIR e quantificar a composição da superfície dos PQC's, foram realizadas análises por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) em um espectrômetro fotoeletrônico de raios X da marca ThermoFisher Scientific. Os espectros de XPS foram obtidos empregando uma excitação monocromática de Al K α utilizando um tamanho de ponto de 10 mm com uma energia de passagem de 46,95 eV. As imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram obtidas para o estudo da morfologia dos PQC's, utilizando um microscópio Asphalt Research, modelo MFP-3D. A partir da micrografia obtida, foi traçada uma linha que permitiu avaliar a topologia dos PQC's e inferiu-se a dimensão das nanopartículas.

4.5 Otimização das condições experimentais

A otimização das condições experimentais para o desenvolvimento de uma estratégia de sensoriamento para o contaminante emergente Cr(VI) envolveu a determinação da concentração ideal de PQC's, a avaliação da intensidade de fluorescência em diferentes valores de pH e a identificação de possíveis interferentes presentes em amostras de água. Inicialmente, foram determinadas as melhores condições para o sistema avaliando a melhor concentração de PQC's a partir das intensidades máximas de fluorescência. Para esse propósito, foram realizadas medidas de fluorescência em diferentes concentrações (0,66 a 2,11 mg mL⁻¹).

Em seguida, soluções de PQC's foram preparadas na concentração ideal de 1,00 mg mL⁻¹, com pH variando de 3,06 a 9,85. Essa faixa pH foi escolhida por englobar condições ácidas, neutras e básicas, permitindo uma avaliação abrangente do comportamento do sistema em diferentes meios. O ajuste do pH foi realizado utilizando soluções aquosas de HCl e NaOH nas concentrações molares de 0,01, 0,10 e 1,00 mol L⁻¹. O pHmetro, previamente calibrado, foi utilizado para garantir a precisão das medidas. Os espectros de fluorescência foram obtidos (sob excitação a 350 nm), e a intensidade máxima de emissão de cada suspensão foi plotada em função do pH para avaliar o efeito deste parâmetro na propriedade fluorescente do sistema. Cada resultado foi obtido com base em cinco replicatas para assegurar a precisão dos dados. Após a otimização dos parâmetros de concentração e pH, foram realizados estudos da interação dos interferentes com a sonda fluorescente para iniciar os testes de sensoriamento.

O efeito de interferentes na intensidade de fluorescência dos PQC's foi avaliado em um espectrofluorímetro. Para isso, a concentração ideal de PQC's (1,00 mg mL⁻¹) foi mantida constante, e diferentes analitos interferentes, representativos de compostos presentes em amostras reais de solo, foram adicionados. Cada teste envolveu a adição individual de 500 μ L

da solução do analito interferente a uma mistura de 500 µL de uma suspensão de aquosa de PQC's com 1000 µL de água, totalizando 2000 µL. Os íons testados como interferentes foram: NO_3^- , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, Cl^- , Br^- , I^- , Na^+ , Ag^+ , Li^+ , Pb^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} e As^{3+} . Todos os interferentes investigados foram mantidos em uma concentração constante de 100,00 mg L⁻¹, correspondente à maior concentração de Cr(VI) analisada. Além disso, as medidas foram feitas em seis replicatas.

Ressalta-se que, neste estudo sobre interferentes, foram avaliadas as duas principais formas de Cr(VI) comumente encontradas em ambientes naturais: o dicromato e o cromato. Ambas correspondem a espécies oxidantes do cromo hexavalente, podendo coexistir em equilíbrio, a depender do pH do meio. No entanto, considerando que o dicromato de potássio é amplamente utilizado como padrão primário em análises químicas por sua estabilidade, optou-se por utilizá-lo como reagente padrão nas análises de sensoriamento. Dessa forma, todos os testes relacionados à detecção e quantificação de Cr(VI) foram conduzidos com base em soluções preparadas a partir do íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

4.6 Testes de sensoriamento com o analito alvo Cr(VI)

Com base nas curvas de titulação, iniciaram-se os testes de sensoriamento do contaminante Cr(VI), explorando a interação seletiva entre os íons dicromato e a sonda fluorescente empregada. Para isso, utilizou-se a solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ como fonte de cromo hexavalente, realizando-se um sensoriamento indireto de Cr(VI) por meio dessa espécie. A concentração de PQC's foi mantida constante em 0,66 mg mL⁻¹, valor correspondente à menor concentração utilizada na curva de titulação. Essa escolha visou garantir uma suspensão mais diluída, favorecendo a interação entre os analitos e a sonda fluorescente, bem como assegurar uma resposta confiável no processo de supressão da fluorescência. Adicionalmente, essa estratégia contribuiu para a economia de material sintetizado.

Dessa forma, 500 µL da solução de PQC's foram adicionados à cubeta de um espectrofluorímetro. Em seguida, volumes crescentes das soluções dos analitos, com concentrações variando de 0 a 100 mg L⁻¹, foram adicionados separadamente à cubeta, com homogeneização após cada adição. A água destilada foi utilizada como diluente para completar o volume total da cubeta de 2000 µL. A intensidade de fluorescência foi medida para cada concentração do analito alvo em seis replicatas.

A partir desse experimento, foi possível ainda determinar os limites de detecção (*LOD*) e quantificação (*LOQ*), parâmetros essenciais para avaliar a sensibilidade de um método

analítico. Mediu-se o *LOD* por meio da Equação (3) a seguir:

$$LOD = 3,3 \frac{\sigma}{S} \quad (3)$$

O *LOQ*, por sua vez, foi medido utilizando a Equação (4) abaixo:

$$LOQ = 10 \frac{\sigma}{S} \quad (4)$$

onde σ é o desvio padrão da resposta e S é a inclinação da curva analítica.

Posteriormente, a metodologia empregada para o experimento de titulação foi replicada, modificando-se apenas os valores de temperatura, com o intuito de avaliar o efeito dessa variável sobre a resposta fluorescente dos PQC's com o analito alvo. Assim, foram adicionados 500 μ L de PQC's, seguidos de volumes crescentes da solução de $K_2Cr_2O_7$. A água destilada foi utilizada para completar o volume total da cubeta de 2000 μ L. A variável modificada neste experimento foi a temperatura, a qual foi ajustada para 25, 35 e 45 °C (298,15, 308,15 e 318,15 K, respectivamente). A intensidade de fluorescência de cada concentração do analito alvo foi medida em seis replicatas para cada uma das temperaturas investigadas.

4.7 Sensoriamento químico com amostra real de solo

4.7.1 Coleta da amostra de solo

A amostra de solo utilizada neste estudo foi coletada no município de Itapevi, localizado na Região Metropolitana de São Paulo, mais especificamente no Parque Municipal de Itapevi, situado nas coordenadas geográficas 23°32'56" S e 46°56'03" W. A escolha desse local deve-se à sua proximidade com áreas residenciais e ao intenso fluxo diário de pessoas, o que pode favorecer o acúmulo de poluentes ambientais, incluindo metais potencialmente tóxicos. A cidade de São Paulo foi selecionada como região de estudo por apresentar uma legislação ambiental específica para o Cr(VI), prevista na Deliberação Normativa CETESB DD-256/2016/E, que estabelece valores orientadores para solos no estado. Essa norma, ao contrário da abordagem adotada por outros estados brasileiros, realiza a especificação do cromo, diferenciando entre suas formas trivalente [Cr(III)] e hexavalente [Cr(VI)]. A amostra foi coletada manualmente com o auxílio de uma espátula plástica, acondicionada em sacos plásticos limpos e transportada ao laboratório para posterior preparo e análise.

4.7.2 Tratamento da amostra de solo

Após a coleta, a amostra de solo foi submetida a um processo de secagem em estufa, mantida a 60 °C por aproximadamente 24 h. Em seguida, o material seco foi encaminhado ao processo de digestão ácida. Para isso, foram pesados 400 mg da amostra em béqueres de vidro previamente descontaminados com solução ácida e enxaguados com água ultrapura. A digestão foi realizada utilizando 5 mL de uma mistura de ácidos concentrados clorídrico e nítrico (HCl/HNO₃) na proporção volumétrica de 3:1. A mistura foi mantida em repouso por aproximadamente 12 h, em capela, à temperatura ambiente, promovendo uma pré-digestão lenta e controlada. Após esse período, foram adicionados 2 mL de H₂O₂ à mistura, visando à oxidação da matéria orgânica remanescente. A amostra foi então transferida para tubos apropriados e submetida à digestão em bloco digestor, mantido a 120 °C por 3 h, sob aquecimento constante. Finalizada a digestão, o sistema foi resfriado naturalmente à temperatura ambiente. O conteúdo foi então filtrado por meio de papel filtro, e o filtrado foi transferido para tubos Falcon, previamente identificados. Por fim, a solução obtida foi neutralizada.

4.7.3 Análises fluorimétricas com a amostra de solo e os ensaios de recuperação

Para as análises fluorimétricas, a amostra passou por um processo de preparação, que incluiu uma etapa de diluição na proporção de 1:1000, em que 40 µL da amostra foram adicionados a 40 mL de água ultrapura. Em seguida, foram selecionados três diferentes níveis de concentração de Cr(VI), especificamente 1, 50 e 100 mg mL⁻¹, os quais correspondem, respectivamente, às concentrações inicial, intermediária e final da curva de titulação relacionadas à interação entre os PQC's e o analito supressor. As amostras preparadas receberam a adição dos padrões de Cr(VI) correspondentes a cada nível de concentração. Posteriormente, foi realizada a medição da emissão de fluorescência das amostras em cada concentração, de modo a avaliar a resposta do sensor ao analito presente.

A determinação da recuperação percentual foi realizada em uma etapa posterior, utilizando a Equação (5):

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{C_{\text{experimental}}}{C_{\text{teórica}}} \times 100 \quad (5)$$

Nessa equação, a concentração do analito obtida pelo método proposto é relacionada com uma quantidade conhecida de Cr(VI) intencionalmente adicionada, a partir da fortificação da amostra com o analito.

Além disso, a repetibilidade foi determinada a partir da seguinte expressão:

$$RSD = \frac{\sigma}{M} \times 100 \quad (6)$$

em que *RSD* corresponde ao desvio padrão relativo obtido a partir dos testes de recuperação realizados em três níveis de concentração da curva analítica, σ é o desvio padrão e *M* é a média das medições.

4.8 Aplicação das técnicas de quimiometria

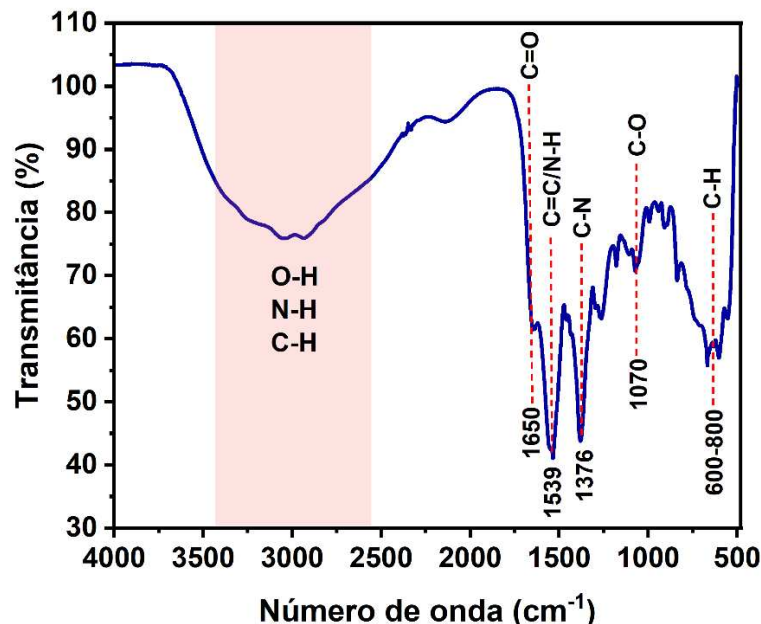
Com o objetivo de avaliar a capacidade do sistema em distinguir as espécies Cr(VI), os dados de fluorescência obtidos experimentalmente para soluções aquosas contendo dicromato de potássio e cromato de potássio, nas menores concentrações testadas (1 mg kg⁻¹ e 5 mg kg⁻¹), foram organizados em planilhas eletrônicas e posteriormente exportados para o software SYSTAT, versão 13. Essa etapa foi realizada exclusivamente em meio aquoso, não envolvendo amostras reais de solo, e teve caráter exploratório, visando verificar a aplicabilidade de ferramentas quimiométricas para a diferenciação entre as duas espécies de Cr(VI) com base nos seus perfis de fluorescência. Para isso, foram realizadas seis replicatas independentes para cada espécie. Em seguida, técnicas multivariadas foram aplicadas para identificar padrões, agrupar as amostras e avaliar a possibilidade de distinção, contribuindo para o entendimento da seletividade do sistema frente a diferentes formas do analito.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização microscópica e estrutural dos PQC's

Inicialmente, para a investigação da estrutura química dos PQC's sintetizados, foram avaliados os espectros de FTIR, conforme ilustrado na Figura 2. A análise revelou uma banda intensa e ampla na faixa de 3500 a 3000 cm^{-1} , atribuída à presença dos grupos funcionais O–H e N–H, bem como de ligações simples C–H (Liu *et al.*, 2023). Além disso, foram observadas bandas em 1650 cm^{-1} e 1070 cm^{-1} , que podem ser associadas, respectivamente, às vibrações de alongamento das ligações C=O e C–O. Estas bandas estão predominantemente relacionadas aos grupos carboxílico e éster (Kunnath Parambil *et al.*, 2025). As bandas localizadas em 1539 cm^{-1} e 1376 cm^{-1} foram interpretadas como vibrações de flexão N–H e C=C, e vibrações de alongamento C–N, respectivamente (Liu *et al.*, 2023). O Anexo A apresenta os espectros de FTIR dos PQC's e de seus precursores, ácido cítrico e etilenodiamina, permitindo observar as modificações nas bandas vibracionais que evidenciam a ocorrência de reações químicas e confirmam a formação das nanopartículas.

Figura 2 – Espectros FTIR dos PQC's sintetizados.



Fonte: Autora.

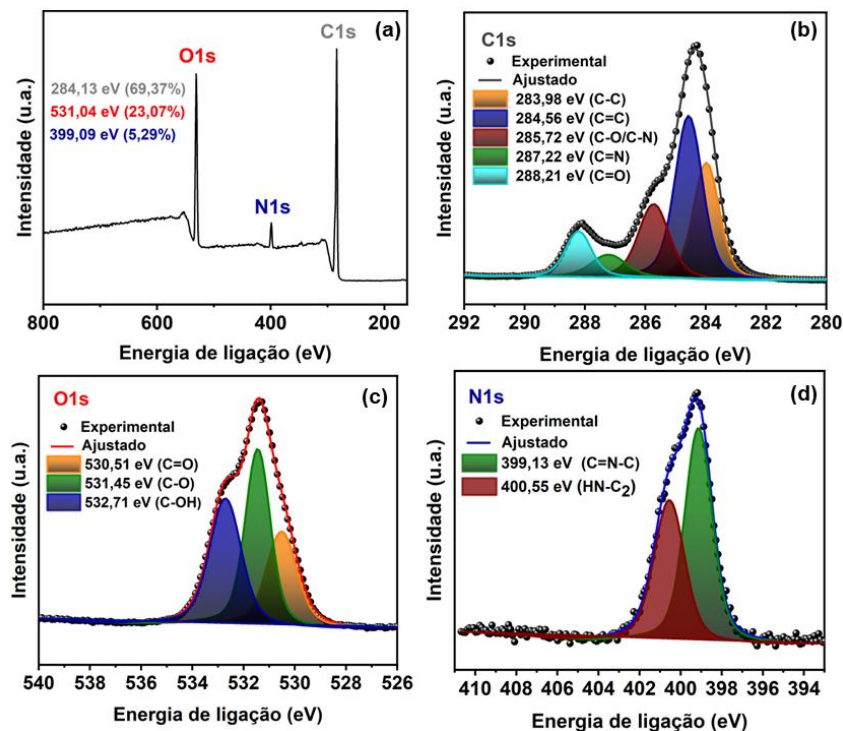
Para aprofundar os estudos sobre a estrutura e a composição química dos PQC's, foram realizadas medidas de XPS. De acordo com a análise preliminar, foram revelados três

sinais característicos localizados em 284,13, 399,09 e 531,04 eV (Figura 3a), atribuídos aos espectros de alta resolução de C1s, N1s e O1s, confirmando a presença dos elementos carbono (69,37%), nitrogênio (5,29%) e oxigênio (23,07%) na amostra.

Conforme observado na Figura 3b, cinco sinais característicos do espectro de alta resolução de C1s, centrados em 283,98, 284,56, 285,72, 287,22 e 288,21 eV, foram atribuídos, respectivamente, às ligações C–C (25,74%), C=C (38,41%), C–O/C–N (19,14%), C=N (6,69%) e C=O (10,03%), indicando a presença de uma estrutura conjugada nos PQCs (Liu *et al.*, 2025). Ademais, após a deconvolução, o espectro de alta resolução de N1s (Figura 3c) apresentou duas bandas em 399,3 e 400,3 eV, correspondentes aos átomos de nitrogênio piridínico (C=N–C) e pirrólico (C₂–NH) (Pontes *et al.*, 2022), com porcentagens de 57,95% e 42,05%, respectivamente. Esses resultados sugerem que átomos de nitrogênio foram incorporados com sucesso à estrutura, predominantemente na forma de grupos amino na superfície dos PQC.

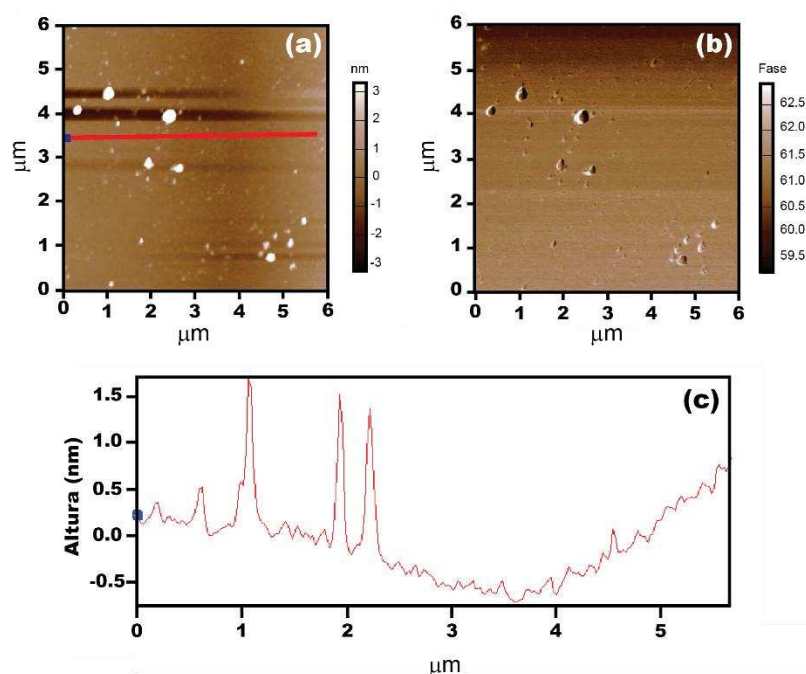
Observa-se ainda três sinais distintos no espectro de alta resolução de O1s, situados em 530,51, 531,45 e 532,71 eV (Figura 3d), os quais correspondem às ligações C=O (25,86%), C–O (39,02%) e C–OH (34,92%) (Carneiro *et al.*, 2022), respectivamente. Esses dados confirmam as informações adquiridas por FTIR, evidenciando a presença de grupos funcionais hidrofílicos, como carboxila, hidroxila e amino, na superfície das nanopartículas.

Figura 3 – Espectros de XPS do material CD2H e respectivas deconvoluções: (a) espectro de varredura ampla, (b) região do C1s, (c) região do O1s e (d) região do N1s.



Para uma análise mais detalhada da morfologia dos PQC's, foi utilizado o AFM em uma configuração de forças eletrostáticas, que mede a interação atômica entre a ponta extremamente fina do equipamento e a superfície da amostra. A imagem de fase obtida por AFM, apresentada na Figura 4b, revela a presença de uma nanopartícula com morfologia quase esférica. Essa morfologia é consistente com o esperado para partículas formadas por métodos de síntese controlada em escala nanométrica. Já o perfil de altura topográfica correspondente, mostrado na Figura 4c, permitiu estimar o diâmetro da nanopartícula em cerca de 1,5 nm.

Figura 4 – Caracterização morfológica dos PQC's. Imagens de (a) AFM de altura (b) e de fase. (c) Varredura de alturas topográficas.



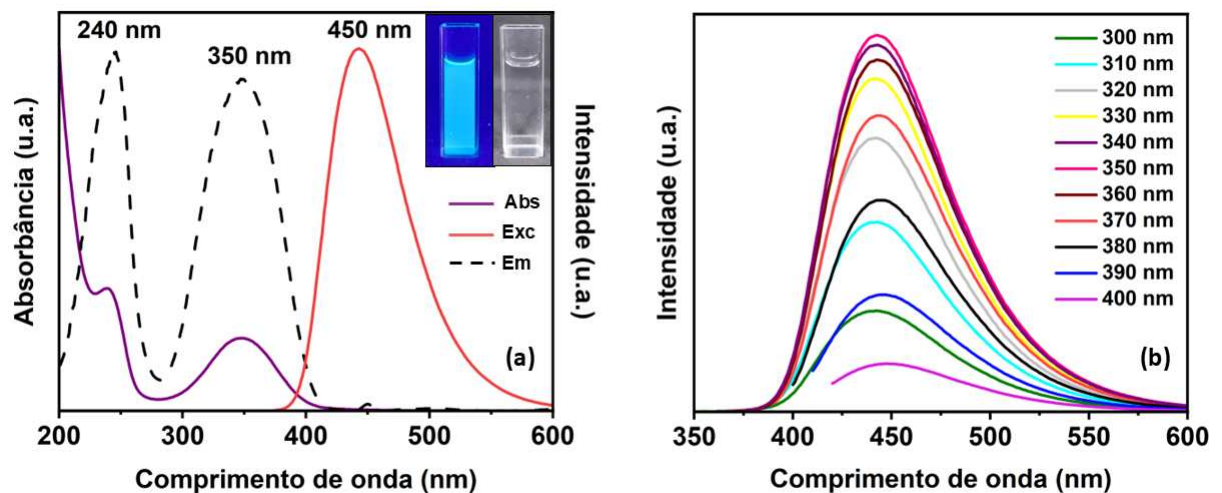
Fonte: Autora.

Portanto, com base nas caracterizações morfológicas dos PQC's sintetizados neste estudo, infere-se que os precursores, ácido cítrico e etilenodiamina, favoreceram a formação de estruturas gráficas com organização superficial característica e presença de defeitos estruturais. Tais defeitos são atribuídos às condições específicas da síntese, em particular à decomposição térmica dos precursores sob alta temperatura e pressão, que leva à formação de domínios gráficos parcialmente ordenados intercalados por regiões amorfas. Durante o processo de carbonização, grupos funcionais como carboxila, hidroxila e amino foram incorporados superfície das nanopartículas. A presença desses grupos confere aos PQC's alta solubilidade em meio aquoso, além de aumentar sua reatividade superficial, aspectos essenciais para sua aplicação em sistemas de sensoriamento.

5.2 Caracterização óptica dos PQC's

Os PQC's sintetizados exibem duas bandas de absorção bem definidas, localizadas em 240 nm e 350 nm, conforme mostrado na Figura 5(a). De acordo com a literatura (Duan *et al.*, 2023; Oliveira *et al.*, 2024; Tadesse *et al.*, 2018), a primeira banda está relacionada às transições $\pi-\pi^*$ correspondentes às ligações de carbono do tipo sp^2 e a outra banda está associada à transição $n-\pi^*$ das ligações $-\text{CO}$, $-\text{C}-\text{N}$ ou $-\text{C}-\text{OH}$ que podem estar relacionadas aos grupos carboxila ($-\text{COOH}$) ou amina ($-\text{NH}_2$) na superfície das nanopartículas. A solução aquosa de PQC's exibe uma coloração azul quando submetida à radiação ultravioleta (inserção na Figura 5a), o que indica uma luminescência intensa dessas nanopartículas. O espectro de excitação (representado pela linha tracejada), obtido ao monitorar a emissão na faixa de 450 nm, é congruente com o espectro de absorção dos PQC's. Adicionalmente, a excitação com radiação de 350 nm resulta em uma emissão localizada a 450 nm, corroborando a emissão de fluorescência observada na região azul do espectro.

Figura 5 – Caracterização espectroscópica dos PQC's: (a) Espectros de UV-Vis, excitação e emissão. Inset: PQC's sob luz natural e sob radiação ultravioleta. (b) Espectros de fluorescência em diferentes comprimentos de onda de excitação.



Fonte: Autora.

Para explorar de forma mais detalhada as propriedades ópticas dos PQC's, realizou-se um estudo detalhado de fotoluminescência alterando os comprimentos de onda de excitação variando de 300 a 400 nm. Os PQC's demonstraram um comportamento de excitação independente, conforme evidenciado na Figura 5(b). Isso implica que a banda de emissão dos

PQCs mantêm-se localizada em torno de 450 nm independentemente do comprimento de onda de excitação. Essa característica pode ser atribuída a uma distribuição de tamanhos homogênea das partículas em termos de tamanho dimensional e estrutura de superfície (Kostromin *et al.*, 2024). Para a otimização dos experimentos de detecção, foi observado que a intensidade de emissão máxima ocorre quando a amostra é excitada em 350 nm. Portanto, este comprimento de onda foi selecionado como o parâmetro ideal para a excitação em todos os experimentos subsequentes.

O RQ de fluorescência dos PQCs foi determinado em 40,6% após excitação a 350 nm. Em comparação com os pontos quânticos semicondutores tradicionais, que são baseados em elementos metálicos como CdS, CdSe e PbSe, os PQCs frequentemente apresentam RQ menores (Carneiro *et al.*, 2023). No entanto, os pontos quânticos à base de carbono oferecem várias vantagens significativas que contrabalançam essa desvantagem. Dentre elas, destacam-se os métodos de preparação de baixo custo, a baixa toxicidade e a biocompatibilidade (Ren *et al.*, 2025).

Ressalta-se que o RQ obtido para as nanopartículas fluorescentes sintetizadas neste estudo foi superior ao reportado em diversos trabalhos disponíveis na literatura, conforme apresentado no Quadro 1.

Quadro 1 – Resumo de artigos da literatura que utilizaram o método hidrotermal para a síntese de PQCs, apresentando rendimentos quânticos relativamente menores.

Precusores	Método Sintético	RQ	Referência
Ácido cítrico e sulfato de neomicina	Hidrotermal	29,30%	(Khobrekar <i>et al.</i> , 2025)
Ureia e ácido cítrico	Hidrotermal	20,10%	(Huo <i>et al.</i> , 2022)
L-fenilalanina e ácido cítrico	Hidrotermal	36,50%	(Kostromin <i>et al.</i> , 2024)
Melamina e ácido cítrico	Hidrotermal	19,70%	(Mohandoss <i>et al.</i> , 2025)
Quercetina e o-fenilenodiamina	Hidrotermal	11,30%	(Ma <i>et al.</i> , 2026)

Fonte: Autora

Esse desempenho promissor, evidenciado pelo elevado RQ, está diretamente relacionado à escolha dos precursores e às condições adotadas durante a síntese. Dentre os diversos precursores utilizados em sínteses hidrotérmicas, o ácido cítrico destaca-se como uma fonte de carbono eficiente, devido à sua estrutura molecular composta por uma cadeia carbônica organizada e rica em grupos carboxílicos, os quais são quimicamente ativos e favorecem a carbonização e a formação de núcleos grafiticos (Vervalde *et al.*, 2025).

Vale salientar que a introdução de precursores contendo nitrogênio, como a etilenodiamina, ao meio reacional favorece a dopagem dos PQC's com átomos de nitrogênio. A dopagem com nitrogênio tem efeito direto na melhoria das propriedades ópticas dos PQC's, pois favorece a formação de grupamentos amina na superfície do material. Esses grupamentos intensificam os defeitos de superfície, que funcionam como centros emissores de luz, resultando em maior intensidade de fluorescência e, conseqüentemente, em um aumento do RQ (Kostromin *et al.*, 2024).

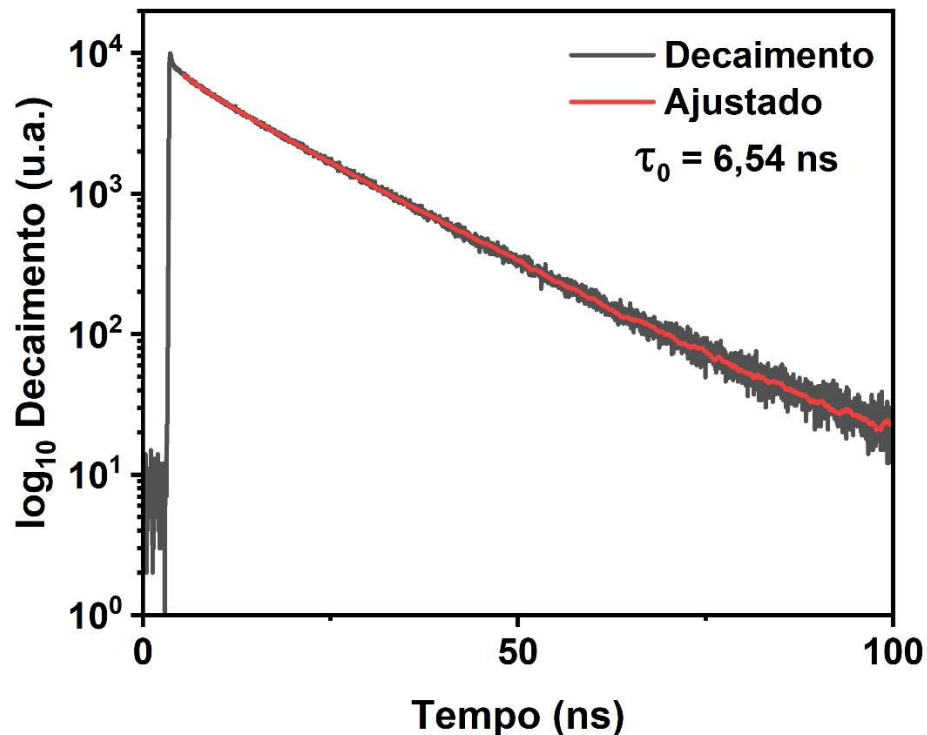
Nesse contexto, a etilenodiamina tem sido amplamente empregada na literatura como precursor nitrogenado eficiente para a síntese de PQC's com elevada emissão fotoluminescente (Huang; Li; Li, 2025), o que corrobora com os resultados obtidos neste trabalho. A combinação entre ácido cítrico e etilenodiamina, portanto, demonstrou-se particularmente eficaz, resultando na formação de nanopartículas fluorescentes com alto RQ (Zhang *et al.*, 2023).

Além da escolha dos precursores, as condições de síntese também se mostraram fundamentais para os resultados obtidos. Optou-se por manter a temperatura do sistema em 200 °C, valor previamente reportado na literatura como adequado para promover a carbonização eficiente dos precursores e a formação de estruturas grafiticas (Oliveira *et al.*, 2024). No entanto, o tempo de reação foi reduzido para 2 h, com o objetivo de tornar o processo mais ágil e energeticamente viável, sem comprometer a qualidade estrutural e óptica das nanopartículas formadas.

Outro aspecto vantajoso do método proposto refere-se à sua simplicidade e caráter sustentável. A síntese foi conduzida em meio aquoso, utilizando reagentes de baixo custo e baixa toxicidade. A curta duração do processo também contribuiu para a redução no consumo de energia e materiais, reforçando sua viabilidade econômica e ambiental. Assim, a combinação entre elevado rendimento quântico, condições de síntese otimizadas, uso de reagentes acessíveis e abordagem simplificada demonstra o potencial deste método como uma alternativa eficaz para a produção de nanopartículas fluorescentes com aplicações em sensoriamento químico e outras tecnologias baseadas em fluorescência.

Por fim, ainda com o objetivo de complementar a análise das propriedades ópticas dos PQC's, foi realizada a medida do tempo de vida de fluorescência. Essa análise permite avaliar por quanto tempo os elétrons permanecem no estado excitado antes de retornarem ao estado fundamental, emitindo luz. A Figura 6 apresenta o gráfico de decaimento da fluorescência dos PQC's, a partir do qual foi estimado o tempo de vida.

Figura 6 – Tempo de vida de fluorescência dos PQC's.



Fonte: Autora.

O tempo de vida médio de fluorescência dos PQC's foi estimado em 6,54 ns. Esse parâmetro representa o intervalo em que as nanopartículas fluorescentes permanecem no estado excitado antes de retornarem ao estado fundamental por meio da emissão de fótons. O valor obtido encontra-se dentro da faixa típica de fluoróforos com tempo de vida curto, que compreende a ordem de grandeza entre 10^{-8} e 10^{-4} segundos. Segundo Harris (2005), esse intervalo é característico dos processos de fluorescência, nos quais a emissão de luz ocorre quase que imediatamente após a excitação da espécie emissora.

Dessa forma, os resultados obtidos neste estudo indicam que os PQC's apresentam um comportamento óptico compatível com um processo de emissão por fluorescência, uma vez que sua luminescência é visível apenas durante a irradiação da amostra e o tempo de vida observado está em conformidade com os valores descritos na literatura para esses materiais,

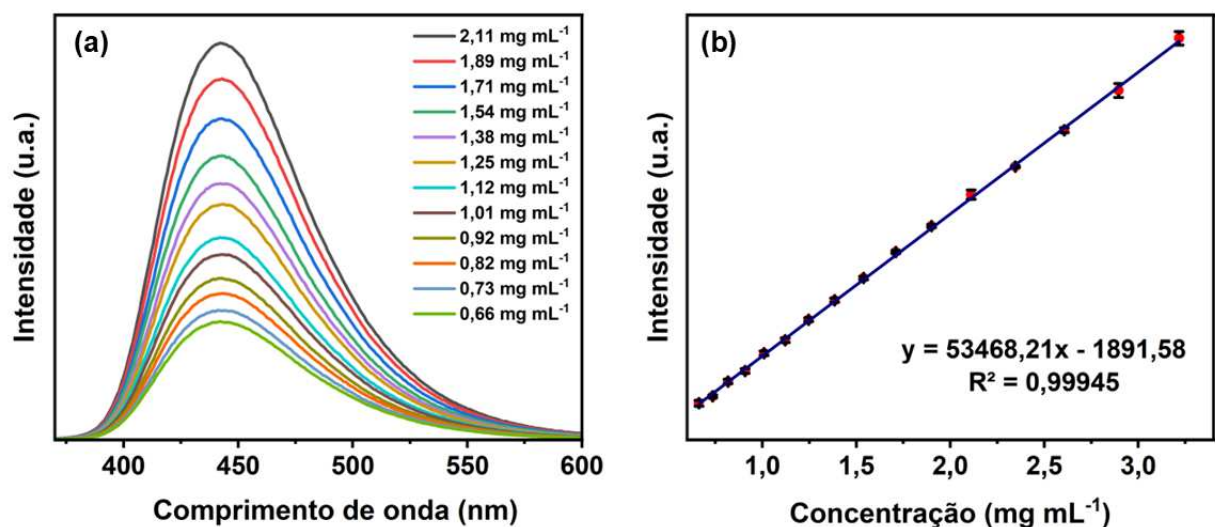
normalmente entre 1 e 10 ns (Bian *et al.*, 2025; Mohammed; Omer, 2025; Ren *et al.*, 2019). Isso reforça tanto a natureza fluorescente dos PQC's sintetizados quanto a confiabilidade das propriedades fotofísicas determinadas.

Além disso, o valor obtido para o tempo de vida médio de fluorescência está de acordo com o alto RQ observado para os PQC's sintetizados. Esse resultado reforça a influência da dopagem com elementos heteroatômicos, como o nitrogênio, na modulação das propriedades fotofísicas do material, uma vez que os defeitos gerados atuam como centros emissores estáveis, favorecendo tanto o aumento da intensidade de fluorescência quanto o prolongamento do tempo de vida (Yan *et al.*, 2019).

5.3 Otimização das condições experimentais

Uma estratégia de sensoriamento químico para Cr(VI) foi desenvolvida com base na fluorescência dos PQC's previamente sintetizados. Inicialmente, foram determinadas as melhores condições para o sistema proposto por meio da otimização das condições experimentais. Assim, avaliou-se a concentração ideal dos PQC's tendo como referência a excitação que resultou no máximo de emissão de fluorescência. Para isso, foram adquiridos espectros no comprimento de onda de excitação de 350 nm. Com base nesses dados, foram elaborados gráficos da intensidade de fluorescência em função da concentração dos PQC's (Figura 7).

Figura 7 – Efeito da concentração na intensidade de fluorescência dos PQC's. (a) Curva da intensidade de fluorescência em função da concentração. (b) Faixa linear da resposta concentração-intensidade.



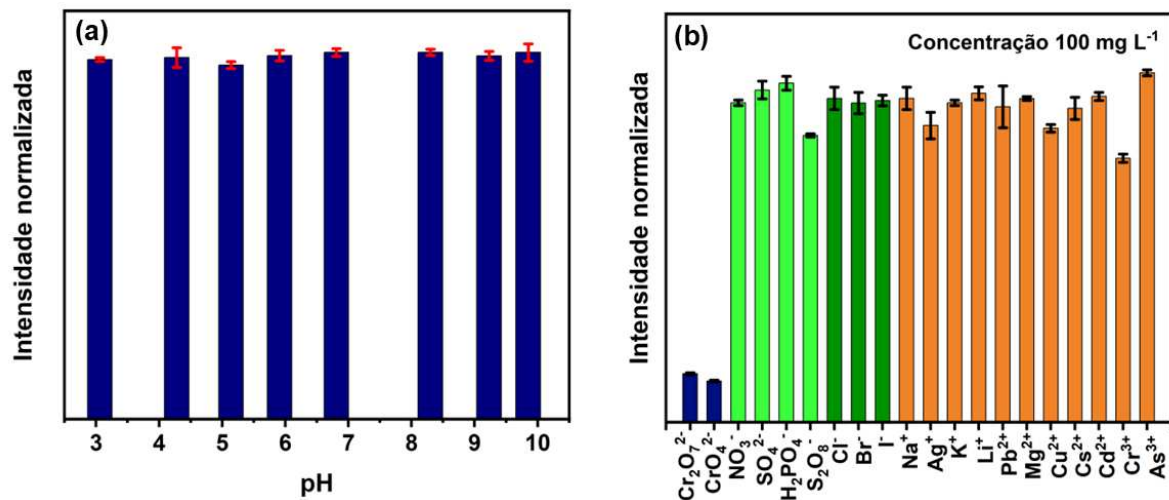
Fonte: Autora.

Observou-se uma relação diretamente proporcional entre a intensidade de fluorescência e a concentração dos PQC's. A ausência de autossupressão foi evidenciada pela linearidade dessa relação (Figura 7b), o que sugere que, nas condições experimentais, não houve formação de agregados, um fenômeno comumente observado em altas concentrações. A formação desses agregados pode induzir interações entre as partículas, resultando na autossupressão da fluorescência (Xu *et al.*, 2020), o que não foi verificado nas concentrações em estudo.

Além disso, com o intuito de otimizar o uso do material e assegurar uma intensidade de fluorescência adequada para análises subsequentes, sem comprometer a eficácia do sensoriamento, foi escolhida a concentração de $1,00 \text{ mg mL}^{-1}$ como ideal para a suspensão aquosa de PQC's nos estudos posteriores. Esta escolha foi fundamentada na intensidade de fluorescência observada, em que a concentração selecionada correspondeu aproximadamente à metade da intensidade máxima dentro da faixa linear.

Após a seleção da concentração ideal, foi investigado o efeito do pH na intensidade de fluorescência dos PQC's, conforme ilustrado na Figura 8(a). Em estudo anterior, Zhang e colaboradores (2023) sintetizaram PQC's por meio de um processo hidrotérmico, utilizando etilenodiamina e ácido cítrico como precursores. Os resultados apresentados por esses autores demonstram que a intensidade de fluorescência dos PQC's se mantém constante em uma faixa de pH de 3,0 a 10,0. Tal resultado corrobora os achados deste trabalho, indicando a estabilidade dos PQC's frente a variações de pH nesse intervalo. Essa estabilidade é particularmente benéfica para aplicações de sensoriamento, pois garante que o material não sofrerá alterações significativas em suas propriedades ópticas devido a variações no pH. Portanto, essa característica garante que os PQC's possam ser utilizados com confiança em ambientes com diferentes condições de pH, sem a necessidade de ajustes frequentes ou correções na análise.

Figura 8 – Otimização experimental: (a) Influência do pH e (b) interferência de analitos na fluorescência dos PQC's.



Fonte: Autora.

Para avaliar a seletividade dos POCs na detecção de Cr(VI), foi realizado um estudo sobre a alteração na intensidade de fluorescência na presença de outros analitos que poderiam interferir na análise. O estudo de seletividade incluiu a avaliação do efeito de supressão de fluorescência causado por diferentes íons, conforme apresentado na Figura 8b, que mostra os testes com possíveis interferentes. Os resultados obtidos no estudo demonstraram alta seletividade dos POCs frente aos íons Cr(VI), nas formas de cromato e dicromato, que representam as principais espécies oxidantes de cromo hexavalente presentes em sistemas naturais.

A resposta fluorescente dos POCs foi visivelmente afetada apenas na presença dessas espécies, indicando um forte potencial para aplicação seletiva na detecção de Cr(VI) em matrizes ambientais complexas. Além disso, os resultados indicam que os íons interferentes não provocam alterações relevantes na intensidade de fluorescência dos POCs. Ressalta-se que a concentração de todos os íons foi mantida em 100 mg L⁻¹, pois essa concentração já demonstra uma redução substancial da fluorescência dos POCs na presença dos íons cromato e dicromato.

No entanto, do ponto de vista analítico e experimental, destaca-se que a forma de Cr(VI) usualmente utilizada como padrão primário é o dicromato, geralmente fornecido na forma de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) devido à sua estabilidade, pureza e facilidade de manuseio. Dessa forma, para as análises subsequentes de quantificação e detecção do Cr(VI), optou-se por adotar o dicromato como espécie representativa, alinhando o procedimento experimental às práticas estabelecidas na literatura e às recomendações normativas para validação de métodos analíticos.

Aponta-se, ainda, que a sonda apresentou capacidade de distinguir o Cr(VI) do

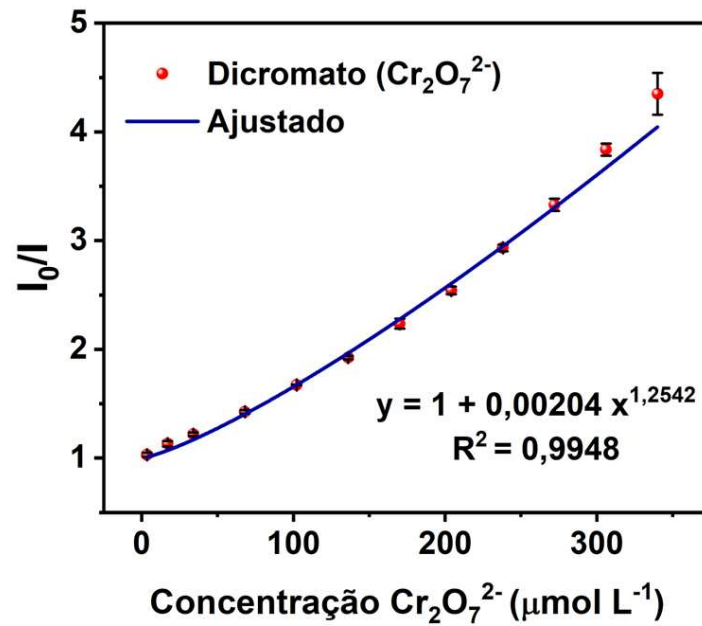
Cr(III), o que representa um avanço na precisão do sensor. Tal seletividade é crucial, uma vez que esses íons possuem comportamentos químicos distintos e apresentam diferentes impactos no meio ambiente e na saúde humana. Esses resultados corroboram a elevada seletividade dos POCs para o Cr(VI), mesmo na presença de outros possíveis interferentes, assegurando a precisão e confiabilidade do processo de sensoriamento para a detecção de Cr(VI) em amostras complexas.

5.4 Estratégia de sensoriamento químico fluorescente para detecção de Cr(VI)

Para investigar a supressão da intensidade de fluorescência dos POCs na presença de Cr(VI), foram conduzidos os ensaios de titulação com soluções aquosas de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Analisando a Figura 9, que apresenta a titulação dos íons dicromato como espécie de Cr(VI), observa-se que o aumento na concentração de íons Cr(VI) resulta em uma diminuição na intensidade relativa de fluorescência. Este efeito de supressão caracteriza a estratégia de sensoriamento como *turn-off* (Qian *et al.*, 2024).

A intensidade inicial de fluorescência, na ausência dos íons Cr(VI) (supressor), foi designada como I_0 , enquanto a intensidade de fluorescência após a adição do analito alvo foi representada como I . Os resultados foram expressos pela razão $\frac{I_0}{I}$ em função da concentração molar da espécie, uma vez que a equação de Stern-Volmer estabelece essa variável como referência para descrever a relação entre a supressão da fluorescência e a concentração do supressor. A utilização da concentração molar contribui para um melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo teórico, permitindo uma interpretação mais precisa dos mecanismos de supressão.

Figura 9 – Curva de titulação dos POCs com íons dicromato, expressa pela razão I_0/I em função da concentração molar do analito em solução aquosa.

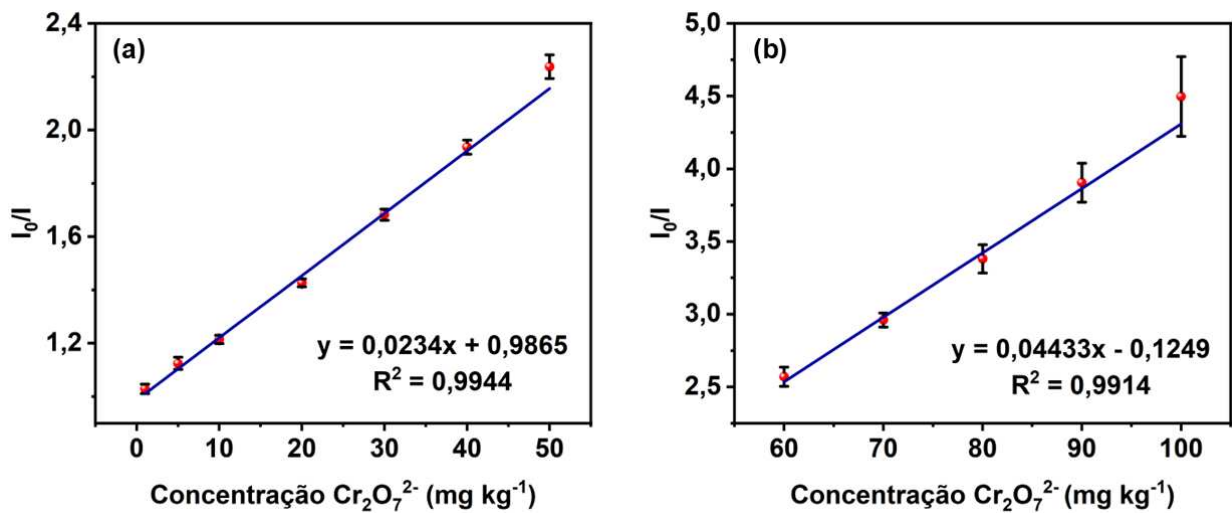


Fonte: Autora.

O modelo de Stern-Volmer é amplamente utilizado para descrever a supressão da fluorescência em sistemas químicos. Esse modelo fornece uma relação matemática que permite quantificar a eficiência dessa supressão e é utilizado para elucidar o mecanismo de supressão como dinâmica (colisional) ou como estática (Li; Jia; Wang, 2020; Wu; Li, 2024). Portanto, o mecanismo do sistema de detecção proposto foi investigado, e os dados experimentais foram ajustados ao modelo matemático de Stern-Volmer, conforme será discutido na seção 5.5.

Os resultados obtidos a partir da curva de titulação permitiram estimar os valores de LOD e LOQ, com base nas Equações 3 e 4, respectivamente. Para esse fim, foi necessário realizar o ajuste linear da curva de titulação, a qual foi segmentada em dois trechos distintos, conforme representado na Figura 10. A Figura 10(a) apresenta a faixa de concentração de 0 a 50 mg kg^{-1} , enquanto a Figura 10(b) abrange o intervalo de 60 a 100 mg kg^{-1} .

Figura 10 – Curvas de titulação dos PQC's na presença de íons dicromato (a) faixa de 0 a 50 mg kg^{-1} ; (b) faixa de 60 a 100 mg kg^{-1} .



Fonte: Autora.

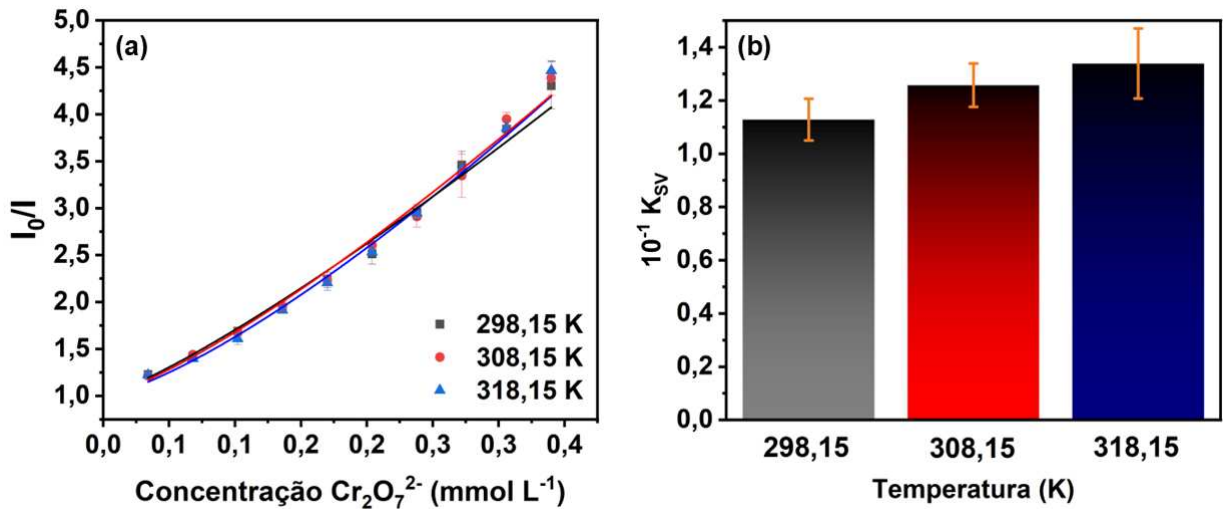
O ajuste linear de cada trecho da curva analítica permitiu a obtenção dos parâmetros necessários para o cálculo do LOD e do LOQ. A partir desses cálculos, obteve-se um LOD de $2,8 \text{ mg kg}^{-1}$ e um LOQ de $8,6 \text{ mg kg}^{-1}$ para os íons dicromato, evidenciando uma sensibilidade analítica satisfatória para a detecção e quantificação do Cr(VI). Considerando que, para amostras de solos residenciais, o limite estabelecido pela categoria é de $3,2 \text{ mg kg}^{-1}$, os resultados indicam que o método possui sensibilidade suficiente para detectar e quantificar concentrações relevantes do contaminante, garantindo a eficácia na avaliação da conformidade ambiental. Assim, a abordagem desenvolvida mostra-se promissora para aplicações em análises voltadas à identificação de níveis de Cr(VI), contribuindo para a avaliação de exposição e risco toxicológico.

5.5 Estudo dos mecanismos de supressão

Ainda com base nos dados obtidos pelos ensaios de titulação, presume-se que o mecanismo de supressão da fluorescência observado neste estudo é predominantemente dinâmico. Essa ideia é respaldada pelo ajuste linear ao modelo de Stern-Volmer, que apresentou coeficiente de determinação (R^2) de 0,9948 para o dicromato. Para confirmar essa hipótese, foram realizados testes de temperatura para avaliar a supressão da fluorescência dos PQC's na presença do analito, conforme ilustrado na Figura 11. Através desse experimento, busca-se determinar a constante de Stern-Volmer (K_{SV}).

Figura 11 – (a) Efeito da variação de temperatura sobre a resposta fluorescente dos PQC's na presença de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

(b) Relação entre a constante de Stern-Volmer e a temperatura.



Fonte: Autora.

A K_{SV} quantifica a eficácia da interação entre fluoróforo e supressor, sendo valores mais elevados indicativos de uma supressão mais eficiente (Kumar; Duhan; Obrai, 2024). A determinação da K_{SV} permite elucidar os mecanismos subjacentes à interação, abrangendo processos dinâmicos e estáticos (Sasikumar *et al.*, 2024). Conforme apresentado na Figura 11(b), verifica-se que a K_{SV} para o íon $Cr_2O_7^{2-}$ aumenta com a elevação da temperatura, sendo os valores de 11,28 a 298,15 K, 12,57 a 308,15 K e 13,39 a 318,15 K.

A distinção entre os mecanismos estático e dinâmico pode ser determinada pela equação de Stern-Volmer, a qual permite investigar a inclinação da curva analítica em função da temperatura. Assim, de forma semelhante à pesquisa de Nascimento e colaboradores (2024), observou-se que a sensibilidade analítica aumenta com o incremento da temperatura, indicando um comportamento dinâmico nas interações, em decorrência do aumento das colisões. No entanto, é importante destacar que a supressão observada não é exclusivamente dinâmica. Embora o aumento da temperatura aponte para uma predominância desse mecanismo, o R^2 da curva de Stern-Volmer foi de 0,9948, valor muito próximo, mas não exatamente igual a 1. Esse pequeno desvio da linearidade perfeita sugere a contribuição simultânea de ambos os mecanismos, estático e dinâmico, no processo de supressão da fluorescência (Lakowicz, 2006).

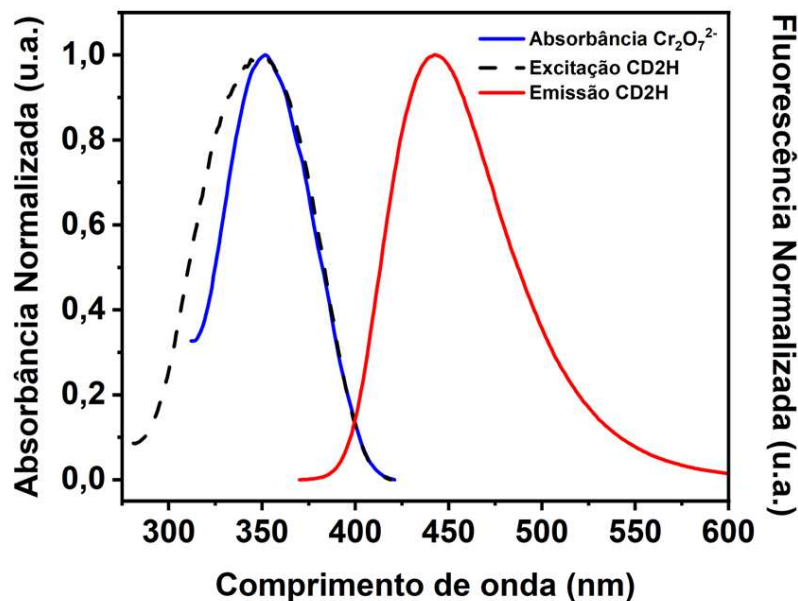
Portanto, com base nos dados obtidos, embora ocorra uma combinação de efeitos, a supressão dinâmica é a que predomina nas condições experimentais adotadas neste estudo, uma vez que a eficiência da supressão aumenta com a elevação da temperatura (He; Du, 2023). Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que, à medida que a temperatura sobe, há um aumento na energia cinética das moléculas, o que resulta em uma maior frequência de

colisões entre os PQC's e o supressor. Como consequência, a probabilidade de supressão da fluorescência em cada colisão também aumenta.

Para elucidar o mecanismo de interação entre os PQC's e os íons dicromato, foram registrados os espectros de absorção do $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e comparados aos espectros de excitação e emissão dos PQC's (Figura 12). Observa-se uma sobreposição quase completa entre o espectro de excitação do CD2H e a absorbância do analito alvo, o que corrobora os resultados obtidos nas análises de variação de temperatura, ao indicar a ausência de formação de complexos estáveis entre os componentes (Wang; Ma; Wu, 2025). Dessa forma, pode-se descartar a hipótese de supressão estática como mecanismo predominante. Ademais, essa sobreposição sugere também que o IFE é o principal responsável pela supressão da fluorescência observada (Cao *et al.*, 2019).

Esse processo ocorre devido às interações intermoleculares entre as nanopartículas fluorescentes e o analito, alterando o relaxamento radiativo dos elétrons excitados e, conseqüentemente, alterando a intensidade de emissão. Dessa forma, a supressão da fluorescência em presença de Cr(VI) decorre sobretudo da diminuição da intensidade de excitação, comprometendo a eficiência do processo emissivo dos pontos quânticos (Liu *et al.*, 2022). Esse comportamento está alinhado com os resultados da literatura, que também relataram mecanismos de IFE em sistemas similares (Ming *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2018b).

Figura 12 – Espectro de absorção do íon dicromato e de excitação/emissão dos PQC's.



Fonte: Autora.

Portanto, os mecanismos de interação observados neste trabalho podem ser atribuídos, em primeira instância, à supressão dinâmica da fluorescência, evidenciada pelo aumento do K_{SV} com a elevação da temperatura. De forma complementar, o IFE desempenha papel crucial, uma vez que a sobreposição entre o espectro de absorção dos íons dicromato e os espectros de excitação dos POCs reduz tanto a quantidade de fótons de excitação disponíveis quanto a intensidade do sinal de emissão detectado. Dessa forma, a supressão da fluorescência dos POCs na presença de Cr(VI) pode ser explicada, de maneira abrangente, pela atuação predominante de dois mecanismos: a supressão dinâmica e o IFE. Ressalta-se que, em matrizes ambientais complexas, como é o caso do solo, é comum que diferentes mecanismos de supressão atuem simultaneamente.

5.6 Parâmetros termodinâmicos associados ao processo de detecção

Os resultados obtidos no estudo de variação de temperatura permitiram não apenas investigar os mecanismos de interação entre a sonda fluorescente e o analito, como também possibilitaram a determinação dos parâmetros termodinâmicos do sistema. A partir dos valores de K_{SV} e do expoente de Stern-Volmer (n) determinados experimentalmente nas diferentes temperaturas, foi possível calcular a constante de supressão (K_Q). Em seguida, com o cálculo de K_Q , estimou-se a energia de Gibbs (ΔG°), bem como as variações de entalpia padrão (ΔH°) e entropia (ΔS°) da interação.

A determinação desses parâmetros auxilia na compreensão do tipo de interação entre os POCs e os íons dicromato (Barbero *et al.*, 2009). Ademais, fornece informações fundamentais sobre a espontaneidade, a ordem e o caráter energético dessa interação, contribuindo para uma compreensão mais aprofundada dos processos envolvidos no sensoriamento. Desse modo, primeiramente, calculou-se o valor de K_{SV} e de n a partir da linearização das curvas de titulação nas temperaturas 298,15 K e 318,15 K. Em seguida, obteve-se o valor da constante K_Q a ser utilizada nos cálculos termodinâmicos. A relação entre K_{SV} e K_Q é dada pela Equação (7):

$$K_{SV} = \tau_0 K_Q \quad (7)$$

Onde τ_0 é o tempo de vida do fluoróforo na ausência do agente supressor. Conforme apresentado anteriormente na Figura 6 (seção 5.2), referente a análise do tempo de vida, foi obtido um valor de $\tau_0 = 6,54$ ns, o qual será utilizado nos cálculos subsequentes. O cálculo de ΔG foi realizado considerando-se condições de equilíbrio, conforme descrito na Equação (8):

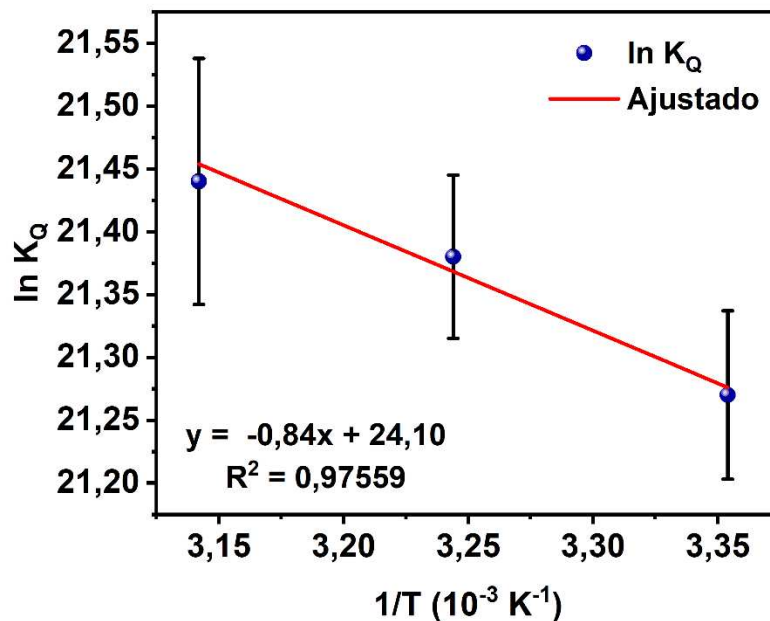
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_Q \quad (8)$$

Nessa equação, R representa a constante universal dos gases ideais, cujo valor adotado foi de $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, T é a temperatura absoluta, e K_Q corresponde à constante de supressão obtida para cada temperatura. Esse mesmo valor da constante R foi utilizado em todos os cálculos termodinâmicos subsequentes. Em seguida, ΔH° e ΔS° foram determinados a partir da equação de van't Hoff, expressa na Equação (9), com base no ajuste linear de $\ln K_Q$ em função de $1/T$:

$$\ln K_Q = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (9)$$

A Figura 13 apresenta o gráfico de $\ln K_Q$ versus $1/T$, construído a partir dos dados experimentais obtidos nas diferentes temperaturas analisadas. O perfil linear observado é consistente com a equação de Van't Hoff, permitindo a determinação dos parâmetros termodinâmicos ΔH° e ΔS° por meio da inclinação e do intercepto da reta ajustada, respectivamente.

Figura 13 – Relação linear entre $\ln K_Q$ e $1/T$, conforme equação de Van't Hoff.



Fonte: Autora.

A partir da aplicação dessas equações, foi possível estimar os parâmetros termodinâmicos envolvidos na interação entre a sonda fluorescente e o analito. Os resultados obtidos estão consolidados na Tabela 1, permitindo uma interpretação detalhada sobre a natureza da interação.

Tabela 1 – Valores de K_{SV} , n , K_Q , ΔG° , ΔH° e ΔS° obtidos a partir da interação dos PQC's com os íons dicromato a 298,15, 308,15 e 318,15 K.

CD2H + Cr₂O₇²⁻			
T (K)	298,15	308,15	318,15
K_{SV}	11,2782 ± 0,7847	12,5737 ± 0,8143	13,3877 ± 1,3158
n	1,2045 ± 0,0371	1,2673 ± 0,0374	1,3284 ± 0,0641
K_Q (10⁹)	1,7245 ± 0,120	1,9226 ± 0,125	2,0470 ± 0,201
ΔG^o (kJ mol⁻¹)	-52,720 ± 0,170	-54,770 ± 0,150	-56,710 ± 0,260
ΔH^o (kJ mol⁻¹)		6,98	
ΔS^o (J mol⁻¹ K⁻¹)		200,6	

Fonte: Autora.

A análise dos parâmetros termodinâmicos nas temperaturas de 298,15, 308,15 e 318,15 K permitiu compreender melhor como a sonda fluorescente interage com íons dicromato em meio aquoso. Conforme discutido anteriormente, observou-se um aumento significativo na K_{SV} com o incremento da temperatura, o que sugere uma intensificação do processo de supressão de fluorescência. Esse comportamento é compatível com um mecanismo de supressão dinâmico, no qual a supressão ocorre por meio de colisões entre as espécies em solução (Lakowicz, 2006). Complementarmente, o aumento na K_Q com a elevação da temperatura ratifica essa interpretação, reforçando que o processo é termicamente ativado e predominantemente controlado por difusão, em que o aumento da temperatura favorece a mobilidade e eleva a frequência de colisões efetivas entre as espécies envolvidas (Valeur; Berberan-Santos, 2013).

O parâmetro n , representativo do número de sítios de interação, apresentou valores de $1,2045 \pm 0,0371$ a 298,15 K, $1,2673 \pm 0,0374$ a 308,15 K e $1,3284 \pm 0,0641$ a 318,15 K. Os valores de n obtidos foram diferentes de 1, o que ratifica ainda mais a ocorrência de um mecanismo de supressão dinâmico (Fraiji; Hayes; Werner, 1992). Durante o processo de supressão dinâmica, os CD2H encontram-se no estado excitado e retornam ao estado fundamental em decorrência das colisões com o supressor, por meio de mecanismos de transferência de carga ou de energia (Bozkurt; Gul, 2019). O discreto aumento de n com a temperatura pode estar relacionado a uma maior acessibilidade dos íons dicromato à superfície dos CD2H em função da agitação térmica, o que favorece a formação de interações adicionais

ou mais eficientes.

Os valores negativos da ΔG^0 em ambas as temperaturas confirmam que o processo é espontâneo (Emami; Mousazadeh, 2021). Além disso, o decréscimo de ΔG^0 com o aumento da temperatura sugere que a espontaneidade é favorecida termicamente, ou seja, o processo ocorre com maior facilidade a temperaturas elevadas. A variação positiva da entalpia indica que a associação entre CD2H e íons dicromato é endotérmica, implicando a necessidade de absorção de energia para que a interação ocorra. Paralelamente, a contribuição entrópica positiva ($\Delta S^0 > 0$) pode ser atribuída ao aumento geral da desordem do sistema. A observação de valores positivos tanto para ΔH^0 quanto para ΔS^0 é indicativa da predominância de interações hidrofóbicas no sistema (Cao *et al.*, 2021; Rudra *et al.*, 2018).

5.7 Testes de sensoriamento com amostra real de solo

Com o objetivo de demonstrar a aplicabilidade do método proposto para a determinação de Cr(VI) em matriz real, foram realizados estudos de recuperação utilizando amostras de solo fortificadas com quantidades conhecidas do analito. As concentrações selecionadas para o ensaio corresponderam a três pontos da curva analítica: 10, 50 e 100 mg kg⁻¹ de íons dicromato. A escolha desses níveis visa representar concentrações baixas, médias e elevadas do analito, permitindo avaliar o desempenho do método em diferentes faixas de concentração.

Os estudos de recuperação fornecem informações sobre a exatidão (proximidade entre o valor medido e o valor verdadeiro ou aceito como referência) e a precisão (reprodutibilidade dos resultados sob as mesmas condições experimentais). Nesse contexto, a eficiência do método foi avaliada por meio da comparação entre as quantidades de Cr(VI) adicionadas às amostras de solo e as quantidades recuperadas após o processo de análise.

Para esse fim, utilizaram-se os dados da curva de titulação previamente obtida e segmentada em intervalos nos quais a relação entre as variáveis (sinal analítico e concentração) apresentou um comportamento linear mais consistente. As equações lineares ajustadas para cada um desses intervalos foram utilizadas como base para a estimativa quantitativa dos teores de Cr(VI) nas amostras. Ressalta-se que a segmentação da curva de titulação em regiões lineares encontra-se representada na Figura 10 (seção 5.4).

Com base nas equações lineares obtidas, foram conduzidos os ensaios de recuperação para o íon dicromato e os percentuais de recuperação foram calculados de acordo com a Equação (5). Destaca-se que os experimentos foram realizados em seis replicatas para

garantir a confiabilidade dos dados. Os resultados correspondentes às taxas de recuperação estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Porcentagens de Cr(VI) recuperados na forma de dicromato em solução de amostra real, considerando três níveis de concentração.

Amostra (Cr₂O₇²⁻)	Adicionado (mg kg⁻¹)	Encontrado (mg kg⁻¹)	Recuperado (% n = 6)	RSD (n = 6)
Solo residencial de São Paulo	1	1,00	100	1,47
	50	51,86	103,8	2,25
	100	105,47	105,47	2,27

Fonte: Autora.

Conforme os critérios de validação propostos por Brito e colaboradores (2003), a recuperação de analitos em um método analítico deve situar-se entre 95% e 105% para concentrações de até 0,1 % (≤ 1000 ppm). Ao avaliar a recuperação de Cr(VI) na forma de íons dicromato, os resultados obtidos neste estudo se mostraram consistentes com os parâmetros estabelecidos por esses autores, indicando a confiabilidade do método empregado. Além disso, os valores de RSD devem ser inferiores a 20% para que o método seja considerado preciso e repetível, especialmente em análises realizadas em concentrações da ordem de ppm (Ribani *et al.*, 2004). Essa exigência é relevante em métodos de quantificação de contaminantes ambientais, como metais, pesticidas e poluentes em água, solo ou alimentos. Portanto, ao comparar esses critérios com os resultados obtidos em seu estudo, observa-se que os valores de recuperação e RSD estão dentro dos limites aceitáveis. Isso reforça a viabilidade do uso da sonda fluorescente baseada em POCs como uma ferramenta sensível, seletiva e confiável para o monitoramento de Cr(VI) em amostras ambientais sólidas.

5.8 Análise quimiométrica para diferenciação das espécies cromato e dicromato

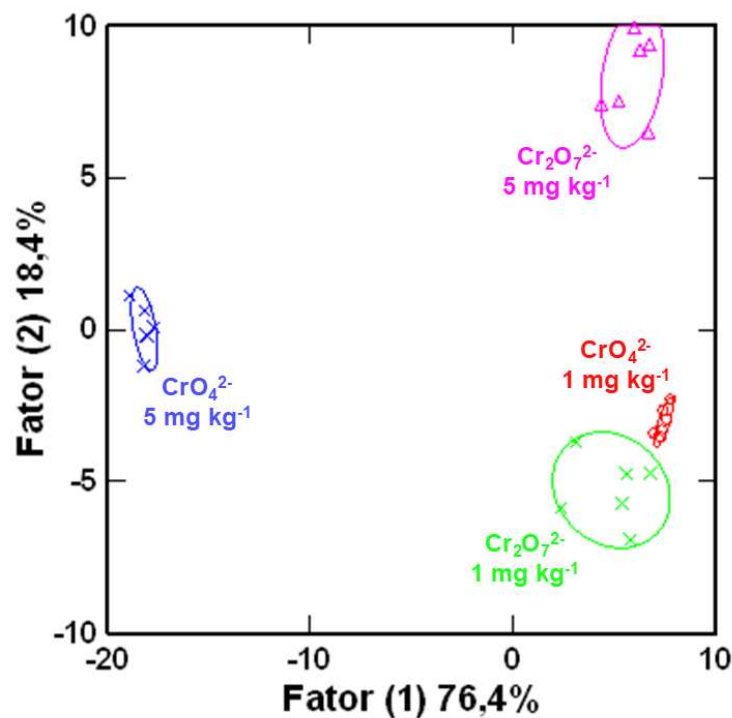
A análise dos interferentes (Figura 8b, na seção 5.3) evidenciou que a sonda fluorescente desenvolvida apresenta elevada seletividade frente às principais espécies de cromo hexavalente encontradas em matrizes ambientais, especificamente os íons cromato e dicromato. Essa seletividade é fundamental para a aplicação do sensor em contextos reais, onde diversas espécies químicas coexistem em equilíbrio. Durante a etapa de testes e desenvolvimento do sistema de detecção, optou-se por utilizar, como fonte de Cr(VI), uma solução padrão de

$K_2Cr_2O_7$, empregada em ensaios analíticos. Assim, os íons dicromato, predominantes em meios ácidos, foram utilizados em todas as análises de sensoriamento fluorescente.

Contudo, tendo em vista a importância de distinguir as diferentes formas de Cr(VI), especialmente considerando que a predominância entre cromato e dicromato é dependente do pH da solução, foi conduzido um estudo complementar baseado em técnicas quimiométricas. Para tal, prepararam-se soluções contendo as menores concentrações detectáveis de íons CrO_4^{2-} e $Cr_2O_7^{2-}$ cujas respostas de emissão fluorescente foram obtidas nas mesmas condições experimentais. Os dados espectrais obtidos na faixa de 380 nm a 600nm foram posteriormente submetidos a tratamento estatístico multivariado utilizando o software SYSTAT, visando identificar padrões e correlações que permitissem distinguir as duas espécies. A quimiometria aplicada aos dados de fotoluminescência permitiu contornar as limitações de seletividade dos POCs, viabilizando a distinção entre as espécies, mesmo em baixas concentrações, por meio da Análise Discriminante Linear (LDA).

A seguir, a Figura 14 apresenta os resultados da análise quimiométrica, ilustrando a separação entre as espécies de Cr(VI) com base nas respostas da sonda fluorescente.

Figura 14 – Padrões de fluorescência obtidos a partir do agrupamento por LDA, diferenciando os íons cromato e dicromato em baixas concentrações.



Fonte: Autora.

A discriminação entre os agrupamentos na LDA é fundamentada na distância padronizada de Mahalanobis, a qual considera a variância e a covariância dos dados para mensurar a separação entre os grupos. Quanto maior essa distância entre as classes, maior é a probabilidade de correta classificação dos analitos (Castro *et al.*, 2024). Ao analisar o conjunto completo de dados, composto por quatro classes (dois analitos em duas distintas concentrações) cada uma com seis replicatas, foram obtidos dois fatores canônicos (1 evento de interação x 4 grupos x 6 replicatas). Esses fatores, calculados por meio de LDA, foram utilizados para a construção do gráfico de dispersão, permitindo a visualização da separação entre os grupos.

Dessa forma, na Figura 14, observa-se uma separação nítida entre os diferentes analitos, o que demonstra a eficiência do modelo em distinguir os íons cromato e dicromato, mesmo em concentrações próximas (1 mg kg^{-1} e 5 mg kg^{-1}). Os CD2H foram capazes de distinguir as diferentes espécies iônicas nas respectivas faixas de concentração, com um nível de confiança de 95%. Essa distinção é corroborada visualmente pela ausência de sobreposição entre as elipses de confiança associadas a cada classe. Adicionalmente, a matriz de classificação apresentou 100% de acurácia na classificação de todos os dados.

Portanto, com base nos resultados obtidos, observa-se que o sensor desenvolvido neste trabalho apresenta capacidade de discriminação entre cromato e dicromato, conferindo-lhe uma robustez analítica adicional e tornando-o mais confiável e específico para aplicações ambientais. Ademais, os resultados evidenciam o potencial do acoplamento entre técnicas de sensoriamento fluorescente e ferramentas estatísticas como uma estratégia eficaz para aprimorar a seletividade de sistemas analíticos.

6 CONCLUSÃO

O desenvolvimento de sensores químicos capazes de detectar seletivamente contaminantes emergentes em matrizes ambientais representa um avanço significativo para o monitoramento ambiental e a preservação da saúde pública. Neste contexto, o presente trabalho propôs e validou uma estratégia eficaz e sensível para a detecção do íon Cr(VI) em amostras de solo, com base no sinal óptico de PQC's funcionalizados e altamente fluorescentes. A síntese hidrotermal com etilenodiamina e ácido cítrico permitiu a obtenção de PQC's com excelente rendimento quântico (40,06%) e propriedades estruturais e ópticas adequadas ao sensoriamento.

As análises espectroscópicas confirmaram a formação de nanopartículas com bandas de absorção centradas em 240 nm e 348 nm, atribuídas, respectivamente, às transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ das regiões conjugadas (ligações sp^2) e $n-\pi^*$ associadas aos grupos funcionais presentes na superfície dos PQC's. A emissão de fluorescência manteve-se estável independente do comprimento de excitação, indicando homogeneidade no tamanho das partículas. Adicionalmente, as caracterizações estruturais revelaram que os PQC's possuem morfologia quase esférica, com dimensão em torno de 1,5 nm.

Os estudos de seletividade evidenciaram alta especificidade dos PQC's para o Cr(VI), mesmo na presença de íons potencialmente interferentes. A interação entre os PQC's e o Cr(VI) promoveu um eficiente mecanismo de supressão da fluorescência, atribuído ao IFE, viabilizando a construção de um sensor fluorescente do tipo *turn-off*. A determinação dos parâmetros termodinâmicos permitiu uma compreensão mais aprofundada das interações envolvidas nesse processo. Além disso, a relação linear entre a intensidade de fluorescência e a concentração de Cr(VI) possibilitou a quantificação desse contaminante em amostras reais de solo, com resultados satisfatórios e taxas de recuperação dentro dos limites estabelecidos pela literatura, reforçando a aplicabilidade da metodologia proposta.

Em síntese, o presente trabalho apresenta, com êxito, uma plataforma analítica promissora para o sensoriamento de Cr(VI), na forma de dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$). Os resultados obtidos demonstram a viabilidade do uso dessa sonda para a detecção seletiva e sensível de Cr(VI), em concentrações compatíveis com os limites estabelecidos pela legislação ambiental vigente. Espera-se que a abordagem aqui apresentada possa contribuir para o avanço de metodologias sustentáveis, eficazes e de baixo custo voltadas ao monitoramento de contaminantes tóxicos em ambientes terrestres, além de servir de base para o desenvolvimento futuro de dispositivos portáteis aplicáveis em análises *in loco*.

REFERÊNCIAS

- ALLY, N.; GUMBI, B. A review on metal nanoparticles as nano-sensors for environmental detection of emerging contaminants. **Materials Today: Proceedings**, 8 ago. 2023.
- ATHANASEKOU, C. *et al.* Photocatalytic degradation of hexavalent chromium emerging contaminant via advanced titanium dioxide nanostructures. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p. 171–180, 15 jun. 2017.
- BACKES, Claudio W. *et al.* Green Synthesis of carbon quantum dots for enhancing photocatalytic activity: Hydrogen/oxygen evolution and dye photodegradation. **Catalysis Today**, v. 443, p. 114996, 1 jan. 2025.
- BAO, Lei *et al.* Photoluminescence-tunable carbon nanodots: surface-state energy-gap tuning. **Advanced Materials**, v. 27, n. 10, p. 1663–1667, 2015.
- BARBERO, Nadia *et al.* A study of the interaction between fluorescein sodium salt and bovine serum albumin by steady-state fluorescence. **Dyes and Pigments**, v. 80, n. 3, p. 307–313, 1 mar. 2009.
- BEN AMOR, Asma *et al.* Advances in carbon quantum dot applications: Catalysis, sensing, and biomedical innovations. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 185, p. 108945, 1 jan. 2025.
- BIAN, Zhengyi *et al.* Bottom-up carbon dots: purification, single-particle dynamics, and electronic structure. **Chemical science**, v. 16, n. 10, p. 4195–4212, 2025.
- BORETTI, Alberto. A narrative review of breakthroughs and future horizons in zero-dimensional nanomaterials. **Optical and Quantum Electronics**, v. 57, n. 6, p. 370, 2025.
- BOZKURT, Ebru; GUL, Halise Inci. Fluorescence quenching of novel pyrazoline derivative with aniline in different solvents. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 383, p. 111996, 1 out. 2019.
- BRITO, Natilene Mesquita *et al.* Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129–146, 2003.
- CANCER, International Agency for Research on. Chromium, nickel and welding. **IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum**, v. 49, p. 214, 1990.
- CAO, Lin *et al.* Molecular interaction of fluorescent carbon dots from mature vinegar with human hemoglobin: Insights from spectroscopy, thermodynamics and AFM. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 167, p. 415–422, 15 jan. 2021.
- CAO, Meng *et al.* A novel method for the preparation of solvent-free, microwave-assisted and nitrogen-doped carbon dots as fluorescent probes for chromium (vi) detection and bioimaging. **RSC advances**, v. 9, n. 15, p. 8230–8238, 2019.
- CARNEIRO CRUZ, Antonio Alvernes *et al.* Fluorescence based platform to discriminate protein using carbon quantum dots. **ChemistrySelect**, v. 4, n. 19, p. 5619–5627, 2019.

CARNEIRO, Samuel Veloso *et al.* Doped Carbon Quantum Dots/PVA Nanocomposite as a Platform to Sense Nitrite Ions in Meat. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 14, n. 38, p. 43597–43611, 28 set. 2022.

CARNEIRO, S. V. *et al.* Recent advances in nanostructured materials: A look at the applications in optical chemical sensing. **Materials Today Nano**, v. 22, p. 100345, 1 jun. 2023.

CASARINI, Dorothy Pinati; DIAS, Claudio; LEMOS, Mara Magalhães. Critérios de qualidade de solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo-valores orientadores. **Águas Subterrâneas**, 2002.

CASTRO, Rafael C. *et al.* Selective determination of Fe (III) with carbon dots as photoluminescence Probes: Chemometric analysis using Excitation-Emission matrices. **Microchemical Journal**, v. 205, p. 111207, 1 out. 2024.

CERVANTES, Carlos *et al.* Interactions of chromium with microorganisms and plants. **FEMS microbiology reviews**, v. 25, n. 3, p. 335–347, 2001.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea no Estado de São Paulo**.

CHEN, Lijun *et al.* Application of nanomaterials in the detection of pesticide residues in spices. **Food Chemistry**, v. 473, p. 143101, 1 maio 2025.

CHENG, Zhong Fu *et al.* A highly efficient, rapid, room temperature synthesis method for coal-based water-soluble fluorescent carbon dots and its use in Fe³⁺ ion detection. **New Carbon Materials**, v. 38, n. 6, p. 1104–1115, 1 dez. 2023.

CHOUDHURY, Atun Roy *et al.* Enhanced irreversible stabilisation of hexavalent chromium in field-scale industrial waste disposal. **RSC advances**, v. 15, n. 9, p. 6914–6930, 2025.

DARWISH, Moustafa A. *et al.* Advancements in nanomaterials for nanosensors: a comprehensive review. **Nanoscale Advances**, 2024.

DE FLORA, Silvio *et al.* Genotoxicity of chromium compounds. A review. **Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology**, v. 238, n. 2, p. 99–172, 1 mar. 1990.

DE SILVA, Mahima; CAO, Gaili; TAM, Michael K. C. Nanomaterials for the removal and detection of heavy metals: a review. **Environmental Science: Nano**, 2025.

DING, Yuanzhao. Current Progress in Hexavalent Chromium by Bibliographic Analysis. 2025.

DO NASCIMENTO, Wallis C. *et al.* One-step microwave-assisted synthesis of fluorescent carbon quantum dots for determination of ascorbic acid and riboflavin in vitamin supplements. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 321, p. 124669, 15 nov. 2024.

DOTANIYA, M. L. *et al.* Immobilization of chromium concentration in wheat crop by the application of sugarcane industrial waste. **National Academy Science Letters**, p. 1–5, 2025.

DUAN, Xin He *et al.* Accurate ethanol determination in Chinese Baijiu based on red-emitted carbon quantum dots (CQDs) and a simple pH correction. **Food Chemistry**, v. 428, p. 136733, 1 dez. 2023.

EL-KHAWAGA, Ahmed M.; ZIDAN, Alaa; EL-MAGEED, Ahmed I. A. Abd. Preparation methods of different nanomaterials for various potential applications: A review. **Journal of Molecular Structure**, v. 1281, p. 135148, 5 jun. 2023.

EMAMI, Elham; MOUSAZADEH, Mohammad H. Green synthesis of carbon dots for ultrasensitive detection of Cu²⁺ and oxalate with turn on-off-on pattern in aqueous medium and its application in cellular imaging. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 418, p. 113443, 1 set. 2021.

ESKALEN, Hasan *et al.* Carbon quantum dots derived from pomegranate peel: highly effective Fe (III) sensor. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 14, n. 1, p. 1201–1214, 2024.

FARTO, Cindy Deina *et al.* Contaminantes emergentes no brasil na década 2010-2019 – parte I: ocorrência em diversos ambientes aquáticos. **Revista de Gestão de Água da América Latina**, v. 18, n. 2021, 2021a.

FARTO, Cindy Deina *et al.* Contaminantes emergentes no Brasil na década 2010-2019 – parte II: tecnologias de tratamento e eficiências de remoção em ETEs e ETAs. **Revista de Gestão de Água da América Latina**, v. 18, n. 2021, 2021b.

FRAIJI, Lee K.; HAYES, David M.; WERNER, T. C. Static and dynamic fluorescence quenching experiments for the physical chemistry laboratory. **Journal of chemical education**, v. 69, n. 5, p. 424, 1992.

FU, Qiang *et al.* Boron-doped carbon dots: Doping strategies, performance effects, and applications. **Chinese Chemical Letters**, v. 35, n. 7, p. 109136, 1 jul. 2024.

FU, Yanzhao *et al.* A carbon dots-based fluorescent probe for turn-on sensing of ampicillin. **Dyes and Pigments**, v. 172, p. 107846, 1 jan. 2020.

GAN, Min *et al.* The enhanced effect of key microorganisms in chromium contaminated soil in Cr(VI) reduction. **Chemosphere**, v. 362, p. 142682, 1 ago. 2024.

GAO, Wensu *et al.* Nitrogen and sulfur co-doped carbon quantum dots as “on-off-on” fluorescence probes to detect Hg²⁺ and MnO₄⁻ and improving the photostability of Rhodamine B. **Analytica Chimica Acta**, v. 1277, p. 341683, 9 out. 2023.

GAO, Ying *et al.* Remediation of Cr(VI)-contaminated soil by combined chemical reduction and microbial stabilization: The role of biogas solid residue (BSR). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 231, p. 113198, 1 fev. 2022.

GOPAL, Abhilash Raj *et al.* Carbon dot-based fluorescence resonance energy transfer (FRET) systems for biomedical, sensing, and imaging applications. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 41, n. 1, p. 2300072, 2024.

GUPTA, Deepshikha *et al.* Green and sustainable synthesis of nanomaterials: Recent

advancements and limitations. **Environmental Research**, v. 231, p. 116316, 15 ago. 2023.

HAN, Yuanyuan *et al.* Carbon quantum dots capped with metal ions for efficient optoelectronic applications. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 12, n. 16, p. 5818–5825, 2024.

HARRIS, Daniel C. Análise Química Quantitativa, 6^a Edição. **LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora SA, Rio de Janeiro-RJ**, 2005.

HASSAN AHMED, Hassan Elzain; SOYLAK, Mustafa. Exploring the potential of carbon quantum dots (CQDs) as an advanced nanomaterial for effective sensing and extraction of toxic pollutants. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 180, p. 117939, 1 nov. 2024.

HE, Yuxin *et al.* Facile synthesis of nitrogen-doped carbon dots for ultrasensitive detection of anticancer drug gefitinib based on IFE. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 310, p. 123942, 5 abr. 2024.

HILALI, Nazha *et al.* Recent advances in electrochemical monitoring of chromium. **Sensors**, v. 20, n. 18, p. 5153, 2020.

HOU, Guolun *et al.* Chemically Consolidated Cr(VI) Contaminated Soil Based on Granulation of Blast Furnace Slag and Phosphogypsum. **KSCE Journal of Civil Engineering**, p. 100285, 20 maio 2025.

HU, Chao *et al.* Design and fabrication of carbon dots for energy conversion and storage. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 8, p. 2315–2337, 2019.

HU, Jingyu *et al.* Mechanisms for carbon dots-based chemosensing, biosensing, and bioimaging: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1209, p. 338885, 29 maio 2022.

HUANG, Yihong *et al.* Advances in the synthesis and properties of sulfur quantum dots for food safety detection and antibacterial applications. **Food Chemistry**, v. 463, p. 141055, 15 jan. 2025.

HUANG, Zhujun; REN, Lili. Large scale synthesis of carbon dots and their applications: a review. **Molecules**, v. 30, n. 4, p. 774, 2025.

HUANG, Zongmei; LI, Jing; LI, Lu Shuang. Ethylenediamine assist preparation of carbon dots with novel biomass for highly sensitive detection of levodopa. **RSC Advances**, v. 15, n. 1, p. 420–427, 6 jan. 2025.

HUO, Xiaomin *et al.* Fluorescence properties of carbon dots synthesized by different solvents for pH detector. **Optical Materials**, v. 123, p. 111889, 1 jan. 2022.

KARIMI-MALEH, Hassan *et al.* Recent advances in removal techniques of Cr(VI) toxic ion from aqueous solution: A comprehensive review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 329, p. 115062, 1 maio 2021.

KARIMOV, Khusniddin *et al.* Amount of mobile toxicants in typical gray soils and irrigation water contained Kitab district, Uzbekistan. *In: EDP Sciences*, 2025.

KHOBREKAR, Pritesh P. *et al.* Citric acid functionalized neomycin carbon dots for cytotoxicity and sensing application. **Journal of Molecular Structure**, v. 1323, p. 140769, 25 fev. 2025.

KIM, Sung *et al.* Anomalous behaviors of visible luminescence from graphene quantum dots: interplay between size and shape. **ACS nano**, v. 6, n. 9, p. 8203–8208, 2012.

KOSTROMIN, Sergei *et al.* N-doped carbon quantum dots obtained from citric acid and L-phenylalanine. **Chemical Physics Letters**, v. 841, p. 141175, 16 abr. 2024.

KSHEMINSKA, H. *et al.* Chromium(III) and (VI) tolerance and bioaccumulation in yeast: a survey of cellular chromium content in selected strains of representative genera. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 5, p. 1565–1572, 1 abr. 2005.

KUMAR, Himanshu; DUHAN, Jyoti; OBRAI, Sangeeta. DFT, real sample and smartphone studies of fluorescent probe, N-doped carbon quantum dots for sensitive and selective detection of bilirubin. **Journal of Molecular Structure**, v. 1309, p. 138046, 5 ago. 2024.

KUNNATH PARAMBIL, Noona Shahada *et al.* Blue luminescent carbon quantum dots derived from diverse banana peels for selective sensing of Fe(III) ions. **Sensors International**, v. 6, p. 100301, 1 jan. 2025.

LAKOWICZ, Joseph R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. [S.l.]: Springer, 2006.

LAWRENCE, J. F. Advantages and limitations of HPLC in environmental analysis. **Chromatographia**, v. 24, n. 1, p. 45–50, 1987.

LEE, John David. **Química inorgânica não tão concisa**. [S.l.]: Editora Blucher, 1999.

LI, Hongda; JIA, Rulin; WANG, Yan. p-Pyridine BODIPY-based fluorescence probe for highly sensitive and selective detection of picric acid. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 228, p. 117793, 5 mar. 2020.

LI, Xiang; WU, Jun; ZHU, Xiashi. Multi-component determination based on high quantum yield “on-off-on” carbon quantum dots sensor. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 307, p. 123662, 15 fev. 2024.

LI, Ying *et al.* Transformation of exogenous hexavalent chromium in soil: Factors and modelling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 480, p. 135799, 5 dez. 2024.

LIN, Haitao; HUANG, Jun; DING, Liyun. Preparation of Carbon Dots with High-Fluorescence Quantum Yield and Their Application in Dopamine Fluorescence Probe and Cellular Imaging. **Journal of Nanomaterials**, v. 2019, n. 1, p. 5037243, 2019.

LIU, Meng Li *et al.* Carbon dots: synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications. **Green chemistry**, v. 21, n. 3, p. 449–471, 2019.

LIU, Tao *et al.* Inner-filter effect induced fluorescence quenching of carbon dots for Cr (VI) detection with high sensitivity. **Journal of Fluorescence**, v. 32, n. 6, p. 2343–2350, 2022.

LIU, Yongli *et al.* Selective fluorescent probe for sensitive determination of bisphenol A based on molecularly imprinted polymers decorated carbon dots derived from citric acid and ethylenediamine. **Chemosphere**, v. 324, p. 138303, 2023.

LIU, Yongli *et al.* Construction of eco-friendly dual carbon dots ratiometric fluorescence probe for highly selective and efficient sensing mercury ion. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 148, p. 1–12, 1 fev. 2025.

LÓPEZ-AMADOR, Alejandro *et al.* Surface engineering of carbon dots synthesized from green sources with antiviral properties. **Materials Letters**, v. 366, p. 136569, 1 jul. 2024.

MA, Xue *et al.* A novel “off-on” ratiometric fluorescent probe based on nitrogen-doped carbon dots for silver ion and glutathione assays. **Talanta**, v. 296, p. 128447, 1 jan. 2026.

MATOS, Wladiana Oliveira; NÓBREGA, Joaquim Araújo. Especificação de cromo em cimentos e derivados de cimento brasileiros. **Química Nova**, v. 32, p. 2094–2097, 2009.

MIHAI, Ovidiu *et al.* Determination of chromium picolinate and trace hexavalent chromium in multivitamins and supplements by HPLC-ICP-QQQ-MS. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 87, p. 103421, 1 abr. 2020.

MING, Fanglin *et al.* One-step synthesized fluorescent nitrogen doped carbon dots from thymidine for Cr (VI) detection in water. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 222, p. 117165, 5 nov. 2019.

MOHAMMED, Lazo J.; OMER, Khalid M. Heavy Metals Detection via Plastic-Waste-Derived Carbon Dots. **Journal of Fluorescence**, p. 1–27, 2025.

MOHANDOSS, Sonaimuthu *et al.* Facile hydrothermal synthesis of Gd-doped carbon quantum dots for dual-mode colorimetric and photoluminescence sensing of Hg²⁺ ions with potential real samples and bioimaging applications. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 179, p. 114689, 1 set. 2025.

MU, Lan *et al.* Simultaneous synthesis of carbon quantum dots and hydrothermal biochar from corn straw through hydrothermal treatment. **Industrial Crops and Products**, v. 219, p. 119026, 1 nov. 2024.

NICKENS, Kristen P.; PATIERNO, Steven R.; CERYAK, Susan. Chromium genotoxicity: A double-edged sword. **Chemico-Biological Interactions**, v. 188, n. 2, p. 276–288, 5 nov. 2010.

NYABADZA, Anesu *et al.* Advanced nanomaterials and dendrimers in water treatment and the recycling of nanomaterials: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 3, p. 112643, 1 jun. 2024.

OLIVEIRA, J. J. P. *et al.* Carbon quantum dots with ultra-high quantum yield for versatile turn-on sensor of gluten and cyanide Ions. **Dyes and Pigments**, v. 229, p. 112312, 1 out. 2024.

PALACIO, Daniel A.; VÁSQUEZ, Valentina; RIVAS, Bernabé L. Chromate ion removal by water-soluble functionalized chitosan. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 32, n. 7, p. 2690–2699, 2021.

PANG, Shaocong; ZHAO, Luo; AN, Yuxiu. Advanced developments in nanotechnology and nanomaterials for the oil and gas industry: A review. **Geoenergy Science and Engineering**, v. 238, p. 212872, 1 jul. 2024.

PARKS, Jeffrey L. *et al.* Determination of total chromium in environmental water samples. **Water Research**, v. 38, n. 12, p. 2827–2838, 2004.

PEER MUHAMED NOORANI, Kalilur Rahman *et al.* Recent advances in remediation strategies for mitigating the impacts of emerging pollutants in water and ensuring environmental sustainability. **Journal of Environmental Management**, v. 351, p. 119674, 1 fev. 2024.

PONTES, Sheyliane Maria Adriano *et al.* One-pot Solvothermal Synthesis of Full-color Carbon Quantum Dots for Application in Light Emitting Diodes. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 32, p. 100917, 1 out. 2022.

PURWANTI, Ipung Fitri; PUTRI, Tesya Paramita; KURNIAWAN, Setyo Budi. Treatment of chromium contaminated soil using bioremediation. *In: AIP Publishing*, 2017.

QIAN, Xing *et al.* Green-emitting carbon quantum dots as efficient fluorescent probes for Cu²⁺ and EDTA detection by “turn-on-off” strategy. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 693, p. 134089, 20 jul. 2024.

QIU, Yan Ying *et al.* Groundwater chromate removal by autotrophic sulfur disproportionation. **Environmental Science and Ecotechnology**, v. 21, p. 100399, 1 set. 2024.

RAJPUT, Priyadarshani *et al.* Nanomaterials and biochar mediated remediation of emerging contaminants. **Science of The Total Environment**, v. 916, p. 170064, 15 mar. 2024.

RAVAL, Juhi B.; KAILASA, Suresh Kumar; MEHTA, Vaibhavkumar N. An overview of optical, physical, biological, and catalytic properties of carbon dots. **Carbon Dots in Analytical Chemistry: Detection and Imaging**, p. 31–41, 1 jan. 2023.

REN, Chunxiao *et al.* The fluorescence properties of nitrogen-doped carbon dots by microwave green approaches. **Journal of Molecular Structure**, v. 1319, p. 139364, 5 jan. 2025.

REN, Xin *et al.* Synthesis of N-doped micropore carbon quantum dots with high quantum yield and dual-wavelength photoluminescence emission from biomass for cellular imaging. **Nanomaterials**, v. 9, n. 4, p. 495, 2019.

RESSALAN, S. *et al.* Review of spectrophotometric methods for determination of chromium. **Reviews in Analytical Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 69–171, 1997.

RIBANI, Marcelo *et al.* Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química nova**, v. 27, p. 771–780, 2004.

ROLLINS, Kyle; ZEKKOS, D. Geotechnical Engineering State of the Art and Practice. **Keynote Lectures from GeoCongress, ASCE**, v. 832, 2012.

RUDRA, Suparna *et al.* Spectroscopic exploration and molecular docking analysis on interaction of synthesized schiff base ligand with serum albumins. **Journal of Molecular Structure**, v. 1167, p. 107–117, 5 set. 2018.

SAHA, Bidyut; AMINE, Aziz; VERPOORT, Francis. Hexavalent chromium: Sources, toxicity, and remediation. **Chemistry Africa**, v. 5, n. 6, p. 1779–1780, 2022.

SANCHEZ-HACHAIR, Arnaud; HOFMANN, Annette. Hexavalent chromium quantification in solution: Comparing direct UV–visible spectrometry with 1, 5-diphenylcarbazide colorimetry. **Comptes Rendus. Chimie**, v. 21, n. 9, p. 890–896, 2018.

SANDEEP, D. H. *et al.* Sustainable fabrication of fluorescent carbon quantum dots as an optical amplifier in modern agriculture, anti-counterfeiting, food packing and intelligent pH detection. **Materials Today Sustainability**, v. 27, p. 100855, 1 set. 2024.

SANKO, Vildan *et al.* The fabrication of a hybrid fluorescent nanosensing system and its practical applications via film kits for the selective determination of mercury ions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 320, p. 124677, 2024.

SARAIWA, Marina *et al.* Ultra-trace speciation analysis of Cr (III) and Cr (VI) in rice using species-specific isotope dilution and HPLC-ICP-MS. **Food Additives & Contaminants: Part A**, v. 38, n. 10, p. 1735–1742, 2021.

SASIKUMAR, Thangarasu *et al.* Multifunctional green-emitting fluorescent carbon dots: A versatile fluorometric probe for glyphosate detection and applications in food. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 5, p. 113356, 1 out. 2024.

SHAGHALEH, Hiba *et al.* Soil flushing coupled with aminated-nanocellulose/MOF hydrogel nanocomposites adsorbents: A novel sustainable remediation strategy for Cr(VI)-contaminated agricultural soils. **Separation and Purification Technology**, v. 353, p. 128440, 19 jan. 2025.

SHAMSIPUR, Mojtaba; BARATI, Ali; KARAMI, Sara. Long-wavelength, multicolor, and white-light emitting carbon-based dots: Achievements made, challenges remaining, and applications. **Carbon**, v. 124, p. 429–472, 1 nov. 2017.

SHARMA, Arjun *et al.* Molecular origin and self-assembly of fluorescent carbon nanodots in polar solvents. **The journal of physical chemistry letters**, v. 8, n. 5, p. 1044–1052, 2017.

SHARMA, Avi Kumar *et al.* Comprehensive Insights into Carbon Quantum Dots: Synthesis Strategies and Multidomain Applications. **Journal of Fluorescence**, p. 1–35, 2025.

SHERILL, Miles S. The Equilibrium Relations of Chromates in Solution. **Journal of the American Chemical Society**, v. 29, n. 12, p. 1641–1675, 1907.

SIDHU, Jagpreet Singh; SINGH, Narinder. FRET and PET paired dual mechanistic carbon dots approach for tyrosinase sensing. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 6, n. 24, p. 4139–4145, 2018.

SINGH, Simranjeet *et al.* Ecological effects, remediation, distribution, and sensing techniques

of chromium. **Chemosphere**, v. 307, p. 135804, 1 nov. 2022.

SUI, Xiaoyu *et al.* Additive manufacturing and applications of nanomaterial-based sensors. **Materials Today**, v. 48, p. 135–154, 1 set. 2021.

SULTAN, Maisha Binte; ANIK, Amit Hasan; RAHMAN, Md Mostafizur. Emerging contaminants and their potential impacts on estuarine ecosystems: Are we aware of it? **Marine Pollution Bulletin**, v. 199, p. 115982, 1 fev. 2024.

SWAMI, Suman. Next-generation arsenic sensors: advances in zero-dimensional (0D) carbon quantum dots. **Journal of Cluster Science**, v. 36, n. 2, p. 53, 2025.

TABISZ, Łukasz; PANKIEWICZ, Radosław; ŁĘSKA, Bogusława. Novel anion receptors: hybrid materials based on quaternary ammonium salts for selective extraction of dichromate ions. **Tetrahedron Letters**, v. 55, n. 47, p. 6416–6419, 19 nov. 2014.

TADESSE, Aschalew *et al.* Synthesis of nitrogen doped carbon quantum dots/magnetite nanocomposites for efficient removal of methyl blue dye pollutant from contaminated water. **RSC advances**, v. 8, n. 16, p. 8528–8536, 2018.

ULLAH, Sadeeq *et al.* Sources, impacts, factors affecting Cr uptake in plants, and mechanisms behind phytoremediation of Cr-contaminated soils. **Science of The Total Environment**, v. 899, p. 165726, 15 nov. 2023.

VALEUR, Bernard; BERBERAN-SANTOS, Mário Nuno. **Molecular fluorescence: principles and applications**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2013.

VERVALD, Alexey M. *et al.* Toward carbon dots from citric acid and ethylenediamine, part 1: Structure, optical properties, main luminophore at different stages of synthesis. **Carbon Trends**, v. 19, p. 100452, 1 abr. 2025.

WANG, Yingying; MA, Linping; WU, Shaogui. Advanced fluorescent carbon dots for quantitative detection of Sudan Red via inner filter effect mechanism. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 338, p. 126213, 5 out. 2025.

WEI, Shanshan *et al.* Photostable yellow emissive carbon dots for iron-mediated reversible sensing of biothiols and cellular imaging. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 304, p. 123364, 5 jan. 2024.

WEN, Qiaoqiao *et al.* One-pot synthesis of novel water-dispersible fluorescent silicon nanoparticles for selective Cr²⁺ sensing. **Analytical Methods**, v. 13, n. 3, p. 390–398, 2021.

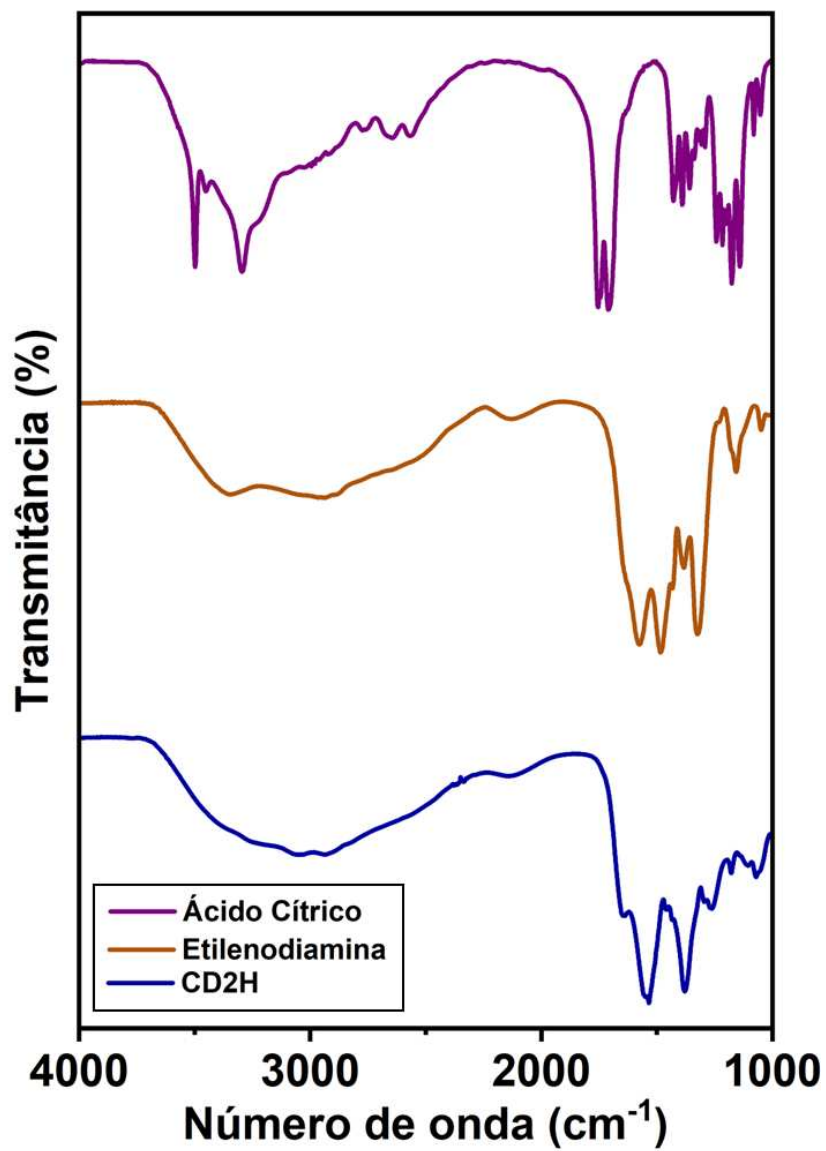
(WHO), World Health Organization. Permissible limits of heavy metals in soil and plants. **Geneva, Switzerland**, 1996.

WISE, John P. *et al.* Current understanding of hexavalent chromium [Cr(VI)] neurotoxicity and new perspectives. **Environment International**, v. 158, p. 106877, 1 jan. 2022.

WU, Xiaojing; LI, Hongda. Preparation of n-doped carbon quantum dots for the detection of

- PA in real explosion dust samples. **Microchemical Journal**, v. 201, p. 110573, 1 jun. 2024.
- XU, Anli *et al.* Carbon-based quantum dots with solid-state photoluminescent: mechanism, implementation, and application. **Small**, v. 16, n. 48, p. 2004621, 2020.
- XU, Kuncheng *et al.* Label-free upconversion nanosensor for water safety monitoring of permanganate and dichromate ions. **BMC chemistry**, v. 19, n. 1, p. 60, 2025.
- XU, Wenjun *et al.* Recent advancements of solid-state emissive carbon dots: A review. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 498, p. 215469, 1 jan. 2024.
- XU, Xiaoyou *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, 2004.
- YAN, Fanyong *et al.* The fluorescence mechanism of carbon dots, and methods for tuning their emission color: a review. **Microchimica Acta**, v. 186, n. 8, p. 583, 2019.
- YANG, Hai Li *et al.* Carbon quantum dots: Preparation, optical properties, and biomedical applications. **Materials Today Advances**, v. 18, p. 100376, 1 jun. 2023a.
- YANG, Jing *et al.* Insights into the evolution of Cr(VI) species in long-term hexavalent chromium contaminated soil. **Science of The Total Environment**, v. 858, p. 160149, 1 fev. 2023b.
- ZHANG, Mengna *et al.* Re-discussion on the essence of the ultra-bright fluorescent carbon dots synthesized by citric acid and ethylenediamine. **Optical Materials**, v. 135, p. 113311, 1 jan. 2023.
- ZHANG, Yaqiong; ZHANG, Lei. Designed multifunctional ratiometric fluorescent probe for directly detecting fluoride ion/ dichromate and indirectly monitoring urea. **Journal of Hazardous Materials**, v. 418, p. 126271, 15 set. 2021.
- ZHANG, Yuhua *et al.* A highly sensitive and selective detection of Cr(VI) and ascorbic acid based on nitrogen-doped carbon dots. **Talanta**, v. 181, p. 318–325, 1 maio 2018.
- ZHAO, Mingwei *et al.* Review on principles, influence and applications of nanomaterials in enhancing oil recovery. **Fuel**, v. 371, p. 131985, 1 set. 2024.
- ZU, Fanlin *et al.* The quenching of the fluorescence of carbon dots: a review on mechanisms and applications. **Microchimica Acta**, v. 184, n. 7, p. 1899–1914, 2017.

APÊNDICE A – ESPECTROS FTIR DO ÁCIDO CÍTRICO, ETILENODIAMINA E
DOS PQC_s SINTETIZADOS



Fonte: Autora.